

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”

SÍNTESE E ESTABILIZAÇÃO DE PONTOS
QUÂNTICOS COLOIDAIS DE SEMICONDUTORES
II-VI E IV-VI

Dissertação de Mestrado

Wendel Lopes Moreira

Orientador: Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar – IFGW/Unicamp

Prof^a. Dr^a. Beate Saegesser Santos – DCFar/UFPE

Prof. Dr. Luis Carlos Barbosa – IFGW/Unicamp

Campinas, janeiro de 2005

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

M813s

Moreira, Wendel Lopes

Síntese e estabilização de pontos quânticos coloidais de semicondutores II-VI e IV-VI / Wendel Lopes Moreira. -- Campinas, SP : [s.n.], 2005.

Orientador: Carlos Lenz Cesar.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Pontos quânticos. 2. Semicondutores.
I. Cesar, Carlos Lenz. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin".
III. Título.

- **Título em inglês:** Synthesis and stabilisation of II-VI and IV-VI semiconductor colloidal quantum dots
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Quantum dots
 2. Semiconductors
- **Área de concentração:** Física da matéria condensada
- **Titulação:** Mestre em física
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Carlos Lenz Cesar
 - Prof. Beate Saegesser Santos
 - Prof. Luiz Carlos Barbosa
- **Data da defesa:** 12.01.2005

Aos meus pais



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE WENDEL LOPES MOREIRA – RA 982297 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 12 / 01 / 2005.

COMISSÃO JULGADORA:

Carlos Lenz César

Prof. Dr. Carlos Lenz César (Orientador do Candidato) –
DEQ/IFGW/UNICAMP

Beate Saegesser Santos

Profa. Dra. Beate Saegesser Santos – DCF/UFPe

Luiz Carlos Barbosa

Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa – DEQ/IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

- ✓ Ao Professor Carlos Lenz Cesar, pela oportunidade, apoio e liberdade me dados ao longo do trabalho;
- ✓ Ao Professor Barbosa, ao Silvio, à Simone, e ao Zairo e demais companheiros do DEQ;
- ✓ À Beate e à Patrícia e ao Fred da UFPE, pela ajuda fundamental e imprescindível no trabalho e pela ótima estadia que me deram em Recife;
- ✓ Ao Ricardo Romano, Professor Oswaldo e demais amigos do LQES pela enorme ajuda;
- ✓ Ao Jefferson, ao Paulo, aos Professores Daniel Ugarte e Daniela Zanchet do LNLS;
- ✓ Ao Adenilson, ao Alfredo e ao Professor Lisandro Pavie Cardoso do LDRX, pelas medidas de Difração de Raios-X;
- ✓ Aos meus colegas de Laboratório, Adriana, André, Antônio, Diogo, Enver, Eugênio, Gilberto e Herculano;

- ℒ À CAPES e à FAPESP (Processo 01/12017-8) pelo apoio financeiro;

- ♡ Aos Meus Pais, a quem eu devo tudo, e às minhas irmãs, Lilian e Elaine, sempre presentes no meu coração;

- ♡ Aos Meus Amigos todos; em especial aos mineiros e amigos desde as heras remotas: Adolfo, Alexandre, André, Bruno, Carlos Henrique, Odilon, Rodrigo e Wagner; e ainda: Andréia, Antônio & Flávia, Chico, Daniela, Deyvisson & Lucy Ana, DuPyc-kles, Giba, Helka, Kelly, Lu, Piccin e todos os outros que fugiram da listagem;

- ♡ À Simone, pelos anos de amor, amizade e companheirismo...

AB IMO CORDE

Als das Kind Kind war,
war es die Zeit der folgenden Fragen:
Warum bin ich ich und warum nicht du?
Warum bin ich hier und warum nicht dort?
Wann begann die Zeit und wo endet der Raum?
Ist das Leben unter der Sonne nicht bloß ein Traum?
Ist was ich sehe und höre und rieche
nicht bloß der Schein einer Welt vor der Welt?
Gibt es tatsächlich das Böse und Leute,
die wirklich die Bösen sind?
Wie kann es sein, daß ich, der ich bin,
bevor ich wurde, nicht war,
und daß einmal ich, der ich bin,
nicht mehr der ich bin, sein werde?

Peter Handke, *Lied von Kindsein*

Resumo

Abaixo de um certo limiar, as propriedades dos materiais são determinadas não somente por sua composição, mas também pelo seu tamanho e desta forma uma sintonia de propriedades pode ser conseguida através do controle do tamanho físico do material. Pontos quânticos metálicos ou de semiconductor dão uma demonstração clara de como isto acontece, devido às suas propriedades mesoscópicas, ou seja, num regime entre o molecular e o sólido, e totalmente dependente do tamanho. A síntese de pontos quânticos monodispersos com os tamanhos e propriedades desejados é o primeiro e mais importante passo para posteriores estudos e aplicações práticas. Neste trabalho buscamos estudar diversas rotas para a obtenção de pontos quânticos coloidais de semicondutores das famílias II-VI e IV-VI. Várias aplicações têm surgido que exploram estas propriedades, inclusive como resultado direto deste trabalho.

Um ponto quântico é um cristalito de semiconductor de dimensões nanométricas que confina o par elétron-buraco nas três dimensões. Uma forma muito precisa de visualizar isto é através do espectro de absorção. Enquanto no material “bulk” o espectro de absorção é basicamente contínuo acima da energia do “gap”, nos pontos quânticos ele é altamente estruturado. Esta estrutura advém do confinamento quântico causado pelo seu tamanho reduzido.

Por outro lado, o confinamento quântico ocorre quando as dimensões do material são da ordem de alguns nanômetros. Partículas da ordem de nanômetros dispersas em um meio solvente são conhecidas como colóides. A grande questão quando tratamos de um colóide é: porque estas partículas não se agregam formando partículas maiores? Ou seja, o que define a estabilidade coloidal?

Basicamente este trabalho está dividido em três partes: No Capítulo 2 daremos uma introdução ao conceito de Ponto Quântico dentro do contexto dos demais trabalhos do grupo. No Capítulo 3 tratamos dos princípios básicos da obtenção de

partículas coloidais e sua estabilidade. No Capítulo 4 tratamos dos métodos experimentais para a síntese coloidal de pontos quânticos.

Abstract

Below a given threshold, the properties of materials are governed not only by their composition but also by their size, what allow a tuning of the properties by the physical control of the material. Metallic or semiconductor quantum dots give us a plain demonstration of how does this happen, because their completely size dependent mesoscopic properties. The synthesis of monodisperse quantum dots with the previously wanted size and properties is the first step to further studies and applications. In this work we have tried to study the various ways to synthesize II-VI and IV-VI family semiconductors. A lot of applications that exploits these properties have been coming out, including a direct result from this work.

A quantum dot is a nanometric sized semiconductor crystallite that confines the electron-hole pair in the three dimensions. A very accurate way to look this is by means of the absorption spectrum. Whilst in the bulk material the absorption spectrum is essentially continuous beyond the gap energy, in a quantum dot it has a structure. This structure comes from the confinement caused by its small size.

On the other hand, the quantum confinement comes out when the material dimensions get to be in order of few nanometers. Nanometric sized particles dispersed in a solvent are known as colloid. The main question when one treats of colloids is: why the particles do not aggregate forming bigger ones, i.e. what defines the colloidal stability?

Basically this work is splitted in three parts: in Chapter 2 we shall give a short introduction to the concept of quantum dot, taking in account the other works developed in the group. In Chapter 3 we deal with the basic fundamentals of getting colloidal particles and their stability. In Chapter 4 we present the experimental methods used in colloidal synthesis of quantum dots.

Sumário

Agradecimentos	vii
Resumo	xi
Abstract	xiii
Sumário	xv
Lista de Figuras	xix
Lista de Tabelas	xxiii
1 Introdução	1
Referências bibliográficas	7
2 Pontos quânticos	9
2.1 Poço infinito	9
2.2 Absorção	12
2.3 Luminescência	14
Referências bibliográficas	16
3 Sistemas coloidais	17
3.1 Introdução aos sistemas coloidais	17
3.1.1 Definição de sistema coloidal	17
3.1.2 Interação entre sistemas coloidais	20
3.2 Princípios de cristalização	23
3.2.1 Importância dos estudos em cristalização	23

3.2.2	Nucleação homogênea	23
3.2.3	Supersaturação	24
3.2.4	Produto de solubilidade	27
3.2.5	Energia livre de ativação	28
3.2.6	Taxa de nucleação	31
3.2.7	Crescimento	33
3.2.8	Transições de fase e amadurecimento	39
3.2.9	Hábito dos cristais	42
3.3	Partículas monodispersas	44
3.4	Estabilidade coloidal	46
3.4.1	Origem e classificação dos efeitos eletrocinéticos	46
3.4.2	O Potencial Zeta	49
3.4.3	Significado do Potencial Zeta	50
3.4.4	O potencial e a distribuição de cargas na dupla camada elétrica	50
3.4.5	Potencial atrativo	55
3.4.6	Estabilização estérica	58
3.4.7	Energia potencial total da interação	59
3.5	Precipitação seletiva	61
	Referências bibliográficas	62
4	Síntese e caracterização	67
4.1	Materiais e métodos	70
4.1.1	Materiais	70
4.1.2	Método aquoso	71
4.1.3	Sínteses em trioctilfosfina – TOP.	72
4.1.4	Síntese em meio básico	73
4.2	Precipitação seletiva	74
4.3	Aparato experimental	75
4.3.1	IFGW/UNICAMP	75
4.3.2	IQM/UNICAMP	75
4.3.3	CCEN/UFPE	75
4.3.4	LME/LNLS	76
4.4	Resultados experimentais	76
4.4.1	Síntese de CdSe em meio alcalino	77

4.4.2 Sínteses aquosas	79
4.4.3 Sínteses em <i>TOP</i>	89
Referências bibliográficas	92
5 Conclusões e perspectivas	95

Lista de Figuras

1.1	Espectros de excitação e emissão típicos de pontos quânticos e moléculas orgânicas utilizados como marcadores fluorescentes em microscopia confocal.	2
1.2	Controle das propriedades ópticas em pontos quânticos semicondutores. Destacadas estão as famílias de maior interesse do grupo, as de “gap” sintonizável no visível e as de “gap” sintonizável na região de comunicações ópticas ⁴	3
1.3	Resultados para pontos quânticos em vidros ⁵	4
1.4	Influência das diferenças de dilatação entre o vidro – possível causa de “stress” ou de tensões sobre o ponto quântico. Os efeitos destas tensões podem interferir no espectro de absorção.	5
1.5	Pontos Quânticos (PQ) na matriz vítrea e em líquidos (coloidais), em que para evitar a solidificação da matriz devem ser colocados na forma de pó	6
2.1	Funções de Bessel $j_l(x)$ para $l = 0, 1, 2$. Notar que os primeiros três zeros correspondem a funções diferentes	11
2.2	Transições entre bandas para pontos quânticos de $CdTe$ calculadas pelo modelo do Poço de Potencial Esférico Infinito.	12
2.3	Espectros de absorção em função da Energia de um ponto quântico de $CdTe$ de raio 2 nm calculado pelo modelo de poço de potencial esférico infinito. Podem-se ver os picos relativos às duas primeiras transições.	13
2.4	Espectros de absorção em função do Comprimento de Onda de um ponto quântico de $CdTe$ de raio 2 nm calculado pelo modelo de poço de potencial esférico infinito. Podem-se ver os picos relativos às duas primeiras transições.	14

2.5	Ilustração do efeito da passivação da superfície e a luminescência do ponto quântico	15
3.1	Variação da Energia de Gibbs em função da concentração de precursores na solução	25
3.2	Concorrência entre os termos da Energia de Gibbs quando uma quantidade molar de íons passa da forma iônica ou aquosa g_{aq} para a forma sólida g_s	29
3.3	Solubilidade da partícula em função do seu raio. Partículas com concentração $C > C(R)$ vão se dissolver enquanto partículas com concentração $C < C(R)$ vão crescer.	31
3.4	Partículas de tamanhos diferentes criam em torno de si gradientes diferentes, que fazem com que os monômeros da matriz se difundam para próximo da partícula e ela cresça, como será visto nas seções 3.2.7 e 3.2.8.	32
3.5	Taxas de crescimento em função do tamanho da partícula e sua dependência no tipo de crescimento envolvido	37
3.6	Mudanças na supersaturação da solução levam a mudanças no valor do raio crítico de equilíbrio, o que pode permitir um controle da distribuição de tamanhos dos cristais	38
3.7	Diferentes cristais em uma solução geram diferentes perfis de concentração que tendem a se sobrepor. A sobreposição leva a um regime de difusão que faz com que o cristal menor se dissolva enquanto o maior cresce.	41
3.8	Exemplo de mudança no hábito de um cristal, devida a diferenças nas taxas de crescimento das faces do cristal.	43
3.9	Relação entre diferentes taxas de nucleação e a concentração de monômeros na solução	45
3.10	Diagrama de LaMer ^{23,30} : Nucleação, Crescimento e Amadurecimento em função da concentração de monômeros na solução.	47
3.11	O acúmulo de íons em volta de uma partícula com uma determinada carga superficial gera uma camada de blindagem chamada de dupla camada.	48

3.12	Quanto maior a disponibilidade de íons n_i e a interação entre eles ε , mais efetiva é blindagem. O concentração de íons gera um potencial que varia com distância.	54
3.13	Forças atrativas de dipolo-induzido dipolo-induzido, também conhecidas como Forças de Van der Waals, Forças de London ou Forças de Hamaker	56
3.14	Atração devida às forças de Hamaker-van der Waals é sempre atrativa e maior quanto maiores forem as partículas.	57
3.15	Estabilização Estérica – Polímeros adsorvidos na superfície da partícula criam potenciais repulsivos que dependem de sua solubilidade no solvente em que estão imersos.	59
3.16	Potencial total da interação depende dos potenciais de atração (geralmente forças de Hamaker) e de repulsão, que são na maioria dos casos devidas parte à repulsão eletrostática e parte à repulsão estérica. . . .	60
3.17	Controlando as características do solvente é possível mudar a atração ou repulsão entre partículas estabilizadas estericamente. A qualidade da estabilização estérica pode garantir a repetibilidade dos processos de floculação-dispersão.	63
4.1	Montagem Experimental para Síntese dos Pontos Quânticos	71
4.2	Precipitação seletiva - uma forma de <i>a posteriori</i> se diminuir a dispersão de tamanhos de partículas coloidais	74
4.3	Microscopias Eletrônicas dos pontos quânticos de CdSe obtidos pelo método aquoso	77
4.4	Espectros de absorção de Nanocristais de CdSe	78
4.5	Espectro de Absorção de pontos quânticos de PbTe	80
4.6	Padrão de Difração de Raios-X - $\lambda_{FeK\alpha}$	81
4.7	Difratograma de Raios-X - PbS - $[\lambda_{FeK\alpha}]$	82
4.8	Difratograma de Raios-X para Pontos Quânticos de PbSe - Método Aquoso - $[\lambda_{FeK\alpha}]$	83
4.9	Espectro de Absorção de Pontos Quânticos de PbSe - Método Aquoso	84
4.10	Pontos quânticos de <i>CdSe</i> preparados via método aquoso. Efeito de variações nas condições de síntese.	85
4.11	Pontos quânticos de <i>CdSe</i> : Mn^{2+} preparados via método aquoso. . .	86

4.12	Pontos quânticos de CdTe sintetizados pelo método aquoso: espectros comparativos entre duas amostras da Figura 4.14(a).	87
4.13	Modelo estrutural de uma superfície de nanocristal de $CdTe(111)$ em que alguns dos átomos de Te da superfície foram substituídos pelo tiol (S-R) apresentado em H. Borchert et al. ⁷	88
4.14	Pontos Quânticos de $CdTe$ preparados pelo método aquoso	89
4.15	Pontos quânticos de PbSe preparados em TOP, passivados com ácido palmítico e dispersos em tolueno ou diclorometano	90
4.16	Pontos Quânticos de CdSe preparados em TOP, passivados com TOPO e redispersos em tolueno	91
4.17	Pontos Quânticos de CdSe preparados em TOP, passivados com TOPO e redispersos em tolueno (Wendel L. Moreira e Ricardo Romano) . . .	92

Lista de Tabelas

3.1	Valores de K_{ps} para Vários Semicondutores	28
3.2	Valores de Constantes Dielétricas para Diversos Solventes	62
4.1	Soluções Componentes A e B e os Calcogeneos de Chumbo resultantes	73

Capítulo 1

Introdução

O Grupo de Fenômenos Ultrarrápidos e Fibras Ópticas da Unicamp iniciou em 1989 o trabalho com pontos quânticos de $CdTe$ em vidros, bem no início dos primeiros trabalhos internacionais na área. Na época esse trabalho se encaixava no complexo de novos materiais com altas não linearidades ópticas para dispositivos de comunicações. A importância tecnológica dos pontos quânticos em comunicações ópticas advém do fato de apresentarem altíssimas não linearidades com tempos de resposta ultrarrápidos, o que os tornam fortes candidatos para aplicações em dispositivos ópticos.

Um ponto quântico de semicondutor é um cristalito cujas dimensões são menores que o raio de Bohr a_B do semicondutor “bulk”, geralmente na escala de 10 Å a 100 Å. Por ser tão pequeno, elétrons e buracos sofrem um forte confinamento quântico nas três dimensões, mudando completamente o gap óptico desses materiais. As não linearidades ópticas aumentam na razão¹ $(a_B/R)^3$, onde R é o raio do ponto quântico. Por isto vidros dopados com pontos quânticos apresentam imensas não linearidades ressonantes. Apesar de ressonante, o tempo de recuperação ocorre na escala de femto/picosegundos. Esta recuperação tão rápida para uma transição real, só é possível porque o confinamento quântico mantém elétrons e buracos juntos, aumentando enormemente a taxa de recombinação. Tsunetomo et al², utilizando vidros com pontos quânticos de $CdTe$, demonstraram um dispositivo totalmente óptico operando em 250 Gbits/s.

