



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ESTUDO DE SISTEMAS COLOIDAIIS À BASE DE CALCOGENETOS
DE CHUMBO**

WANDERSON ACÁSSIO GOMES

UBERLÂNDIA – MG

2018

WANDERSON ACÁSSIO GOMES

**ESTUDO DE SISTEMAS COLOIDAIS À BASE DE CALCOGENETOS
DE CHUMBO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas.

Coorientadora: Prof^ª. Dra. Anielle Christine Almeida Silva.

UBERLÂNDIA - MG

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

G633e 2018 Gomes, Wanderson Acássio, 1982-
Estudo de sistemas coloidais à base de calcogenetos de chumbo /
Wanderson Acássio Gomes. - 2018.
70 f. : il.

Orientador: Noelio Oliveira Dantas.
Coorientadora: Anielle Christine Almeida Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Física.
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1155>
Inclui bibliografia.

1. Física - Teses. 2. Calcogenetos de chumbo - Teses. 3.
Espectroscopia de infravermelho - Teses. 4. Espectroscopia Raman -
Teses. I. Dantas, Noelio Oliveira. II. Silva, Anielle Christine Almeida,
1989- III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-
Graduação em Física. IV. Título.

CDU: 53

Maria Salete de Freitas Pinheiro – CRB6/1262



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



WANDERSON ACÁSSIO GOMES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Uberlândia, 03 de Julho de 2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Anielle Christine Almeida Silva
Universidade Federal de Alagoas - UFAL

Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Elias Oliveira Serqueira
Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus orientadores, Prof. Dr. Noelio e Profa. Dra. Anielle, pelos ensinamentos científicos para realização deste trabalho.

Agradeço a meus colegas e amigos Marcos, Gustavo e Rosinildo, pelos momentos de descontração, risos e piadas, os quais tornaram esses dois anos mais divertidos. Agradeço aos colegas da turma 2016/2 por compartilharmos os ensinamentos e aflições durante as disciplinas, e agradeço também aos colegas de laboratório Marlon, Elisson, Giovane e Alessandra pela ajuda prestada no LNMIS.

Agradeço a meus pais, de quem tanto me orgulho, pois além dos ensinamentos, me deram os exemplos dos quais universidade alguma poderia oferecer. Agradeço, também, minha irmã e meu sobrinho, pois sempre demonstraram carinho e admiração por mim.

Agradeço, especialmente, minha esposa e companheira, Aline, pela inestimável ajuda, compreensão, paciência e acima de tudo, pelo apoio. Foram muitos momentos difíceis durante esse período, mas abrandados pelo seu carinho e amor.

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados com sucesso pontos quânticos (PQs) de seleneto de chumbo (PbSe) no qual controlou-se a formação da liga e casca de sulfeto de Chumbo (PbS) em função da concentração de Selênio (Se) via solução aquosa e utilizando o estabilizante 1-tioglicerol (TG). A concentração de Se utilizada foi de 0.1, 0.3 e 0.5 mmol, mantendo-se as dos demais reagentes fixas. As propriedades físicas desses PQs de PbSe foram investigadas utilizando as técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia Raman (Raman) e Fotoluminescência (PL). Os espectros de FT-IR deram indícios de formação de pontos quânticos de PbSe menores que 3 nm, anexação do estabilizante em sua superfície e a formação de liga de PbS_xSe_{1-x} e casca de PbS. Esses indícios se deram com base, respectivamente, na localização dos modos vibracionais ativos do PbSe estarem deslocados em relação ao material com propriedades de *bulk*, confirmando as propriedades de confinamento, na observação dos modos do PbS e em alterações dos modos superficiais do PbSe. Nos espectros Raman observou-se os mesmos indícios, confirmando os resultados de FT-IR. Os Espectros de PL corroboraram com os resultados de FT-IR e Raman através da identificação de alterações nas bandas de emissão excitônica, dos defeitos de superfícies e de vacâncias de chumbo presentes no PbSe e PbS. Portanto, com base nesses resultados, sintetizamos pela primeira vez PQs de PbSe de tamanho ultrapequeno através de metodologia aquosa, a qual proporcionou o controle de formação de liga e casca de PbS em função da concentração de Se durante a síntese. Essas nanoestruturas, sintetizadas via solução aquosa, podem servir como novos sensores luminescentes no infravermelho para aplicações nanobiotecnológicas.

Palavras chaves: calcogenetos de Chumbo, solução aquosa, pontos quânticos ultrapequenos, nanoestruturas núcleo/casca, sondas luminescentes no infravermelho.

ABSTRACT

In this study, we report on the synthesis of lead selenide (PbSe) quantum dots using an aqueous-based wet chemistry protocol. The proposed chemical route uses increasing concentration of selenium to grow the PbS shell and alloy on top of the as-precipitated PbSe core in a controllable way using 1-thioglycerol stabilizer. The concentration of selenium used was 0.1, 0.3 and 0.5 mmol, while the others one were kept fixed. The physical properties of these PbSe QDs were investigated using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy and photoluminescence (PL) techniques. FT-IR spectra gave indication of PbSe quantum dots formation with diameters smaller than 3 nm. In addition, these spectra gave evidence of attachment of the stabilizer on the surface of the core and formation of $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$ alloy and PbS shell. These clues are related to the displacement of the PbSe vibrational modes compared to bulk material, that confirm confinement proprieties, to the PbS vibrational modes observed and to the PbSe vibrational modes changed, respectively. In the Raman spectra the same clues were observed, confirming the results of FT-IR technique. The PL spectra corroborated with the results observed in the FT-IR and Raman spectra by identifying changes in the emission bands. It was also viewed surface defects and Pb vacancies in the PbSe and PbS formed. Therefore, based on these results, we synthesized for the first time, ultra-small PbSe QD's via aqueous route controlling growth of PbS alloy and shell by the Se concentration during the synthesis. So, these nanostructures as-synthesized may be suitable for luminescent sensors in nanobiotechnological applications.

Keywords: lead chalcogenides, aqueous solution, ultra-small quantum dots, core/shell nanostructure, infrared luminescent sensors.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – (a) Estrutura cristalina e (b) primeira zona de Brillouin do PbX. Fonte: Simin et al. (2016). 14
- Figura 2 - (a) Energia versus vetor de onda para o elétron livre. (b) Energia versus vetor de onda para um elétron em uma rede monoatômica linear com constante de rede a . A energia E_g está associada com a primeira reflexão de Bragg em $\pm \pi / a$. Outros *gaps* são encontrados para energias maiores em $\pm n\pi / a$ para valores inteiros de n . Fonte: Kittel (2006). 15
- Figura 3 - Estrutura de banda eletrônica para os compostos PbS, PbSe e PbTe com propriedades de *bulk*. O ponto Γ corresponde ao ponto central da zona de Brillouin e o ponto L ao primeiro E_g . Fonte: Wei e Zunger (1997). 15
- Figura 4 – Na transição direta em (a) o ponto mais baixo da banda de condução tem o mesmo valor do vetor de onda que o ponto mais alto da banda de valência. A transição indireta em (b) envolve tanto um fóton quanto um fônon, pois as bordas das bandas de condução e de valência estão amplamente separadas no espaço k . Fonte: Kittel (2006). 16
- Figura 5 - Representação esquemática de heteroestruturas núcleo/casca tipo I e II e as respectivas distribuições da função de onda de elétrons (vermelho) e buracos (azul). Adaptado de Sashchiuk et al. (2013) 25
- Figura 6 - Poço quadrado de largura a e barreiras de potencial infinito. Dentro do poço, as energias permitidas correspondem a valores inteiros de n , resultando em ondas estacionárias de frequências bem definidas. 26
- Figura 7 - Nanocristais esféricos com propriedades de confinamento quântico (pontos quânticos) e sem propriedades de confinamento quântico (*bulk*). 28
- Figura 8 – Modos normais de vibração para a molécula de CO₂ e seus respectivos valores de número de onda em cm⁻¹. De cima para baixo; alongamento simétrico, deflexão e alongamento assimétrico. Adaptado de: <http://scottishsceptic.co.uk/greenhouse-effect/>. 35

Figura 9 - Energia potencial para o oscilador harmônico quântico em função da distância de separação entre os átomos. Os níveis quantizados de energia das vibrações moleculares são mostrados a partir do estado fundamental (E_0).....	38
Figura 10 - Esquema do espalhamento da luz a partir da radiação incidente sobre uma amostra de energia $\hbar\omega_m$. Adaptado de: Hamamatsu (2018).	40
Figura 11 - Curvas de dispersão de fônons com dependência da temperatura para PbS e PbSe. As linhas de frequências correspondem às temperaturas mais baixas (azul) para mais altas (vermelhas). Fonte: (SKELTON et al., 2014).	44
Figura 12 – Modelo simplificado da curva de energia potencial versus a distância interatômica em cristais. Adaptado de: https://chemistry.tutorvista.com/organic-chemistry/chemical-bonds.html	45
Figura 13 - Ramos de fônons para um cristal unidimensional com dois átomos distintos por célula. Fonte: Kittel (2006).	46
Figura 14 - Ondas acústicas transversais e ópticas transversais em uma rede linear diatômica, ilustradas pelos deslocamentos de partículas no mesmo comprimento de onda. Fonte: Kittell (2011).	47
Figura 15 - Representação dos processos de excitação e relaxação dos portadores de carga na Fotoluminescência (PL) de semicondutores. Fonte: http://farhek.com/jd/415s7c5/of-characterization/45n75a/	48
Figura 16 – Espectros normalizados de fotoluminescência de PQs de PbSe a temperatura ambiente. Fonte: (FU; TSANG, 2012).....	49
Figura 17 - Esquema dos estados de defeito de Kohn-Sham para uma partícula de (a) V_{Pb} . (b) V_X , e (c) Schottky dimer (SD) e Schottky pair (SP) em PbX no ponto L da primeira zona de Brillouin. A energia do máximo da banda de valência está ajustada para zero de energia. Fonte: Li et al. (2015).	50
Figura 18 – (a) Espectros de FT-IR a temperatura ambiente das amostras sintetizadas com concentração crescente de Selênio (01, 03 e 05Se) na faixa de $200\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ com os modos vibracionais ativos no IR do PbSe e (b) na faixa de $200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ com modos vibracionais do estabilizante 1-tioglicerol.....	52
Figura 19 – (a) Espectros Raman a temperatura ambiente das amostras sintetizadas com concentração crescente de Selênio (01, 03 e 05Se) utilizando a linha de excitação	

de 532 nm. (b) Espectros Raman das amostras (01, 03 e 05Se) identificando o deslocamento da banda de 227 para 229 cm^{-1} e a intensificação da banda em torno de 358 cm^{-1} . Os espectros foram normalizados em relação à banda em torno de 227 cm^{-1} 54

Figura 20 - Espectros de fotoluminescência (PL) a temperatura ambiente das amostras sintetizadas com concentração crescente de Selênio (01, 03 e 05Se) utilizando a linha de excitação de 633 nm. **Erro! Indicador não definido.**

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	12
1 – INTRODUÇÃO.....	12
1.1 – CALCOGENETOS DE CHUMBO	12
1.2 – PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIIS	20
1.3 – PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIIS CALCOGENETOS DE CHUMBO	27
1.4 – OBJETIVOS.....	29
CAPÍTULO 2	30
2 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	30
2.1 – METODOLOGIA DE SÍNTESE	30
2.2 – CARACTERIZAÇÕES	31
2.2.1 – ESPECTROSCOPIA	31
2.2.2 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	34
2.2.3 – ESPECTROSCOPIA RAMAN	39
2.2.3.1 - VIBRAÇÕES DA REDE CRISTALINA	43
2.2.4 – ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA	48
CAPÍTULO 3	52
3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
3.1 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	52
3.2 – ESPECTROSCOPIA RAMAN	54
3.3 – ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA	56
CAPÍTULO 4	58
4.1 – CONCLUSÃO.....	58
4.2 – TRABALHOS FUTUROS	59
REFERÊNCIAS	60

CAPÍTULO 1

1 – INTRODUÇÃO

A nanociência e a nanotecnologia têm avançado de forma expressiva nos últimos anos, principalmente em função da convergência de áreas como a Física, Química, Biologia e engenharias. Assim, a colaboração destas áreas tem desempenhado um importante papel quanto à compreensão das propriedades fundamentais dos materiais e suas aplicações tecnológicas, contribuindo, portanto, com os mais diversos campos de estudos científicos (BAINBRIDGE; ROCO, 2016). Com o avanço destes estudos, inúmeras áreas são beneficiadas, por exemplo, a eletrônica e as telecomunicações, através do aprimoramento de dispositivos eletrônicos, a área dos materiais, pela fabricação de estruturas mais leves e resistentes, e ainda a biomedicina, com a criação de novos mecanismos para diagnóstico e tratamentos de doenças. Portanto, dos campos de atuação da nanotecnologia, podemos destacar a nanoeletrônica, nanomateriais e nanobiotecnologia (CADIOLI; SALLA, 2015). Neste sentido, o Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia tem publicado relevantes pesquisas compreendendo a síntese e caracterização de nanomateriais de alta qualidade e com potenciais aplicações tecnológicas e biotecnológicas (DANTAS et al., 2005, 2008, SILVA et al., 2014, 2016, 2017). Desta maneira, a experiência do grupo de pesquisa do LNMIS foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho, principalmente em função do sucesso da metodologia de síntese coloidal aquosa desenvolvida por Silva et al. (2014), a qual foi base para a metodologia aqui aplicada. Na ocasião, os autores produziram pontos quânticos de calcogenetos de Cádmio do tipo núcleo/casca visando aplicações nanobiotecnológicas.

1.1 – CALCOGENETOS DE CHUMBO

Os calcogenetos de Chumbo, ou sais de Chumbo, são compostos formados por Chumbo (Pb), presente na família 4A, e pelos elementos calcogênios da família 6A, Enxofre (S), Selênio (Se) e Telúrio (Te), originando a classe de semicondutores do tipo IV-VI. Os três compostos PbX (X = S, Se e Te) possuem propriedades físicas e químicas muito similares: são isomorfos, possuem o mesmo tipo de ligação química, podem ser preparados por métodos

semelhantes e possuem diagramas de fase similares. Além disso, manifestam clara correlação entre o grau de ionização, parâmetro de rede, ponto de fusão e densidade. Já a estrutura cristalina dos calcogenetos de Chumbo é rede cúbica simples, do tipo *Rocksalt* (estrutura do NaCl). A célula unitária é cúbica de face centrada (fcc) e o valor da constante de rede é de aproximadamente 5.94, 6.12 e 6.50 Å para PbS, PbSe e PbTe, respectivamente. A tabela 1 elenca os valores da constante de rede e volume da célula unitária para PbX em função da temperatura.

Tabela 1 - Constante de rede e volume da célula unitária para PbX em função da temperatura.

	T (K)	a (Å)	V (Å ³)
PbS	4	5.905	51.57
	106	5.911	51.64
	152	5.917	51.78
	309	5.939	52.37
	475	5.967	53.11
	593	5.990	53.72
PbSe	4	6.104	56.86
	105	6.111	57.07
	151	6.117	57.22
	302	6.139	57.84
	456	6.166	58.61
	561	6.188	59.23
PbTe	3	6.448	67.02
	105	6.456	67.26
	150	6.461	67.44
	301	6.483	68.11
	453	6.508	68.90
	556	6.527	69.51

Fonte: Skelton et al. (2014).

A natureza das ligações químicas dos PbX consiste na interação entre contribuições iônica e covalente, assim, em contraste com compostos de ligação puramente covalente, os elétrons permanecem por um longo tempo no campo dos dois núcleos atômicos (RAVICH; EFIMOVA; SMIRNOV, 1970). Estes compostos formam semicondutores de *gap* direto no ponto L da Zona da Brillouin, cuja energia é 0.42 eV para o PbS, 0.29 eV para o PbSe e 0.33 eV para o PbTe (KUMAR et al., 2005). Já o raio de Bohr do éxciton é de 18, 46 e 150 nm

para PbS, PbSe e PbTe, respectivamente (DELIN et al., 1997; FU; TSANG, 2012). A figura 1 mostra a estrutura cristalina e a primeira Zona de Brillouin dos PbX.

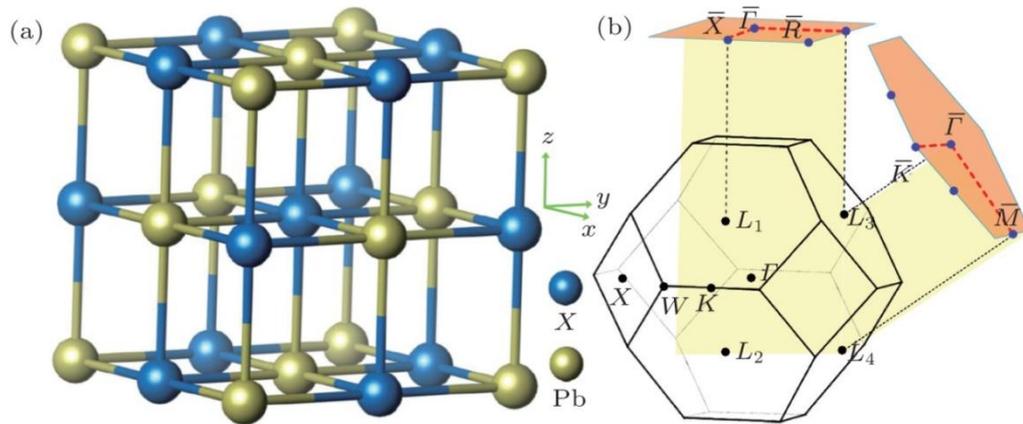


Figura 1 – (a) Estrutura cristalina e (b) primeira zona de Brillouin dos PbX. **Fonte:** Simin et al. (2016).

Em contraste com os metais, cujos elétrons livres podem assumir qualquer valor de energia, em um semiconductor os elétrons experimentam um potencial periódico causado pelos átomos da rede cristalina. As ondas planas eletrônicas que se propagam no cristal com comprimentos de onda comparáveis ao parâmetro de rede sentem esse potencial periódico de forma a sofrerem reflexões, resultando assim, em ondas estacionárias. Estas reflexões, denominadas reflexões de Bragg, são a causa do aparecimento do *gap* de energia (E_g) em cristais, chamado também de banda proibida, cuja energia é decisiva para determinar se um sólido é isolante ou semiconductor.

A condição para difração de Bragg para uma onda com vetor de onda k , em uma dimensão, é $k = \pm n\pi / a$. Assim, a primeira reflexão de Bragg e, portanto, o primeiro *gap*, ocorre para valores de $k = \pm \pi / a$, sendo a o parâmetro de rede e a região onde $-\pi / a < k < \pi / a$, a primeira zona de Brillouin do cristal (KITTEL, 2006). A figura 2 ilustra a energia do elétron livre e de elétrons que se propagam em uma rede monoatômica linear com constante de rede a .

No campo dos semicondutores, *gap* é definido como a diferença de energia entre o ponto mais baixo da banda de condução e o ponto mais alto da banda de valência, resultado da interação das ondas dos elétrons de condução com os íons do cristal. Quando as bordas das bandas de condução e valência estão alinhadas, tem-se o *gap* direto, caso contrário é indireto. À medida que os elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução,

orbitais vazios, chamados buracos, são deixados para trás na banda de valência, assim, tanto os elétrons quanto os buracos contribuem para a condutividade elétrica nos semicondutores. A figura 3 mostra a estrutura de bandas dos calcogenetos de Chumbo.

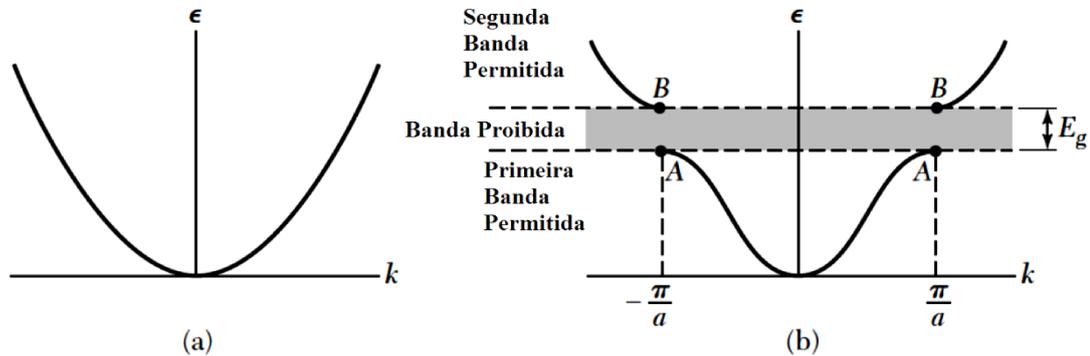


Figura 2 - (a) Energia versus vetor de onda para o elétron livre. (b) Energia versus vetor de onda para um elétron em uma rede monoatômica linear com constante de rede a . A energia E_g está associada com a primeira reflexão de Bragg em $\pm \pi / a$. Outros *gaps* são encontrados para maiores energias em $k = \pm n\pi / a$ para n inteiro. **Fonte:** Kittel (2006).