No entanto, apesar dos estudos com pontos quânticos de $CdTe$ mostrarem, em princípio, um excelente material para dispositivos ópticos, o “gap” óptico dos mesmos,

na região de 600 nm , está fora da região utilizada nas comunicações ópticas, 1300 nm e 1500 nm . Por isso mudou-se o semicondutor para $PbTe$ e demonstrou-se, até onde se sabe, pela primeira vez, que é possível obter pontos quânticos com gap óptico nas regiões de 1300 nm e 1500 nm . Partindo do princípio de que o gap do $PbTe$ “bulk” ocorre na região de 3600 nm , conclui-se que o confinamento quântico poderia trazer o gap óptico para a região desejada. Esse trabalho demonstrou que é possível controlar o gap óptico desses pontos quânticos em qualquer ponto entre 1000 nm e 2500 nm .

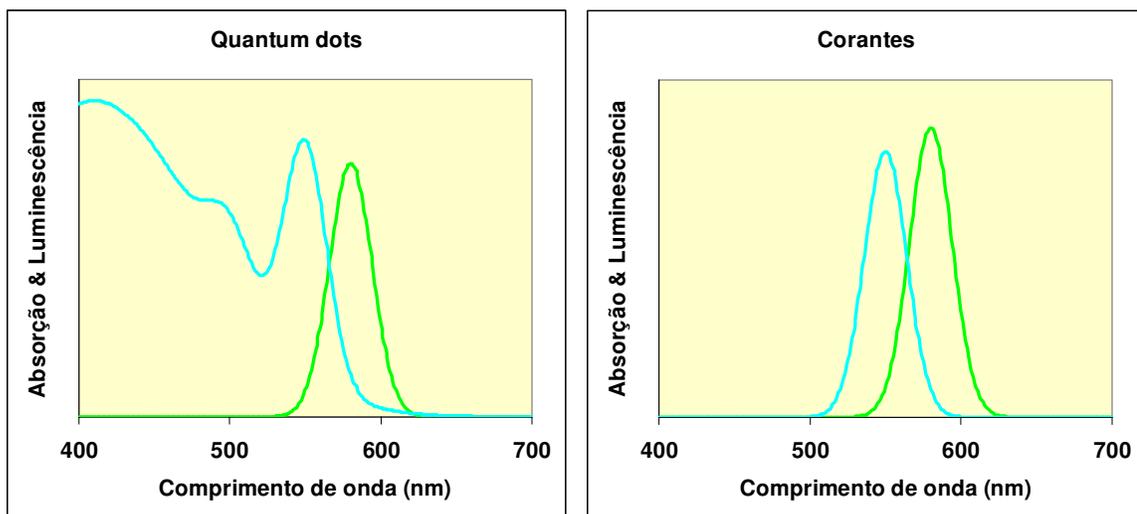


Figura 1.1: Espectros de excitação e emissão típicos de pontos quânticos e moléculas orgânicas utilizados como marcadores fluorescentes em microscopia confocal.

Por outro lado as aplicações principais dos pontos quânticos coloidais têm sido na área biomédica. A primeira aplicação comercial dos mesmos tem sido na substituição, com grandes vantagens, dos corantes orgânicos utilizados como marcadores fluorescentes na microscopia de fluorescência, convencional, confocal e confocal multifóton³. A Figura 1.1 mostra espectros de absorção e de emissão típicos de pontos quânticos e moléculas orgânicas. Um único laser pode excitar a luminescência em diferentes comprimentos de onda devido à existência de pontos quânticos com tamanhos diferentes enquanto as moléculas orgânicas exigem mais de uma fonte de luz de excitação. Além disto, um mesmo ponto quântico tem vários níveis de energia em que se pode excitá-lo, sendo que a luminescência se dá basicamente pela transição de menor energia, como será mostrado na Figura 2.2(a) na página 12.

O “photobleaching” ou esmaecimento da luminescência nos pontos quânticos é muito menor, cerca de 100 vezes, do que nas moléculas orgânicas. Isso permite que amostras preparadas sejam expostas à luz e imagens sejam obtidas com maior intensidade de luminescência. Finalmente a citotoxicidade dos pontos quânticos é praticamente inexistente. O fator chave para a utilização dos pontos quânticos como marcadores fluorescentes é a funcionalização de sua superfície. A companhia Quantum Dot da Califórnia vende pontos quânticos funcionalizados com streptavidina, proteína A e biotina que, ligados a anticorpos específicos resolve 99% dos problemas de especificidade biológica em microscopia confocal. A Figura 1.2 mostra um qua-

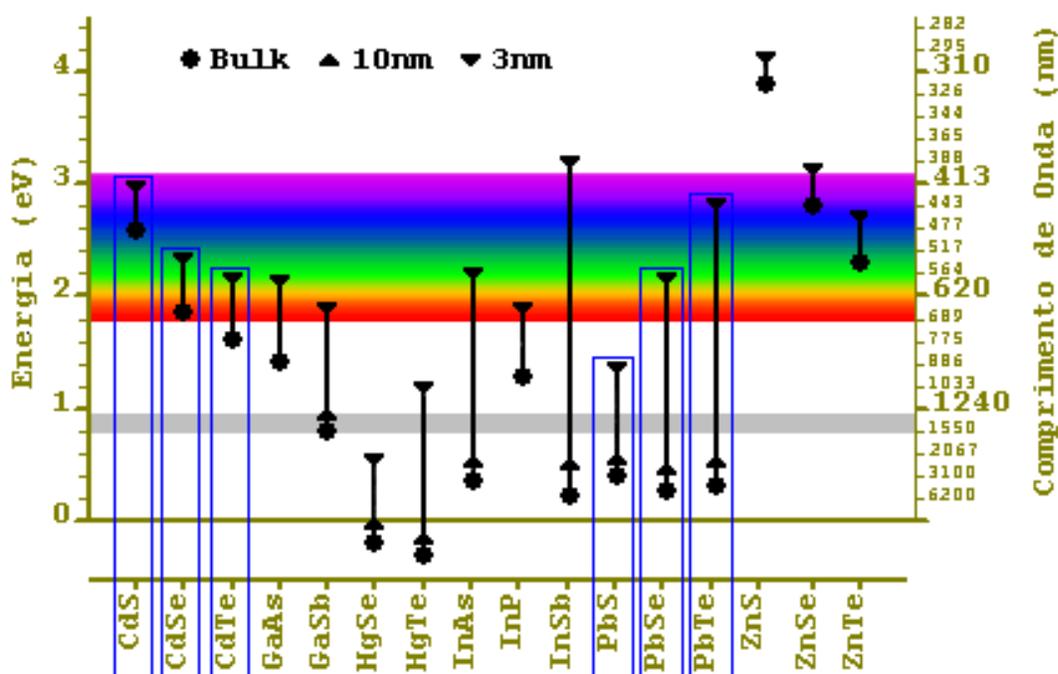
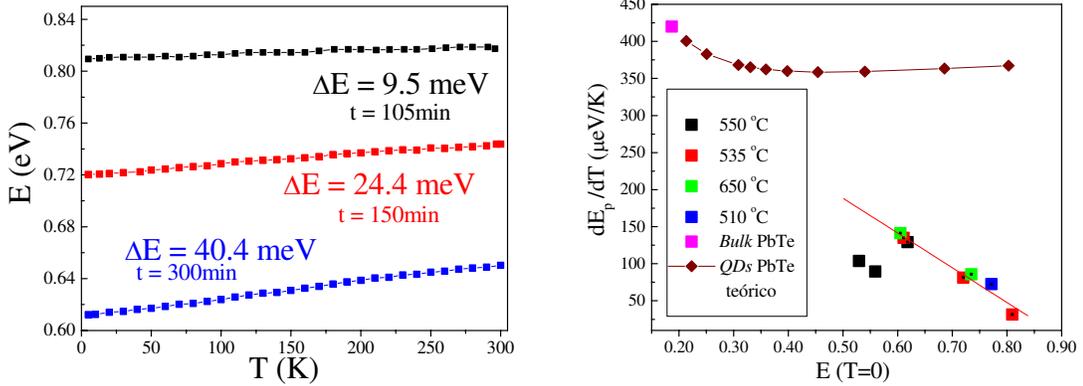


Figura 1.2: Controle das propriedades ópticas em pontos quânticos semicondutores. Destacadas estão as famílias de maior interesse do grupo, as de “gap” sintonizável no visível e as de “gap” sintonizável na região de comunicações ópticas⁴

dro de diferentes pontos quânticos com a região de energia/comprimento de onda do primeiro pico de absorção permitido pelo controle do tamanho entre 3 *nm* a 10 *nm* para diferentes semicondutores binários. As aplicações biológicas usualmente se restringem à região do visível enquanto para as aplicações de materiais para dispositivos

de comunicações ópticas devem estar na região entre 1300 *nm* a 1600 *nm* marcada na figura. Os semicondutores destacados no eixo horizontal representam os de maior interesse do grupo.

Em 2001, no desenvolvimento da tese de Doutorado do Gaston Tudury⁵, foi observado um comportamento anômalo para a dependência da absorção óptica de vidros dopados com ponto quânticos de *PbTe* em função da temperatura. A Figura 1.3(a) mostra a posição do pico de absorção em função da temperatura. A inclinação das retas varia de $40/300 \approx 130 \text{ meV/K}$ até $9/300 \approx 30 \text{ meV/K}$, seguindo praticamente uma reta, enquanto a Figura 1.3(b) mostra a variação da posição do pico em relação à temperatura de 5 K*.



(a) Posição do primeiro pico de absorção E_p em função da temperatura (b) Comparação dos valores calculados de dE/dT com os resultados experimentais

Figura 1.3: Resultados para pontos quânticos em vidros⁵.

O ponto importante é que essa variação observada é muito menor do que a variação esperada pela mudança do “gap” do *PbTe* em função da temperatura, da ordem de 400 meV/K , mesmo considerando o contra efeito do confinamento quântico. A Figura 1.3(b) mostra o tamanho relativo dessa disparidade, uma discrepância de mais de 300 meV . Uma interpretação possível para a essa disparidade viria do efeito de “stress-strain” do ponto quântico embebido na matriz vítrea. A dependência da energia do “gap” pode ser descrita em função do parâmetro de rede a como $E_g(a(T))$, onde a varia com a temperatura devido à dilatação térmica. Para um ponto quântico

* $dE/dT \approx (E^T - E^{5K})/\Delta T$

em uma matriz vítrea, o tamanho do mesmo estará determinado pelo equilíbrio entre a força de contração (dilatação) térmica e a constante elástica dos materiais.

Variando a temperatura um ponto quântico “livre” diminuiria seu parâmetro de rede para o tamanho usual àquela temperatura. Entretanto o ponto quântico embebido em uma matriz vítrea seria impedido de mudar de tamanho pelo fato de a dilatação térmica do vidro ser muito menor do que a do ponto quântico, levando a uma posição de equilíbrio final que depende das constantes elásticas do ponto quântico e do vidro. No caso limite em que a matriz vítrea fosse capaz de suprimir completamente a dilatação térmica do ponto quântico a variação da energia de “gap” seria nula, uma vez que a distância entre núcleos não mudou. Neste limite os níveis de energia não variam com a temperatura, resultado coerente com o observado para pontos quânticos pequenos. Caso essa interpretação não seja verdadeira a teoria do confinamento quântico nesses materiais tem que ser revista.

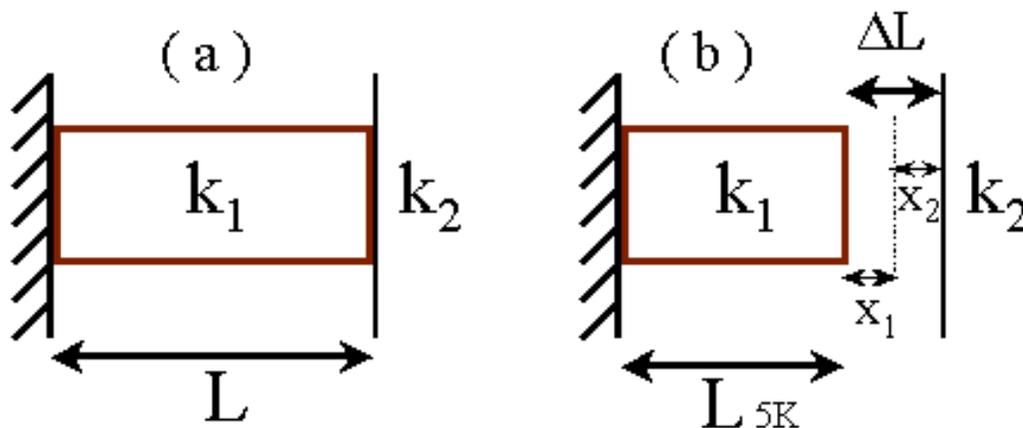


Figura 1.4: Influência das diferenças de dilatação entre o vidro – possível causa de “stress” ou de tensões sobre o ponto quântico. Os efeitos destas tensões podem interferir no espectro de absorção.

A resposta para essa indagação deve ser dada experimentalmente. Para tanto, é necessário repetir as mesmas medidas em pontos quânticos livres dos efeitos de “stress-strain” da matriz vítrea. Os pontos quânticos coloidais, crescidos em uma solução líquida, preenchem esse requisito e representam a amostra ideal para a resposta experimental dessas indagações, como mostrado na Figura 1.5. No entanto,

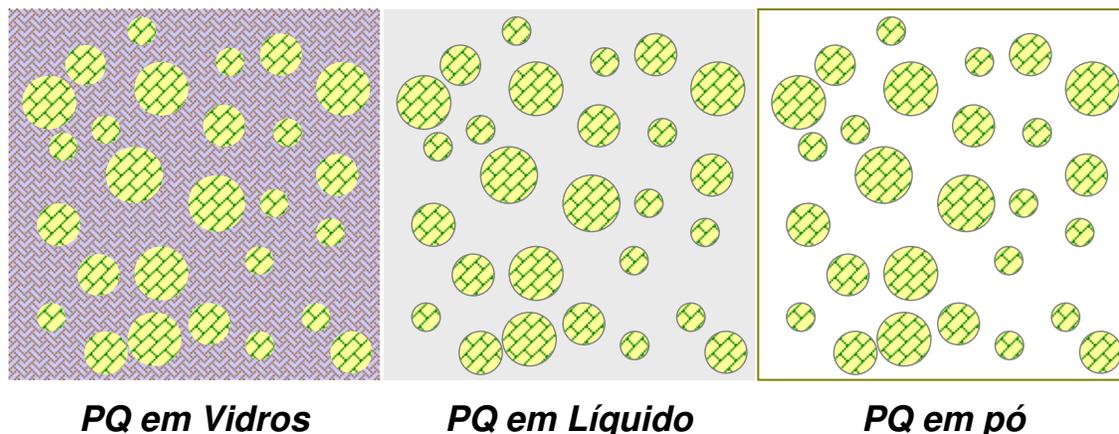


Figura 1.5: Pontos Quânticos (PQ) na matriz vítrea e em líquidos (coloidais), em que para evitar a solidificação da matriz devem ser colocados na forma de pó

para baixas temperaturas é ainda necessário que os pontos quânticos sejam retirados do líquido, uma vez que este se solidifica. Foi com esta intenção que surgiu o primeiro trabalho do grupo com os pontos quânticos coloidais.

Em 2002 Antônio Neves⁶ concluiu seu trabalho de mestrado trabalhando com pontos quânticos coloidais de vários semicondutores sintetizados principalmente em etilenodiamina. Neste trabalho foram discutidos alguns conceitos básicos de colóides e de crescimento dos mesmos, microscopia eletrônica de transmissão e um estudo da absorção óptica em pontos quânticos de *CdSe*. Ao longo deste trabalho buscamos aprofundar mais nos estudos de síntese de pontos quânticos coloidais iniciados no trabalho de tese do Antônio. Iniciamos o Capítulo 2 com uma descrição básica de um ponto quântico de forma a introduzir o conceito e ressaltar as principais propriedades que fazem com que sejam tão interessantes do ponto de vista tanto de ciência básica quanto de aplicações tecnológicas. Em seguida, no Capítulo 3, um estudo mais aprofundado do tema colóide, introduzindo o conceito de sistema coloidal e as interações entre as partículas coloidais bem como uma discussão dos princípios de cristalização em solução, dando de uma forma geral um enfoque mais químico aos temas de Nucleação e Crescimento se comparado aos demais trabalhos do grupo. Este enfoque visa aproximar os conceitos envolvidos da síntese química em si, introduzindo abordagens e vocabulário muitas vezes recorrentes na literatura de pontos quânticos coloidais. Em seguida tratamos do tema “Estabilidade Coloidal”. Na estabilidade coloidal leva-

mos em conta a origem e a distribuição de cargas na superfície das partículas e como isto pode ser controlado e explorado. Como aplicação final deste conceito buscamos explicar a precipitação seletiva por tamanhos, um método que é muito útil quando se trabalha com pontos quânticos coloidais. No Capítulo 4 temos os resultados das diversas sínteses que experimentamos e diversas considerações levantadas que podem servir de base para estudos de relevância dentro do tema síntese coloidal de pontos quânticos.