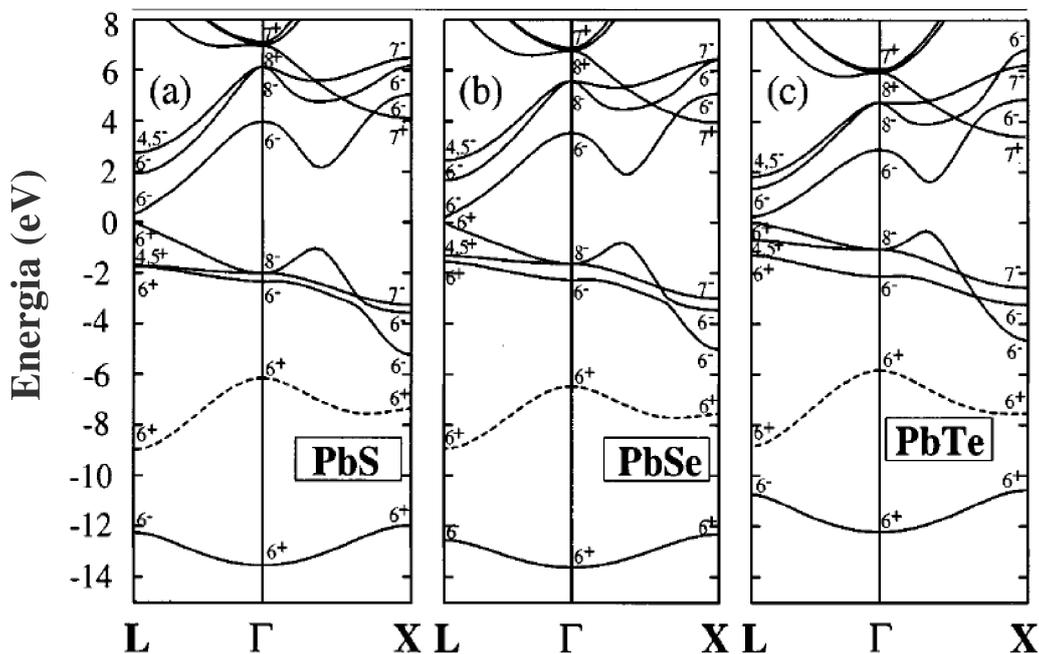


Figura 3 - Estrutura de banda eletrônica para os compostos PbS, PbSe e PbTe com propriedades de *bulk*. O ponto Γ corresponde ao ponto central da zona de Brillouin e o ponto L ao primeiro E_g . **Fonte:** Wei e Zunger (1997).

Quando um fóton de energia $\hbar\omega$ igual à E_g é absorvido pelo cristal criando um elétron e um buraco, tem-se o processo de absorção direta. Já no processo de absorção indireta, o *gap* mínimo na estrutura de bandas do cristal envolve elétrons e buracos separados por um valor

substantial de um vetor de onda k . Neste caso, uma transição direta de um fóton entre as bandas de condução e valência não respeitaria a lei de conservação de energia. Assim, para satisfazer essa condição, ocorre a criação de um fônon, de energia $\hbar\Omega$, durante o processo (KITTEL, 2006). A figura 4 ilustra, esquematicamente, como ocorrem os processos de absorção direta e indireta.

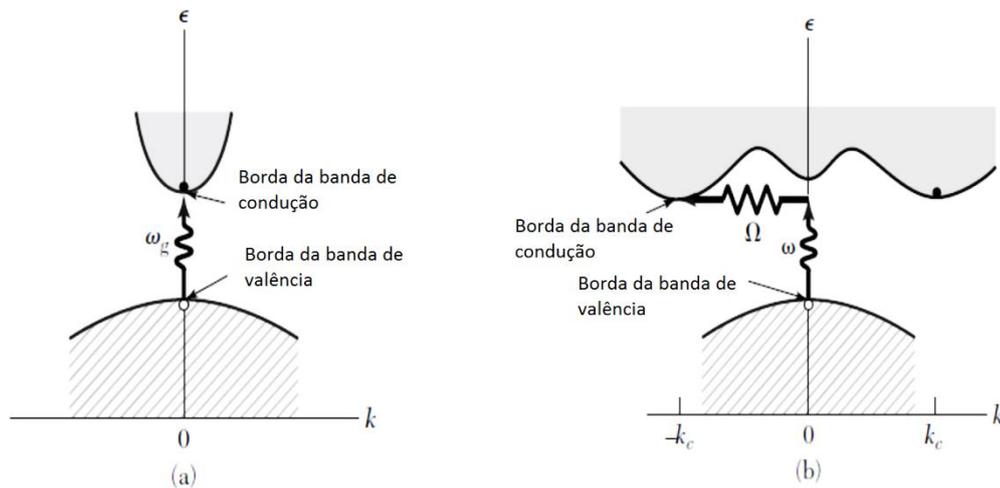


Figura 4 – Na transição direta em (a) o ponto mais baixo da banda de condução tem o mesmo valor do vetor de onda que o ponto mais alto da banda de valência. A transição indireta em (b) envolve tanto um fóton quanto um fônon, pois as bordas das bandas de condução e de valência estão amplamente separadas no espaço k . **Fonte:** Kittel (2006).

Quando elétrons são excitados e promovidos da banda de valência para a banda de condução, tornam-se livres para se moverem através da rede cristalina, contribuindo para condução de corrente elétrica do material. Embora a constante dielétrica nos semicondutores do tipo IV-VI seja extremamente alta, os portadores livres possuem elevada mobilidade, permitindo a utilização desses materiais em diversas aplicações tecnológicas (MANASREH, 2003).

Compostos semicondutores podem ocorrer em diferentes composições químicas e com grande variedade de estruturas cristalinas. Têm-se, por exemplo, semicondutores elementares (Si, Ge, Te) ou em compostos químicos binários do grupo III-V (GaAs e InSb) e II-VI (CdS, CdSe e ZnTe), além do grupo IV-VI. São encontrados ainda como compostos orgânicos (poliacetileno e o antraceno). Sua definição normalmente está associada à resistividade elétrica ρ , cujo valor encontra-se entre a dos metais e isolantes; $10^6 - 10^3$ ohm·cm a temperatura ambiente. Além disso, semicondutores podem ser distinguidos de outros materiais de acordo com as seguintes características:

- comportamento não ôhmico;
- pronunciados efeitos de impureza;
- dotados de portadores de carga positiva (buracos) e negativa (elétrons);
- alta energia termoelétrica e
- sensibilidade a efeitos fotovoltaicos e à variação da resistência.

Ademais, várias de suas propriedades podem ser modificadas através da injeção de impurezas conhecidas, processo denominado como dopagem (BALKANSKI; WALLIS, 2000; YU; CARDONA, 2010). Nesta perspectiva, os semicondutores formam uma classe de materiais de grande relevância para aplicações tecnológicas, uma vez que, o desenvolvimento de dispositivos computacionais mais poderosos foi alcançado em função do controle de suas propriedades eletrônicas e sua miniaturização a escalas nanométricas, conduzindo, portanto, à integração de estruturas dentro dos limites de ação da mecânica quântica (HAUG; KOCH, 2009).

Com efeito, a ciência do início do século XX foi marcada pela revolução de ideias que levaram à introdução da relatividade e da mecânica quântica. Consequentemente, as leis clássicas deixaram de ser válidas para corpos que viajavam próximos da velocidade da luz (domínio relativístico) e que tinham suas dimensões em nível atômico (domínio quântico). Até o final do século XIX, tinha-se a clara distinção entre os fenômenos relacionados à matéria e a radiação, logo, leis completamente diferentes eram utilizadas para seus estudos. De fato, a mecânica newtoniana e a teoria do eletromagnetismo de Maxwell-Lorentz formavam um conjunto de leis físicas que, considerando os dados experimentais da época, eram tidas como satisfatórias. Por outro lado, a teoria quântica consolidou-se no meio científico através do físico Max Planck, quando comprovou o caráter discreto da radiação de corpo negro, isto é, demonstrou que a energia só pode ser irradiada em quantidades inteiras de energia, sendo, portanto quantizada e não contínua, como previa a teoria clássica. Assim, a mecânica quântica é considerada a base do conhecimento científico dos fenômenos naturais, descrevendo, por exemplo, as propriedades dos átomos, suas interações e ligações químicas e a propagação de elétrons em cristais. Neste sentido, ainda que o objeto de estudo seja clássico (macroscópico), uma descrição científica completa só será alcançada diante da compreensão do comportamento de seus constituintes básicos; átomos, elétrons, etc. (COHEN-TANNOUJJI; DIU; LALOE, 1977).

Do ponto de vista quântico, as partículas possuem um comprimento de onda associado, assim, podem ser matematicamente descritas como funções de onda. Uma maneira de

interpretar esta função de onda é considerar as partículas como ondas estacionárias, que por sua vez, contêm todas as informações necessárias para descrever seu comportamento. Desta maneira, no universo quântico, os átomos, moléculas ou aglomerado destes, são caracterizados pela função de onda Ψ , a qual é obtida com a resolução da equação de Schrödinger. Portanto, a mecânica quântica pode se valer do comprimento de onda associado das partículas e, por conseguinte, das propriedades ondulatórias para calcular sua energia quando confinadas a uma região finita do espaço. Além disso, a teoria quântica permite explicar alguns fenômenos físicos observados em escala atômica, como o tunelamento do elétron e o princípio da incerteza (COHEN-TANNOUDJI; DIU; LALOE, 1977; HORNYAK et al., 2009).

Ao considerarmos uma partícula, por natureza, sabemos que ela está localizada em um ponto no espaço, no entanto a função de onda Ψ está espacialmente distribuída. Assim, a determinação do estado de uma partícula se dá através da interpretação estatística de Born sobre a função de onda, em que $|\Psi(x,t)|^2$ é a probabilidade de encontrá-la em um ponto x do espaço no instante de tempo t . Desta forma, a interpretação estatística na mecânica quântica fornece a probabilidade sobre os possíveis resultados de uma medida. Tal fato leva a uma importante regra da mecânica quântica: todos os estados possíveis de um sistema devem ser considerados para previsão do estado final, que por sua vez, surge unicamente da medida do sistema (LINDSAY, 2010; GRIFFITHS, 2011). Além disso, a teoria quântica prevê também que, quando uma partícula é confinada a certo volume do espaço, duas coisas acontecem: ela adquire energia cinética (referida como energia de confinamento) e seu espectro de energia torna-se discreto, assemelhando-se aos estados eletrônicos dos átomos e moléculas (WISE, 2000). Consequentemente, a partir do confinamento do éxciton, tem-se o deslocamento dos estados energéticos permitidos do cristal, levando ao aumento da energia do *gap* (EFROS, 1982). O éxciton, por sua vez, é o estado ligado de um elétron e um buraco, o qual pode ser considerado como o estado eletrônico excitado mais baixo do material com propriedades de *bulk* (WISE, 2000).

No caso de semicondutores com propriedades de *bulk*, os quais apresentam comportamentos descritos pelas teorias clássicas, os elétrons de condução estão livres para se mover no interior do sólido, logo, seu espectro de energia é aproximadamente contínuo. Por outro lado, a redução de suas dimensões em níveis comparáveis ao raio de Bohr do éxciton do material com propriedades de *bulk*, leva ao confinamento dos portadores de carga e, consequentemente, ao aumento do *gap* (WISE, 2000). Nesta perspectiva, estudos com nanocristais de PbSe de tamanhos entre 3.4 e 10.9 nm demonstraram que a energia do *gap* e o

diâmetro obedecem a relação; $E_g \propto D^{-1.5}$, sendo D o diâmetro dos nanocristais. Além disso, transições de energia extrapoladas para 0.29 eV concordaram muito bem com o valor do *gap* no ponto L da zona de Brillouin do PbSe com propriedades de *bulk* (KOOLE et al., 2008).

Pode-se dizer que o raio de Bohr do éxciton dos calcogenetos de Chumbo é de tamanho relativamente grande quando comparados a outros semicondutores. Assim, propriedades de confinamento quântico podem ser mais facilmente observadas em nanocristais PbX do que em semicondutores do tipo II-VI e III-V, por exemplo. Enquanto o raio de Bohr do buraco na maioria destes materiais está em torno de 1 nm, para o PbSe, tanto o raio de Bohr do buraco quanto do elétron encontra-se em torno de 23 nm, o que leva os PQs calcogenetos de Chumbo a exibirem fortes efeitos do confinamento quântico (DU et al., 2002). Entretanto, materiais com dimensões nanométricas sofrem os efeitos de superfície, uma vez que, grande parte dos íons que os compõem estão localizados de forma superficial. Desta maneira, conseguir um confinamento quântico dos portadores sem que as propriedades dos PQs sejam dominadas pela superfície é algo extremamente favorável para a determinação das características intrínsecas do material. A tabela 2 compara a porcentagem de átomos na superfície de pontos quânticos de PbSe e de CdSe, sendo R o raio do PQ e a_B o raio de Bohr do éxciton (WISE, 2000).

Tabela 2 - Porcentagem de átomos na superfície de pontos quânticos de CdSe e PbSe.

R/ a_B	CdSe	PbSe
1	30%	5%
0.3	90%	15%
0.1	---	45%

Fonte: Wise (2000).

Os calcogenetos de Chumbo têm sido alvo de muitos estudos ao longo das últimas décadas devido a sua importância tecnológica. Eles apresentam potenciais aplicações em conversores de energia termoelétrica (TE) e em dispositivos optoeletrônicos, exibindo excelentes propriedades de transporte elétrico, além de baixa condutividade térmica sob altas temperaturas. Tal comportamento é considerado incomum para materiais de estrutura cristalina simples (HE et al., 2013). Ademais, os PbX destacam-se como detectores e emissores de luz infravermelha e como componentes de dispositivos fotovoltaicos. Por exemplo, diodos lasers baseados em calcogenetos de Chumbo são utilizados para detecção de poluentes de hidrocarbonetos na atmosfera, em espectroscopia de alta resolução e em sistemas

de comunicação de fibra óptica de longa distância (KUMAR et al., 2005). Em razão de sua vasta gama de aplicações, estes semicondutores tem sido alvo de estudos em vidros, coloides, filmes finos, conjugados com polímeros ou nanotubos de carbono, dentre outros. Por exemplo, materiais orgânicos, como polímeros, e inorgânicos, como nanotubos de carbono, têm sido conjugados com nanocristais de PbS para construção de células solares (FU; TSANG, 2012). Já os sistemas coloidais, cuja emissão óptica pode ser ajustada no infravermelho próximo (do inglês, NIR), têm atraído grande atenção quanto aos estudos de tecidos biológicos *in vivo* (MA; SU, 2010; NAKANE et al., 2013; BERTOLOTTI et al., 2016).

Em se tratando de produção científica, o grupo de pesquisa do LNMIS tem desenvolvido muitos trabalhos sobre materiais calcogenetos, incluindo teses e artigos, tanto em vidros (SILVA, 2011; SILVA, 2004; NETO, 2009; NETO et al., 2010) quanto coloidais (SILVA et al., 2014; SILVA et al., 2016; SILVA et al., 2013). Seguindo a linha de pesquisa coloidal estabelecida no grupo do LNMIS, neste trabalho, foram sintetizados e caracterizados pontos quânticos coloidais de PbSe e PbS via metodologia aquosa, visando aplicações tecnológicas e biotecnológicas.

1.2 – PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIIS

Pontos quânticos são nanocristais semicondutores cujo raio é menor que o raio de Bohr do éxciton do referido material com propriedades de *bulk*. Na medida em que se tem a redução do tamanho cristalino do material, os portadores de carga ficam confinados nas três direções espaciais, levando ao aumento efetivo da energia do *gap*. Conseqüentemente, tanto a emissão quanto a absorção óptica do nanocristal deslocam-se para regiões de mais alta energia. Em face do confinamento quântico, surgem propriedades físicas, químicas e optoeletrônicas diferentes daquelas observadas em materiais com propriedades de *bulk*, como resistividade elétrica, rendimento fotoluminescente, ajuste óptico em função do tamanho e estreitamento da faixa espectral. Tais características fazem dos PQs materiais extremamente poderosos e versáteis em termos de aplicabilidade, uma vez que é possível torná-los apropriados para as aplicações desejadas (SCHRIER et al., 2011; H. R; SCHIFFMAN; BALAKRISHNA, 2018). Neste sentido, os pontos quânticos coloidais (PQCs), os quais estão na interface da Química, Física, Biologia e das ciências de materiais, têm atraído grande atenção de pesquisadores ao longo dos anos devido as suas propriedades e potenciais

aplicações (ROGACH, 2008). Um coloide, por sua vez, consiste em partículas sólidas com diâmetro menor que 10^{-4} cm. Já uma solução coloidal é a mistura em que uma substância de partículas sólidas e insolúveis está regularmente dispersa e suspensa em outra substância líquida (SKOOG et al., 2014).

Os primeiros pontos quânticos coloidais foram sintetizados no início da década de 1980, desde então, inúmeras pesquisas têm focado no aperfeiçoamento de metodologias de síntese e controle de suas propriedades (PANFIL; ODED; BANIN, 2017). Sabe-se, por exemplo, que a morfologia dos nanocristais pode ser afetada por parâmetros como temperatura, tempo de crescimento, solvente e precursor (RAMASAMY et al., 2011). Nos últimos anos, muitas estratégias vêm sendo desenvolvidas a fim de se obter melhor controle e ajuste do tamanho, forma e composição dos PQs, propiciando, portanto, materiais estáveis, de alta cristalinidade e apropriados às aplicações práticas (KUDERA et al., 2008). Nesta vertente, os PQC são sistemas funcionais de grande importância devido à sua ampla aplicabilidade, incluindo a optoeletrônica, biotecnologia, células solares, sensores biológicos e displays (HAN; BESTER, 2017).

Pesquisas na área da nanobiotecnologia têm avançado expressivamente nos últimos anos, principalmente quanto ao uso de PQC para diagnóstico e tratamento de doenças. Neste sentido, Silva et al. (2017) sintetizaram pontos quânticos de tamanho menor que 2 nm de alta biocompatibilidade, foto-estabilidade e com capacidade de ajuste de luminescência em diferentes comprimentos de onda. Com isto, puderam demonstrar o grande potencial de aplicações dos PQs conjugados com moléculas para tratamento e diagnóstico de câncer de mama. Ainda relacionada às áreas biológicas, podemos encontrar uma vasta gama de trabalhos recentes sobre PQC e suas aplicações, por exemplo, em sistemas imunobiológicos, bioconjugação com proteínas, anticorpos, ácido nucléico e enzimas, imageamento de tecidos *in vitro* e *in vivo*, dentre outras (SITANSU et al., 2017).

Diante do desenvolvimento da nanotecnologia, novas fronteiras foram abertas nas ciências e engenharia de materiais, aumentando substancialmente as pesquisas sobre nanomateriais, tanto do ponto de vista fundamental quanto pelas aplicações tecnológicas (CABRINI; KAWATA, 2012; PU et al., 2018). Em vista disso, além dos avanços no campo da nanobiotecnologia, PQC têm surtido impacto significativo na construção de dispositivos eletrônicos, como transistores de efeito de campo (FET) e diodos emissores de luz (LED). Isto é possível graças as suas propriedades fotoluminescentes, alto rendimento quântico e estabilidade. Por exemplo, LEDs construídos a base de pontos quânticos eletroluminescentes (QLED) são uma alternativa aos LEDs orgânicos, principalmente devido a sua alta pureza de

cores e estabilidade sob ação de oxigênio (HAN; YANG, 2017; PANFIL; ODED; BANIN, 2017). Nesta vertente, vários trabalhos recentes nas áreas tecnológicas podem ser verificados em Kagan et al.(2016).