Este trabalho foi desenvolvido dentro do Grupo de Materiais Vítreos e Nanoestruturas (UNICAMP), que faz parte do Centro de Pesquisas em Óptica e Fotônica (Cepof) da FAPESP em colaboração com o Grupo de Pesquisas em Nanoestruturas e Interfaces Biológicas (NIB) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). As amostras foram sintetizadas e caracterizadas no Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW/UNICAMP), no Instituto de Química (IQM/UNICAMP), e no Centro de Ciências Exatas e da Natureza (CCEN/UFPE), e no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Referências Bibliográficas

- [1] L BANYAI, YZ HU, M LINDBERG, and SW KOCH. 3rd-order optical nonlinearities in semiconductor microstructures. *PHYSICAL REVIEW B*, 38(12):8142–8153, 1988.
- [2] S OHTSUKA, T KOYAMA, K TSUNETOMO, H NAGATA, and S TANAKA. Nonlinear optical property of cdte microcrystallites doped glasses fabricated by laser evaporation method. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 61(25):2953–2954, 1992.
- [3] Quantum dot company home page: www.quantumdot.com.
- [4] MT Harrison, SV Kershaw, MG Burt, AL Rogach, A Kornowski, A Eychmuller, and H Weller. Colloidal nanocrystals for telecommunications. complete coverage of the low-loss fiber windows by mercury telluride quantum dots. *PURE AND APPLIED CHEMISTRY*, 72(1-2):295–307, 2000.
- [5] Gastón Esteban Tudury. *Medidas de propriedades não lineares resolvidas no tempo*

- em vidros dopados com pontos quânticos semicondutores.* Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- [6] Antônio Álvaro Ranha Neves. Nanocristais coloidais de semicondutores II-VI e IV-VI. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

Capítulo 2

Pontos quânticos

O objetivo deste trabalho de tese foi o de obter metodologias para síntese de diversos pontos quânticos coloidais estáveis, bem como desenvolver técnicas de controle e de seleção de tamanhos. Portanto, um modelo simples de confinamento quântico que, mesmo inexato, forneça as tendências de forma correta é suficiente para nossos propósitos. Modelos mais sofisticados podem corrigir as energias, forças de osciladores, larguras de linhas observadas e prever transições proibidas no modelo simples. Essas correções são importantes para os níveis excitados mas pouco importantes para os estados fundamentais.

Três teses do grupo já trataram do problema de confinamento com modelos mais precisos, para pontos quânticos de $CdTe$ ¹, cuja estrutura é do tipo blenda de zinco e o “gap” ocorre no ponto Γ , para pontos quânticos de $PbTe$ ², com estrutura do $NaCl$ e “gap” no ponto L e para pontos quânticos de $CdSe$ ³ com estrutura wurtzita e “gap” no ponto Γ . Desta forma não nos estenderemos nesse assunto, buscando apenas dar o enfoque básico à compreensão do significado de ponto quântico dentro da física do estado sólido. Para isto utilizaremos o modelo do poço de potencial esférico infinito, descrito na grande maioria dos livros de Física Quântica básica.

2.1 O Poço de potencial esférico infinito

Levando-se em conta duas bandas (separando elétrons, e^- , e buracos, h^+ , e definindo para os buracos $\epsilon = 0$ no topo da banda de valência e a energia crescendo na direção negativa do eixo das ordenadas; para os elétrons $\epsilon = 0$ no fundo da banda de

condução e a energia crescendo na direção positiva do eixo das ordenadas), e considerando uma barreira de potencial de confinamento infinita para o elétron e o buraco

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & |r| < R \\ \infty & |r| \geq R \end{cases} \quad (2.1)$$

obtemos as equações de Schrödinger⁴ para o elétron

$$\left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_{eff}^-} + \Phi \right] f_e = \varepsilon f_e \quad (2.2)$$

e para o buraco

$$\left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_{eff}^+} + \Phi \right] f_h = \varepsilon f_h \quad (2.3)$$

confinados dentro de uma esfera de raio R . Supondo uma função de onda $f(\vec{r})$ do tipo $f(\vec{r}) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi)$, sendo os $Y_l^m(\theta, \phi)$ harmônicos esféricos, separamos a parte radial da equação de Schrödinger obtendo uma equação para $|r| < R$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right] R(r) = ER(r) \quad (2.4)$$

e outra para para $|r| \geq R$

$$\phi(\vec{r}) = 0 \quad (2.5)$$

Fazendo a substituição $k^2 = 2mE/\hbar^2$, temos:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0 \quad (2.6)$$

Substituindo $kr = \rho$:

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \right\} R(\rho) = 0 \quad (2.7)$$

Essa é a equação diferencial das funções esféricas de Bessel de ordem l , com soluções $j_l(r)$ e $n_l(r)$. Descarta-se $n_l(r)$ porque ela diverge para $r = 0$, sobrando apenas $j_l(r)$

dado por:

$$j_l(\rho) = (-1)^l \rho^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \frac{\sin \rho}{\rho} \quad (2.8)$$

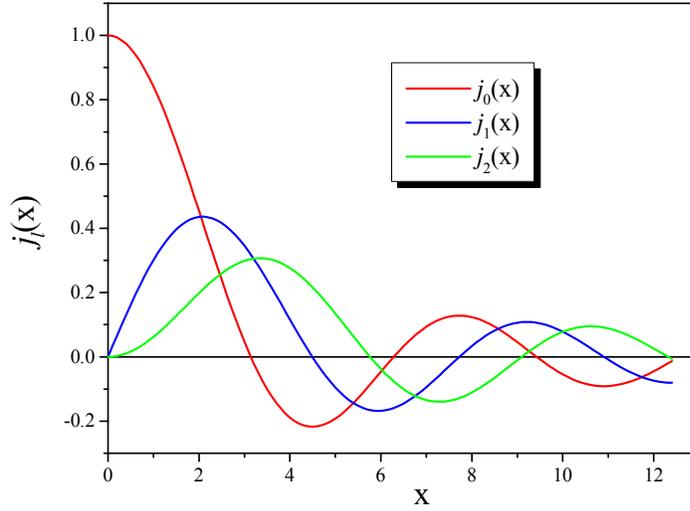
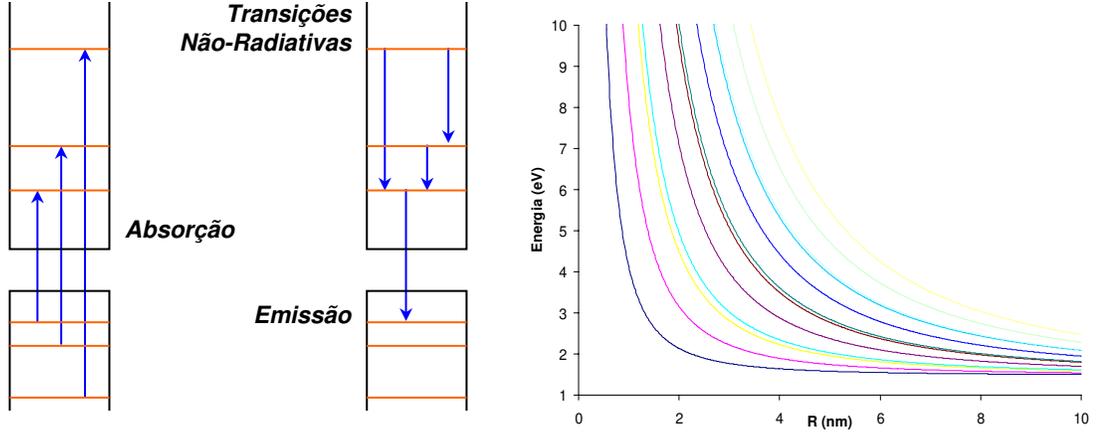


Figura 2.1: Funções de Bessel $j_l(x)$ para $l = 0, 1, 2$. Notar que os primeiros três zeros correspondem a funções diferentes

As energias $E_{n,l} = \hbar^2 k_{n,l}^2 / 2m$ são obtidas através da condição de contorno $j_l(kR) = 0$. Se $\chi_{n,l}$ é a n -ésima raiz da função $j_l(x)$ os níveis de energia são dados por $E_{n,l} = \chi_{n,l}^2 \hbar^2 / 2mR^2$. A Figura 2.1 mostra a localização das raízes das 3 primeiras funções de Bessel esféricas. A função j_0 tem raízes sempre que $x = n\pi$ e fornece o estado fundamental para $E_{1,0} = \pi^2 \hbar^2 / 2m_e R^2 = h^2 / 8m_e R^2$. O próximo estado excitado vem da primeira raiz de j_1 , $\chi_{1,1} = 4,4934$, com energia $(4,4934/\pi)^2 = 2,05$ vezes maior do que a do estado fundamental.

Assim são obtidos os níveis de energia do confinamento para o elétron e o buraco, como na Figura 2.2(a). A partir destes níveis de energia e das funções de onda podem-se calcular as transições possíveis. É interessante observar a que o pequeno tamanho do ponto quântico leva a uma discretização dos níveis de energia do semiconductor “bulk”. A energia no caso do “bulk” que era uma função de k^2 para o ponto quântico mantém esta relação, mas só existe para valores discretos de k que satisfaçam a condição de contorno, com a função de onda se anulando nas “bordas” do ponto

quântico.



(a) Níveis de energia do ponto quântico, ilustrando a absorção e a luminescência

(b) Energia das transições em função do raio do ponto quântico

Figura 2.2: Transições entre bandas para pontos quânticos de $CdTe$ calculadas pelo modelo do Poço de Potencial Esférico Infinito.

2.2 Absorção

A partir dos níveis de energia calculados para o ponto quântico segundo o modelo do poço de potencial esférico infinito obtemos os níveis de energia como mostrados na Figura 2.2(a). Considerando $m_{eff}^e = m_{eff}^h$, definimos a massa reduzida μ como $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$. As regras de seleção para as transições entre bandas exigem que o n e l das funções envelope sejam idênticos². Por ortogonalidade das funções ϕ , só temos transições para $\Delta l = 0$. Dessa forma, as energias dos picos de absorção observadas experimentalmente são dadas por

$$E_{n,l} = E_g + \frac{\chi_{n,l}^2 \hbar^2}{2\mu R^2} \quad (2.9)$$

Nesse modelo a energia de transição é inversamente proporcional ao quadrado do raio do ponto quântico. Como temos diversas funções de Bessel e cada uma destas funções tem diversas raízes, temos então uma quantidade muito grande de transições. As energias dessas transições podem ser visualizadas na Figura 2.2(b). É interessante

notar que à medida que o ponto quântico torna-se maior, os níveis de energia vão se juntando, formando uma banda.

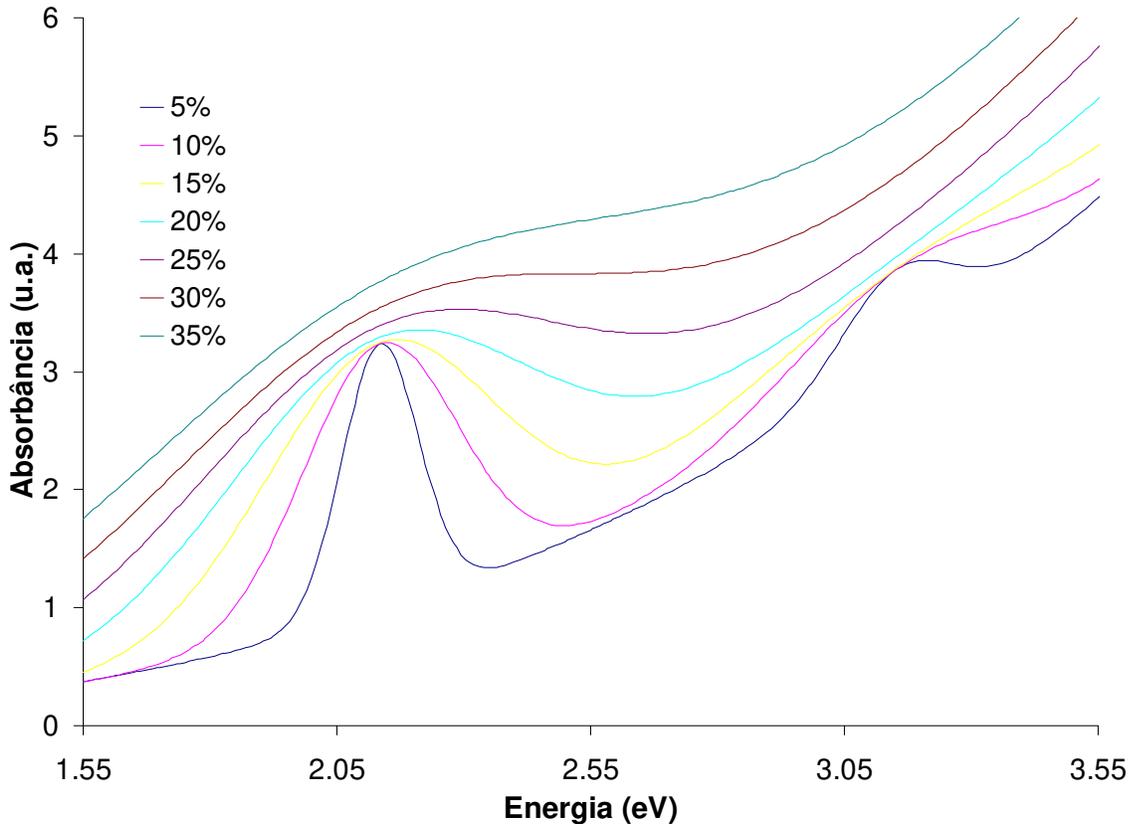


Figura 2.3: Espectros de absorção em função da Energia de um ponto quântico de CdTe de raio 2 nm calculado pelo modelo de poço de potencial esférico infinito. Podem-se ver os picos relativos às duas primeiras transições.

É importante considerar que tratamos de sistemas com quantidades molares de material, ou seja, temos uma quantidade grande de pontos quânticos, com uma certa distribuição de tamanhos em torno de um tamanho médio. Se considerarmos as energias de absorção e de emissão dos pontos quânticos como distribuições delta, então o espectro de absorção e/ou emissão pode ser considerado como uma composição espectral da distribuição de tamanhos do sistema. Levando em conta a força de oscilador e uma função cúbica de fundo, o espectro de absorção em função da energia para o sistema seria como mostrado na Figura 2.3. Como normalmente se mede o

espectro de absorção em função do comprimento de onda, este tem a forma como mostrada na Figura 2.4.

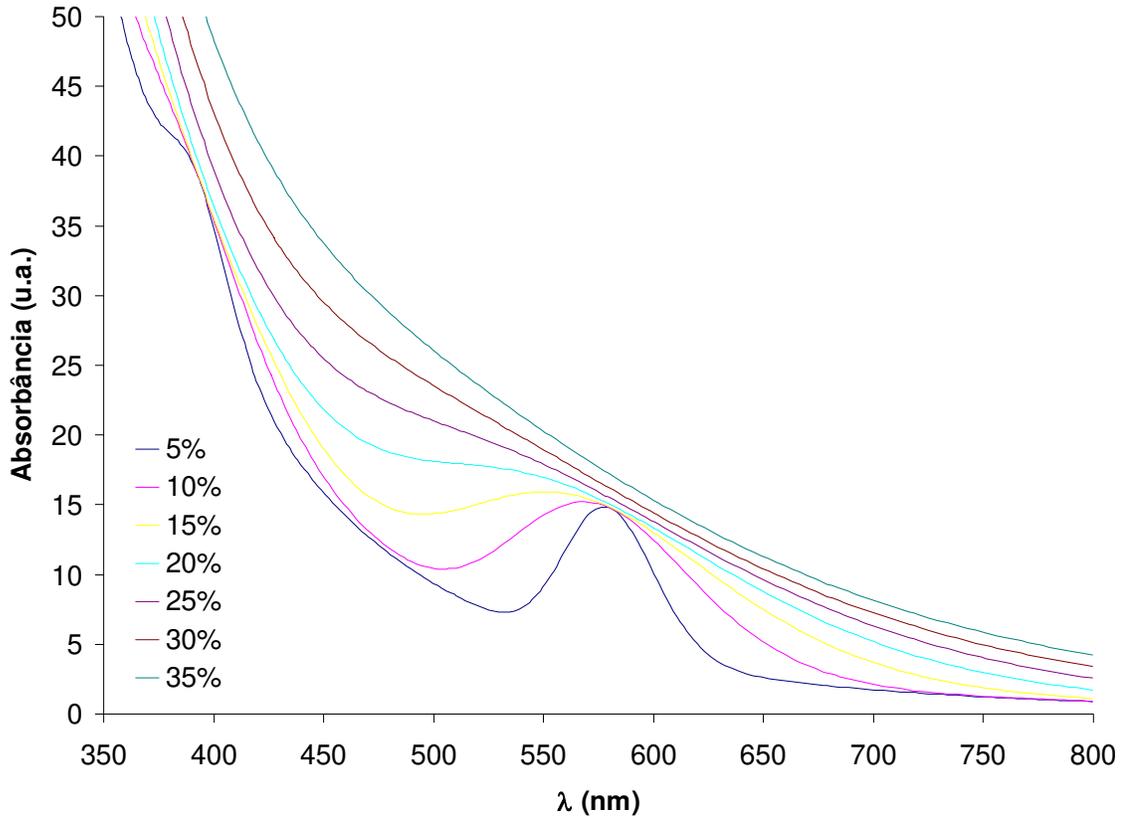


Figura 2.4: Espectros de absorção em função do Comprimento de Onda de um ponto quântico de CdTe de raio 2 nm calculado pelo modelo de poço de potencial esférico infinito. Podem-se ver os picos relativos às duas primeiras transições.

2.3 Luminescência

Para o caso da luminescência o raciocínio é o mesmo, no entanto há duas considerações extras a serem feitas. Uma é que quando um fóton é absorvido em um nível que não o fundamental, o elétron e o buraco formados caem para o nível fundamental geralmente através de uma transição não radiativa, e desta forma o espectro de luminescência visto tem apenas um pico referente à transição entre os níveis fundamentais

do elétron e do buraco, ou seja, o “gap” óptico do ponto quântico. O segundo fator de fundamental importância a ser levado em conta é o fato de nem todo par elétron-buraco formado decair de forma radiativa dos níveis fundamentais do ponto quântico. Defeitos de superfície ou de cristalinidade existentes podem criar níveis de energia mais profundos que podem atrair o elétron e/ou o buraco, e estes níveis podem ter tempos de vida muito grande, o que faz com que a eficiência de luminescência seja muito baixa.

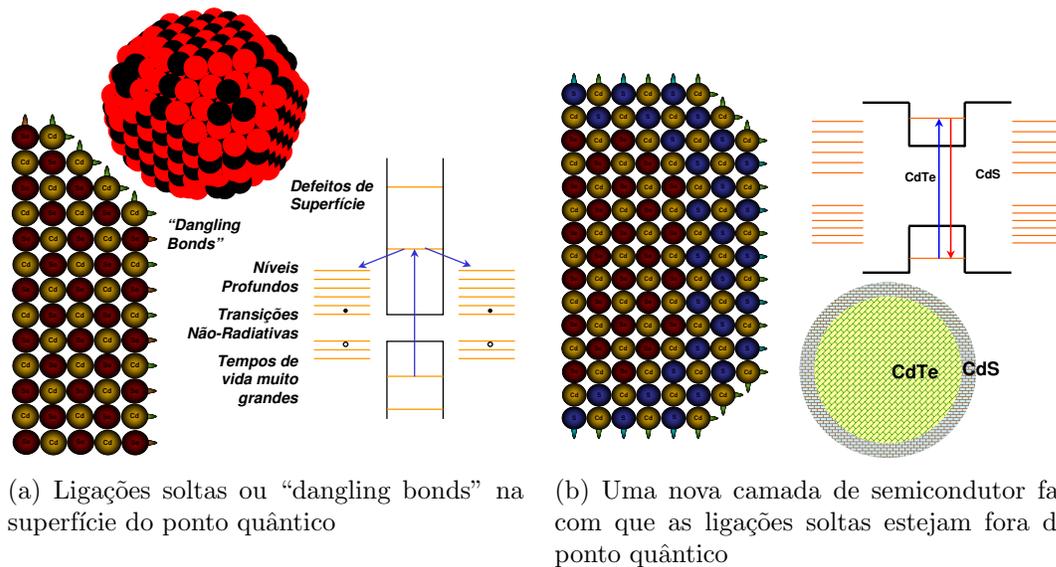


Figura 2.5: Ilustração do efeito da passivação da superfície e a luminescência do ponto quântico

Dos principais defeitos de superfícies existentes, os mais comuns são os chamados “dangling bonds” ou ligações soltas. Como dentro do cristal cada átomo de *Se* ou *Cd* por exemplo, mantém quatro ligações com seus vizinhos; já na superfície, a ausência de vizinhos faz com estes átomos não tenham com quem se ligar, como exemplificado em duas dimensões na Figura 2.5(a). Formas de se diminuir o número de ligações soltas na superfície dos cristais são chamadas de passivação. A passivação da superfície, ao diminuir o número de ligações soltas faz com que a eficiência de luminescência do ponto quântico aumente. Uma forma muito engenhosa de passivar a superfície do ponto quântico é crescer uma camada de material inorgânico em volta do ponto quântico, com uma energia de “gap” maior que a do material do ponto quântico.

No caso de dois materiais semicondutores, os níveis de energia dos defeitos ficam blindados dos níveis de energia o ponto quântico por uma barreira correspondente à diferença entre as energias das bandas dos dois materiais, aproximadamente. Se a camada tiver espessura suficiente de modo que os portadores não tunelem, então estes portadores deverão decair de forma radiativa, ou seja, luminescer, como mostrado na Figura 2.5(b). Este tipo de passivação em que se usa uma camada de um outro semiconductor crescido sobre o ponto quântico define uma classe de pontos quânticos chamados de “core-shell”. Entretanto a forma mais comum de passivação consiste em usar um passivante orgânico, que também funciona como estabilizante da solução coloidal.

Referências Bibliográficas

- [1] Carlos Roberto Mendes de Oliveira. *Estudo do confinamento quântico em semicondutores II-VI: poços quânticos e pontos quânticos*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1995.
- [2] Gastón Esteban Tudury. *Medidas de propriedades não lineares resolvidas no tempo em vidros dopados com pontos quânticos semicondutores*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- [3] Antônio Álvaro Ranha Neves. *Nanocristais coloidais de semicondutores II-VI e IV-VI*. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2002.
- [4] Claude Cohen-Tanoudji, Bernard Diu, and Frank Laloë. *Quantum Mechanics*, volume 1. Herman and John Wiley & Sons, 1977.

Capítulo 3

Sistemas coloidais

3.1 Introdução aos sistemas coloidais

Neste Capítulo apresentamos a teoria clássica de colóides e de cinética de crescimento de partículas. Convém ressaltar que muitas destas teorias foram feitas para partículas micrométricas e submicrométricas, em uma época em que não se cogitavam nem síntese nem manipulação de estruturas nanométricas. Com o advento de tais estruturas, novas perspectivas teóricas têm surgido, dentre elas a “nanotermodinâmica”¹⁻⁵. No entanto, não entraremos nessa discussão, nos restringindo apenas à teoria clássica para sistemas coloidais.

3.1.1 Definição de sistema coloidal

Sistemas Coloidais de partículas de ouro já eram conhecidas muitos séculos atrás, e sua natureza, sendo “partículas de ouro em um fluido divididas extremamente finas” foi reconhecida tão logo em 1774 por Juncher e Macquer. O ano de 1861 marca o início da pesquisa sistemática em sistemas coloidais pelas publicações de Thomas Graham. Graham fez uma descrição entre dois tipos de soluções: soluções do tipo capazes de se difundiam através de uma membrana e soluções que não se difundiam através da membrana. Graham deu o nome de “colóide” a este último tipo. Colóides não se difundem através de uma membrana, simplesmente porque a espécie dissolvida é tão grande que sua dimensão linear é maior que os poros da membrana⁶. Estas partículas grandes são hoje em dia chamadas de “partículas coloidais”.

Antes das publicações de Graham em 1827, o botânico Robert Brown observou movimento irregular de grãos de pólen em água, acontecendo que todos os grãos têm tamanhos coloidais. Não houve um acordo sobre a origem deste movimento irregular, que teve um papel muito importante no estabelecimento da natureza molecular da natureza. O movimento irregular observado por Brown é conhecido como movimento browniano de partículas coloidais. Muito embora já fosse geralmente aceito por volta de 1910 que as moléculas fossem mais que invenções dos teóricos, o trabalho experimental de Jean Perrin (1910) definitivamente fechou esta questão. Ele confirmou as predições teóricas de Albert Einstein (1906) e de Paul Langevin (1908), e verificou que as partículas coloidais eram nada mais nada menos que “moléculas grandes”. Seu movimento irregular foi verificado como movimento térmico, comum a todas as moléculas, mas somente visível por técnicas de microscopia óptica.

Os colóides de Graham são soluções das tais moléculas grandes exibentes de movimento browniano, de forma que as partículas coloidais são também chamadas partículas brownianas. Estas devem ser grandes se comparadas às moléculas do solvente, mas pequenas tais que exibam movimento térmico (browniano). De qualquer forma, partículas em solução são coloidais se forem grandes mas não grandes demais.

Não há ainda uma definição rigorosa dos limites inferior e superior para partículas coloidais. O tamanho mínimo de uma partícula coloidal é posto pela restrição de que a estrutura do solvente (em sua escala de comprimento molecular) entra na interação com a partícula coloidal somente como uma média. Muitas moléculas de solvente supostamente interagem simultaneamente com a superfície de uma única partícula coloidal. A interação entre a partícula coloidal e as moléculas do solvente pode então ser descrita pelas equações macroscópicas de movimento do fluido, com as condições de contorno para o fluxo de solvente na superfície da partícula. O movimento browniano é então caracterizado pelas propriedades macroscópicas do solvente (como viscosidade e temperatura). Isto é válido quando o tamanho da partícula coloidal é ao menos dez vezes a dimensão linear da molécula de solvente. O tamanho mínimo de uma partícula browniana é portanto em torno de 1 *nm*.

O tamanho máximo de uma partícula coloidal é definido pelo fato de ela se comportar como uma molécula grande, ou seja, quando ela mostra um movimento térmico vívido. Movimento térmico é relevante somente quando os deslocamentos térmicos são frações comparáveis à dimensão linear da partícula durante faixas de tempo ex-

perimentais típicas. Um tijolo na água tem também um movimento térmico, mas os deslocamentos relativos ao seu próprio tamanho em uma escala de tempo experimental típica é extremamente pequeno. O movimento térmico de tijolos na água é irrelevante em tais sistemas. À medida em que o movimento térmico toma importância nos processos nas soluções de objetos grandes, estes objetos são classificados como coloidais ou brownianos. Isto limita o tamanho das partículas coloidais a aproximadamente $10 \mu m$.

Soluções coloidais são mais conhecidos como suspensões ou dispersões, uma vez que se compõem de material sólido (coloidal) “suspense” ou “disperso” em uma fase líquida⁷. Há de forma geral, três tipos de dispersões a se distinguir, dependendo das propriedades de uma única partícula coloidal: i) as partículas coloidais são entidades rígidas; ii) são moléculas muito grandes e flexíveis, também chamadas macromoléculas; iii) são aglomerações de pequenas moléculas em equilíbrio com seu meio ambiente. Exemplos do segundo tipo são soluções coloidais de polímeros, soluções de moléculas de proteínas grandes, vírus muito grandes. Soluções de polímeros podem também se comportar como dispersões do primeiro tipo, quando a cadeia polimérica é reduzida a um objeto esférico rígido.

Um exemplo de colóide do terceiro tipo são as micro-emulsões, que na maioria se compõem de gotas de um líquido polar/apolar em um líquido apolar/polar, junto com moléculas surfactantes que estão presas na interface entre os dois líquidos. As gotas constituem partículas coloidais que podem trocar material entre si. Pretendemos apenas considerar o primeiro caso de suspensão, ou seja, de uma forma geral limitaremos a discussão a partículas brownianas esféricas rígidas.

As dispersões coloidais podem ser liofóbicas (hidrofóbicas, se o meio da dispersão é aquoso) ou liofílico (hidrofílico). Sóis liofílicos são formados espontaneamente quando um material seco e coerente é posto em contato com um meio dispersivo, uma vez que são termodinamicamente mais estáveis que os estados iniciais de material coloidal seco mais um meio dispersivo (entropia da mistura). Sóis liofóbicos não podem ser formados por dispersão no meio. Eles são termodinamicamente instáveis com respeito à separação em fases macroscópicas, mas podem se manter por um longo tempo em uma fase metaestável. Se todas as partículas de um sistema são aproximadamente do mesmo tamanho, o sistema é chamado monodisperso, caso contrário, heterodisperso.

Sóis coloidais podem ser formados por dispersão mecânica, dividindo-se partículas

grandes mecanicamente ou por dissolução, no caso de sóis liofílicos; ou por condensação, partindo-se de soluções supersaturadas como produto de reações químicas. Quando se usa o método da condensação, as moléculas ou íons são depositadas em um núcleo, que pode ser da mesma espécie do colóide (nucleação homogênea), ou de uma espécie diferente (nucleação heterogênea). Um agregado com um número pequeno de átomos é chamado de embrião. Um embrião crítico é aquele que tem o tamanho tal que a energia de Gibbs a pressão e temperatura constantes é máxima. Um embrião maior que este é chamado de núcleo homogêneo.

Um agente nucleante é o tal que, uma vez adicionado ou presente no sistema, induz tanto a nucleação homogênea quanto heterogênea. A taxa de nucleação é número de núcleos formados por unidade de tempo por unidade de volume. A maioria dos sistemas coloidais são metaestáveis ou instáveis com respeito à sua fase “bulk” com as possíveis exceções dos sóis liofílicos.

Estabilidade coloidal quer dizer que as partículas não se agregam em uma taxa significativa. A conotação precisa depende do tipo de agregação sob consideração. Quando um sol é instável (ou seja, a taxa de agregação não é desprezível), a formação de agregados é chamada coagulação ou floculação. Muitos autores chamam de coagulação à formação de agregados compactos, levando à separação macroscópica de um coágulo; e floculação implicando a formação de uma rede aberta que pode ou não se separar macroscopicamente. Em formas gerais, as palavras podem ser equivalentes, e muitas vezes é melhor especificar exatamente o significado que se quer dar a cada uma. A situação reversa da coagulação ou floculação, isto é, a dispersão dos agregados para formar uma suspensão estável é chamada de defloculação ou às vezes, peptização. A taxa de agregação é determinada pela frequência de colisões e pela probabilidade de coesão durante a colisão. Um surfactante (“surface active agent”) é uma substância que baixa a tensão do meio em que está dissolvido e/ou a tensão interfacial com outras fases, e neste sentido, é adsorvido pelas duas fases (ambifílico). Um surfactante em uma solução está frequentemente associado com os colóides, formando micelas.

3.1.2 Interação entre sistemas coloidais

Há muitos modelos de sistemas coloidais consistindo de partículas de metais como ouro, prata, cobre, chumbo, mercúrio, ferro e platina. Exemplos de partículas co-

coloidais não metálicas são carbono, enxofre, selênio, telúrio dentre outras. Há muitos métodos de se preparar estas partículas, incluindo químicos, eletroquímicos e mecânicos.

Há dois modelos partículas esféricas mais comumente usados, de forma a compreender as bases microscópicas de fenômenos macroscópicos, e são as partículas de latex e de sílica amorfa⁸. As partículas de latex consistem de cadeias de PMMA (poly[metilmetacrilato]). Em água, que é um solvente fraco para o PMMA, estas partículas são esferas compactas rígidas, enquanto em, por exemplo, um solvente apolar como benzeno, que é um bom solvente para o PMMA, a partícula incha, tornando-se uma leve e deformável esfera. O modelo das partículas de sílica consiste de um caroço rígido de SiO_2 amorfo. A solubilidade em solventes particulares depende das propriedades de superfície destas partículas, que podem ser modificadas de várias formas. Diferentes modificações químicas da superfície dão lugar a diferentes potenciais de interação entre as partículas coloidais.

Duas forças que estão sempre presentes são a força atrativa de van der Waals e a interação repulsiva entre os caroços duros. A força atrativa desestabilizante de van der Waals é relativamente de curto alcance e pode ser mascarada pelas forças repulsivas de longo alcance devidas às cargas na superfície das partículas (repulsão eletrostática), cadeias de polímeros enxertadas na superfície (repulsão estérica) ou a uma camada de solvatação (por exemplo, partículas de sílica em água são envoltas por uma camada de 3 nm de espessura de água, o que torna estas partículas relativamente insensíveis às forças de van der Waals. A interação repulsiva entre os caroços duros é simplesmente devida ao enorme aumento de energia quando duas partículas coloidais se sobrepõe. Esta interação que é zero quando a separação entre os centros de duas partículas coloidais esféricas é maior que a soma de seus raios e virtualmente infinita para separações menores que isto. Para esferas com um caroço leve, como por exemplo as esferas inchadas de latex em um bom solvente, a interação repulsiva aumenta gradualmente com a diminuição da distância entre as partículas coloidais.

A superfície de uma partícula coloidal pode carregar grupos químicos ionizados. O material do caroço de partículas coloidais em si pode ser composto de grupos carregados, ou se pode quimicamente anexar polímeros carregados à superfície da partícula quando é favorável se usar solventes mais apolares. As cargas de superfície de tais partículas coloidais se repelem umas às outras. O potencial de interação

entre pares de tais partículas carregadas não é um potencial coulombiano repulsivo ($\approx 1/r$, com r sendo a distância entre os centros das duas partículas), mas é ocultado pelos íons livres no solvente. Quando há em um meio uma partícula com superfície carregada negativamente, íons livres de carga negativa são expulsos da região em volta da partícula, enquanto que íons livres de carga positiva são atraídos em direção a ela. Neste caso, a distribuição de cargas em volta da partícula é chamada de dupla camada, que é a responsável por ocultar ou suprimir as cargas de superfície.

A forma assintótica do potencial de interação entre pares a grandes distâncias, onde a energia potencial não é tão grande, é um potencial coulombiano mascarado, ou equivalentemente, um potencial de Yukawa, ($\approx \exp\{-kr\}/r$), em que k é uma medida da efetividade do ocultamento ou uma extensão da dupla camada. O mascaramento é mais eficiente (k grande) para maiores concentrações de íons livres, e a adição de sal pode diminuir a repulsão da dupla camada de forma que as forças de van der Waals se tornem ativas, o que leva a uma agregação das partículas do colóide. Quando a energia potencial é grande, a forma do potencial de Yukawa e a interação entre pares não mais funciona, e o potencial assume formas mais complicadas em função da distância. O potencial total, sendo a soma da energia de van der Waals e a energia de interação devida às cargas na superfície, incluindo o papel dos íons livres na solução, é comumente conhecido como potencial DLVO (Deryaguin-Landau-Verwey-Overbeek, os cientistas que estabeleceram a teoria referente a este tipo de interação). Para baixas concentrações de íons livres no solvente e forças de van der Waals desprezíveis, o potencial DLVO de interação entre pares é uma interação repulsiva de longo alcance.

As superfícies das partículas podem ser recobertas com longas cadeias de polímeros, em que as cadeias estão tanto agregadas à superfície da partícula quanto fisicamente adsorvidas. O comprimento destas cadeias é usualmente muito pequeno em comparação com o tamanho do caroço das partículas coloidais. Quando o solvente é um bom solvente para o polímero, as “cerdas” poliméricas em duas partículas coloidais são repulsivas, uma vez que o polímero prefere se dissolver no solvente que em seu próprio meio. Este tipo de interação é chamada de repulsão estérica. A interação é praticamente uma interação repulsiva entre os caroços duros. Na prática tais repulsões estéricas são frequentemente essenciais para ocultar as forças atrativas desestabilizantes de van der Waals. Para polímeros muito longos, a faixa de interações repulsivas é também grande, e lembram as partículas balofas de látex quando em um

bom solvente. Por outro lado, se o solvente não é um solvente muito bom para o polímero, a melhor situação é a sobreposição entre as cerdas poliméricas. Isto então resulta em um potencial de interação entre pares de muito curto alcance, quase que como uma interação entre os caroços duros.