Apesar dos avanços alcançados em termos de caracterização e produção de nanomateriais, o controle total dos processos de síntese que culminam em PQs de alta qualidade e eficiência de fotoluminescência ainda é algo de grande complexidade. Visando superar os obstáculos de produção de nanoestruturas, várias metodologias de síntese foram desenvolvidas nos últimos anos, por exemplo, métodos coloidais e crescimento epitaxial. Ainda que os métodos de crescimento epitaxial tenham sido usados com sucesso, eles possuem algumas desvantagens, como o uso de instrumentos mais caros e dificuldade de separação entre o material sintetizado e o substrato. Por outro lado, metodologias coloidais têm a vantagem de produzirem PQs dispersos em diferentes soluções, além de exigirem baixa demanda de energia na execução dos processos. Rotas coloidais envolvem, principalmente, sínteses organometálicas e síntese em solução aquosa. (CABRINI; KAWATA, 2012; PU et al., 2018).

A síntese organometálica realizada através de métodos de injeção quente, por exemplo, produz PQs de alta qualidade e com ótimas características físicas e químicas, porém, a altos custos. Os bons resultados decorrem do controle preciso dos parâmetros de reação, como velocidade de adição do precursor, taxa de agitação e temperatura. No entanto, controlar tais parâmetros torna-se demasiado difícil para produção em escalas não laboratoriais. Diante disso, sínteses coloidais organometálicas sem processos de injeção foram realizadas com sucesso por Pradhan e Efrima (2002), Zhang et al. (2010) e Jiang, Wang e Chen (2015). O referido método visa diminuir a quantidade de reagentes, facilitando e reduzindo os custos dos processos sintéticos. É possível também, obter bom controle do tamanho das nanopartículas, permitindo o ajuste de emissão e absorção óptica.

Embora a síntese organometálica produza PQs com alta cristalinidade, homogeneidade de tamanho e com espectro óptico estreito, para algumas aplicações, especialmente biológicas e clínicas, tal abordagem requer processos adicionais para transferência e dispersão do material em fase aquosa. Ademais, solventes orgânicos utilizados nestas metodologias são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde. Por outro lado, a síntese de PQs diretamente em água oferece algumas vantagens: (i) funcionalização da superfície com agentes solúveis em água para aplicações biológicas; (ii) utilização de reagentes orgânicos menos tóxicos; (iii) menor custo e (iv) alta reprodutibilidade (LI; GHULE; CHANG, 2017; PU et al., 2018).

Ainda que diferentes rotas de síntese sejam utilizadas em função das diferentes aplicações para o material produzido, estabilidade e rendimento quântico são características que devem ser alcançadas, seja qual for o método adotado. Para isto, muitas pesquisas têm desenvolvido metodologias coloidais para se crescer nanoestruturas do tipo núcleo/casca. Este tipo de estrutura é obtida através do uso de agentes estabilizantes, os quais fornecem os íons necessários para o processo de geração da liga, primeiramente, e da casca, posteriormente, ao redor do núcleo. Tanto a casca quanto a liga proporcionam a diminuição dos defeitos de superfície do nanocristal, normalmente responsáveis pela degradação do material (JIANG; WANG; CHEN, 2015). Diante disto, Xia et al. (2010) e Tyrakowski e Snee (2014) demonstraram que o uso de agentes passivantes tem sido uma importante estratégia para superar estes efeitos, melhorando, além do rendimento quântico, a estabilidade dos PQs. A espessura da casca, no entanto, deve ser controlada, o que pode ser feito através da variação da concentração do precursor do material do núcleo ou do material da casca (H. R; SCHIFFMAN; BALAKRISHNA, 2018). Melhores detalhes sobre defeitos dos nanocristais e suas consequências serão abordados na seção 2.2.4.

Apesar da gama de aplicações biológicas, por exemplo, sondas fluorescentes, tratamento e diagnósticos de câncer, biossensores e transporte de medicamentos (PU et al., 2018; H. R; SCHIFFMAN; BALAKRISHNA, 2018), devido a seu reduzido tamanho, PQs são inerentemente tóxicos ao organismo. Eles são capazes de interferir diretamente nas propriedades das células, induzindo ao estresse oxidativo e podendo levar à apoptose (DUA et al., 2010). Nesta vertente, Li et al. (2009) investigaram a toxicidade de PQs de CdS e relataram que a resposta ao estresse oxidativo é causada por íons de cádmio (Cd^{2+}) adsorvidos na superfície dos PQs, os quais interagem com moléculas de oxigênio das células. Silva et al. (2014) relatam, ainda, que a modificação da composição, diâmetro do núcleo e da casca, bem como a alteração dos métodos de síntese, podem melhorar as propriedades antioxidantes, aumentar a estabilidade do núcleo e alterar a taxa de absorção celular, diminuindo, portanto, os efeitos nocivos de estresse oxidativo. Na referida pesquisa, os autores sintetizaram pontos quânticos de CdSe à temperatura ambiente por meio de método coloidal aquoso a fim de analisar seus efeitos citotóxicos em função dos defeitos de superfície (Cd^{2+} livres). Testes mostraram que o aumento da concentração de Selênio proporciona a redução dos íons de Cd^{2+} superficiais, reduzindo, por conseguinte, os efeitos de toxicidade dos nanocristais.

Em termos de rendimento quântico de fluorescência, uma classe emergente de nanomateriais tem mostrado superioridade em relação aos PQs convencionais; são os pontos quânticos ultrapequenos (PQUPs) (BERI et al., 2011), cujo diâmetro está em torno de 5 nm,

mas podendo variar com a composição do material (SMITH et al., 2010). Diante de suas características físico-químicas aprimoradas, as quais incluem faixa de emissão óptica estreita e alta estabilidade, muitos trabalhos têm-se dedicado a sua produção, seja por rotas organometálicas (MA et al., 2011) ou aquosas (ZHAN et al., 2013). A exemplo do que ocorre com PQs tradicionais, a luminescência dos PQUPs pode ser melhorada usando-se revestimentos ao redor do núcleo, os quais reduzem ligações incompletas dos íons superficiais e, conseqüentemente, os níveis de defeitos de superfície. Neste sentido, agentes passivantes do grupo tiol são frequentemente utilizados para formação da casca ao redor do núcleo, uma vez que este grupo tem forte afinidade de ligação com a superfície dos PQUPs. Além disso, a utilização de agente surfactante resulta na anexação de grupamentos químicos na superfície das nanoestruturas. Nesta vertente, o estabilizante deve ser selecionado em função da aplicação do material produzido, uma vez que podem ser conjugados com moléculas orgânicas ou inorgânicas, por exemplo (VINAYAKA; THAKUR, 2011; ZHANG et al., 2006).

Os compostos geradores de nanoestruturas do tipo núcleo/casca devem ser selecionados a fim de se obter os resultados esperados em termos de confinamento quântico. Neste sentido, a escolha dos componentes precursores para formação do núcleo e da casca está diretamente relacionada ao controle do confinamento de elétrons e buracos, que por sua vez, define as propriedades ópticas e eletrônicas do material. No caso em que um semicondutor de *gap* menor for envolvido por uma casca de semicondutor com *gap* maior, os portadores de carga ficarão mais fortemente confinados ao núcleo. Isto possibilita alcançar alta eficiência quântica e estabilidade tanto fotoluminescente quanto eletroluminescente, protegendo o núcleo contra oxidação. Em alguns casos, a energia do *gap* da casca não é grande o suficiente para confinar os portadores de carga, permitindo, por exemplo, que o elétron se mova livremente entre o núcleo e a casca, enquanto o buraco permanece confinado ao núcleo devido a sua grande massa efetiva (TALAPIN et al., 2010).

Além da maior estabilidade química e fotoquímica, o crescimento de uma casca ao redor do núcleo de um PQ pode gerar uma heteroestrutura com novas propriedades físicas em função do alinhamento das bandas de energia do material formado. As estruturas do tipo I são aquelas em que a banda de condução e de valência da casca envolvem as bandas do núcleo (casca tem *gap* maior que o núcleo), confiando tanto os elétrons quanto os buracos ao núcleo. Já as heteroestruturas do tipo II têm ambas as bandas do núcleo mais altas ou mais baixas que as da casca, resultando no confinamento de um dos portadores ao núcleo e o outro à casca (SASHCHIUK et al., 2013). A figura 5 mostra uma representação esquemática dos tipos de

heteroestruturas núcleo/casca do tipo I e II e as possíveis distribuições da função de onda de elétrons e buracos.

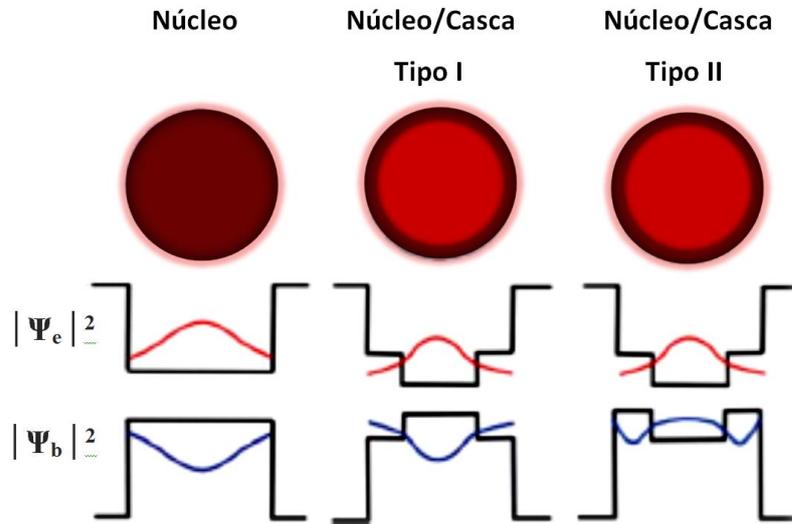


Figura 5 - Representação esquemática de heteroestruturas núcleo/casca tipo I e II e as respectivas distribuições da função de onda de elétrons (vermelho) e buracos (azul). **Adaptado de:** Sashchiuk et al. (2013)

Nota-se, portanto, a formação de poço quântico tanto em estruturas do tipo núcleo quanto do tipo núcleo/casca, assim, o confinamento dos portadores de carga nestas estruturas pode ser descrito pela teoria quântica ondulatória, na qual os portados de carga são caracterizados pela função de onda Ψ . Em vista disso, o confinamento de elétrons e buracos a uma região de energia potencial definida pelas bandas eletrônicas do material, pode ser descrita ao utilizarmos o modelo do poço quadrado de potencial infinito. No entanto, esta é uma aproximação da situação real, pois o que de fato ocorre é uma rápida variação do potencial em regiões muito próximas às barreiras. No entanto, quando o intervalo desta variação é muito menor que o comprimento de onda associado à partícula, pode-se substituir o potencial real pelo potencial quadrado. Assim, as ondas associadas às partículas sofrem reflexões nas paredes do poço, formando ondas estacionárias de frequências bem definidas, implicando na quantização de energia dentro do poço (COHEN-TANNOUDJI; DIU; LALOE, 1977). Esta situação é ilustrada na figura 6.

Consideremos, portanto, o modelo do poço quadrado de barreiras de potencial infinito. Em seu interior, o potencial é zero, ou seja, não há forças agindo sobre a partícula. As condições de contorno nos dizem que a função de onda deve ser definida dentro do poço, mas vai à zero nas bordas. Assim, a solução da equação de Schrödinger independente do tempo que descreve esta situação produz um conjunto infinito de soluções, as quais são

representadas pelas soluções do oscilador harmônico.

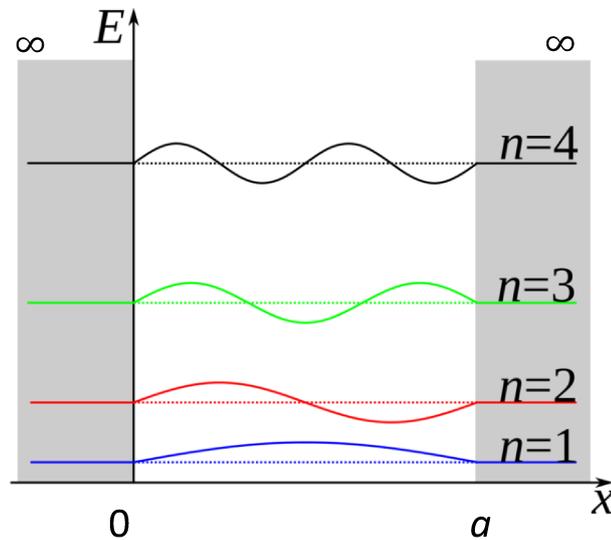


Figura 6 - Poço quadrado de largura a e barreiras de potencial infinito. Dentro do poço, as energias permitidas correspondem a valores inteiros de n , resultando em ondas estacionárias de frequências bem definidas.

Diante desta situação, os valores de energia permitidos para a partícula dentro do poço são da seguinte forma:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2}, \quad (1)$$

onde n assume valores inteiros maiores que zero.

Observa-se, pela equação (1), que a energia dentro do poço é quantizada e à medida que sua largura diminui a diferença entre níveis de energia (ΔE) aumenta. Conseqüentemente, o confinamento das partículas torna-se mais forte, pois a energia necessária para ocorrência de uma transição eletrônica também aumenta. Analogamente, para pontos quânticos, na medida em que o raio diminui, ΔE cresce, confinando os portadores de carga ao núcleo do material.

A fim de controlar o confinamento do éxciton, heteroestruturas de calcogenetos de Cádmio do tipo núcleo/casca foram sintetizadas por Silva et al. (2014) através de metodologia coloidal aquosa visando aplicações biotecnológicas. Neste trabalho, a espessura da casca pôde ser regulada em função da concentração do estabilizante 1-tioglicerol (TG). A formação de pontos quânticos com casca de CdS ao redor do núcleo de CdSe foi confirmada através das técnicas de espectroscopia de fotoluminescência (PL), espectroscopia no infravermelho com

transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia Raman. Com os dados dos espectros de FT-IR, foi possível identificar a quebra da ligação S – H do estabilizante, sugerindo que o enxofre, originado do 1-tioglicerol, ligou-se covalentemente aos íons de Cádmio na superfície dos PQ de CdSe para formar uma liga de CdS_xSe_{1-x} e casca de CdS ao redor do núcleo. A confirmação dos resultados de FT-IR foi feita com a análise dos dados de Raman, visto que, foram observadas alterações nos modos vibracionais do núcleo em função da compressão da rede cristalina, além da presença dos modos Raman ativos de filmes finos de CdS. Os dados de PL, por sua vez, reafirmaram a formação de liga e casca em razão do deslocamento e alargamento dos picos de emissão excitônica em relação ao núcleo. Assim, demonstrou-se que, tanto a liga quanto a casca alteraram o confinamento dos portadores de carga, modificando o comportamento do espectro de emissão óptica do material.

Com base no sucesso da metodologia adotada por Silva et al. (2014) e nos resultados obtidos através das técnicas de caracterização, neste trabalho, utilizou-se procedimentos similares para sintetizar pontos quânticos coloidais de calcogenetos de Chumbo via rota aquosa. A concentração de TG, a qual proporcionou formação de casca, foi mantida constante, bem como a de Chumbo. Já a concentração de Selênio foi variada a fim de investigar quais tipos de nanoestruturas de PbSe se formariam.

1.3 – PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIS CALCÓGENETOS DE CHUMBO

O controle do tamanho e forma e a viabilidade de soluções de menor custo tornam os pontos quânticos coloidais de calcogenetos de Chumbo uma classe emergente de materiais para a construção de dispositivos optoeletrônicos e para aplicações nas áreas biomédicas. (BERTOLOTTI et al., 2016; FU; TSANG, 2012; PU et al., 2018). Convencionalmente, estes materiais têm sido sintetizados através de reações organometálicas, as quais requerem precursores tóxicos e reagentes com alto ponto de ebulição (JAO et al., 2012), por outro lado, metodologias de síntese aquosa já foram utilizadas com sucesso por Bakueva et al. (2004), Deng et al. (2009), Li et al. (2013), Romano-Trujilo et al. (2012), Silva et al. (2014, 2016) e Yu; Zhang; Sun (2012).

Há anos, pontos quânticos semicondutores coloidais têm sido objeto de pesquisa para aplicações em marcação biológica (BRUCHEZ et al., 1998; MATTOUSSI et al., 2000), células solares híbridas orgânico-inorgânicas (HUYNH; DITTMER; ALIVISATOS, 2002), lasers (KAZES et al., 2002), diodos (KIM et al., 1999), dispositivos emissores na região do

NIR (TESSLER et al., 2002) e em componentes para eletrônica molecular (BANIN et al., 1999). Recentemente, muitos trabalhos têm demonstrado as aplicações de PQC's de PbX em dispositivos eletrônicos, por exemplo, em FETs de alta mobilidade (OH et al., 2013), células solares (HU et al., 2015) e fotodetectores (HIGO et al., 2017).

Com o aprimoramento das sínteses coloidais de calcogenetos de Chumbo, importantes progressos em relação ao controle de tamanho e ajuste de emissão óptica na faixa do infravermelho próximo, têm proporcionado sucesso em imageamento de amostras biológicas (RAMASAMY et al., 2011). Isto se dá devido à reduzida absorção e dispersão da radiação por tecidos biológicos nesta faixa do espectro, o que permite maior penetração de luz de excitação e de fluorescência nas amostras, gerando, portanto, imagens na ordem de centímetros (YU; ZHANG; SUN, 2013). Em contrapartida, a luz visível (650 – 400 nm) é fortemente atenuada por colágenos, hemoglobina e lipídios, tornando a imagem de tecidos mais profundos quase impossível nessa região espectral. Diante disso, os calcogenetos de Chumbo são objetos de estudos em muitas pesquisas biomédicas, uma vez que a fluorescência é umas das ferramentas mais versáteis e poderosas para estudos nesta área. A figura 7 ilustra, esquematicamente, a relação da energia do *gap* de nanocristais de PbSe em função do diâmetro.

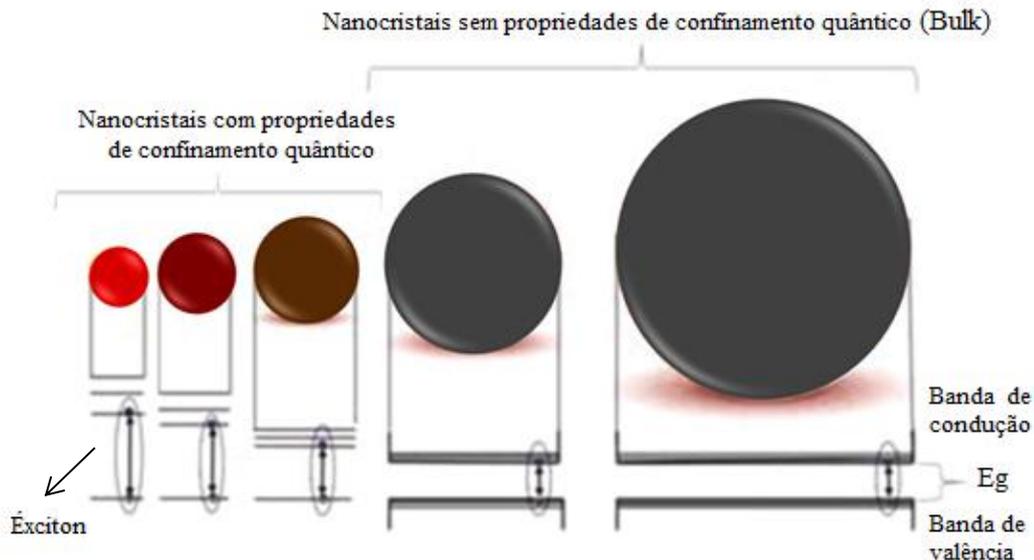


Figura 7 - Nanocristais esféricos com propriedades de confinamento quântico (pontos quânticos) e sem propriedades de confinamento quântico (*bulk*).

Nota-se que, à medida que os nanocristais aumentam de tamanho, seu *gap* diminui, conseqüentemente, o espectro de emissão e absorção óptica desloca-se para maiores

comprimentos de onda. Quando o nanocristal chega a certo tamanho em que não há mais alterações do *gap* com o incremento do diâmetro, diz-se que o material alcançou o estado de *bulk*, no qual não são observadas as propriedades de confinamento quântico.