3.2 Princípios de cristalização

3.2.1 Importância dos estudos em cristalização

Muitos fenômenos físicos que ocorrem tanto em materiais orgânicos quanto em materiais inorgânicos têm sua escala de comprimentos entre 1 nm e 100 nm (10^2 a 10^7 átomos). O controle do tamanho físico destes materiais pode ser usado para sintonizar suas propriedades. Em escala nanométrica, novos fenômenos mesoscópicos característicos deste estado intermediário da matéria que não são encontrados nem no material “bulk” nem em sistema molecular se desenrolam, como exemplo as propriedades ópticas e eletrônicas de metais e semicondutores e sua dependência no tamanho do cristal⁹. O processo de crescimento de nanocristais é dividido em três etapas interdependentes, uma vez que o sistema está em contínua evolução: nucleação, crescimento, amadurecimento. Ao passo que a nucleação e o crescimento vão ocorrendo, a supersaturação da solução decresce, o que faz com que as taxas de nucleação e de crescimento diminuam. Neste sentido, o sistema tende ao equilíbrio, o que faz com que fatores termodinâmicos tomem espaço frente aos fatores cinéticos. Novas modificações polimórficas e transições de fase podem ocorrer, uma vez que há no meio cristais formados em diferentes tempos o que gera entre eles uma diferença de tamanho. O amadurecimento de Ostwald entra em ação, o que faz com que os cristais maiores cresçam em detrimento dos cristais menores. Finalmente, devido à variação na supersaturação e à presença de impurezas, há às vezes mudança de hábito¹⁰.

3.2.2 Nucleação homogênea

Nucleação é a formação de uma nova fase dentro de uma fase já existente e separada desta por uma superfície bem definida. Muitos materiais contêm várias fases e em alguns casos, uma ou mais dessas fases é formada por nucleação, dentro da chamada solução supersaturada. No caso em questão, tem-se dois íons, o do metal e

o do calcogênio, que correspondem aos precursores do composto semiconductor. Estes íons podem se movimentar por difusão dentro do solvente e reagir formando o composto sólido, o que chamaremos aqui de precipitação. Para que a precipitação ocorra a solução deve estar supersaturada, ou seja, a concentração do soluto deve exceder o valor de saturação a determinadas temperatura e pressão. Na saturação há um equilíbrio entre as taxas de transformação das moléculas de uma fase para outra, em outras palavras, a taxa de átomos dispersos entrando da matriz para a fase sólida é igual à taxa de átomos que abandonam a fase sólida para se dispersarem na matriz. Isto corresponde a um estado de equilíbrio termodinâmico.

Do ponto de vista termodinâmico existe uma concentração de soluto em estado iônico máxima que um solvente é capaz de suportar que é a chamada concentração de saturação C^* . Uma solução com esta exata concentração de soluto é chamada de saturada. A partir do momento que a concentração de soluto ultrapassa esta concentração crítica o excesso de soluto tende a passar para o estado de menor energia, saindo do estado iônico e passando para o estado sólido, (mudança de fase). Entretanto é possível aumentar a concentração sem que ocorra mudança de fase, devido a uma memória da fase anterior.

Cada uma das fases representa um mínimo da função de Gibbs G e há ainda uma barreira para que o sistema passe de um mínimo para outro (memória de fase). Perturbações facilitam a transição de fase ao prover a energia necessária para romper a barreira. Na ausência de perturbação é possível que se atinja um alto grau de supersaturação. No entanto à medida que a supersaturação aumenta, a barreira diminui até um ponto em que é possível sua transição pelos precursores. Esta situação está ilustrada na Figura 3.1. A taxa de nucleação depende fortemente da supersaturação, ou seja, de quanto a concentração dos precursores se encontra longe da concentração de saturação.

3.2.3 Supersaturação

O sentido de uma transformação espontânea, a temperatura e pressão constantes, é determinado pelo sentido dos menores valores da energia de Gibbs G . A composição de uma mistura reacional no equilíbrio fica determinada pelo cálculo da energia de Gibbs da mistura reacional e pela identificação da composição que corresponde ao mínimo de G .

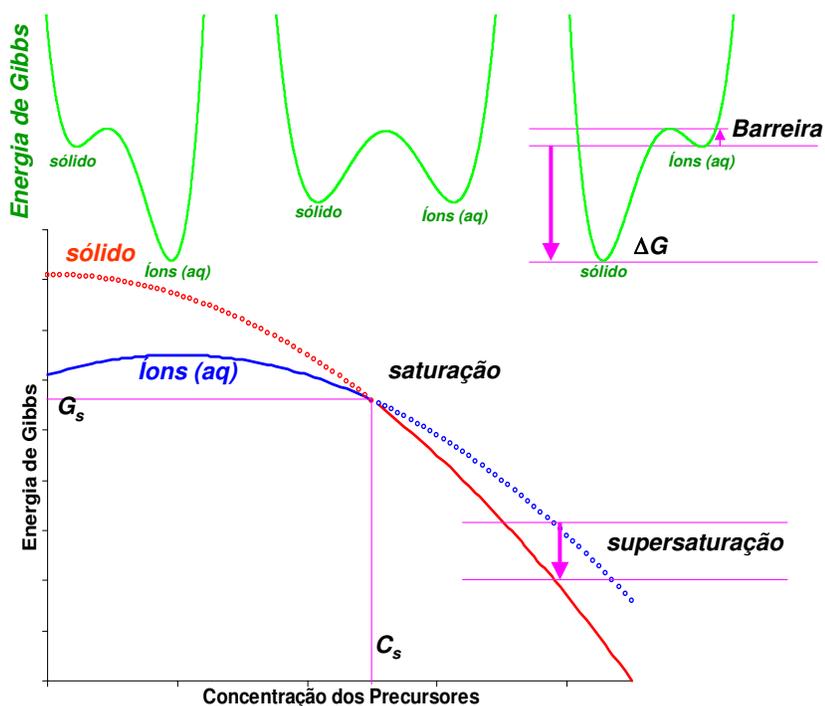


Figura 3.1: Variação da Energia de Gibbs em função da concentração de precursores na solução

Tomemos uma reação $A \rightleftharpoons B$. Seja $d\xi$ um número infinitesimal de moles de A que se transformou em B . A variação no número de moles de A e de B pode ser dada por $dn_A = -d\xi = -dn_B$. A variável ξ é o grau de avanço da reação. Quando este avanço é finito, então $n_A = n_{A0} - \Delta\xi$ e $n_B = n_{B0} + \Delta\xi$. A energia de Gibbs da reação se define como a derivada da energia de Gibbs em função do grau de avanço da reação.

$$\Delta_r G = \left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{p,T} \quad (3.1)$$

Como $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = \mu_A d\xi - \mu_B d\xi$ então

$$\Delta_r G = \mu_A - \mu_B \quad (3.2)$$

ou seja, $\Delta_r G$ pode ser interpretada como a diferença entre os potenciais químicos de produtos e reagentes na composição da mistura reacional. Como os potenciais químicos se alteram com a composição, a derivada da curva de energia de Gibbs em

função do grau de avanço da reação também se altera. Além disto, como a reação avança no sentido de diminuir G , temos que a reação é espontânea no sentido de $A \rightarrow B$ se $\mu_A > \mu_B$. Quando $\mu_A = \mu_B$ temos a composição da mistura reacional no equilíbrio. Para uma reação genérica do tipo



sendo a a atividade de uma espécie, define-se

$$Q = \frac{a(Z)^z a(W)^w}{a(X)^x a(Y)^y} \quad (3.4)$$

Como o potencial químico de uma espécie química J pode ser expresso em termos de sua atividade pela expressão

$$\mu_J = \mu_J^0 + RT \ln a_J \quad (3.5)$$

podemos escrever a energia de Gibbs da reação como

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q \quad (3.6)$$

em que $\Delta_r G^0$ é a energia de Gibbs padrão da reação, e que pode ser calculada por

$$\Delta_r G^0 = \sum n G_{m,prod}^0 - \sum n G_{m,react}^0 \quad (3.7)$$

sendo que para uma espécie qualquer

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \quad (3.8)$$

tal que H^0 e S^0 são valores tabelados. Esta expressão é também escrita em função das energias de formação, como seguinte:

$$\Delta_r G^0 = \sum n \Delta_f G_{m,prod}^0 - \sum n \Delta_f G_{m,react}^0 \quad (3.9)$$

Quando os sistema entra em equilíbrio, ou seja,

$$\Delta_r G = 0 \quad (3.10)$$

tem-se que

$$K = \left[\frac{a(Z)^z a(W)^w}{a(X)^x a(Y)^y} \right]_{eq} \quad (3.11)$$

o que nos permite escrever

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad (3.12)$$

de onde tiramos

$$K = \exp \left\{ \frac{\Delta_r G_m^0}{RT} \right\} \quad (3.13)$$

De (3.6) e de (3.12) temos então que

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K} \quad (3.14)$$

em que se define a supersaturação S como sendo

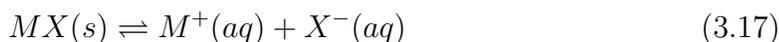
$$S = \frac{Q}{K} \quad (3.15)$$

Para o caso de soluções diluídas sendo a uma função adimensional e $M = 1 \text{ molar} = 1 \text{ mol/l}$ é comum fazer a aproximação

$$a(X) \approx [X]/M \quad (3.16)$$

3.2.4 Produto de solubilidade

Pode-se discutir a solubilidade S (molalidade (mol/kg) de solução saturada) de sal pouco solúvel em termos do equilíbrio



Somente a parte relativa ao produto determina o equilíbrio, já que a quase totalidade do sal estará na forma sólida. Assim a constante de equilíbrio pode ser escrita na

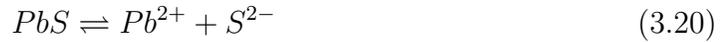
forma

$$K_{PS} = a(M^+)a(X^-) \approx [M^+][X^-] \quad (3.18)$$

o que nos permite reescrever a variação na energia de Gibbs como sendo

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{a(M^+)a(X^-)}{K_{PS}} \quad (3.19)$$

Na Tabela 3.1 temos valores do produto de solubilidade para diversos semicondutores. Como exemplo vejamos o caso do sulfeto de chumbo.



A supersaturação é então dada por

$$S = \frac{a(Pb^{2+})a(S^{2-})}{K_{PS}^{PbS}} \approx \frac{[Pb^{2+}][S^{2-}]}{K_{PS}^{PbS}} \quad (3.21)$$

Para uma solução saturada, $S = 1$, de onde podemos concluir que se $K_{PS}^{PbS} = 3,4 \cdot 10^{-28}$. Então $C^* = \sqrt{K_{sp}} = 1,8 \cdot 10^{-14} M$

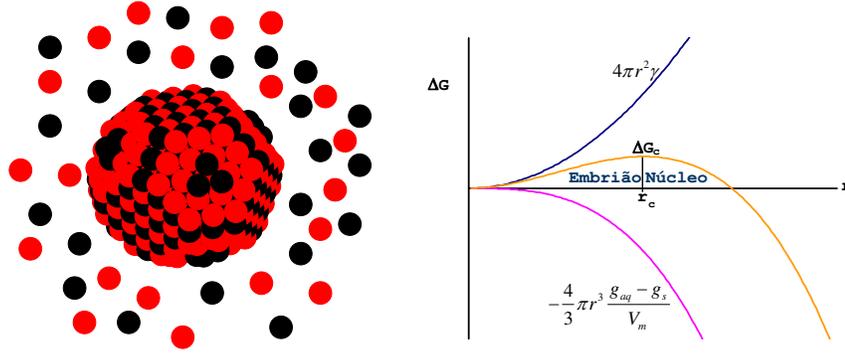
Tabela 3.1: Valores de K_{ps} para Vários Semicondutores

$K_{PS}^{PbS} = 3,4 \cdot 10^{-28}$	$K_{PS}^{ZnS} = 1,2 \cdot 10^{-23}$	$K_{PS}^{CdS} = 3,6 \cdot 10^{-29}$
$K_{PS}^{CdSe} = 3,4 \cdot 10^{-33}$	$K_{PS}^{HgS} = 2,0 \cdot 10^{-49}$	$K_{PS}^{HgSe} = 1,0 \cdot 10^{-59}$

O caso mais intuitivo é o do $NaCl$, cujo produto de solubilidade é $K_{PS}^{NaCl} = 36$, o que dá uma concentração de saturação de $C^* = 6M$, o que corresponde a 351 g/l. Para o caso do HgS temos que a saturação é atingida com um átomo de Hg^{2+} e um S^{2-} em três litros d'água!

3.2.5 Energia livre de ativação

Quando a supersaturação suficiente ocorre, os núcleos se formam de acordo com dois mecanismos principais: quando a nucleação ocorre no interior de uma solução, é chamada de nucleação homogênea. Por outro lado quando ela ocorre sobre um substrato sólido é chamada nucleação heterogênea. Em soluções em que a energia média



(a) Íons em uma solução supersaturada tendem a precipitar formando cristais

(b) A formação de cristais leva a mudança na Energia Livre de Gibbs

Figura 3.2: Concorrência entre os termos da Energia de Gibbs quando uma quantidade molar de íons passa da forma iônica ou aquosa g_{aq} para a forma sólida g_s

fornecida pela supersaturação é constante, deve haver algumas flutuações de energia de forma que possam se obter embriões que se transformarão em núcleos e depois cristais. No primeiro passo do processo, as moléculas que se difundem aleatoriamente através da solução se encontram e coalescem na forma de pequenos agregados. Daí a formação de embriões é mais freqüentemente o resultado da adição de monômeros a agregados já existentes.

Suponha que num determinado meio ocorra a coexistência de íons dispersos e de íons formando partículas sólidas. Seja g_d a energia livre por íon dos íons dispersos, g_c a energia livre por íon do cristal, γ a tensão superficial e v_c o volume do íon. Na cristalização, ou seja, na transformação dos íons dispersos em sólido, teremos então uma mudança na energia livre ΔG proveniente de duas mudanças específicas. A primeira corresponde à diferença entre as energias livres dos íons dispersos e os íons cristalinos Δg_v . A segunda, à energia interfacial Δg_s . Para uma partícula de raio r , uma quantidade de energia igual a $4/3\pi r^3 \Delta g_v$ é liberada na cristalização e uma quantidade igual a $4\pi r^2 \Delta g_s$ é gasta para formar a interface, o que dá um saldo final de

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \Delta g_s \quad (3.22)$$

em que $\Delta g_v = (g_c - g_d)/v_c$. Para que ocorra a precipitação, a solução deve estar supersaturada, o que faz com que $g_c - g_d$ seja negativo. Para criar a interface, o

sistema sai de um estado anterior em que não havia interface alguma para um estado posterior com uma interface. A diferença de energia para criar esta interface é dada por $\Delta g_s = \gamma$. Os íons passam do estado iônico para o estado cristalino através de uma equação química, então $\Delta g_v = \Delta_r G$. Das equações (3.14), (3.15) e (3.23), e substituindo o volume iônico v_c pelo volume molar V_m (mais usado em físico-química), temos:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{k_B}{V_m} T \ln S + 4\pi r^2 \gamma \quad (3.23)$$

Como pode ser visto na Figura 3.2, há uma concorrência entre estes termos, esta função tem um valor máximo quando a derivada da variação da energia de Gibbs em função do raio da partícula é zero. O valor de r que satisfaz a esta condição é chamado de raio crítico e vale

$$r_{cr} = \frac{2V_m \gamma}{k_B T \ln S} \quad (3.24)$$

Substituindo este valor de r podemos encontrar a energia mínima para a formação do núcleo:

$$\Delta G_{cr} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2V_m \gamma}{k_B T \ln S} \right)^2 \gamma \quad (3.25)$$

que também pode ser escrita da forma

$$\Delta G_{cr} = \frac{\gamma}{3} 4\pi r_{cr}^2 \quad (3.26)$$

Com isto podemos concluir que o valor de mínimo de energia para que ocorra um núcleo estável sob uma supersaturação S é igual a um terço da energia necessária para formar sua superfície.

Se o núcleo tem um raio $r = r_c$ então ele é estável. No entanto, se uma molécula é retirada dele ($r < r_c$), ele vai se dissolver espontaneamente, enquanto se uma molécula é adicionada a ele ($r > r_c$), vai crescer espontaneamente, ambos os processos acontecem com um ganho de energia. Podemos ainda reescrever a equação (3.24) usando $S = C/C^\infty$

$$r_{cr} = \frac{2V_m \gamma / k_B}{\ln C(R) - \ln C^\infty} \quad (3.27)$$

Fazendo $R = r_{cr}$ obtemos a chamada equação de Gibbs-Thomson para a solubilidade

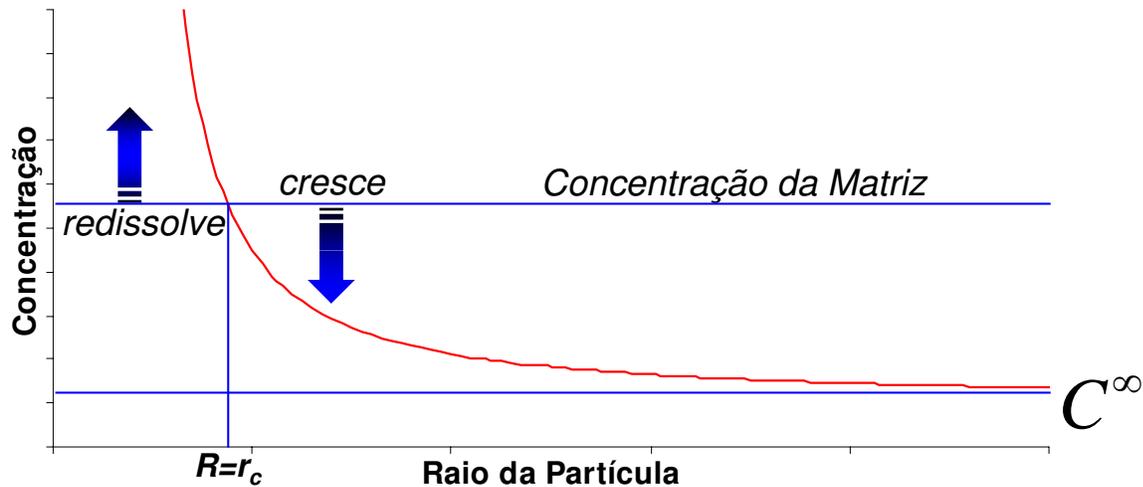


Figura 3.3: Solubilidade da partícula em função do seu raio. Partículas com concentração $C > C(R)$ vão se dissolver enquanto partículas com concentração $C < C(R)$ vão crescer.

de uma partícula:

$$C(R) = C^\infty \exp \left\{ \frac{1}{R} \frac{2\gamma V_m}{k_B T} \right\} \quad (3.28)$$

Esta equação representa a concentração de equilíbrio entre as fases para uma partícula de raio R , e C^∞ é a concentração de equilíbrio para uma partícula de raio infinito. Se $C(R) = C^{matriz}$ então a concentração na superfície do cristal será igual à concentração na matriz e a partícula então não irá nem crescer nem se dissolver, como mostrado na Figura 3.3. Contudo, é importante perceber que, ao surgir uma partícula na solução por nucleação, esta partícula cria em torno de si um gradiente de concentração que faz com haja difusão de monômeros, que tanto pode ser na direção da partícula quanto na direção contrária a ela, como mostrado na Figura 3.4. Na superfície da partícula se tem uma concentração de equilíbrio $C(R)$ que pode ser menor, igual ou maior à concentração da matriz.

3.2.6 Taxa de nucleação

A teoria clássica de nucleação considera a frequência de formação de núcleos como segue: um embrião que contém i átomos tem uma probabilidade p^+ de capturar um átomo e converter-se em embrião composto por $i + 1$ átomos e uma probabilidade p^-

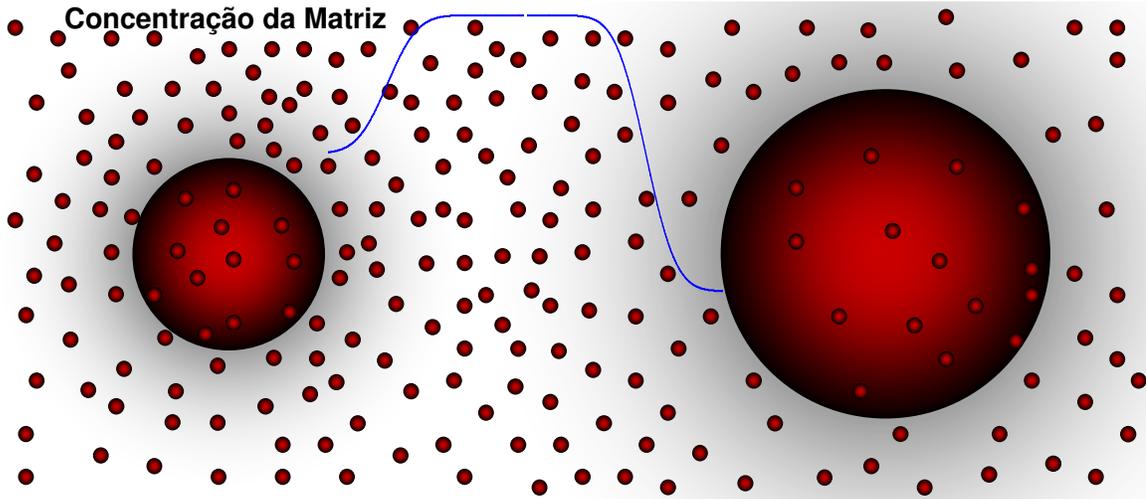


Figura 3.4: Partículas de tamanhos diferentes criam em torno de si gradientes diferentes, que fazem com que os monômeros da matriz se difundam para próximo da partícula e ela cresça, como será visto nas seções 3.2.7 e 3.2.8.

de perder ou emitir um átomo e converter-se em um embrião com $i - 1$ átomos. A probabilidade de absorção de um átomo depende da concentração na superfície do cristal $C(R)$ enquanto que a probabilidade de emissão p^- não depende da concentração externa ao cristal, mas depende do raio do mesmo, na forma de probabilidade de emissão termiônica $\exp\{A/R\}$, em que A é uma constante. No equilíbrio tem-se que $p^+ = p^-$, reestabelecendo assim o potencial químico. Supondo que cada núcleo crítico cresça para se constituir um cristal, e é portanto removido da distribuição, a frequência de formação de núcleos será dada pela frequência com que embriões subcríticos alcançam o tamanho crítico.

Por outro lado, para um átomo sair da fase líquida e se incorporar ao núcleo, ele tem de vencer uma barreira com energia livre de ativação ΔG_a . O número de vezes por segundo que o átomo tenta atravessar esta barreira na interface é dado por $\nu_0 = k_B T / \hbar$ e a probabilidade de que a tentativa tenha sucesso é igual a $\exp\{-\Delta G_a / k_B T\}$. Somente os átomos que se encontrarem na vizinhança da superfície do núcleo conseguirão atravessar a barreira. Esta frequência de nucleação depende portanto da concentração de átomos nas vizinhanças da superfície do núcleo e depende também especialmente da temperatura, sendo pequena para baixas temperaturas e grande para altas. Se a taxa de reação na superfície do núcleo for muito mais rápida que a taxa de difusão,

então o equilíbrio na interface será sempre estabelecido, de forma que o núcleo se estabilizará, absorvendo e emitindo átomos, em um raio R tal que a sua concentração será a concentração de equilíbrio para este raio $C_{eq}(R)$.

A taxa de nucleação é maior quanto menor for a energia crítica necessária para que os núcleos cresçam, ou seja, é maior quanto menor for γ e quanto maiores forem a supersaturação S e a temperatura T . A taxa de nucleação no caso da nucleação homogênea pode ser definida como o número de núcleos formado por unidade de volume por unidade de tempo:

$$J = C_0 \nu_0 \exp \left\{ -\frac{\Delta G_{cr}}{k_B T} \right\} \quad (3.29)$$

Sendo que ν_0 é a frequência com que núcleos críticos se tornam supercríticos e se transformam em cristais e C_0 é a solubilidade do material expressa com o número de moléculas por unidade de volume. Parece claro que a taxa de nucleação depende principalmente de três parâmetros: C_0 que quanto maior, mais fácil é para um monômero se encontrar com outro já que estão todos próximos uns dos outros. Quando a solubilidade aumenta pela mudança na composição da solução ou do solvente, a energia interfacial entre o cristal e a solução diminui. Em outras palavras, quanto maior a afinidade do solvente para com o cristal, maior C_0 , menor γ e maior a taxa de nucleação. Por outro lado, quando o material é muito pouco solúvel, a nucleação é mais difícil de ocorrer e ocorre somente quando supersaturações muito altas são alcançadas. Neste caso a solução supersaturada deve permanecer em estado meta-estável por longos períodos, mas logo que a supersaturação crítica C^* é excedida, a taxa de nucleação se torna catastrófica, como mostrado na Figura 3.9(a) da sessão 3.3. Em pequenos sistemas é particularmente importante ajustar o valor da supersaturação S em torno de S^* . Quando $C \ll C^*$ o período de indução para a nucleação pode ser longo demais e caso contrário se $C \gg C^*$ o período de indução é muito pequeno mas o número de núcleos pode ser grande demais, o que pode resultar na formação de fases amorfas ou de cristalinidade muito baixa.

3.2.7 Crescimento

Trataremos o crescimento de forma independente da nucleação. Consideraremos apenas que em um determinado instante os núcleos foram formados, instante a partir

do qual não há mais nucleação e estes núcleos começam a crescer. Assumiremos assim uma distribuição inicial de tamanhos de partículas imersas em uma solução contendo monômeros, e estes monômeros vão se difundir tanto para dentro quanto para fora da partícula através da superfície, ao passo que as reações químicas (de dissolução e/ou crescimento) ocorrem nesta superfície¹¹. No entanto, à medida em que cresce ou se dissolve, seu tamanho muda, e mais ou menos ions se encontram presentes nas vizinhanças da partícula gerando uma supersaturação local e um gradiente de concentração que pode favorecer a difusão para perto ou para longe da partícula, como na Figura 3.4.

Conforme variam o gradiente de concentração e a supersaturação local, o favorecimento ao crescimento e/ou à dissolução também mudam, ou seja, trata-se de um sistema totalmente dinâmico. A teoria de Lifshitz, Slyozov e Wagner (LSW) dá uma solução assintótica para a evolução de um conjunto de partículas durante o amadurecimento de Ostwald. Entretanto tanto esta aproximação quanto outros modelos analíticos e simulações numéricas do amadurecimento de Ostwald¹²⁻²¹ falham na descrição de conjuntos de partículas nanométricas namedida em que apenas dois termos da expansão da equação de Gibbs-Thomson são usados

$$C(r) = C_0 \exp \left\{ \frac{2\gamma V_m}{RT} \frac{1}{r} \right\} = C_0 \exp \left\{ \frac{\rho}{r} \right\} \approx C_0 \left(1 + \frac{\rho}{r} \right) \quad (3.30)$$

O coeficiente $\rho = 2\gamma V_m / RT$ é o chamado comprimento de capilaridade e é da ordem de 1 nm . A equação de Gibbs-Thomson descreve satisfatoriamente a solubilidade de partículas coloidais com raio maior que 20 nm . Para nanocristais com raios de 1 nm a 5 nm o valor do comprimento de capilaridade se aproxima do raio da partícula, e a solubilidade da partícula se torna altamente não-linear em função de $1/r$. Por outro lado, a forma exata da equação de Gibbs-Thomson é provavelmente válida para partículas muito pequenas. Já é conhecido que a tensão superficial permanece praticamente constante para muitas interfaces mesmo se o tamanho da partícula é tão pequeno quanto da ordem de¹⁹ 1 nm . Entretanto, o potencial químico de nanopartículas, e como resultado, a taxa de reações na interface também tem dependência não linear a $1/r$.

Consideremos um modelo que descreva o comportamento de uma única partícula de raio r colocada em um volume infinito de solução com uma concentração cons-

tante de monômeros que chamaremos de $[M]$. Os monômeros podem reagir com a superfície, adicionando uma nova unidade à partícula (crescimento) ou deixar a superfície da partícula, removendo uma unidade da partícula (dissolução). Ambos os processos ocorrem ao longo de um caminho de reação incluindo o complexo ativado com potencial químico $\ddagger\mu$. As energias de ativação resultantes para o crescimento e a dissolução da partícula são $\Delta^\ddagger\mu_g$ e $\Delta^\ddagger\mu_d$ respectivamente. O potencial químico do sólido depende da curvatura da superfície por meio da equação de Kelvin²⁰ e a energia de ativação em função do raio da partícula é dada por

$$\Delta^\ddagger\mu_g(r) = \Delta^\ddagger\mu_g^\infty + \alpha \frac{2\gamma V_m}{r} \quad (3.31)$$

$$\Delta^\ddagger\mu_d(r) = \Delta^\ddagger\mu_d^\infty - \beta \frac{2\gamma V_m}{r} \quad (3.32)$$

em que a e b são os coeficientes de transferência como p^+ e p^- , tais ($\alpha + \beta = 1$) e $\Delta^\ddagger\mu^\infty$ é a energia de ativação para o caso da superfície plana. Pela teoria do complexo ativado, a taxa constante pode ser expressa através da altura da barreira de ativação

$$k = B \exp \left\{ -\frac{\Delta^\ddagger\mu}{RT} \right\} \quad (3.33)$$

em que B é uma constante com as mesmas dimensões de k .

No caso do crescimento por faixas polinucleares¹⁹ que parece ser o mais provável para partículas em solução coloidal, o fluxo de monômeros J_g^{reac} na direção da superfície da partícula é descrita por uma reação de superfície de primeira ordem²²

$$J_g^{reac} = 4\pi r^2 k_g [M]_r = 4\pi r^2 k_g^\infty [M]_r \exp \left\{ -\alpha \frac{2\gamma V_m}{rRT} \right\} \quad (3.34)$$

em que $[M]_r$ é a concentração de monômeros próximo à superfície (interface) da partícula e k_g^∞ é a taxa constante de crescimento de uma superfície plana.

$$k_g^\infty = B_g \exp \left\{ -\frac{\Delta^\ddagger\mu_g^\infty}{RT} \right\} \quad (3.35)$$

No caso mais simples em que a dissolução de um sólido não depende da concentração de monômeros na solução, o fluxo de monômeros J_d^{reac} na direção da superfície

da partícula pode ser expressa como

$$J_g^{reac} = -4\pi r^2 k_d = 4\pi r^2 k_g^\infty \exp \left\{ \beta \frac{2\gamma V_m}{rRT} \right\} \quad (3.36)$$

em que

$$k_d^\infty = B_d \exp \left\{ -\frac{\Delta^\ddagger \mu_d^\infty}{RT} \right\} \quad (3.37)$$

é a constante da taxa de dissolução de uma interface plana. A razão entre k_d^∞ e k_g^∞ dá a constante de equilíbrio para a dissolução do material “bulk”

$$K_{eq} = \frac{a_{soluto}}{a_{sólido}} \approx C_0^\infty \quad (3.38)$$

$$K_{eq} = \frac{k_d^\infty}{k_g^\infty} = C_0^\infty \quad (3.39)$$

A difusão de monômeros da solução para a partícula através da superfície da partícula é dada pela lei de Fick

$$J^{dif} = 4\pi x^2 D \left(\frac{d[M]}{dx} \right)_{x \geq r} \quad (3.40)$$

em que D é o coeficiente de difusão e x é a distância do centro da partícula. Integrando $[M]$ de $r+d$ até r , em que d é espessura da camada de difusão, dá o fluxo estacionário na direção de uma partícula esférica isolada²³:

$$J^{dif} = 4\pi D r \left(1 + \frac{r}{d} \right) ([M]_{bulk} - [M]_r) \quad (3.41)$$

em que $[M]_{bulk}$ é a concentração de monômeros da solução longe da partícula. Como já foi mencionado por Peng et al²⁴, sob reais condições o tamanho da partícula é desprezível se comparado com a espessura da camada de difusão ($r \ll d$), então

$$J^{dif} = 4\pi D r ([M]_{bulk} - [M]_r) \quad (3.42)$$

É importante ressaltar que para a solução sob agitação, o coeficiente de difusão deve ser substituído pelo coeficiente de transferência de massa que pode ser calculado ou estimado experimentalmente para algum caso em particular.

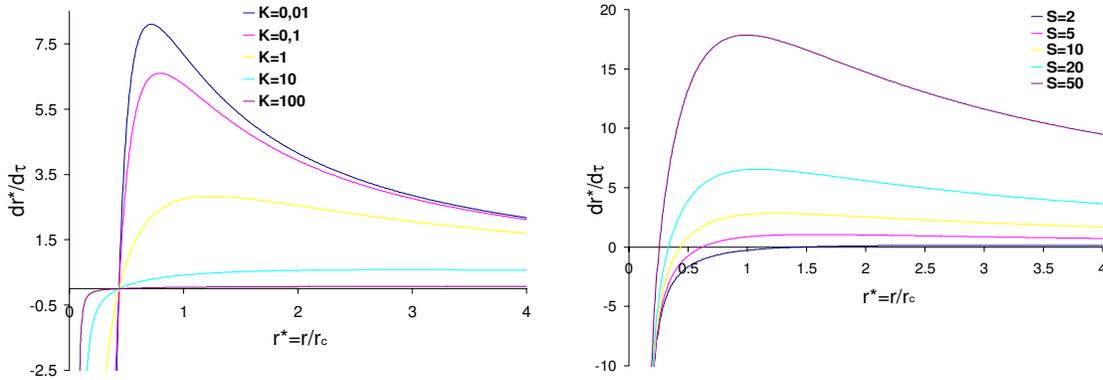
Sob condições estacionárias o número de monômeros adicionados ou removidos da

superfície deve ser igual ao número de monômeros que se difundem pela superfície em direção à solução. Então

$$J_g^{reac} + J_d^{reac} = J^{dif} \quad (3.43)$$

Desta forma é possível se conhecer esta concentração nas proximidades da superfície da partícula.

$$[M]_r = \frac{D[M]_{bulk} + rk_d^\infty \exp\left\{\beta \frac{2\gamma V_m}{rRT}\right\}}{k_g^\infty \exp\left\{-\alpha \frac{2\gamma V_m}{rRT}\right\} + D} \quad (3.44)$$



(a) Dependência da taxa de crescimento no tipo de crescimento envolvido: crescimento controlado por difusão ($K \rightarrow 0$) e crescimento controlado por reação ($K \rightarrow \infty$)

(b) Variação da taxa de crescimento em relação à supersaturação. À medida em que vão crescendo, os cristais fazem com que a supersaturação da solução diminua.