No final da década de 1990, os grupos de pesquisa de Bruchez et al. (1998) e Chan e Nie (1998) relataram, pela primeira vez, o uso de PQs como marcadores fluorescentes para imagens biológicas. Recentemente, para aplicações *in vivo*, são consideradas as regiões espectrais de 650 a 950 nm (NIR-I) e de 1000 a 1700 nm (NIR-II), chamadas de “janelas de diagnóstico”. Ademais, o alto rendimento quântico de fluorescência e excelente resistência à fotodegradação fazem dos PQs elementos ideais para tais aplicações (NAKANE et al., 2013).

Trabalhos recentes têm demonstrado grande sucesso na síntese em solução aquosa de PQs de calcogenetos de Chumbo apropriados às aplicações biomédicas. Por exemplo, Chen et al. (2014) e Nakane et al (2013) sintetizaram PQs de PbS com ajuste de fluorescência na faixa do NIR-II, proporcionando imagens *in vivo* de forma não invasivas. Estes resultados mostram a importância desses materiais para a biomedicina, uma vez que é possível ajustar seu espectro de emissão dentro faixa espectral das janelas de diagnóstico. Diante disso, os PQs de calcogenetos de Chumbo sintetizados nesta pesquisa podem ser utilizados para aprimorar os processos clínicos relacionados ao tratamento e diagnóstico de doenças, servindo como sondas luminescentes, capazes de identificar, por exemplo, células cancerosas.

1.4 – OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar, caracterizar e estudar os sistemas coloidais de calcogenetos de Chumbo à base de Selênio e Enxofre. Para isso, elencamos os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Sintetizar sistemas coloidais de calcogenetos de Chumbo à base de Selênio e Enxofre via rotas aquosas;

- ✓ Caracterizar os referidos sistemas coloidais utilizando as seguintes técnicas experimentais: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Fotoluminescência.

CAPÍTULO 2

2 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1 – METODOLOGIA DE SÍNTESE

A síntese coloidal é uma metodologia utilizada para sintetizar compostos dispersos em uma solução, ou seja, não decantam sob a ação do campo gravitacional. Esses compostos podem ser separados da fase dispersante, utilizando filtros adequados e/ou ultra centrífugas para dispersão em determinados meios. Dentre as vantagens da síntese coloidal, podemos mencionar o excelente controle sobre o tamanho e forma das nanoestruturas e a ampla gama de aplicações dos materiais produzidos. Além disso, o uso de reagentes químicos mais baratos e equipamentos mais simples permitem a obtenção de materiais de alta qualidade a um custo relativamente baixo. A síntese coloidal, geralmente, envolve procedimentos como: nucleação, a qual ocorre a partir de soluções compostas com os agentes precursores, crescimento dos núcleos pré-formados, crescimento e dispersão das partículas após atingirem o tamanho desejado, tratamentos de purificação e outros processos os quais dependem da aplicação do material produzido.

A nucleação e crescimento dos nanocristais ocorrem na fase de solução e na presença de moléculas surfactantes orgânicas, as quais aderem dinamicamente à superfície dos cristais em crescimento (TALAPIN et al., 2010). Este mecanismo, em que as moléculas se ligam aos nanocristais, denomina-se funcionalização, o qual consiste em revestir a superfície da nanopartícula por moléculas que apresentam grupamentos químicos específicos, tais como ácido carboxílico, tiol, amina, aldeído, dentre outros. Uma vez que estes grupamentos químicos estão ligados à superfície de PQs, é possível tanto sua dispersão em solução aquosa quanto em fluídos biológicos, viabilizando sua conjugação com biomoléculas. Dentre os grupamentos químicos formados, podemos citar a carboxila (-COOH), tiol (-SH) e amina (-NH₃). Contudo, há uma grande diversidade de ligantes disponíveis, os quais são utilizados em função da aplicação desejada (SPERLING; PARAK, 2010).

Nesta pesquisa, a metodologia de síntese aquosa foi baseada no trabalho de Silva et al. (2014), porém com algumas modificações. Inicialmente, foi preparada uma solução aquosa de 1 mmol de perclorato de chumbo e 5 mmol 1-tioglicerol (concentração baseada no trabalho de Silva et al. a qual resulta na formação de casca). Em seguida, essa solução foi misturada a

uma solução aquosa de x ($x = 0.1; 0.3$ e 0.5) mmol de Selênio metálico e 2 mmol de borohidreto de sódio. Todo o processo foi realizado a temperatura ambiente e atmosfera inerte. As soluções foram centrifugadas a 12.000 rpm/4min e o precipitado foi seco a vácuo. Detalhes adicionais foram ocultados nesta dissertação devido ao processo de submissão de patente. As diferentes concentrações de Selênio foram utilizadas a fim de investigar seu efeito nas propriedades físicas dos PQs de PbSe. Já a concentração de estabilizante foi mantida fixa em razão de favorecer a formação de casca ao redor do núcleo.

2.2 – CARACTERIZAÇÕES

2.2.1 – ESPECTROSCOPIA

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Os espectros obtidos com as técnicas espectroscópicas fornecem dados os quais permitem investigar e caracterizar estruturas atômicas e moleculares. Neste sentido, diferentes técnicas podem ser utilizadas para se determinar a estrutura dos materiais, fornecendo, para isso, informações sobre os níveis de energia das ligações moleculares, que podem ser eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Em geral, as transições eletrônicas encontram-se na faixa espectral do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na de micro-ondas (SALA, 2008).

Cada técnica espectroscópica baseia-se em foto-processos primários da radiação, como a absorção, reflexão e espalhamento. Após a absorção, por exemplo, a energia absorvida pelo material pode ser liberada em forma de radiação (fotoluminescência), transformada em energia térmica ou ainda promover outras reações. Através das informações obtidas pelas técnicas de espectroscopia é possível estudar os processos físicos e químicos relacionados à estrutura atômica do material e identificar seus componentes. Assim, a espectroscopia é uma poderosa ferramenta de investigação da matéria, a qual possibilita desenvolver estratégias para o aperfeiçoamento de processos e produtos, como tratamentos clínicos e dispositivos eletrônicos (BORISSEVITCH; GONÇALVES; SCHABERLE, 2016). As denominações das diferentes técnicas de espectroscopia estão relacionadas com os efeitos da interação onda-matéria, com a natureza da radiação, região espectral e pela tecnologia de detecção. A tabela 3 mostra algumas técnicas espectroscópicas e suas respectivas regiões espectrais.

Tabela 3 - Técnicas espectroscópicas e suas respectivas regiões espectrais.

Espectroscopia	Região do espectro (MHz)
Ressonância Magnética Nuclear	200 – 600
Ressonância Paramagnética Eletrônica	$10^4 - 1,5 \times 10^5$
Espectroscopia no Infravermelho	$10^7 - 4,0 \times 10^8$
Espectroscopia UV-Vis	$4,0 \times 10^8 - 7,5 \times 10^8$
Espectroscopia Ultravioleta de Vácuo	$7,5 \times 10^8 - 6,0 \times 10^{10}$
Espectroscopia de Raios X	$6,0 \times 10^{10} - 3,0 \times 10^{12}$

Fonte: Sala (2008).

O estudo dos materiais através dessas técnicas requer alguns conhecimentos fundamentais sobre propagação da radiação eletromagnética, visto que, toda luz é classificada como onda eletromagnética, na qual consiste da alternância de campos elétricos e magnéticos e é classicamente representada por uma onda senoidal contínua. Deste modo, dentre os parâmetros relevantes para a compreensão dos fenômenos que envolvem a radiação estão o comprimento de onda λ (comprimento de 1 onda), frequência ν (número de ciclos por unidade de tempo) e número de onda $\bar{\nu}$ (número de ondas por unidade de comprimento), e estão relacionados pela seguinte expressão:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c/n} = \frac{1}{\lambda}, \quad (2)$$

onde c é a velocidade da luz e n o índice de refração do meio. De acordo com a teoria quântica, radiação é a emissão de unidades discretas de energia, denominadas fótons, cuja frequência e energia se relacionam por:

$$E = h\nu, \quad (3)$$

sendo h a constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ J s). Com relação à transferência de energia para um material é preciso considerar, portanto, a frequência dos fótons que compõem a radiação incidente, pois apenas determinados comprimentos de onda podem ser absorvidos (ou emitidos) por uma molécula, que por sua vez, tem sua energia rotacional (E_{rot}), vibracional (E_{vib}) ou eletrônica (E_{el}) alterada por ΔE , de acordo com seguinte relação:

$$\Delta E = h\nu = hc\bar{\nu}, \quad (4)$$

sendo ΔE a diferença de energia entre dois estados quantizados. Assim, se um campo eletromagnético interage com a molécula, a transferência energética ocorrerá apenas se ΔE for igual à energia do fóton incidente. Diante disso, quando um fóton é absorvido, ocorrem transições as quais estão relacionadas com os níveis discretos de energias E_{rot} , E_{vib} e E_{el} . Pode-se considerar, portanto, que a energia total da molécula é a soma de suas energias vibracional, rotacional e eletrônica (LARKIN, 2011; FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2003).

Dependendo do comprimento de onda da radiação eletromagnética, diferentes efeitos podem ser induzidos na matéria. A seguir, elencamos os principais efeitos causados pela radiação e sua respectiva faixa espectral.

- ondas de rádio: deslocamento de cargas elétricas;
- micro-ondas: movimento de partículas polares, induzindo o aquecimento da matéria (transições rotacionais);
- radiação infravermelha: rotação de moléculas e aumento da amplitude de oscilações dos átomos (oscilações vibracionais);
- radiação visível e ultravioleta: excitação eletrônica de átomos e moléculas;
- raios X e raios γ : ionização de átomos e moléculas (BORISSEVITCH; GONÇALVES; SCHABERLE, 2016).

Assim, vemos que as técnicas de espectroscopia são de grande importância para estudos científicos, podendo ser aplicadas aos mais diferentes tipos de materiais. Logo, para que fosse possível realizar um estudo mais completo dos pontos quânticos produzidos nesta pesquisa, foi necessária a utilização da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia Raman e fotoluminescência, as quais são descritas nas sessões seguintes. Ademais, as técnicas aplicadas neste trabalho mostraram-se como sendo ideais e suficientes para a determinação das propriedades estruturais e ópticas do material sintetizado, cumprindo, portanto, com os objetivos propostos.

2.2.2 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica baseada nas vibrações dos átomos das moléculas. Seu espectro é obtido pela passagem da radiação infravermelha através da amostra, sendo que uma fração da radiação incidente é absorvida, aumentando a amplitude de vibração molecular. Assim, a energia na qual resulta em picos de absorção observados no espectro, corresponde à frequência vibracional das ligações químicas do composto.

Em termos energéticos, os processos associados à vibração e rotação podem ser representados em função de níveis discretos de energia, E_0 , E_1 , E_2 , etc. Desta maneira, quando a radiação incidente com energia $h\nu$ interage com a molécula, um fóton é emitido ou absorvido, respeitando as diferenças entre os níveis; $E_1 - E_0$, $E_2 - E_1$, etc. Portanto, a energia do fóton deve seguir a relação; $\Delta E = h\nu$ (STUART, 2004). Assim, fisicamente, o processo de absorção no infravermelho acontece apenas quando a energia da radiação incidente tem mesmo valor da diferença de energia entre os estados vibracionais naturais do composto. Esta absorção, por sua vez, é responsável por aumentar a amplitude das vibrações fundamentais entre os átomos do material. Neste sentido, para que um modo vibracional no infravermelho seja ativo, é necessária a variação temporal do momento de dipolo elétrico durante a vibração. Portanto, a emissão (ou absorção) de radiação pela matéria nesta faixa do espectro, ocorre quando a frequência emitida (ou absorvida) é igual à frequência de oscilação do dipolo elétrico (SALA, 2008). Entretanto, nem todas as ligações moleculares são capazes de absorver energia no infravermelho, ainda que a radiação incidente seja igual à do movimento vibracional. Ligações simétricas, como as que ocorrem no H_2 e Cl_2 , por exemplo, não absorvem no infravermelho, uma vez que, para moléculas diatômicas homonucleares, o valor do momento de dipolo permanece zero, independentemente do tamanho da ligação (PAVIA et al., 2010; STUART, 2004).

O movimento que resulta de vibrações moleculares características é descrito pelos graus de liberdade internos da molécula, oriundos da regra geral $3n - 6$ e $3n - 5$ para vibrações de compostos não lineares e lineares, respectivamente. Como cada átomo possui 3 graus de liberdade (movimento nas três direções), para uma molécula com n átomos, haverá $3n$ graus de liberdade, dado que, três desses graus são translações e outros três descrevem rotações. Já os graus de liberdade restantes são aqueles cujos movimentos alteram a distância entre os átomos ou o ângulo entre as ligações. A água, por exemplo, é uma molécula não linear, logo, tem $3(3) - 6 = 3$ graus de liberdade, dos quais incluem um alongamento em fase, um fora de fase e uma vibração de deformação (deflexão). Por outro lado, exemplos de moléculas

lineares são H_2 e CO_2 , com um e quatro graus de liberdade, respectivamente. Para o H_2 , a única vibração é a de alongamento, enquanto para o CO_2 , existem quatro vibrações; um alongamento simétrico, um assimétrico e duas deformações mutuamente perpendiculares. Estas vibrações, relacionadas aos graus de liberdade das moléculas, são denominadas modos normais de vibração e possuem frequências específicas para cada composto. A figura 8 ilustra os modos normais de vibração para a molécula de dióxido de carbono.

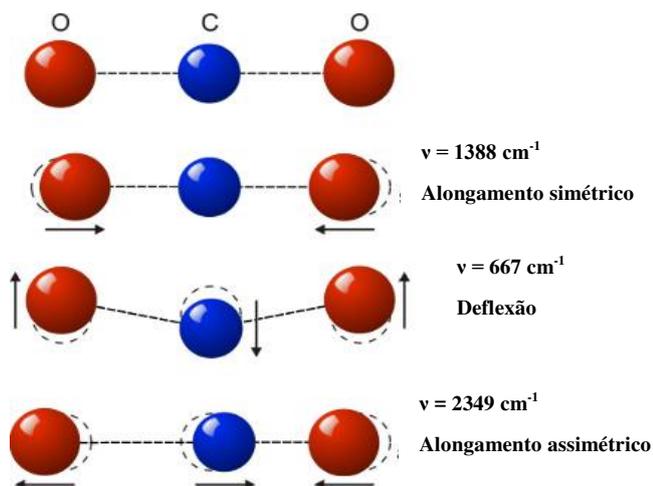


Figura 8 – Modos normais de vibração para a molécula de CO_2 e seus respectivos valores de número de onda em cm^{-1} . De cima para baixo; alongamento simétrico, deflexão e alongamento assimétrico. **Fonte:** <http://scottishsceptic.co.uk/greenhouse-effect/>.

Em virtude dos modos normais de vibração, os quais têm frequência fixa e bem definida, os deslocamentos de cada átomo ocorrem de forma periódica, passando simultaneamente pela posição de equilíbrio. Além disso, o centro de massa não se move e a molécula não gira. Assim, os deslocamentos dos átomos em função do tempo podem ser representados por uma onda senoidal e, portanto, matematicamente descritos pelo oscilador harmônico simples. Diante disso, a natureza da interação da radiação com a matéria na faixa espectral do infravermelho pode ser estudada através da analogia com o sistema massa-mola e a Lei de Hooke.

Consideremos, portanto, um modelo molecular diatômico com massas m_1 e m_2 ligadas por uma mola de constante de força K . Por simplicidade, as massas se movem apenas ao longo do eixo de ligação, ocorrendo, assim, compressão e alongamento, por conseguinte, vibração. Se X_1 e X_2 são os respectivos deslocamentos das massas m_1 e m_2 a partir do

equilíbrio, podemos igualar a lei de força de Hooke à terceira lei de Newton e obter as seguintes equações de movimento:

$$K(X_2 - X_1) = m_1 \frac{d^2 X_1}{dt^2} \quad (5)$$

e

$$-K(X_2 - X_1) = m_2 \frac{d^2 X_2}{dt^2}, \quad (6)$$

A solução das equações (5) e (6) para os deslocamentos podem ser escritas em termos de senos ou cossenos. Assim, temos que:

$$X_1 = A_1 \cos(\omega t + \theta) \quad (7)$$

e

$$X_2 = A_2 \cos(\omega t + \theta), \quad (8)$$

sendo ω a frequência angular ($2\pi\nu$), t o tempo, A_1 e A_2 são as amplitudes máximas e θ uma fase. Nota-se, desta maneira, que as soluções descrevem o movimento harmônico simples das massas, cujas amplitudes máximas são diferentes, mas oscilam com a mesma frequência e constante de fase. Substituindo (7) e (8) nas equações de movimento, obtemos a frequência do oscilador (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}. \quad (9)$$

sendo $\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)$ a massa reduzida μ , e desta forma, vemos que a frequência vibracional do sistema depende das massas dos átomos, representadas por m_1 e m_2 , e da força da ligação atômica, representada por K . Em termos de número de onda e da massa reduzida, a equação (9) pode reescrita como:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}. \quad (10)$$

Se multiplicarmos ambos os lados de (9) por h , chegamos à relação da energia do oscilador clássico:

$$E = \hbar\omega, \quad (11)$$

que corresponde a energia do fóton de excitação. A constante \hbar é a constante de Planck dividida por 2π .

Como a energia das vibrações das moléculas é quantizada, ou seja, ocorre apenas para certos valores de comprimentos de onda, a molécula tem seu estado energético alterado de discreta. Aplicando o modelo quântico ao oscilador harmônico, chegamos à relação que descreve os estados energéticos permitidos para o oscilador.

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad (12)$$

onde, v é o número quântico vibracional e ω é a frequência (clássica) da radiação eletromagnética. Para $v = 0$, temos o valor que representa a energia do estado fundamental do oscilador, $(1/2)\hbar\omega$, ou seja, a energia mínima permitida. Assim, o estado de mínima energia para o oscilador quântico não é zero, em contraste com o sistema clássico, que pode assumir qualquer valor de energia. Para os níveis energéticos acima do fundamental, v tem valores inteiros maiores que zero, definindo os estados vibracionais excitados do oscilador, cuja energia de transição é descrita como intervalos discretos de valor igual a $\hbar\omega$ (LARKIN, 2011; SALA, 2008). A figura 9 ilustra a forma da energia potencial para o oscilador harmônico quântico em função da distância de separação entre os átomos, exibindo os níveis quantizados de energia das vibrações moleculares a partir do estado fundamental.

Como as frequências vibracionais dos compostos moleculares dependem de sua massa atômica, do arranjo geométrico e da força das ligações químicas, têm-se níveis de energias vibracionais únicos para cada molécula. Desta forma, a espectroscopia no infravermelho fornece um tipo de “impressão digital” do componente em análise (LARKIN, 2011). Ademais, com esta técnica é possível investigar as características estruturais de compostos como semicondutores, polímeros, materiais orgânicos e inorgânicos, etc. Neste sentido, a viabilidade da utilização da espectroscopia no infravermelho depende do composto em análise, visto que, cada molécula vibra com sua frequência característica; seu modo normal de

vibração. Para tanto, tem-se a divisão desta faixa de frequência em três regiões, variando de 14290 a 200 cm^{-1} . A região denominada de infravermelho próximo está situada entre 14290 e 4000 cm^{-1} , onde se tem a excitação de vibrações harmônicas. O infravermelho médio está entre, aproximadamente, 4000 e 400 cm^{-1} , região na qual é possível investigar as vibrações fundamentais e associadas às rotações. Já o infravermelho distante localiza-se entre 400 e 200 cm^{-1} , o qual tem baixa energia e é utilizado em estudos de espectroscopia rotacional (BARBOSA, 2007; STUART, 2004).

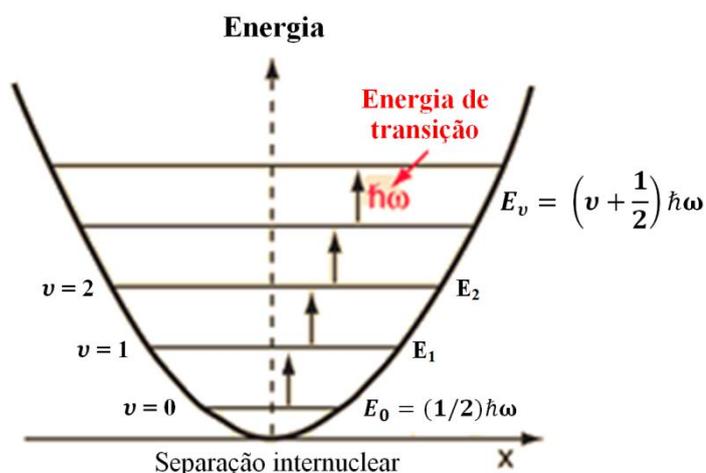


Figura 9 - Energia potencial para o oscilador harmônico quântico em função da distância de separação entre os átomos. Os níveis quantizados de energia das vibrações moleculares são mostrados a partir do estado fundamental (E_0).