Figura 3.5: Taxas de crescimento em função do tamanho da partícula e sua dependência no tipo de crescimento envolvido

Para o caso de uma dissolução controlada puramente pela difusão a concentração estacionária estimada pela acima tende ao valor de equilíbrio descrito pela equação de Gibbs-Thomson. Substituindo a concentração estacionária de monômeros na equação de difusão dá a expressão para o fluxo total de monômeros pela superfície

da partícula. Por outro lado, J_{diff} dá a taxa dr/dt de crescimento da partícula

$$J^{diff} = \frac{4\pi r^2}{V_m} \frac{dr}{dt} \quad (3.45)$$

Desta forma encontramos que

$$\frac{dr}{d\tau} = \frac{S - \exp\{1/r^*\}}{r^* + K \exp\{\alpha/r^*\}} \quad (3.46)$$

com $r^* = r/\rho$, $\rho = 2\gamma V_m/RT$, $\tau = 2\gamma V_m t/\rho^2$, $K = D/\rho k_g^\infty$, $S = [M]_{bulk}/C_0$ e em que r^* , τ , K e S são parâmetros adimensionais. K é um parâmetro adimensional que descreve o tipo de controle de crescimento (a razão entre os coeficientes de difusão e de taxa de reação com a superfície plana). Assim, um valor $K < 0,01$ corresponde a um processo quase que puramente controlado pela difusão e $K > 100$ a um processo quase que puramente controlado pelas reações na superfície, valores de para K tais que $0,01 < K < 100$ corresponde a regimes mistos de crescimento. S dá o valor da supersaturação da solução de monômeros, como mostrado na Figura 3.5. O valor do

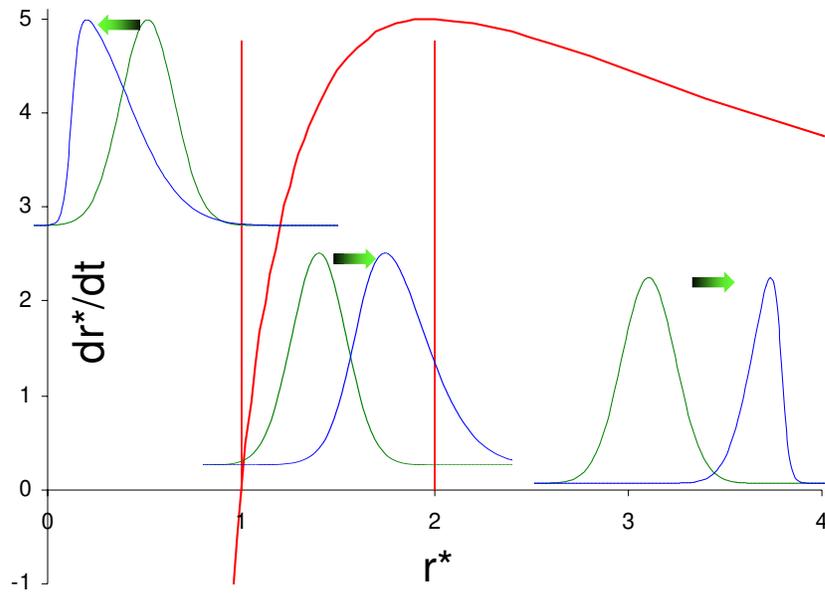


Figura 3.6: Mudanças na supersaturação da solução levam a mudanças no valor do raio crítico de equilíbrio, o que pode permitir um controle da distribuição de tamanhos dos cristais

raio crítico, o que corresponde a uma taxa zero de crescimento, pode ser facilmente calculado, o que nos dá

$$r_{cr} = \frac{\rho}{\ln S} \quad (3.47)$$

Para o caso de um controle dado puramente pela difusão ($K \rightarrow 0$) e $r^* \gg 1$, podemos simplificar a equação para a taxa de crescimento para equação dada por Sugimoto²³ e aplicada por Peng²⁵ para explicar as experimentalmente observadas focalização e defocalização das distribuições de tamanho de soluções de nanopartículas de semicondutores II-VI e III-V.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2\gamma DV_m^2 C_0}{RT} \frac{1}{r} \left(\frac{1}{r_{cr}} - \frac{1}{r} \right) \quad (3.48)$$

Chamamos de raio crítico r_{cr} àquele em que a taxa de crescimento é zero o que faz com o tamanho da partícula seja independente do tempo. A taxa de crescimento depende fortemente do raio da partícula e da concentração de monômeros na solução próxima à superfície da partícula. As dependências das taxas de crescimento da partícula são calculados para diferentes K e S . Uma partícula tendo raio menor que seu raio crítico tem uma taxa de crescimento negativo, isto é, dissolve.

Durante o crescimento da partícula, uma quantidade de monômeros é consumida na reação, e no caso de um volume de solução finito, a concentração da solução e o valor da supersaturação diminuem gradualmente. Isto resulta numa mudança do raio crítico em direção a um tamanho maior da partícula e a taxa de crescimento diminui.

3.2.8 Transições de fase e amadurecimento

Na maioria dos sistemas, especialmente os fechados, há uma contínua diminuição da supersaturação quando a cristalização ocorre. Tanto as taxas de nucleação quanto de crescimento diminuem. O termo fase é usado para designar diversos tipos de sólidos. Quando as fases têm exatamente a mesma composição química mas diferentes estruturas cristalinas, são chamadas polimórficas. Em solução, quando diversas fases coexistem, a única fase estável é a que tem a menor solubilidade. Entretanto, de acordo com a regra de estágios de Ostwald²⁶, raramente a mais estável nuclea primeiro.

Por outro lado, quando a solução é supersaturada com respeito a duas fases ao

mesmo tempo, é freqüentemente a fase de maior solubilidade (a menos saturada) que cristaliza primeiro. Quando o crescimento se inicia, a concentração do soluto diminui até que se alcance a curva de solubilidade da fase cristalizada. Neste momento a solução é supersatura com respeito somente à fase de menor solubilidade. Se nenhum cristal desta fase se forma, então a fase que primeiro se precipitou se mantém em estado meta-estável. Mas se a segunda fase se forma, a concentração do soluto diminui uma vez mais e a primeira fase formada se torna instável se dissolvendo mais ou menos rapidamente e as moléculas do soluto passam a contribuir para o crescimento da nova fase estável.

Outra conseqüência da diminuição da supersaturação em um sistema fechado é o “Ostwald Ripening”. Ao contrário das transições de fase, acontece somente com cristais de mesma fase (composição e estrutura). Como já sabemos, o cristal é estável somente se tiver um tamanho que depende da supersaturação da solução. Em um sistema em que há muitos cristais, estes cristais geralmente têm diferentes tamanhos devido ao tempo em que se formaram e à velocidade com que eles cresceram. Conseqüentemente, somente uma classe de cristais obedece a equação para o raio crítico, com $r = r_{cr}$ para a supersaturação residual média S . Dada a equação de Gibbs-Thomson-Freundlich

$$\ln \frac{C_r}{C_s} = \frac{\rho}{r} \quad (3.49)$$

em que C_r é a concentração nas vizinhanças de um cristal de raio r e C_s é a concentração longe deste cristal, ou seja, a concentração da solução. Quando aproximada em primeira ordem nos dá

$$C_r = C_s \left(1 + \frac{\rho}{r} \right) \quad (3.50)$$

Acima pode-se ver que a solubilidade de um cristal de raio r é maior que a solubilidade de um cristal de raio infinito. Se considerarmos agora um cristal que tem um raio crítico a diferença de solubilidade entre este cristal e um outro é

$$C_r = C_s \rho \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{cr}} \right) \quad (3.51)$$

Desta forma um cristal com raio $r < r_{cr}$ deve dissolver enquanto um com raio $r > r_{cr}$ deve crescer, sendo que nenhum deles está em equilíbrio com a solução. A taxa determinante no processo de amadurecimento é freqüentemente (mas não somente)

difusão de volume, assumindo que as cinéticas de dissolução e de crescimento são maiores que a cinética de difusão. Considerando dois cristais de raios r_1 e r_2 em uma solução a uma temperatura constante T e uma concentração no “bulk” da solução C_s . Como eles não têm raios infinitos e o equilíbrio dever ser estabelecido, os cristais devem vagarosamente dissolver para restaurar as concentrações adequadas. Ao final deste processo, eles estão circundados por halos esféricos de concentração C_{r_1} e C_{r_2} respectivamente. Quando a distância X entre os cristais não é grande demais, os dois

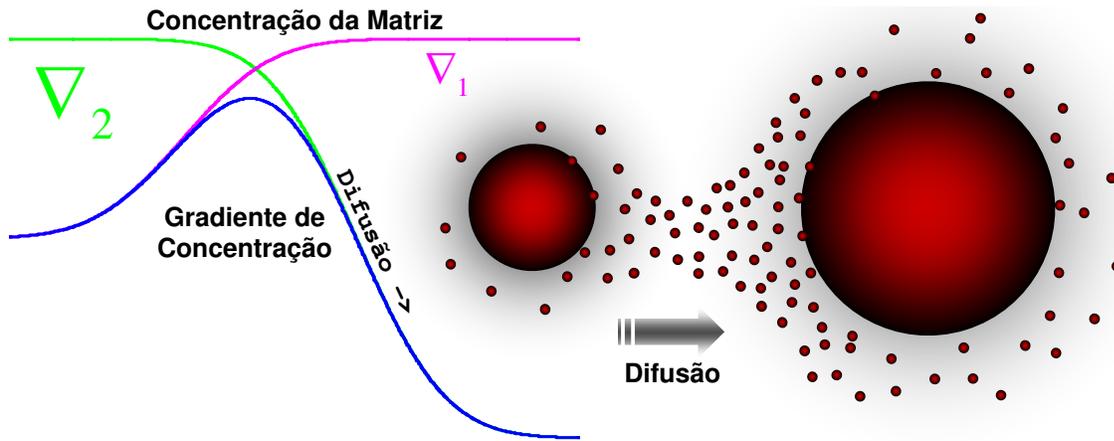


Figura 3.7: Diferentes cristais em uma solução geram diferentes perfis de concentração que tendem a se sobrepor. A sobreposição leva a um regime de difusão que faz com que o cristal menor se dissolva enquanto o maior cresce.

halos se intersectam com uma área de secção reta A . Surge então uma diferença de concentração entre os cristais e também um perfil de concentração. Pela lei de Fick, a massa de soluto transferida por unidade de tempo do cristal menor para o maior é:

$$\frac{dq}{dt} = D_V \frac{A}{X} (C_{r_1} - C_{r_2}) = \frac{dq}{dt} = \rho C_s D_V \frac{A}{X} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.52)$$

em que D_V é o coeficiente de difusão de volume. Como a massa do cristal é de $q = \delta \frac{4}{3} \pi r^3$ em que δ é a densidade do material, então $dq = 4\pi \delta r^2 dr$ que substituído nos dá

$$\frac{dr_2}{dt} = \frac{\rho C_s D_V A}{4\pi \delta} \frac{1}{X r_2^2} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.53)$$

Na realidade, no sistema real em que há muitos cristais, alguns comprimentos de difusão e raios de cristais devem ser levados em conta, o que faz com que estas equações

se compliquem tornando-se difíceis de serem resolvidas. Com algumas simplificações importantes^{27,28} assumindo que o raio crítico r_{cr} corresponde ao raio médio $\langle r \rangle$ dos cristais no sistema, então a maior taxa de crescimento possível dos cristais que amadurecem é:

$$\left[\frac{dr}{dt} \right]_{\max} = \frac{C_s D_V m \gamma}{2k_B T \delta^2} \frac{1}{r^2} \quad (3.54)$$

que se integrada nos dá

$$\langle r \rangle^3 - \langle r_0 \rangle^3 = \frac{3C_s D_V m \gamma}{4k_B T \delta^2} (t - t_0) \quad (3.55)$$

o que nos permite dizer que o raio do cristal cresce numa taxa proporcional à raiz cúbica do tempo. O caso discutido não leva em conta as flutuações de temperatura, que fazem com que a cinética de amadurecimento aumente drasticamente²⁹ já que tanto a taxa de dissolução como crescimento são aceleradas. A principal consequência do amadurecimento de Ostwald é o desaparecimento da maioria dos cristais, principalmente dos menores. O número de cristais diminui, enquanto o raio médio aumenta. Com o aumento do tempo, somente um cristal poderia permanecer no sistema. Outra consequência deste processo é a mudança de hábito. Durante o crescimento, a supersaturação é geralmente maior que a supersaturação quando o amadurecimento se inicia. A forma crescida vagarosamente se transforma numa forma de equilíbrio que pode ser completamente diferente.

3.2.9 Hábito dos cristais

Como já dito anteriormente, o hábito do cristal ou a forma geral do cristal, depende tanto de fatores internos (estrutura, ligações químicas) quanto de externos (supersaturação, composição da solução). Isto é consequência direta da taxa de crescimento relativa de cada face: quanto menor a taxa de crescimento, mais extensivo o desenvolvimento de uma face. Quando se quer privilegiar uma determinada face, só se pode fazer isto diminuindo seletivamente a velocidade de crescimento. Até mesmo faces que não estão geralmente presentes na morfologia do cristal podem se desenvolver, desde que sua taxa de crescimento se torne menor que as taxas de crescimento das outras faces. Há uma variedade de formas para se modificar a taxa de crescimento relativa entre as faces. A primeira delas seria a supersaturação, uma vez que

as diferentes faces do cristal se comportam de formas diferentes a soluções baixa ou altamente supersaturadas.

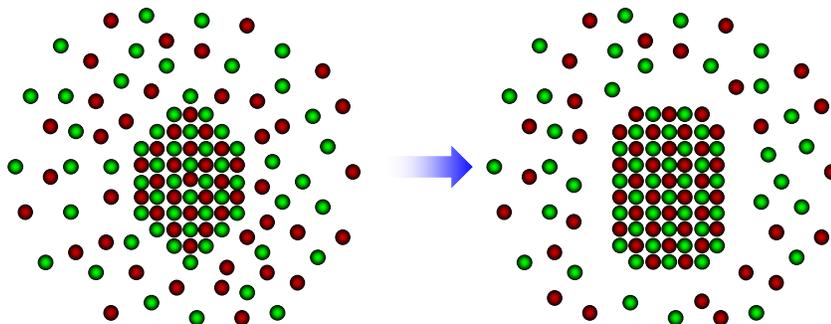


Figura 3.8: Exemplo de mudança no hábito de um cristal, devida a diferenças nas taxas de crescimento das faces do cristal.

Quando a supersaturação é alta, as unidades de crescimento são mais rapidamente integradas às faces em que a energia de adsorção é maior. Isto é especialmente verdadeiro quando há uma anisotropia importante nas energias de ligação ao longo das diferentes direções cristalográficas. Entretanto em caso de sistemas fechados e não agitados é difícil se conhecer a supersaturação exata nas proximidades do cristal.

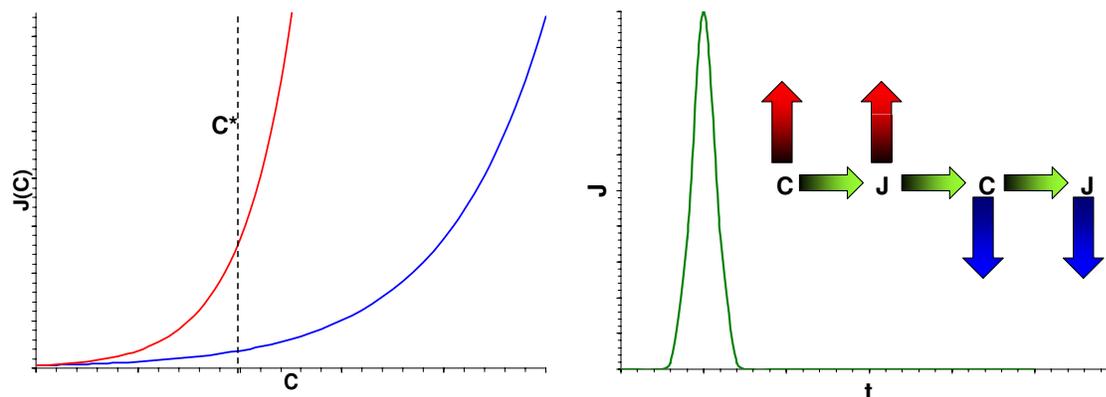
Quando a supersaturação é pequena, os efeitos de solvente e de impurezas podem se tornar importantes. Normalmente o solvente está sempre presente e pode ser indicado como a primeira impureza para o cristal. Entretanto, as energias de interação cristal-solvente dependem crucialmente não somente da natureza química do solvente mas também da natureza dos átomos mais externos das faces dos cristais. Quando os solventes não são puros, como no caso das soluções com tampão não é característico que as taxas de crescimento não sejam afetadas pela composição da solução, por exemplo, dependendo do pH o equilíbrio é deslocado as cargas da superfície do cristal são modificadas. Neste caso segue que as componentes da solução podem também desempenhar um papel fundamental como modificadores de hábito, mesmo que elas não sejam consideradas como impurezas ou aditivos.

Aditivos são freqüentemente empregados como modificadores de hábito, e como os componentes de um tampão, podem ter sua eficiência enormemente afetada pelo pH da solução, de praticamente inativos na região ácida a extremamente ativos na região básica (ou o contrário). Por outro lado, é notável que a atividade de muitas

impurezas não é dependente do pH , o que é particularmente válido para soluções não eletrolíticas. O que fundamental para termos em mente é que a mudança no hábito dos cristais pode ser efeito tanto da supersaturação e da composição da solução, o que inclui pH e efeitos de impureza. Somente em alguns poucos casos a temperatura tem influência. As modificações polimórficas que acontecem em diferentes faixas de temperaturas não são consideradas como mudanças de hábito uma vez que há uma mudança na estrutura cristalina. Na maioria dos casos os melhores hábitos são obtidos a baixas supersaturações. Uma vez que a estrutura é conhecida, os átomos externos das faces podem ser deduzidos por inspeção da morfologia da superfícies.

3.3 Preparação de partículas coloidais monodispersas

O problema de como se conseguir partículas coloidais monodispersas (uniformes em tamanho, forma e composição) e de como se controlar seu hábito definitivo é de óbvia importância não somente no campo da físico-química, que estuda comportamento de sistemas dinâmicos e estabilidade de sistemas de partícula, mas também industrial, incluindo as indústrias de catalises, de cerâmicas, de tintas, farmacêutica e de emulsões fotográficas. A importância maior da monodispersão das partículas está no fato de se querer uniformidade das propriedades físico-químicas individuais das partículas presentes no sistema, que nos permite correlacionar diretamente as propriedades do sistema como um todo às de cada partícula e facilitar a aproximação teórica. Na Figura 3.10 temos o já conhecido diagrama de LaMer^{23,30}. A concentração do soluto é aumentada no estágio I, pela decomposição vagarosa dos compostos, formando complexos, como precursores dos precipitados. Durante este estágio não há precipitação. Quando a concentração do soluto atinge C^* inicia-se o estágio de nucleação (II). Neste estágio, a concentração C continua aumentando por um tempo e depois começa a cair como consequência do consumo de soluto pela nucleação. Quando C atinge C^* novamente, a nucleação chega ao fim. Finalmente o estágio de crescimento (III) prossegue até que a concentração de soluto atinja o nível de saturação (C_s). Se a taxa de nucleação não é alta o suficiente (o que faz com que a concentração C do soluto permaneça entre C^* e C_{max}), as partículas que foram formadas num tempo inicial deverão estar crescendo ao mesmo tempo que novas partículas são formadas.