Os equipamentos capazes de gerar espectros no infravermelho são o espectrofotômetro de dispersão e o espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, FT-IR). Ambos fornecem os mesmos resultados, não havendo diferença nos dados obtidos, entretanto, um equipamento FT-IR possui uma construção mais moderna, baseada no interferômetro de Michelson, resultando em maior sensibilidade e razão sinal/ruído, apresentando, portanto, espectros com melhor resolução e precisão nas medidas de números de onda (BARBOSA, 2007; PAVIA et al., 2010).

Em razão da relevância da espectroscopia no infravermelho para o estudo das estruturas moleculares, a técnica de FT-IR foi empregada neste trabalho a fim de analisar a estrutura do material formado através dos modos ativos das ligações Pb – Se e Pb – S, bem como as do estabilizante 1-tioglicerol. É importante ressaltar que as vibrações moleculares destes compostos estão dentro da faixa do infravermelho, caso contrário, o uso desta técnica seria inviável. Além disso, com base nos espectros FT-IR, é possível investigar as propriedades de

confinamento e alterações na superfície do material, e ainda, confirmar se houve anexação de grupamentos químicos na superfície dos pontos quânticos. Os espectros de FT-IR foram obtidos utilizando um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Bruker) com acessório de ponta de diamante. A resolução espectral é de 2 cm^{-1} e operação na faixa de $200 - 4000\text{ cm}^{-1}$. O respectivo equipamento encontra-se no laboratório multiusuário da Faculdade de Odontologia da UFU. Outra técnica espectroscópica de grande importância para caracterização estrutural dos materiais é a espectroscopia Raman, a qual pode ser utilizada para confirmar os resultados obtidos por FT-IR.

2.2.3 – ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é um meio rápido e não destrutivo de se investigar as vibrações das ligações moleculares dos materiais. Para isso, esta técnica se vale do espalhamento inelástico da radiação, a qual identifica os modos normais de vibração dos compostos, permitindo, portanto, que estruturas moleculares semelhantes sejam inequivocamente diferenciadas e caracterizadas (LARKIN, 2011). Diante disso, a espectroscopia Raman também é empregada no estudo das propriedades estruturais dos materiais, analogamente à espectroscopia no infravermelho. Ambas as técnicas são complementares, mas cada uma se vale de processos físicos diferentes para a caracterização das moléculas. Enquanto a espectroscopia no IR está relacionada à absorção da luz pela matéria em função da variação do momento dipolar intrínseco com a vibração, na espectroscopia Raman, os efeitos estão correlacionados com o espalhamento inelástico da luz e a variação do momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico incidente. Além disso, os espectros Raman são medidos na região UV-visível, onde ocorre a excitação eletrônica (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2003; SALA, 2008).

Em face do processo de espalhamento inelástico da luz, a frequência da radiação espalhada é diferente daquela incidente, envolvendo, portanto, dois fótons de energias diferentes (LARKIN, 2011). Neste processo, um fóton pode ser espalhado com energia maior ou menor que a energia do fóton incidente. Consequentemente, a diferença de energia entre os fótons espalhados e incidentes resulta na energia dos modos normais de vibração do material. Assim, há duas componentes resultantes do espalhamento Raman: Stokes e anti-Stokes (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2003; SALA, 2008). Por outro lado, quando a luz espalhada tem a mesma frequência do laser incidente, mudando apenas a direção, tem-se o

espalhamento elástico, denominado espalhamento Rayleigh (DOS SANTOS et al., 2007).

Seja ω_0 a frequência da radiação eletromagnética incidente em uma amostra com frequência de vibração natural dada por ω_m . Para a componente Stokes, o fóton espalhado tem frequência $\omega_0 - \omega_m$, ocorrendo a criação de um fônon de energia $\hbar\omega_m$. Já a linha anti-Stokes produz um fóton de frequência $\omega_0 + \omega_m$, ocorrendo a aniquilação de um fônon de energia $\hbar\omega_m$. Portanto, na espectroscopia Raman, a frequência vibracional da molécula é medida como um deslocamento entre a frequência do feixe incidente e a radiação espalhada. A figura 10 ilustra o mecanismo de espalhamento da luz a partir da radiação incidente sobre uma amostra de energia vibracional $\hbar\omega_m$ (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2003).

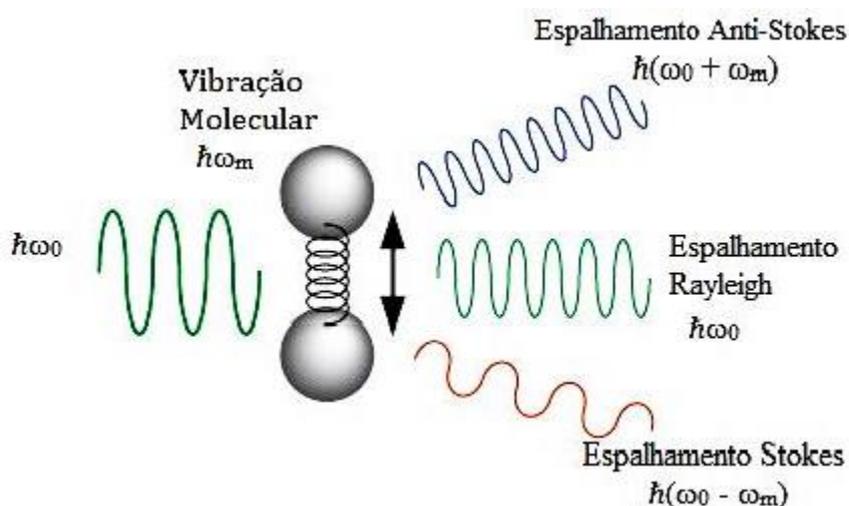


Figura 10 - Esquema do espalhamento da luz a partir da radiação incidente sobre uma amostra de energia $\hbar\omega_m$. **Fonte:** Hamamatsu (2018).

Assim como na espectroscopia no infravermelho, ao considerarmos um modelo molecular diatômico, podemos nos valer da descrição do oscilador harmônico para determinar as vibrações moleculares identificadas pela espectroscopia Raman. Pressupondo, portanto, núcleos atômicos como corpos de massas m_1 e m_2 ligados entre si por uma mola de massa desprezível e constante de força K , podemos aplicar a Lei de Hooke ao sistema para pequenos deslocamentos em torno do centro de massa e determinar a frequência de vibração deste sistema, cujo valor é dado por (9).

A resolução matemática deste modelo pode ser feita através da função lagrangeana, $L = T - V$, sendo T a energia cinética e V a energia potencial, na qual leva ao seguinte conjunto de equações:

$$(-4\pi^2\nu^2m_1 + K)A_1 - KA_2 = 0, \quad (13)$$

e

$$-KA_1 + (-4\pi^2\nu^2m_2 + K)A_2 = 0, \quad (14)$$

Com a solução do sistema composto por (13) e (14), têm-se as raízes:

$$\nu = 0, \quad (15)$$

e

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}. \quad (16)$$

Diante disso, substituindo $\nu = 0$ em (13) e (14), temos a relação das amplitudes de vibração das massas m_1 e m_2 :

$$A_1 = A_2. \quad (17)$$

A igualdade das amplitudes nos informa que os deslocamentos dos núcleos são os mesmos, implicando em movimentos de translação. Já a substituição da raiz (16) nos fornece o seguinte resultado:

$$\frac{A_1}{A_2} = -\frac{m_2}{m_1} = \frac{\Delta x_1}{\Delta x_2}, \quad (18)$$

em que Δx_1 e Δx_2 representam os deslocamentos dos átomos em torno da posição de equilíbrio. Portanto, as partículas se deslocam em direções opostas e com amplitudes inversamente proporcionais às suas massas, ou seja, executam movimento vibracional (SALA, 2008).

Como estamos lidando com as vibrações fundamentais das moléculas, as quais são quantizadas, a frequência vibracional do oscilador pode ser descrita através da equação de Schrödinger aplicada à hamiltoniana, $H = T + V$, do sistema, resultando na relação dada por (12), que é a energia dos estados permitidos para o oscilador harmônico quântico. O resultado quântico que descreve a energia de oscilação das moléculas é coerente com o princípio da

incerteza definida pela teoria da mecânica quântica, pois no fundo do poço, a energia e a posição da partícula seriam completamente determinadas, violando este princípio. Em razão disso, tem-se a energia de ponto zero, que é a energia do estado fundamental da molécula (SALA, 2008).

Diante do exposto até aqui, vê-se que a espectroscopia Raman e FT-IR oferecem resultados analíticos similares, ainda que se tenham processos físicos diferentes para a determinação dos modos vibracionais das moléculas. No entanto, um aspecto relevante a ser considerado é o meio no qual o material está inserido. Por exemplo, os modos vibracionais da água são mais fracos no espalhamento Raman do que na técnica de FT-IR, assim modos ativos Raman de PQs coloidais em ambiente aquoso podem ser obtidos sem maiores interferências (MAK et al., 2011).

Como no efeito Raman tem-se a variação do momento de dipolo induzido na molécula em resposta ao campo elétrico incidente, podemos utilizar a eletrodinâmica clássica para compreensão deste efeito. Assim, temos o vetor momento de dipolo induzido dado por:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} , \quad (19)$$

o qual oscila com a sobreposição de frequências, sendo α a polarizabilidade da molécula e \vec{E} o vetor campo elétrico da radiação incidente (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2003; LARKIN, 2011; SALA, 2008). Considerando a coordenada interna q e o campo elétrico \vec{E} , temos:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t), \quad (20)$$

e

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (21)$$

sendo ν_m a frequência vibracional molecular e ν_0 a frequência da radiação incidente. Para pequenas variações de q em torno da posição de equilíbrio, podemos escrever o momento de dipolo induzido como:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 \frac{q_0 \vec{E}_0}{2} \{\cos[2\pi(\nu_0 - \nu_m)t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_m)t]\} . \quad (22)$$

Diante deste resultado, observamos que o primeiro termo corresponde ao espalhamento Rayleigh, pois inclui somente a frequência da radiação incidente. Já o segundo termo

corresponde à componente Raman Stokes, na qual fótons são emitidos com frequência $\nu_0 - \nu_m$. O terceiro termo, com frequência $\nu_0 + \nu_m$, refere-se ao espalhamento Raman anti-Stokes. Ressaltamos ainda que α não pode ser constante, caso contrário, as componentes Raman seriam zero. Logo, observa-se que há variação da polarizabilidade com a vibração e, conseqüentemente, tanto moléculas diatômicas heteronucleares quanto homonucleares apresentam atividade vibracional (SALA, 2008).

Com isso, vemos que a espectroscopia Raman é uma técnica experimental extremamente importante, a qual possibilita verificar o tipo de material formado e alterações na rede cristalina. Em razão da relevância desta técnica, neste trabalho iremos utilizar a espectroscopia Raman para investigar, além da estrutura dos compostos formados, o efeito da concentração de Selênio no crescimento de nanoestruturas de PbSe e PbS, as propriedades de confinamento quântico e alterações superficiais do material. Estas características, por sua vez, podem ser identificadas pelos deslocamentos de fônons, resultantes das vibrações da rede do nanocristal.

2.2.3.1 - VIBRAÇÕES DA REDE CRISTALINA

Sabe-se que os calcogenetos de Chumbo representam uma importante família de materiais funcionais, principalmente, quanto ao desempenho termoelétrico a altas temperaturas. Pesquisas têm demonstrado a dependência das propriedades desses materiais com a temperatura, reunindo informações sobre sua dinâmica de rede e estrutura eletrônica (SKELTON et al., 2014). Assim, estudos de redes dinâmicas, os quais têm como componente principal a força das ligações atômicas dos materiais, são de grande relevância para caracterização dos semicondutores. Nesta vertente, a unidade de energia que representa a quantização das vibrações moleculares é denominada fônon. Dentre as propriedades dos cristais as quais são compreendidas pelos estudos das vibrações da rede cristalina estão a supercondutividade, as transições de fase, condutividade térmica e expansão térmica (DOVE, 2011).

Diante da relevância destes estudos, as propriedades vibracionais do PbS e PbSe foram calculadas por Skelton et al. (2014), cujas curvas de dispersão de fônons demonstram que os modos de vibração destes compostos sofrem variações para frequências mais baixas em função do aumento da temperatura. A figura 11 mostra as curvas de dispersão de fônons com dependência da temperatura para PbS e PbSe.

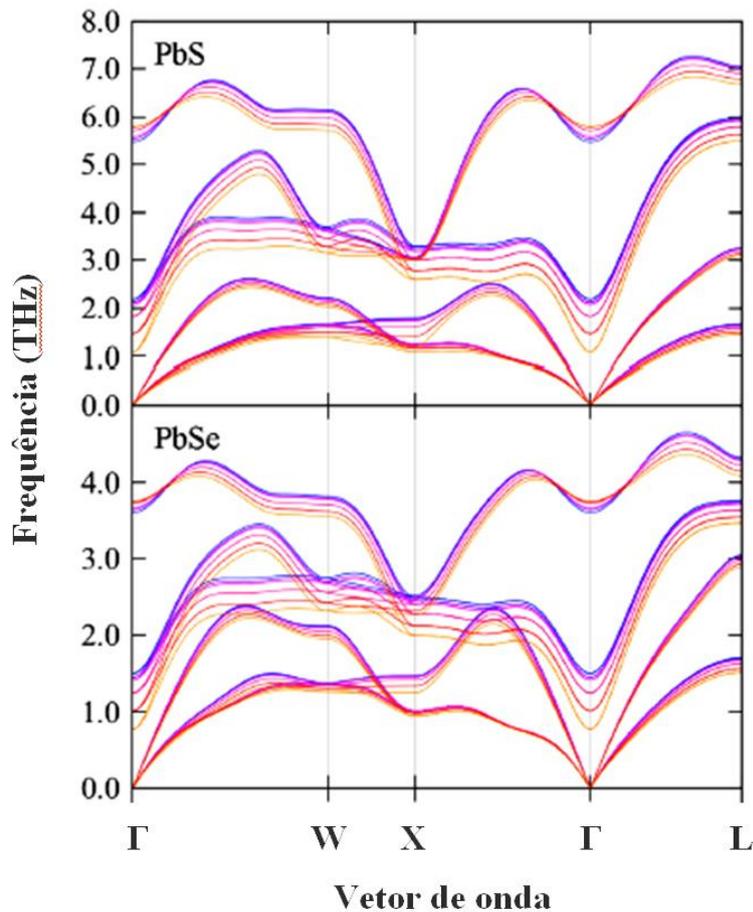


Figura 11 - Curvas de dispersão de fônons com dependência da temperatura para PbS e PbSe. As linhas de frequências correspondem às temperaturas mais baixas (azul) para mais altas (vermelhas). **Fonte:** Skelton et al. (2014).

A estrutura cristalina descrita como um conjunto de íons ocupando posições regulares e estáticas no espaço pode explicar alguns fenômenos físicos, como a difração de ondas por cristais. No entanto, este modelo é uma aproximação da real configuração iônica dos cristais, já que em temperaturas diferentes de 0 K, classicamente, cada íon tem certa quantidade de energia térmica e, portanto, certa quantidade de movimento na vizinhança de sua posição de equilíbrio. De fato, observações experimentais revelam que o modelo da rede estática não pode explicar fenômenos como: (i) a condutividade térmica não nula dos isolantes; (ii) expansão térmica; (iii) o espalhamento inelástico da luz; (iv) supercondutividade, entre outros. Estas são algumas das propriedades dos materiais as quais estão relacionadas às vibrações da rede cristalina (ASHCROFT, N. W.; MERMIN, 2011).

Em razão de os movimentos atômicos nos cristais serem adequadamente descritos como ondas harmônicas, podemos utilizar um modelo aproximado pra estudar seu comportamento ao considerarmos a energia potencial em função da distância interatômica. Assim, para dois

átomos vizinhos, a energia pode ser escrita como uma expansão em série de Taylor, em que um deles está localizado na origem ($r = 0$) e o outro distanciado por r , oscilando em torno de sua posição de equilíbrio; $r = r_0$. A aproximação deste modelo consiste em desprezar termos de ordem maior que dois na série. A figura 12 ilustra a curva de energia potencial versus a distância interatômica.

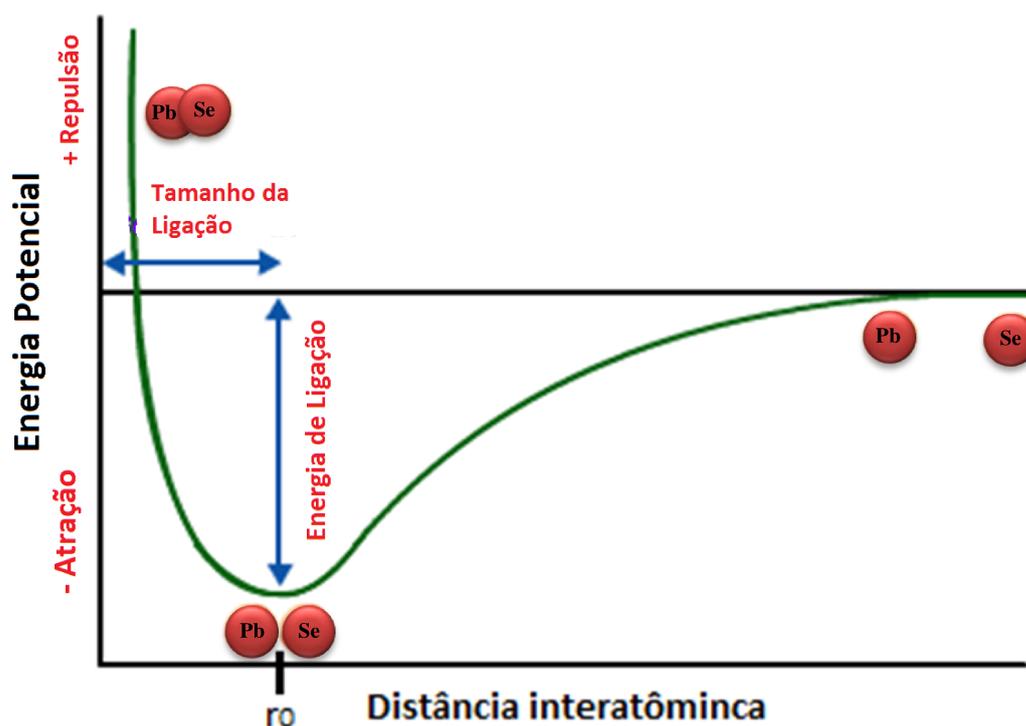


Figura 12 – Modelo simplificado da curva de energia potencial versus a distância interatômica em cristais. **Fonte:** <https://chemistry.tutorvista.com/organic-chemistry/chemical-bonds.html>.

Quando os dois átomos, representados na figura 12 pelas esferas, se aproximam em direção a r_0 , a energia potencial diminui devido à força de atração entre eles. Em contrapartida, a energia aumenta suavemente na medida em que os átomos se distanciam. Já o ponto de mínima energia, $r = r_0$, corresponde ao tamanho da ligação entre os átomos e representa, ainda, a energia fundamental da vibração molecular. A partir deste ponto, o crescimento abrupto da energia para menores distâncias ocorre em função da sobreposição da densidade eletrônica dos dois átomos, gerando forte efeito de repulsão. Este modelo, porém, é uma simplificação da situação real, pois os átomos dentro de um cristal são mantidos por um grande número de interações. As vibrações nos cristais são caracterizadas, portanto, em termos das oscilações harmônicas dos íons da rede cristalina. Assim, cada onda é determinada em termos de seu comprimento de onda, frequência angular, amplitude e direção de

propagação. No entanto, é mais apropriado utilizarmos o vetor de onda \mathbf{k} , ao invés de λ , visto que este vetor define a direção de propagação da onda (DOVE, 2011).

Consideremos uma rede cristalina diatômica unidimensional de parâmetro de rede a . Os íons que compõem o cristal, de massa M_1 e M_2 , interagem de forma harmônica apenas com seus primeiros vizinhos através da constante de força K . Uma vez que estamos considerando ondas progressivas de frequência $\omega(\mathbf{k})$ que se propagam pelo cristal, as equações de movimento dos n átomos da cadeia atômica, escritas através da segunda lei de Newton e a lei de Hooke, fornecem soluções que resultam nos modos normais de vibração. Estes modos estão separados em ramos ópticos e ramos acústicos, com suas curvas descritas dentro da primeira Zona de Brillouin ($-\pi/a < |\mathbf{k}| < \pi/a$) (ASHCROFT, N. W.; MERMIN, 2011; KITTEL, 2006). A figura 13 ilustra os ramos de fônons para o cristal diatômico unidimensional dentro da zona de Brillouin.

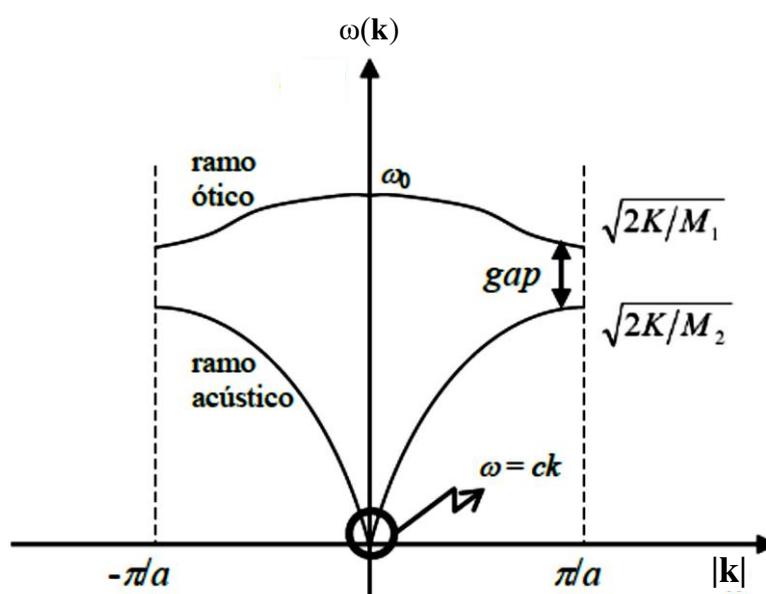


Figura 13 – Ramos de fônons para um cristal unidimensional com dois átomos distintos por célula. **Fonte:** Kittel (2006).

Quando o movimento de vibração dos átomos acontece em direção perpendicular ao vetor de onda \mathbf{k} da onda progressiva de fônons, os dois modos normais de vibração gerados são chamados transversais: Modo Óptico Transversal (TO) e Modo Acústico Transversal (TA). A figura 14 ilustra o movimento vibracional dos átomos em uma cadeia diatômica linear, representando os modos (TO) e (TA). Além destes, existem também os modos longitudinais, chamados Modo Acústico Longitudinal (LA) e Modo Óptico Longitudinal (LO), cujo movimento de vibração dos átomos acontece na mesma direção do vetor de onda (KITTEL, 2006).

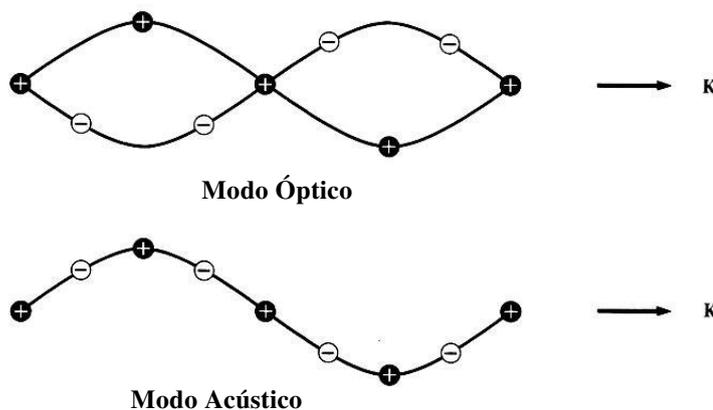


Figura 14 - Ondas acústicas transversais e ópticas transversais em uma rede linear diatômica, ilustradas pelos deslocamentos de partículas no mesmo comprimento de onda. **Fonte:** Kittel (2011).

As denominações dos ramos são dadas em razão da similaridade de seu comportamento com fenômenos ópticos e acústicos conhecidos. O ramo acústico carrega este nome porque sua relação de dispersão para valores pequenos de k é linear, da forma $\omega = ck$, característica de ondas sonoras. Além disso, observa-se que, nas bordas da zona de Brillouin, a curva torna-se plana. Já o nome ramo óptico está relacionado ao fato dos deslocamentos iônicos nos cristais serem excitados por radiação eletromagnética. Neste ramo, tem-se valor máximo de frequência quando $k = 0$, diminuindo em direção as bordas da zona (ASHCROFT, N. W.; MERMIN, 2011). Nota-se ainda, a existência de um intervalo de frequências entre os dois ramos, o qual correspondente à região de energias proibidas, *gap*. Logo, nesta região, a rede não exibe oscilações vibracionais. No caso em que as massas dos átomos são iguais, o *gap* deixa de existir e os dois ramos da curva de dispersão tornam-se degenerados nas bordas da zona.

Silva et al. (2014) demonstraram que a espectroscopia Raman é uma poderosa ferramenta para investigação do tamanho de PQs, sendo possível determinar seus valores com alta precisão. Além disso, os autores puderam confirmar a formação de liga e casca ao redor destes materiais. Neste trabalho, iremos utilizar essa técnica para verificar, principalmente, o efeito da concentração de Selênio na formação de PbSe. Os espectros Raman foram obtidos utilizando-se um espectrômetro LabRAM HR Evolution (HORIBA), com resolução espectral de 0.01 cm^{-1} e com linha de excitação de 532 nm. O respectivo equipamento encontra-se no laboratório multiusuário do Instituto de Física da UFU.

2.2.4 – ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

A técnica de fotoluminescência (PL) consiste essencialmente na criação de um éxciton a partir da absorção da luz incidente em um cristal. O feixe incidente deve possuir fótons com energia maior ou igual à energia do *gap* do material, suficiente para promover os elétrons da banda de valência para estados excitados de maior energia na banda de condução. Assim, o elétron e o buraco adquirem energia maior do que a energia do estado fundamental do sistema, resultando no processo chamado termalização. Neste processo, ocorre, primeiramente, a relaxação do elétron para o fundo da banda de condução e do buraco para o topo da banda de valência, decorrendo assim, a recombinação não radiativa, o que resulta na criação de fônons. Posteriormente, os elétrons e buracos recombinaem-se emitindo fótons com energias características do *gap* do material (GFROERER, 2006). A figura 15 ilustra esse processo.

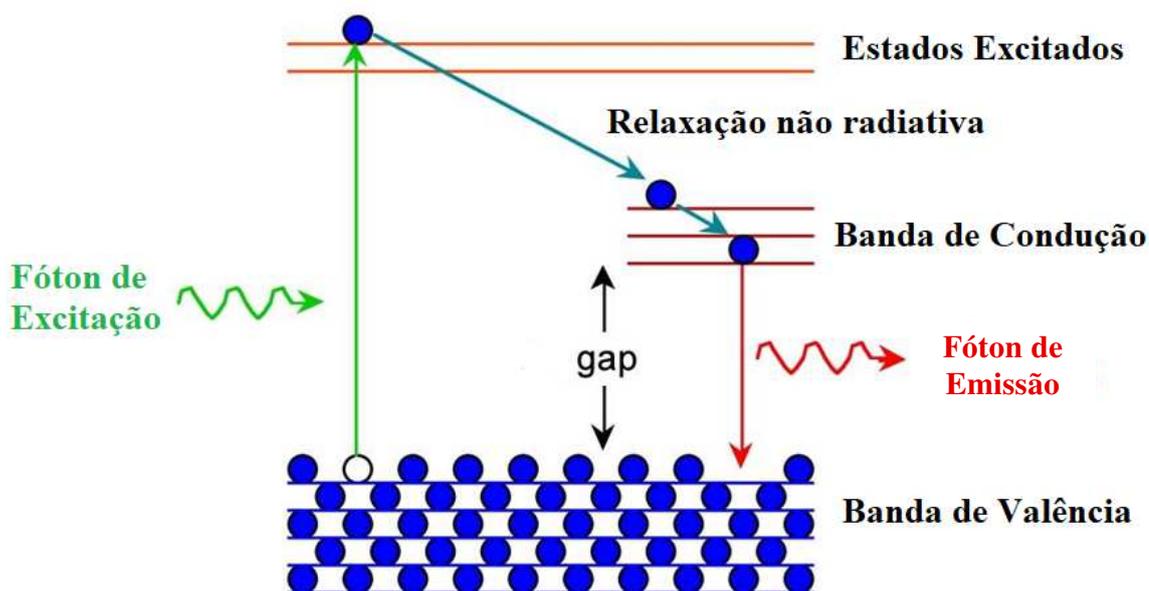


Figura 15 - Representação do mecanismo de fotoluminescência (PL) em um semiconductor. A criação de um éxciton ocorre a partir da absorção do fóton de excitação pelo cristal, resultando nos processos de excitação, relaxação não radiativa e emissão luz. **Fonte:** <http://farhek.com/jd/415s7c5/of-characterization/45n75a/>.

Sabe-se que os picos de emissão fotoluminescente para átomos isolados são agudos e discretos. Para PQs, em função de suas propriedades de confinamento, seus espectros de emissão assemelham-se aos dos átomos e moléculas. Diante disso, muitas pesquisas

científicas são realizadas a fim de compreender o comportamento e as propriedades ópticas dos PQs. Ademais, absorção/emissão óptica e recombinação do par elétron-buraco são algumas das mudanças características que ocorrem em nanocristais em função do tamanho. A figura 16 mostra os espectros de PL de PbSe a temperatura ambiente. Na figura é possível perceber claramente a separação de cada cor emitida, representando faixas de frequências bem definidas.

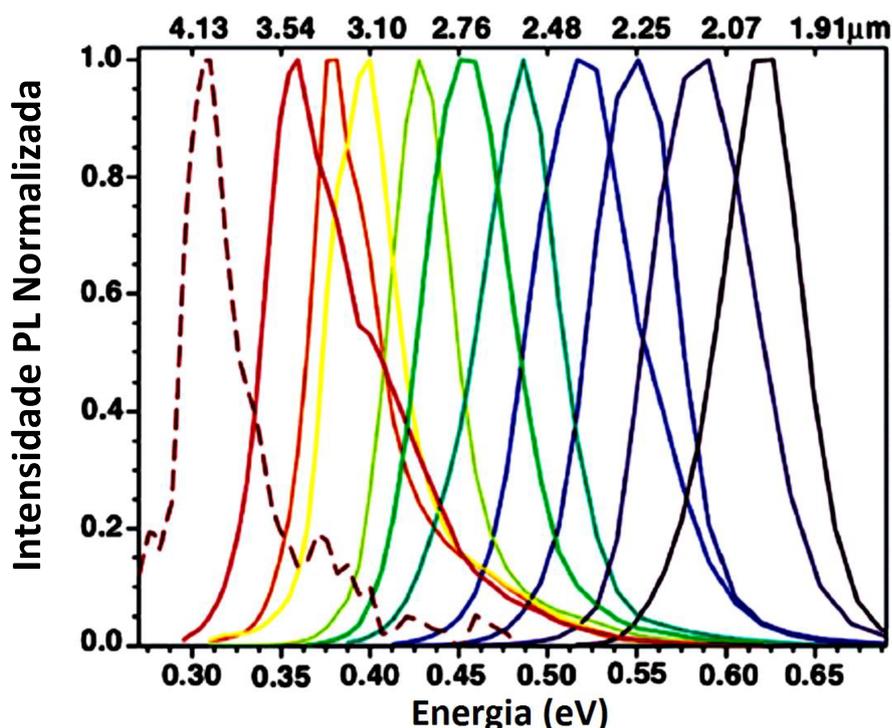


Figura 16 – Espectros normalizados de fotoluminescência de PQs de PbSe a temperatura ambiente.
Fonte: Fu; Tsang (2012).

Em se tratando de materiais com propriedades de *bulk*, sabe-se que o comportamento óptico é dominado por seus átomos internos, no entanto, para nanomateriais, os átomos superficiais tem influência significativa em seus espectros fotoluminescentes. Neste sentido, em função do reduzido tamanho, pontos quânticos possuem uma considerável quantidade de íons superficiais. Por exemplo, aproximadamente 15% dos átomos em um nanocristal de CdS de 5 nm estão localizados na superfície (BERA et al., 2010). Os íons localizados na superfície de nanoestruturas, geralmente, possuem ligações incompletas, gerando defeitos os quais induzem estados eletrônicos extras no *gap* dos PQs, agindo como absorvedores de elétrons ou buracos e, portanto, comportando-se como agentes redutores (elétrons) ou oxidantes

(buracos). Consequentemente, a recombinação radiativa é suprimida, interferindo na absorção e emissão óptica e diminuindo o rendimento quântico do material (BERA et al., 2010; CHEN et al., 2003).

É de conhecimento que os defeitos intrínsecos em cristais são inevitáveis por sua natureza física. Estes defeitos estão relacionados aos processos de crescimento cristalino dos materiais, os quais influenciam nas propriedades físicas de nanoestruturas, como os pontos quânticos do tipo núcleo/casca. Diante disso, Li et al. (2015) estudaram sistematicamente alguns tipos de defeitos pontuais: vacância, intersticial, Schottky dimer e Schottky pair. Dentre eles, vacâncias e intersticiais contêm apenas um ponto do cristal com defeito, enquanto os defeitos Schottky incluem dois sítios defeituosos na rede. Os defeitos do tipo Schottky dimer (do inglês, dímero) consistem em um par de vacâncias ânion-cátion adjacentes, enquanto os do tipo Schottky pair (do inglês, par) apresentam tais vacâncias separadas por certa distância no cristal. Por outro lado, vacância é a ausência de um íon e, intersticiais, são pontos da rede em que há íons os quais não correspondem ao material originalmente formado. A figura 17 ilustra o esquema de estados de defeitos para os calcogenetos de Chumbo, na qual exhibe as energias relacionadas às vacâncias de Chumbo (V_{Pb}), vacâncias dos ânions (V_X), aos defeitos Schottky dimer (SD) e pair (SP). É possível observar os estados energéticos no *gap* dos compostos.

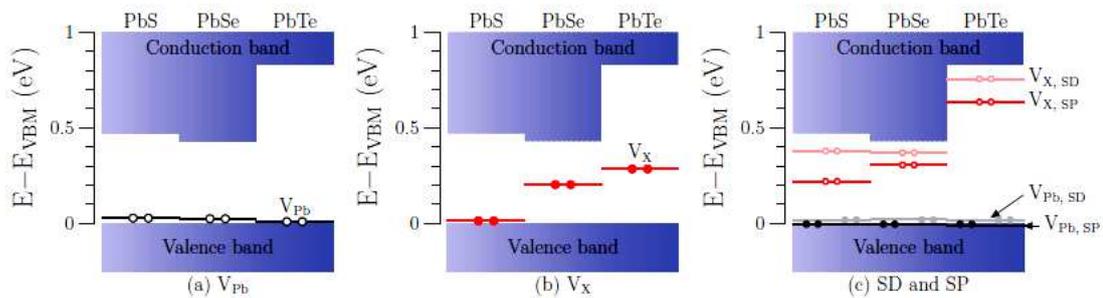


Figura 17 - Esquema dos estados de defeito de Kohn-Sham para uma partícula de (a) V_{Pb} , (b) V_X , e (c) Schottky dimer (SD) e Schottky pair (SP) em PbX no ponto L da primeira zona de Brillouin. A energia do máximo da banda de valência está ajustada para zero de energia. **Fonte:** Li et al. (2015).

Em vista da influência de defeitos nos cristais e da importância das aplicações dos calcogenetos de Chumbo, algumas pesquisas tem abordado este tema com considerável relevância. Assim, os resultados destes estudos foram utilizados neste trabalho para explicar alguns fenômenos observados nos espectros de fotoluminescência.

Como mencionado na sessão 1.2, a construção de estruturas semicondutoras

núcleo/casca tem sido uma das formas mais eficazes de superar as perturbações causadas pelos defeitos de superfície, melhorando a eficiência quântica e permitindo o ajuste de emissão óptica de PQs. No entanto, a formação de tal estrutura pode levar ao efeito de *strain*, devido à incompatibilidade de rede entre núcleo e casca (JING et al., 2015). Este efeito tem algumas consequências, como a alteração da simetria do cristal, o que ocasiona o deslocando e a deformação das bandas de energia, e consequentemente, leva ao deslocando do espectro de emissão óptica. Em semicondutores, efeitos de *strain* podem surgir de vibrações da rede cristalina induzidas por fônons, crescimento de estruturas com redes incompatíveis ou devido à perturbações externas (SUN; THOMPSON; NISHIDA, 2007).

Com relação às nanoestruturas do tipo núcleo/casca, efeitos de *strain* induzidos pela incompatibilidade de rede foram confirmados pela observação de deslocamentos para o azul da frequência de fônons LO do núcleo em função do aumento da casca (TSCHIRNER et al., 2012). Por outro lado, um tipo de efeito de *strain* induzido pela casca, denominado coerente, pode fazer com que os espectros ópticos dessas nanoestruturas sejam desviados para o vermelho (SASHCHIUK et al. 2013). Para materiais de *gap* direto, como é o caso dos PbX, as deformações induzidas nas bandas de condução e valência levam à diminuição de energia do *gap*, e consequentemente, ao deslocamento do espectro para maiores comprimentos e onda (CHEN et al., 2003).

Neste trabalho, com a técnica de espectroscopia de fotoluminescência (PL), investigaremos as bandas de emissão excitônica, defeitos de superfície e vacâncias de chumbo do material sintetizado. Diante das alterações observadas nessas bandas e com base na literatura, podemos confirmar efeitos de confinamento e alterações na superfície do núcleo dos PQs devido à formação de liga e casca. Os espectros de PL foram obtidos utilizando-se um espectrômetro LabRAM HR Evolution (HORIBA) no modo de luminescência e com linha de excitação de 632 nm. O respectivo equipamento encontra-se no laboratório multiusuário do Instituto de Física da UFU.

CAPÍTULO 3

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A figura 18 mostra os espectros de FT-IR a temperatura ambiente das amostras sintetizadas com concentração crescente de Selênio (01, 03 e 05Se) na faixa de 200 – 4000 cm^{-1} . A figura 18 (a) mostra os espectros das amostras na faixa de 200 – 350 cm^{-1} a fim de investigar os modos vibracionais ativos no IR do PbSe e PbS.

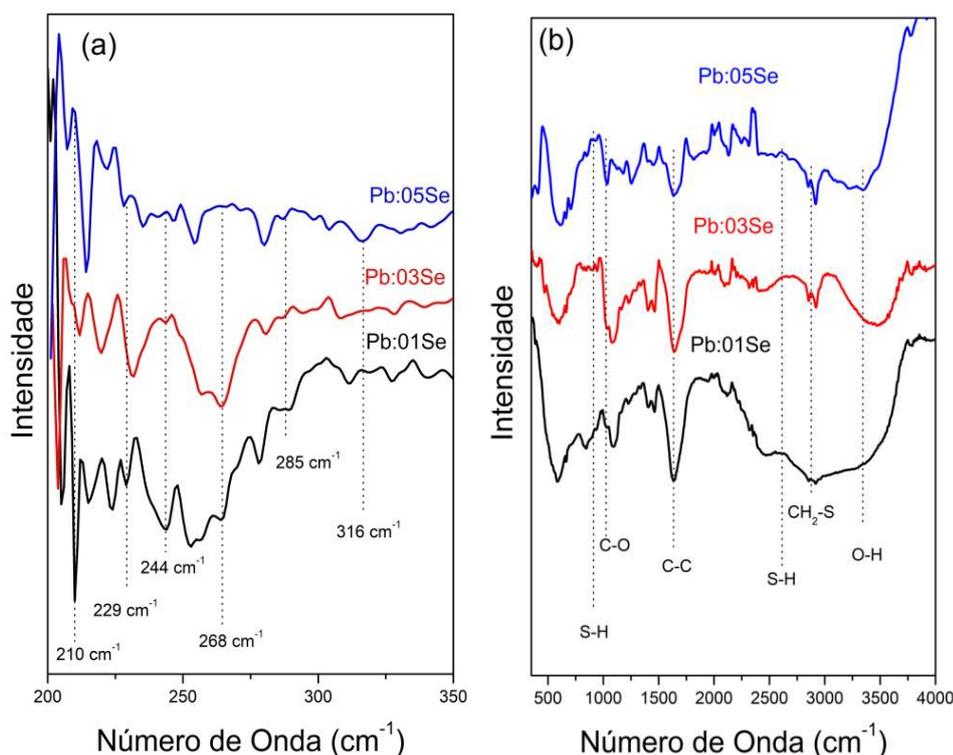


Figura 18 – (a) Espectros de FT-IR a temperatura ambiente das amostras sintetizadas com concentração crescente de Selênio (01, 03 e 05Se) na faixa de 200 – 350 cm^{-1} com os modos vibracionais ativos no IR do PbSe e PbS e (b) na faixa de 200 – 4000 cm^{-1} com os modos vibracionais do estabilizante 1-tioglicerol.

No espectro FT-IR da amostra Pb:01Se observa-se bandas em torno de 210, 229 e 244 cm^{-1} , as quais são características dos modos vibracionais do PbSe (MANCIU et al., 2008; MARINO; GUERIN; NIXON, 1974). Nos espectros das amostras Pb:03Se e Pb:05Se também são observadas as bandas relacionadas aos modos vibracionais dos PQs de PbSe, porém, com

deslocamento relativo aos modos vibracionais da amostra Pb:01Se. A banda em torno de 210 cm^{-1} (Pb:01Se) sofre um deslocamento para o azul em torno de 4 cm^{-1} com o aumento da concentração de Selênio (Pb:03Se). Esse resultado dá indícios de alterações na superfície dos PQs de PbSe, uma vez que essa banda está relacionada aos modos (LO(L) + LA(L)). Além disso, para todas as amostras, essa banda está deslocada em relação ao PbSe com propriedades de *bulk* (235 cm^{-1}) (UPADHYAYA; YADAV; UPADHYAYA, 2002). Se compararmos a banda em torno de 214 cm^{-1} com os valores observados para PQs de PbSe de 3 nm, nota-se ainda, um deslocamento para menor frequência, de 214 cm^{-1} para 210 cm^{-1} (MANCIU et al., 2008). Esse resultado confirma as propriedades de confinamento, bem como o indicativo de que os nanocristais sintetizados neste trabalho apresentam tamanho menor que 3 nm, denominados PQs ultrapequenos (PQUPs). Já o deslocamento para o azul da banda em torno de 229 cm^{-1} (Pb:01Se) para 235 cm^{-1} (Pb:05Se) com o aumento da concentração de Se é devido ao efeito de *strain* sofrido pelos PQs de PbSe (BURKHARD et al., 1974).

Com relação à banda em torno de 268 cm^{-1} , a qual está relacionada aos modos acústicos dos PQs de PbSe (MANCIU et al., 2008; UPADHYAYA; YADAV; UPADHYAYA, 2002), observa-se a supressão de sua intensidade com o aumento da concentração de Se, indicando formação de revestimento ao redor do PbSe, levando, conseqüentemente, à diminuição dos defeitos de superfície. Além disso, apenas para as amostras Pb:03Se e Pb:05Se é observado o aparecimento de uma banda em torno de 285 cm^{-1} , a qual se intensifica com o aumento da concentração de Selênio. Essa banda está relacionada ao modo LO(Δ) + LA(Δ) do sulfeto de chumbo, indicando, além da presença deste composto, defeitos de superfície característicos do PbS (UPADHYAYA; YADAV; UPADHYAYA, 2002). Ainda no espectro da amostra Pb:05Se, observa-se uma banda bem intensa localizada em torno de 316 cm^{-1} , a qual está relacionada ao modo (LO(L) + LA(L)) do PbS, contudo, essa banda não parece nas amostras de menor concentração de Se e ainda está deslocada para o azul em aproximadamente 8 cm^{-1} devido às propriedades de confinamento quântico (SMITH et al., 2002). Assim, com base nesses resultados e nas alterações observadas na superfície dos PQUPs de PbSe, pode-se sugerir que houve a formação de uma casca de PbS ao seu redor quando utilizada a concentração de 0.5 mmol de Selênio. Portanto, temos indícios da formação de PQUPs de PbSe (amostra Pb:01Se), PQUPs de PbSe com uma liga de $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$ ao seu redor (amostra Pb:03Se) e PQUPs de $\text{PbSe/PbS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{PbS}$ (amostra Pb:05Se).

A figura 18 (b) mostra os espectros de FT-IR das amostras na faixa de $350\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$ a fim de investigar os modos vibracionais do estabilizante 1-tioglicerol utilizado na síntese. Todas as bandas observadas são características dos modos vibracionais do 1-tioglicerol,

entretanto, valores de número de onda em torno de 867 e 2600 cm^{-1} , os quais correspondem aos modos de flexão e alongamento da ligação S-H, respectivamente, não foram observados nos espectros FT-IR (KIM et al., 2003). A ausência dessas bandas está relacionada à ligação covalente entre o enxofre, a partir dos grupos tiol do 1-tioglicerol, e os íons de Chumbo adsorvidos na superfície dos PQUPs de PbSe, o que favorece, portanto, à formação da liga de $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$ na amostra Pb:03Se e o crescimento da casca de PbS na amostra Pb:05Se. Silva et al. (2014) demonstraram em trabalho recente que foi possível crescer uma casca de CdS ao redor de PQUPs de CdSe em função da concentração do estabilizante (TG).

3.2 – ESPECTROSCOPIA RAMAN

A figura 19 mostra os espectros Raman a temperatura ambiente das amostras sintetizadas com concentração crescente de Selênio (01, 03 e 05Se) utilizando a linha de excitação de 532 nm . Os espectros Raman das amostras foram normalizados em relação à banda em torno de 227 cm^{-1} .

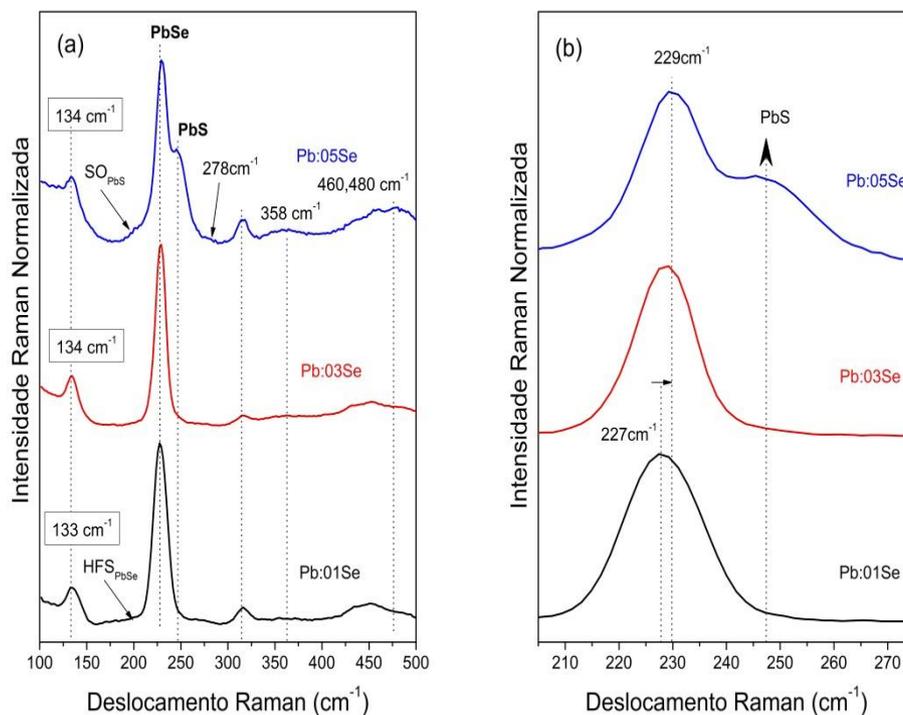


Figura 19 – (a) Espectros Raman a temperatura ambiente das amostras sintetizadas com concentração crescente de Selênio (01, 03 e 05Se) utilizando a linha de excitação de 532 nm . (b) Espectros Raman das amostras (01, 03 e 05Se) identificando o deslocamento da banda de 227 para 229 cm^{-1} e a intensificação da banda em torno de 358 cm^{-1} . Os espectros foram normalizados em relação à banda em torno de 227 cm^{-1} .

No espectro Raman da amostra Pb:01Se observa-se bandas em torno de 133, 227, 316 e 451 cm^{-1} , as quais são características dos modos vibracionais do PbSe (GAYNER; KAR, 2015; OVSYANNIKOV et al., 2004). A banda localizada em torno de 133 cm^{-1} , relacionada ao modo óptico longitudinal (LO), está deslocada para menor frequência em relação a do PbSe com propriedades de *bulk* (136 cm^{-1}). Esse deslocamento é atribuído às propriedades de confinamento quântico do PbSe, confirmando, portanto, a formação de pontos quânticos de seleneto de chumbo (KIGEL et al., 2009). Além disso, a banda em torno de 205 cm^{-1} corresponde ao ombro de alta frequência (do inglês, HFS) esperado em nanocristais esféricos. Ademais, esse modo é originado do acoplamento de fônons óptico-acústicos e é observado para nanocristais de PbSe do tipo núcleo (PONOSOV et al., 2009).

Nos espectros Raman das amostras Pb:03Se e Pb:05Se observa-se as mesmas bandas relacionadas aos modos da amostra Pb:01Se, entretanto, com algumas alterações. Em relação à amostra Pb:03Se, observa-se que a banda em torno de 134 cm^{-1} sofreu um deslocamento para o vermelho em relação à amostra Pb:01Se (133 cm^{-1}), porém mantendo-se inalterada para a amostra Pb:05Se. Esse deslocamento do modo LO é devido ao efeito de *strain* sofrido pelo PbSe, justificado pela formação da liga de $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$ ao redor do núcleo (GAYNER; KAR, 2015). A presença desta liga na amostra Pb:03Se pode ser confirmada pelo desaparecimento da banda em 205 cm^{-1} , pelo deslocamento da banda de 227 para 229 cm^{-1} e pela intensificação da banda em 358 cm^{-1} . O desaparecimento do ombro de alta frequência se dá em razão da eliminação parcial dos níveis de defeitos de superfície com a formação da liga ao redor dos PQUPs de PbSe (PONOSOV et al., 2009; SILVA et al., 2013). Já o deslocamento de 227 para 229 cm^{-1} , mostrado na figura 19 (b), ocorre devido à presença de PbS, o qual apresenta modo Raman ativo do material com propriedades de *bulk* em torno de 231 cm^{-1} (KRAUSS; WISE, 1997; NANDA et al., 1998; STADELMANN et al., 2017). A intensificação do pico em torno de 358 cm^{-1} reforça, também, a presença do sulfeto de chumbo no material (KRAUSS; WISE; TANNER, 1996; SMITH et al., 2002).

No espectro da amostra Pb:05Se ocorre o aparecimento de bandas em torno de 200, 245 e 278 cm^{-1} , além de intensificação dos picos em torno de 358, 460 e 480 cm^{-1} . A banda em torno de 200 cm^{-1} corresponde ao modo óptico de superfície (do inglês, SO) do PbS, o qual é observado apenas quando ocorre a formação de PbS com propriedades de confinamento. O aparecimento das bandas em torno de 245 cm^{-1} (figura 19(b)), 278 cm^{-1} e a intensificação das bandas em torno de 358, 460 e 480 cm^{-1} , confirmam a formação de casca de PbS, uma vez que, esses valores correspondem aos modos vibracionais de filmes finos deste composto (STADELMANN et al., 2017; BARANOV et al., 2010; PAL, C. et al., 2017). Assim, com

bases nesses resultados e nos resultados de FT-IR, podemos confirmar a formação de uma casca de PbS ao redor dos PQUPs de PbSe, formando a nanoestrutura do tipo núcleo/liga/casca de PbSe/PbS_xSe_{1-x}/PbS.

Portanto, as amostras Pb:01Se, Pb:03Se e Pb:05Se são pontos quânticos compostos por PbSe, PbSe/PbS_xSe_{1-x} e PbSe/PbS_xSe_{1-x}/PbS, respectivamente. Desta maneira, demonstramos que é possível controlar a formação de nanoestruturas tipo núcleo, núcleo/liga e núcleo/liga/casca a partir de diferentes concentrações de Selênio durante a síntese. É importante ressaltar que a concentração de estabilizante utilizada (5 mmol de TG) foi baseada no trabalho de Silva et al. (2014), o qual demonstrou a modulação da casca de CdS ao redor de PQUPs de CdSe em função da concentração de TG.

3.3 – ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

A figura 20 mostra os espectros de fotoluminescência (PL) a temperatura ambiente das amostras sintetizadas com concentração crescente de Selênio (01, 03 e 05Se) utilizando a linha de excitação de 633 nm.

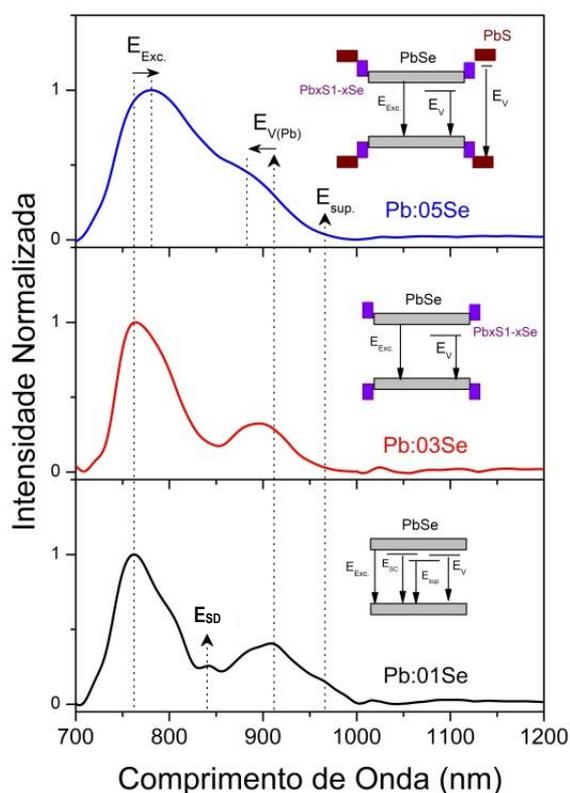


Figura 20 - Espectros de fotoluminescência (PL) a temperatura ambiente das amostras sintetizadas com concentração crescente de Selênio (01, 03 e 05Se) utilizando a linha de excitação de 633 nm.

A banda localizada em torno de 762 nm no espectro PL da amostra Pb:01Se sofre deslocamento em função do aumento da concentração de Selênio para 765 nm (Pb:03Se) e 781 nm (Pb:05Se). Essa banda está relacionada à transição excitônica (E_{Exc}) do PbSe e, ainda, está deslocada para o azul em relação ao PbSe com propriedades de *bulk* (0.27 eV; 4592 nm), confirmando as propriedades de confinamento quântico. Além disso, a localização do pico de emissão óptica em torno de 762 nm sugere que os PQs de PbSe sejam menores que 2.5 nm, uma vez que, tais materiais nesta faixa de tamanho têm banda de transição excitônica localizada em torno 950 nm (YAN et al., 2015).

Com relação ao espectro de PL da amostra Pb:01Se, observa-se a banda E_{SD} em torno de 843 nm (1,47eV), a qual é característica do defeito de formação Schottky dimer. Com a formação da liga (amostra Pb:03Se) e casca (amostra Pb:05Se), a intensidade dessa banda diminui, confirmando alterações na superfície dos PQUPs de PbSe. Já o alargamento e o deslocamento para maiores frequências da banda E_V em torno de 908 nm com o aumento da concentração de Selênio está associado às vacâncias de Chumbo do PbS em função da presença da liga e casca de PbS. Além disso, esta banda é observada para todas as amostras devido às vacâncias de Chumbo do PbSe. O pico E_{sup} , por sua vez, em torno de 960 nm, está associado aos efeitos causados por íons de superfícies do PbSe, tendo, portanto, sua intensidade diminuída na medida em que se formam a liga e casca ao redor do núcleo (LI et al., 2015). Ademais, o alargamento da banda excitônica na amostra Pb:05Se dá fortes indícios de que a casca de PbS ao redor dos PQUPs de PbSe não é homogênea e apresenta defeitos (SILVA et al., 2013). Portanto, com base nesses resultados, podemos confirmar a formação de PQUPs de PbSe (amostra Pb:01Se), PQUPs de PbSe com liga de PbS_xSe_{1-x} (amostra Pb:03Se) e PQUPs de PbSe com liga de PbS_xSe_{1-x} e casca de PbS (amostra Pb:05Se). No *inset* da figura 20 são mostrados os diagramas de energia relacionados às energias do *gap* do PbSe, aos defeitos de superfície, às vacâncias de Chumbo do núcleo, da liga e da casca e aos defeitos Schottky. Cada diagrama foi construído com base nos espectros de PL, nos resultados de Raman e FTIR, bem como nos trabalhos da literatura (LI et al., 2015).

CAPÍTULO 4

4.1 – CONCLUSÃO

Neste trabalho, sintetizamos com sucesso PQUPs de PbSe variando-se a concentração de Selênio e mantendo a do estabilizante fixa. A partir das concentrações de 0.1, 0.3 e 0.5 mmol de Selênio, foram formados, respectivamente, PQUPs do tipo núcleo de PbSe, PQUPs núcleo/liga de PbSe/PbS_xSe_{1-x} e PQUPs do tipo núcleo/liga/casca de PbSe/PbS_xSe_{1-x}/PbS. Os espectros de FT-IR deram indícios da formação de pontos quânticos de PbSe ultrapequenos devido ao deslocamento para o vermelho do modo vibracional em relação ao material com propriedades de *bulk*. Confirmou-se também, a anexação do estabilizante em sua superfície através da identificação da ligação entre íons de Enxofre e Chumbo adsorvidos na superfície do núcleo, deixando assim, grupos hidroxila externos aos PQs e comprovando a formação da liga PbS_xSe_{1-x} para amostras Pb:03Se. Já a formação da casca de PbS para a concentração de 05Se foi confirmada pela presença dos modos vibracionais de filmes finos de PbS e pelas alterações nos modos superficiais dos PQs de PbSe. No espectro Raman da amostra de Pb:01Se, a confirmação de PQUPs de PbSe ocorre devido ao deslocamento para menores frequências do modo óptico longitudinal (LO) em relação ao do PbSe com propriedades de *bulk* (136 cm⁻¹) e, também, ao aparecimento do modo do ombro de alta frequência (HFS). No espectro Raman da amostra de Pb:03Se, a confirmação dos PQUPs de PbSe/PbS_xSe_{1-x} é reforçada com base no efeito de *strain* sofrido pelo modo LO do PbSe, no desaparecimento do modo HFS e na presença de bandas relacionadas ao PbS. Já para a amostra de Pb:05Se, a confirmação dos PQUPs de PbSe/PbS_xSe_{1-x}/PbS está relacionada ao aparecimento do modo óptico de superfície (SO) do PbS, o qual corresponde à filmes finos de sulfeto de chumbo. Diante disso, têm-se os resultados de Raman confirmando os de FT-IR. Os espectros de PL, por sua vez, confirmaram o tamanho extremamente pequeno dos PQs de PbSe devido a banda excitônica estar localizada em torno de 762 nm, além do aparecimento de bandas de energia relacionadas às alterações superficiais. Com o aumento da concentração de Se, observou-se a supressão da intensidade do pico de emissão óptica associada aos defeitos de superfície, confirmando, portanto, a redução de seus efeitos. Além disso, o aparecimento da banda associada às vacâncias de Pb do PbS nas amostras de 0.3 e 0.5 mmol de Se, indicaram a presença de sulfeto de Chumbo na estrutura formada.

Assim, através de uma metodologia de síntese inovadora, demonstramos que é possível sintetizar nanoestruturas de calcogenetos de Chumbo à base de Selênio e Enxofre de tamanho ultrapequeno via solução aquosa, cujo controle da formação de liga e casca ao redor do núcleo ocorre em função da concentração de Se utilizada durante a síntese. Por fim, os pontos quânticos sintetizados neste trabalho representam uma classe de materiais de suma importância para aplicações nanobiotecnológicas, visto que, sua emissão fotoluminescente está dentro da faixa espectral das janelas biológicas, podendo, portanto, servir para construção de sondas luminescentes apropriadas para aplicações *in vivo*.

4.2 – TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realizar testes de biocompatibilidade a fim de confirmar a viabilidade para aplicações biológicas.
- ✓ Estudar e realizar processos de bioconjugação utilizando diversas biomoléculas, objetivando, dentre outras aplicações, sondas luminescentes.
- ✓ Aplicar o modelo modificado de confinamento de fônons proposto por Silva et al. (2013) a fim de determinar, baseado nos dados dos espectros Raman, o tamanho dos PQs de PbSe e a espessura da casca de PbS.

REFERÊNCIAS

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do Estado Sólido**. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

BAINBRIDGE, W. S.; ROCO, M. C. Science and technology convergence: with emphasis for nanotechnology-inspired convergence. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 18, n. 7, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3520-0>

BAKUEVA, L. et al. PbS quantum dots with stable efficient luminescence in the near-IR spectral range. **Advanced Materials**, v. 16, n. 11, p. 926–929, 2004. <https://doi.org/10.1002/adma.200306458>

BANIN, U. et al. Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots. **Nature**, v. 400, n. 6744, p. 542–544, 1999. <https://doi.org/10.1038/22979>

BARANOV, A. V. et al. Comparative analysis of Raman spectra of PbS macro- and nanocrystals. **Optics and Spectroscopy**, v. 109, n. 2, p. 268–271, 19 ago. 2010.

BARBOSA, L. CLAUDIO DE A. **Espectroscopia no Infravermelho: na caracterização de compostos orgânicos**. 1. ed. Viçosa: UFV, 2007.

BERA, D. et al. Quantum dots and their multimodal applications: A review. **Materials**, v. 3, n. 4, p. 2260–2345, 2010. <https://doi.org/10.3390/ma3042260>

BERI, R. K. et al. "Yellow emitting" magic-size cadmium selenide nanocrystals via a simplified spray pyrolysis method. **Current Applied Physics**, v. 11, n. 3, p. 809–811, maio 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.11.072>

BERTOLOTTI, F. et al. Crystal symmetry breaking and vacancies in colloidal lead chalcogenide quantum dots. **Nature Materials**, v. 15, n. 9, p. 987–994, 2016. <https://doi.org/10.1038/nmat4661>

BORISSEVITCH, I. E.; GONÇALVES, P. J.; SCHABERLE, F. A. **Fundamentos da Espectroscopia de Absorção óptica**. 1. ed. São Paulo: LF, 2016.

BRUCHEZ, M. et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. **Science (New York, N.Y.)**, v. 281, n. 5385, p. 2013–6, 1998.
<https://doi.org/10.1126/science.281.5385.2013>

BURKHARD, H. et al. Lattice Vibrations and Free Carrier Dispersion in PbSe. **Physica Status Solidi (b)**, v. 63, n. 1, p. 89–96, 1 maio 1974.

CABRINI, S.; KAWATA, S. **Nanofabrication Handbook**. 1. ed. New York: CRC Press, 2012.
<https://doi.org/10.1201/b11626>

CADIOLI, L. P.; SALLA, L. D. Nanotecnologia: um estudo sobre seu histórico, definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia. **Revista de Ciências Exatas e Tecnologia**, v. 1, n. 1, p. 98–105, 2015.

CHEN, X. et al. Coherency Strain Effects on the Optical Response of Core/Shell Heteronanostructures. **Nano Letters**, v. 3, n. 6, p. 799–803, jun. 2003.
<https://doi.org/10.1021/nl034243b>

COHEN-TANNOUJDI, C.; DIU, B.; LALOE, F. **Quantum Mechanics**. 1. ed. França: Hermann e John Wiley and Sons, 1977.

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. 3. ed. San Diego: Academic Press, 1990.

DANTAS, N. O. et al. Growth and characterisation of ZnO quantum dots in polyacrylamide. **Microelectronics Journal**, v. 36, n. 3–6, p. 234–236, mar. 2005.
<https://doi.org/10.1016/j.mejo.2005.02.016>

DANTAS, N. O. et al. Structural and magnetic properties of ZnO and Zn_{1-x}Mn_xO nanocrystals. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 42–44, p. 4727–4729, nov. 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.024>

DENG, D. et al. Facile synthesis of high-quality, water-soluble, near-infrared-emitting PbS quantum dots. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 23, p. 3440–3446, 2009.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200900227>

DOS SANTOS, E. A. et al. Evaluation of laser level populations of erbium-doped glasses. **Journal of Luminescence**, v. 124, n. 2, p. 200–206, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.03.003>

DOVE, M. T. Introduction to the theory of lattice dynamics. **Collection SFN**, v. 12, p. 123–159, 2011.

<https://doi.org/10.1051/sfn/201112007>

DUA, P. et al. Evaluation of Toxicity and Gene Expression Changes Triggered by Quantum Dots. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 31, n. 6, p. 1555–1560, 20 jun. 2010.

<https://doi.org/10.5012/bkcs.2010.31.6.1555>

FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2003.

FU, H.; TSANG, S.-W. Infrared colloidal lead chalcogenide nanocrystals: Synthesis, properties, and photovoltaic applications. **Nanoscale**, v. 4, n. 7, p. 2187, 2012.

<https://doi.org/10.1039/c2nr11836j>

GAYNER, C.; KAR, K. K. Inherent room temperature ferromagnetism and dopant dependent Raman studies of PbSe, Pb $1-x$ Cu x Se, and Pb $1-x$ Ni x Se. **Journal of Applied Physics**, v. 117, n. 10, p. 103906, 14 mar. 2015.

<https://doi.org/10.1063/1.4914487>

GFROERER, T. H. Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces. In: **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

<https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2510>

GRIFFTHS, D. J. **Mecânica Quântica**. 2. ed. São Paulo: Pearson, 2011.

H. R, C.; SCHIFFMAN, J. D.; BALAKRISHNA, R. G. Quantum dots as fluorescent probes: Synthesis, surface chemistry, energy transfer mechanisms, and applications. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 258, p. 1191–1214, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.11.189>

HAN, C.; YANG, H. Development of Colloidal Quantum Dots for Electrically Driven Light-Emitting Devices. **Journal of the Korean Ceramic Society**, v. 54, n. 6, p. 449–469, 2017.

<https://doi.org/10.4191/kcers.2017.54.6.03>

HIGO, A. et al. **Fabrication of PbS quantum dots and silicon device for near-infrared detection**. 2017 International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics (OMN).

Anais...IEEE, ago. 2017. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TA04272G>

HORNYAK, G.L. et al. **Introduction to Nanoscience and Nanotechnology**. 1. ed. New York: CRC Press, 2009.

HU, L. et al. PbS colloidal quantum dots as an effective hole transporter for planar heterojunction perovskite solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 2, p. 515–518, 2015.

<https://doi.org/10.1039/C4TA04272G>

HUYNH, W. U.; DITTMER, J. J.; ALIVISATOS, A. P. Hybrid nanorod-polymer solar cells. **Science**, v. 295, n. 5564, p. 2425–2427, 2002.

<https://doi.org/10.1126/science.1069156>

JIAO, Y. et al. A novel method for PbS quantum dot synthesis. **Materials Letters**, v. 72, p. 116–118, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.12.068>

JING, L. et al. Insight into Strain Effects on Band Alignment Shifts, Carrier Localization and Recombination Kinetics in CdTe/CdS Core/Shell Quantum Dots. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 5, p. 2073–2084, 11 fev. 2015.

<https://doi.org/10.1021/ja5127352>

KAGAN, C. R. et al. Building devices from colloidal quantum dots. **Science**, v. 353, n. 6302, p. aac5523-aac5523, 26 ago. 2016.

KAZES, M. et al. Lasing from semiconductor quantum rods in a cylindrical microcavity. **Advanced Materials**, v. 14, n. 4, p. 317–321, 2002.

[https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020219\)14:4<317::AID-ADMA317>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020219)14:4<317::AID-ADMA317>3.0.CO;2-U)

KIGEL, A. et al. The ground-state exciton lifetime of PbSe nanocrystal quantum dots. **Superlattices and Microstructures**, v. 46, n. 1–2, p. 272–276, 2009

<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2008.11.026>

KIM, D. I. et al. Contribution of the Loss of Nanocrystal Ligands to Interdot Coupling in Films of Small CdSe/1-tioglicerol Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 26, p. 6318–6323, jul. 2003.

<https://doi.org/10.1021/jp030168h>

KIM, S. H. et al. Tunnel diodes fabricated from CdSe nanocrystal monolayers. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 2, p. 317–319, 1999.

<https://doi.org/10.1063/1.123035>

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KOOLE, R. et al. Optical investigation of quantum confinement in PbSe nanocrystals at different points in the brillouin zone. **Small**, v. 4, n. 1, p. 127–133, 2008.

<https://doi.org/10.1002/sml.200700632>

KRAUSS, T. D.; WISE, F. W. Raman-scattering study of exciton-phonon coupling in PbS nanocrystals. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, 1997.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.9860>

KRAUSS, T. D.; WISE, F. W.; TANNER, D. B. **Observation of Coupled Vibrational Modes of a Semiconductor Nanocrystal**. p. 8–11, 1996.

KUDERA, S. et al. Growth mechanism, shape and composition control of semiconductor nanocrystal. In: ROGACH, A. L. (Ed.). . **Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Application**. 1. ed. Viena: SpringerWienNewYork, 2008. p. 372.

https://doi.org/10.1007/978-3-211-75237-1_1

KUMAR, S. et al. Studies on thin films of lead chalcogenides. **Current Applied Physics**, v. 5, n. 6, p. 561–566, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.cap.2004.07.001>

LARKIN, P. **Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation**. 1. ed. Waltham: Elsevier, 2011.

LI, J. et al. Preparation and characterization of CdSe and PbSe nanoparticles via aqueous solution for nanoparticle-based solar cells. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 4, p. 1560–1568, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.12.048>

LI, K. G. et al. Intracellular oxidative stress and cadmium ions release induce cytotoxicity of unmodified cadmium sulfide quantum dots. **Toxicology in Vitro**, v. 23, n. 6, p. 1007–1013, set. 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.tiv.2009.06.020>

LI, W. F. et al. The role of point defects in PbS, PbSe and PbTe: A first principles study. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 27, n. 35, p. 355801, 2015.

<https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/35/355801>

LINDSAY, S. M. **Introduction to Nanoscience**. 1. ed. New York: Oxford University Press, 2010.

MA, Q.; SU, X. Near-infrared quantum dots: synthesis, functionalization and analytical applications. **The Analyst**, v. 135, n. 8, p. 1867, 2010.
<https://doi.org/10.1039/c0an00233j>

MA, W. et al. Photovoltaic Performance of Ultrasmall PbSe Quantum Dots. **ACS Nano**, v. 5, n. 10, p. 8140–8147, 25 out. 2011.
<https://doi.org/10.1021/nn202786g>

MAK, J. S. W. et al. Photonic crystal fiber for efficient Raman scattering of CdTe quantum dots in aqueous solution. **ACS Nano**, v. 5, n. 5, p. 3823–3830, 2011.
<https://doi.org/10.1021/nn200157z>

MANCIU, F. S. et al. Size-dependent Raman and infrared studies of PbSe nanoparticles. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, n. 9, p. 1135–1140, set. 2008.
<https://doi.org/10.1002/jrs.1946>

MARINO, C. P.; GUERIN, J. D.; NIXON, E. R. Infrared spectra of some matrix-isolated germanium, tin, and lead chalcogenides. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 51, n. 1, p. 160–165, abr. 1974.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(74\)90179-9](https://doi.org/10.1016/0022-2852(74)90179-9)

MATTOUSSI, H. et al. Self-Assembly of CdS-ZnS Quantum Dot Bioconjugates Using an Engineered Recombinant Protein. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 49, p. 12142–12150, 2000.
<https://doi.org/10.1021/ja002535y>

NAKANE, Y. et al. Aqueous synthesis of glutathione-coated PbS quantum dots with tunable emission for non-invasive fluorescence imaging in the second near-infrared biological window (1000–1400 nm). **Chemical Communications**, v. 49, n. 69, p. 7584, maio 2013.
<https://doi.org/10.1039/c3cc44000a>

NANDA, K. K. et al. Raman spectroscopy of PbS nanocrystalline semiconductors. 1998.

NETO, E. S. F. **Sínteses, Caracterizações e Estudo de Pontos Quânticos de Calcogenetos de Cádmi**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, 2009.

NETO, E. S. F. et al. Confirming the lattice contraction in CdSe nanocrystals grown in a glass matrix by Raman scattering. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, n. 10, p. 1302–1305, 2010.

<https://doi.org/10.1002/jrs.2565>

OH, S. J. et al. Stoichiometric Control of Lead Chalcogenide Nanocrystal Solids to Enhance Their Electronic and Optoelectronic Device Performance. **ACS Nano**, v. 7, n. 3, p. 2413–2421, 26 mar. 2013.

<https://doi.org/10.1021/nn3057356>

OVSYANNIKOV, S. V. et al. Raman spectra of lead chalcogenide single crystals. **Physica Status Solidi C: Conferences**, v. 1, n. 11, p. 3110–3113, 2004.

PANFIL, Y. E.; ODED, M.; BANIN, U. Colloidal Quantum Nanostructures; Emerging Materials for Display Applications. **Angewandte Chemie**, 2017.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PONOSOV, Y. S. et al. A Raman study of high-pressure phases of lead chalcogenides PbX (X=S, Se, Te). **High Pressure Research**, v. 29, n. 2, p. 224–229, jun. 2009.

<https://doi.org/10.1080/08957950802604787>

PU, Y. et al. Colloidal Synthesis of Semiconductor Quantum Dots Towards Large-Scale Production: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, p. 58, 2018.

<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04836>

RAMASAMY, K. et al. A new route to lead chalcogenide nanocrystals. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 33, p. 5196–5201, 2011.

<https://doi.org/10.1002/ejic.201100829>

ROGACH, A. L. **Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Application**. 1. ed. Viena: SpringerWienNewYork, 2008.

<https://doi.org/10.1007/978-3-211-75237-1>

ROMANO-TRUJILO, S. et al. Synthesis and characterization of PbSe nanoparticles obtained by a colloidal route using Extran as a surfactant at low temperature. **Nanotechnology**, v. 23, 2012.

SALA, O. **Fundamentos das Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Unesp, 2008.

SASHCHUK, A. et al. Tuning of electronic properties in IV–VI colloidal nanostructures by alloy composition and architecture. **Nanoscale**, v. 5, n. 17, p. 7724, 2013.
<https://doi.org/10.1039/c3nr02141f>

SCHRIER, M. et al. **Preparation of stable, bright luminescent nanoparticles having compositionally engineered properties** United States Patent. USA, 2011. Disponível em:
<https://patentimages.storage.googleapis.com/8e/f3/ad/85ea947c4f71ec/US9263638.pdf>

SILVA, A. C. A. et al. Modified Phonon Confinement Model and Its Application to CdSe/CdS Core–Shell Magic-Sized Quantum Dots Synthesized in Aqueous Solution by a New Route. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 4, p. 1904–1914, 31 jan. 2013.
<https://doi.org/10.1021/jp308500r>

SILVA, A. C. A. et al. Shell Thickness Modulation in Ultrasmall CdSe/CdS_xSe_{1-x}/CdS Core/Shell Quantum Dots via 1-tioglicerol. **ACS Nano**, v. 8, n. 2, p. 1913–1922, 2014.
<https://doi.org/10.1021/nn406478f>

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

SILVA, A. C. A. et al. Biological analysis and imaging applications of CdSe/CdS_xSe_{1-x}/CdS core-shell magic-sized quantum dot. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 12, n. 5, p. 1421–1430, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.nano.2016.01.001>

SILVA, A. C. A. et al. Magic Sized Quantum Dots as a Theranostic Tool for Breast Cancer. In: **Recent Studies & Advances in Breast Cancer**. Wilmington: Open Access eBook, 2017. p. 1–10.

SILVA, C. E. **Estudo do Sistema Vítreo SNABP (SiO₂ – Na₂CO₃ – Al₂O₃ – B₂O₃ – PbO₂) Nanoestruturado com Pontos Quânticos de PbS e Dopado com Íons Er³⁺**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, 2011.

SILVA, R. S. **Crescimento, Caracterização Óptica e Estrutural e Estudo de Pontos Quânticos Semicondutores de PbS e PbSe em Matrizes Vítreas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, 2004.

SIMIN, N. et al. Band gap anomaly and topological properties in lead chalcogenides. **Chinese Physics B**, v. 3, n. 25, 2016.

SITANSU, A. et al. Recent Advances in Biocompatible Semiconductor Nanocrystals for Immunobiological Applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 2017.

SKELTON, J. M. et al. Thermal physics of the lead chalcogenides PbS, PbSe, and PbTe from first principles. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 89, n. 20, p. 1–10, 2014.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.205203>

SMITH, A. M. et al. Single Molecule Spectroscopy in Chemistry, Physics and Biology. In: GRÄSLUND, A.; RIGLER, R.; WIDENGREN, J. Springer Series in Chemical Physics. 1 ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, v. 96, 2010.

SMITH, G. D. et al. First- and second-order Raman spectra of galena (PbS). **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 8, p. 4375–4380, 2002.

<https://doi.org/10.1063/1.1505670>

SPERLING, R. A.; PARAK, W. J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1915, p. 1333–1383, 28 mar. 2010.

STADELMANN, K. et al. The SERS signature of PbS quantum dot oxidation. **Vibrational Spectroscopy**, v. 91, p. 157–162, jul. 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2016.08.008>

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. 1. ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, v. 8, 2004.

<https://doi.org/10.1002/0470011149>

SUN, Y.; THOMPSON, S. E.; NISHIDA, T. Physics of strain effects in semiconductors and metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 10, 2007.

<https://doi.org/10.1063/1.2730561>

TALAPIN, D. V. et al. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 1, p. 389–458, 2010.

<https://doi.org/10.1021/cr900137k>

TESSLER, N. et al. Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes. **Science**, v. 295, n. 5559, p. 1506–1508, 2002.

<https://doi.org/10.1126/science.1068153>

TSCHIRNER, N. et al. Interfacial Alloying in CdSe/CdS Heteronanocrystals: A Raman Spectroscopy Analysis. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 2, p. 311–318, 24 jan. 2012.

<https://doi.org/10.1021/cm202947n>

UPADHYAYA, K. S.; YADAV, M.; UPADHYAYA, G. K. Lattice Dynamics of IV–VI Ionic Semiconductors: An Application to Lead Chalcogenides. **physica status solidi (b)**, v. 229, n. 3, p. 1129, fev. 2002.

VINAYAKA, A. C.; THAKUR, M. S. Photoabsorption and Resonance Energy Transfer Phenomenon in CdTe–Protein Bioconjugates: An Insight into QD–Biomolecular Interactions. **Bioconjugate Chemistry**, v. 22, n. 5, p. 968–975, 18 maio 2011.

<https://doi.org/10.1021/bc200034a>

WISE, F. W. Lead salt quantum dots: The limit of strong quantum confinement. **Accounts of Chemical Research**, v. 33, n. 11, p. 773–780, 2000.

<https://doi.org/10.1021/ar970220q>

YAN, L. et al. Near-infrared light emitting diodes using PbSe quantum dots. **RSC Advances**, v. 5, n. 67, p. 54109–54114, 2015.

<https://doi.org/10.1039/C5RA08130K>

YU, Y.; ZHANG, K.; SUN, S. One-pot aqueous synthesis of near infrared emitting PbS quantum dots. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 18, p. 7181–7187, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.031>

YU, Y.; ZHANG, K.; SUN, S. Effect of ligands on the photoluminescence properties of water-soluble PbS quantum dots. **Journal of Molecular Structure**, v. 1031, p. 194–200, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.10.016>

ZHAN, H. et al. One-pot aqueous-phase synthesis of ultra-small CdSe/CdS/CdZnS core–shell–shell quantum dots with high-luminescent efficiency and good stability. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 6, p. 1680, 7 jun. 2013.

<https://doi.org/10.1007/s11051-013-1680-8>

ZHANG, H. et al. Manipulation of Aqueous Growth of CdTe Nanocrystals To Fabricate Colloidally Stable One-Dimensional Nanostructures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 31, p. 10171–10180, ago. 2006.