(a) A nucleação entra em ação a partir do momento em que é atingida a concentração crítica C^* . No entanto a taxa de nucleação pode ser mais ou menos alta dependendo do sistema envolvido, e são determinantes da dispersão final de partículas.

(b) Taxas altas de nucleação fazem com que o período de nucleação seja bem definido no tempo. Uma vez iniciada, a nucleação faz com que a concentração de monômeros da solução caia e encerre o processo de nucleação dando lugar ao crescimento.

Figura 3.9: Relação entre diferentes taxas de nucleação e a concentração de monômeros na solução

Desta forma não se pode obter um conjunto de partículas monodispersas. Assim sendo, uma separação bem pronunciada entre os estágios de nucleação e crescimento é o primeiro passo para a obtenção de partículas uniformes.

Por outro lado, na Figura 3.9 temos um diagrama para taxa de precipitação vs concentração do soluto. Se a taxa de nucleação crescer tão rapidamente como a curva azul imediatamente C atingir C^* ou se a inclinação da curva de crescimento for muito baixa no ponto em que a curva de nucleação atinge a concentração mínima, então o pré-requisito para uma monodispersão está preenchido. Não é necessário dizer que a combinação ideal é uma forte dependência da nucleação com a supersaturação com uma baixa taxa de crescimento. Entretanto no caso mais geral como a curva vermelha, é requerido que C suba apenas a um nível um pouco acima de C^* de forma que C possa voltar abaixo de C^* após um curto período de nucleação, ou seja, deve-se evitar que a concentração do soluto C esteja acima de C^* por um tempo muito longo a fim de se produzir um sistema monodisperso. Uma das formas de se separar nucleação e crescimento seria a mudança de pH (de forma que se saísse de um pH mais favorável à nucleação para um menos favorável), a diluição com solvente ou uma mudança rápida

na temperatura após um período de nucleação limitado que leve a alta supersaturação que esteja dentro da região de nucleação a um valor abaixo de C^* . A partícula coloidal então passa a crescer pela difusão de monômeros através de sua superfície.

Crescimento controlado por difusão é quando temos um caso em que a taxa com que os monômeros chegam à superfície do cristal é o limitante. O outro fator limitante pode ser o tempo de reação dos monômeros com a superfície do cristal. Este é o chamado crescimento controlado por reação. No caso, os monômeros teriam de chegar à superfície e se difundir de forma a formar um cristal. Se isto não acontece temos a formação de um sólido amorfo.

Outro caso seria que a rápida nucleação na superfície (heterogênea) limitaria a difusão de monômeros, o chamado “polynuclear-layer growth”. Entretanto, se o crescimento ao longo da superfície de uma partícula é muito mais rápido que a taxa de nucleação sobre esta mesma superfície, a superfície inteira da partícula será coberta por uma nova camada sólida formada por um simples núcleo. Este é a chamada “mononuclear-layer growth”. Nestes casos, a distribuição de tamanhos deve se tornar mais larga com o crescimento das partículas. No entanto, este processo só ocorre nos primeiros estágios de crescimento da partícula. Todo o processo de obtenção de partículas monodispersas pode ser resumido na Figura 3.10. Os estágios discutidos previamente estão todos interligados e é difícil de se predizer o que vai acontecer em um sistema, devido às inúmeras particularidades de cada um.

3.4 Estabilidade coloidal

3.4.1 Origem e classificação dos efeitos eletrocinéticos

Quando duas fases são postas em contato, em geral, surge uma diferença de potencial entre elas. Se uma das fases é um líquido polar como a água, suas moléculas dipolares tenderão a estar orientadas em uma direção particular na interface, e isso faz com que haja uma diferença de potencial. Se há íons ou excesso de elétrons em uma das duas fases, ou grupos iônicos presentes, haverá uma tendência das cargas elétricas a se distribuírem de forma não uniforme na interface³¹. As razões deste comportamento e a natureza da distribuição resultante é o que pretendemos tratar nesta sessão. Num primeiro momento basta-nos saber que duas fases em contato são sempre

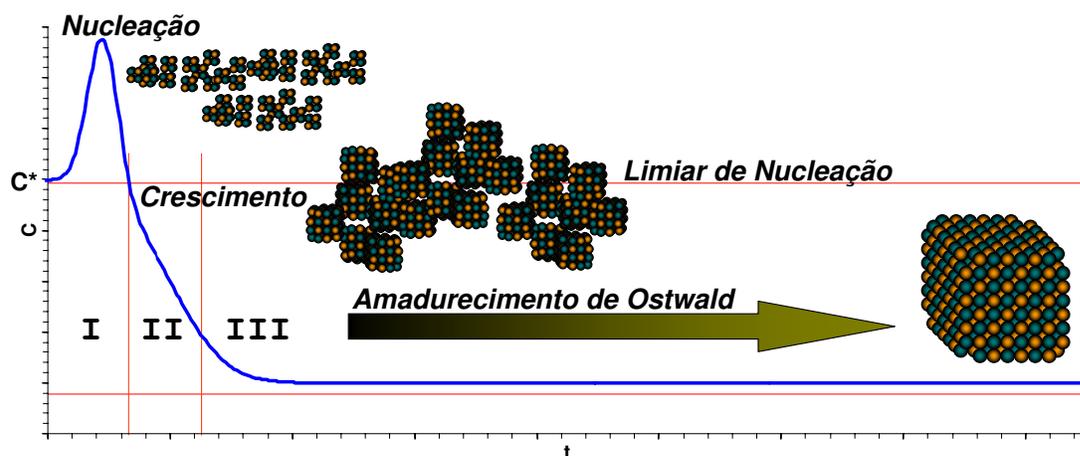


Figura 3.10: Diagrama de LaMer^{23,30}: Nucleação, Crescimento e Amadurecimento em função da concentração de monômeros na solução.

marcadas pela separação de cargas elétricas, tanto que na superfície ou próximo da superfície na fase I há sempre um excesso de carga de um sinal e a carga que balanceia este excesso está distribuída de alguma forma ao longo da região em contato com a superfície na fase II. Seria difícil superestimar a importância deste processo, porque este é básico para o entendimento de uma enorme variedade de fenômenos naturais, particularmente no campo da físico-química coloidal e eletroquímica.

Uma variedade de fenômenos como crescimento de cristais e estabilidade química coloidal não podem ser devidamente tratados sem o conhecimento da distribuição de cargas e dipolos na região interfacial. Se a superfície da fase I é negativamente carregada, seu potencial eletrostático será negativo com respeito à fase II; se a fase II é um líquido contendo ions dissolvidos, então, à medida que se caminha na fase II o potencial vai baixando mais ou menos regularmente, até que se torne constante no líquido longe da superfície da fase I. Pode-se tomar o potencial constante da fase II como referência ou potencial igual a zero.

Para sistemas aquosos, a expressão “longe de” é da ordem de 5 *nm* a 200 *nm* (dependendo da concentração dos eletrólitos). A região do líquido onde houver um potencial eletrostático negativo vai acumular ions de carga positiva que gradualmente baixam o potencial eletrostático (e o campo elétrico) para zero na região do líquido longe da superfície. O arranjo entre cargas negativas na superfície da fase I e as

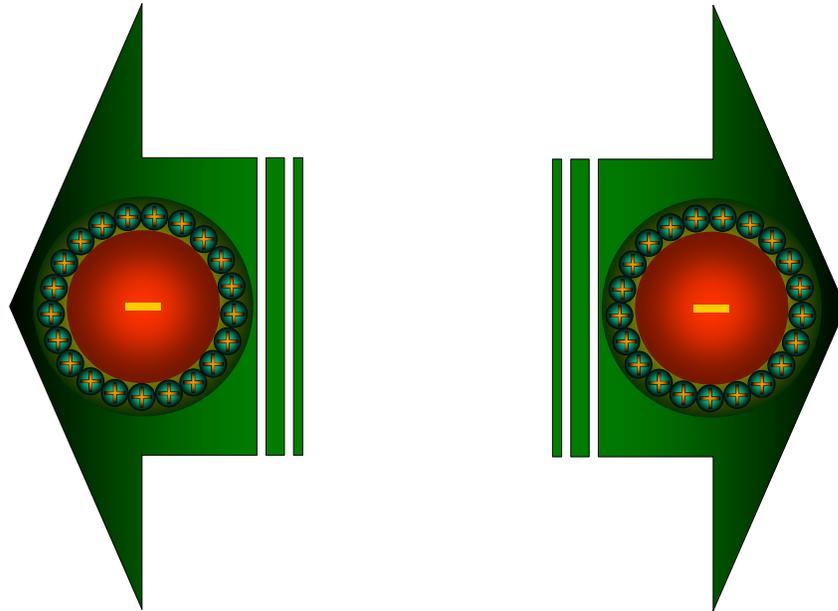


Figura 3.11: O acúmulo de íons em volta de uma partícula com uma determinada carga superficial gera uma camada de blindagem chamada de dupla camada.

cargas positivas na fase líquida II compõem a chamada dupla camada elétrica na interface. Quando se faz com que uma das fases se mova em relação à outra, observa-se um número de fenômenos chamados “efeitos eletrocinéticos”. Dois destes fenômenos podem ser de interesse relevante: a eletroforese e o potencial de sedimentação.

Eletroforese: Se uma fase é um líquido em que a segunda fase é composta de sólidos suspensos, então podemos induzir o movimento da fase sólida aplicando um potencial elétrico através do sistema. Medidas da velocidade da partícula sob um campo elétrico conhecido podem dar informação sobre a carga elétrica ou do potencial de superfície com respeito à fase líquida.

Potencial de sedimentação: Quando uma partícula coloidal é feita baixar ou subir por um fluido através de um campo gravitacional aplicado por uma centrífuga, gera-se uma diferença de potencial chamada potencial de sedimentação. Uma vez que cada partícula é circundada por uma atmosfera de carga que balanceia sua própria carga (da partícula) seria esperado que este movimento não levasse a uma diferença de potencial. Entretanto, à medida que a partícula se move

deixa pra trás sua atmosfera e uma nova atmosfera vai sendo formada entrando de um lado e saindo por outro.

3.4.2 O Potencial Zeta

Em praticamente todos os fenômenos eletrocinéticos um líquido se move com respeito a uma superfície sólida. Gostaríamos então de estudar a relação entre a velocidade do fluido (que varia de acordo com a distância ao sólido) e o campo elétrico na região de interface. O campo elétrico será então determinado pelas cargas de superfície no sólido e pelo líquido, mas devemos também incluir um campo externamente aplicado, que tanto pode ser gerado pelo experimento (eletroforese) ou proveniente do movimento das partículas (sedimentação). A relação entre o potencial (ou campo) elétrico em um ponto e o número de cargas é dado pela equação de Poisson. As cargas então estarão sujeitas a três tipos de forças:

- o potencial elétrico;
- a força de difusão, tendendo a suavizar as variações de concentração;
- o movimento do líquido que arrasta consigo as cargas (transporte convectivo);

Ao mesmo tempo o líquido em si está sujeito em cada ponto a forças causadas pelos gradientes de concentração no sistema e às cargas elétricas contidas nele, como também a forças de deslize* induzidas pelas parcelas de líquido que se movem a diferentes velocidades. Os tratamentos teóricos geralmente assumem que o sólido é ou uma esfera ou um cilindro ou uma grande placa plana, ou mais raramente um disco ou um elipsóide. O líquido é assumido com Newtoniano, ou seja, a viscosidade não depende da taxa de deslize e o movimento é suficientemente devagar tal que a turbulência e outros efeitos não lineares estejam ausentes. O conceito mais importante que é introduzido é o da superfície de deslize. É uma superfície imaginária que é considerada existir próxima à superfície da partícula e dentro da qual o líquido é estacionário.

No caso de uma partícula sob eletroforese, a superfície de deslize forma uma capa protetora que envolve a partícula. Todo o material dentro da capa forma a

*“shear forces”

unidade cinética, de forma que o que se move é a partícula e uma quantidade de líquido circundante e sua carga. Medidas da mobilidade eletroforética (velocidade por unidade de campo elétrico) da uma medida da carga líquida na partícula sólida (carga da partícula mais carga da capa envolvente). A análise das forças no sólido ou no líquido pode ser feita em termos tanto da carga ou do potencial eletrostático. Em último caso se pode calcular o potencial médio na superfície de deslize. Este potencial é o chamado Potencial- ζ (Zeta) ou eletrocinético. Este é o conceito básico e não nos aventuraremos mais a fundo nos detalhes desta definição.

3.4.3 Significado do Potencial Zeta

Muitas propriedades importantes dos sistemas coloidais são determinadas diretamente ou indiretamente pela carga ou potencial elétrico das partículas. A adsorção de íons e de moléculas dipolares é determinada e ao mesmo tempo determina a distribuição da carga e do potencial. A distribuição do potencial em si determina a energia de interação entre as partículas, o que é em muitos casos responsável pela estabilidade delas em relação à coagulação e por muitos aspectos do comportamento de fluido das suspensões coloidais. É também possível correlacionar o Potencial Zeta com o comportamento de sedimentação dos sistemas coloidais. De qualquer forma, a importância do potencial zeta advém do fato de tratar-se da única grandeza único que é mensurável.

3.4.4 O potencial e a distribuição de cargas na dupla camada elétrica

O modelo da placa plana

Enquanto a carga numa placa metálica está localizada no plano da superfície, o que também é válido para diversos sólidos isolantes, o mesmo dificilmente ocorreria num líquido, em que a força elétrica sobre os íons compete com as forças térmicas difusivas. A teoria para a tal dupla camada difusa foi desenvolvida independentemente por Gouy (1910) e Chapman (1913). De acordo com este modelo, uma camada de carga percorre uma superfície plana imersa em uma solução eletrolítica. Esta superfície vai ter um potencial ψ_0 . Os íons são considerados como cargas pontuais imersas em um meio

dielétrico contínuo. Pela equação de Poisson:

$$\nabla^2\psi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (3.56)$$

No equilíbrio o potencial eletroquímico dos íons deve ser constante em todo o espaço ($\nabla\bar{\mu}_i = 0$), ou seja, as forças elétrica e difusiva sobre os íons devem se cancelar.

$$\nabla\mu_i = -z_i e \nabla\psi \quad (3.57)$$

em que μ_i é o potencial químico e z_i a valência do íon. Para uma dupla camada plana podemos escrever

$$\frac{d\mu_i}{dx} = -z_i e \frac{d\psi}{dx} \quad (3.58)$$

e usando o potencial químico por íon na forma

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln n_i \quad (3.59)$$

em que n_i é a concentração de íons do tipo i . Assim temos

$$\frac{d \ln n_i}{dx} = \frac{1}{n_i} \frac{dn_i}{dx} = -\frac{z_i e}{kT} \frac{d\psi}{dx} \quad (3.60)$$

Integrando esta equação de um ponto na solução longe da placa (em que o potencial é zero e $n_i = n_i^0$) nos dá a equação de Boltzmann:

$$n_i = n_i^0 \exp \left\{ -\frac{z_i e}{kT} \psi \right\} \quad (3.61)$$

que é a concentração local de cada tipo de íon na dupla camada, garantindo que z_i tenha o sinal correto. Se ψ tem sinal positivo (próximo a uma superfície carregada positivamente), então para íons positivos $n_i < n_i^0$ (isto é, íons positivos são repelidos da dupla camada) enquanto para íons negativos $n_i > n_i^0$, ou seja, íons negativos são atraídos pela dupla camada. O volume de carga na vizinhança da superfície é dada por:

$$\rho = \sum_i n_i z_i e \quad (3.62)$$

em que a soma é sobre todas as espécies de íons presentes. Com isto obtemos a forma

completa da equação de Poisson:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon} \left[\sum_i e z_i n_i^0 \exp \left\{ -\frac{z_i e}{kT} \psi \right\} \right] \quad (3.63)$$

Para $z_i e \psi \ll kT$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon} \left[\sum_i e z_i n_i^0 \left(1 - \frac{z_i e}{kT} \psi \right) \right] \quad (3.64)$$

O primeiro termo deve ser zero para preservar a neutralidade da solução eletrolítica, restando:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\kappa^2 \psi \quad (3.65)$$

com

$$\kappa = \sqrt{\sum_i \frac{z_i e^2}{\varepsilon kT} n_i^0} \quad (3.66)$$

A simplificação de tomar ψ pequeno em magnitude é chamada de aproximação de Debye-Hückel, já que estes usaram esta mesma aproximação em sua teoria dos eletrólitos fortes. O parâmetro κ depende principalmente da concentração eletrolítica e é muito importante nas ciências coloidais. Ele é muitas vezes chamado de parâmetro de Debye-Hueckel. Resolvendo-se a equação obtém-se facilmente:

$$\psi = \psi_0 \exp\{-\kappa x\} \quad (3.67)$$

Esta solução mostra a forma aproximada da distribuição de potencial próximo à placa, mas a aproximação em que ela é baseada não é satisfeita para a maioria dos sistemas coloidais a 25°C. A concentração eletrolítica entra com seus efeitos através do parâmetro κ , que pode ser escrito como

$$\kappa = \frac{3,288}{nm} \sqrt{I} \quad (3.68)$$

em que

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (3.69)$$

é a força iônica e c_i é a concentração molar. Note que a dimensão de κ é a de inverso do comprimento. Aumentar a força iônica causa um aumento em κ e como resultado

o potencial cai mais rapidamente com a distância. Isto é a chamada compressão da dupla camada. A grandeza $1/\kappa$ é a chamada espessura da dupla camada e o potencial cai aproximadamente 2% a uma distância de $3/\kappa$ da superfície. Os valores de $1/\kappa$ vão desde 3,04 nm para $I = 10^{-2} M$ até 96,17 nm a $I = 10^{-5} M$ em água a $25^\circ C$.

A dupla camada em volta da esfera

Resolvendo a equação de Poisson sob aproximação de Debye-Hueckel em coordenadas esféricas obtemos

$$\psi = \psi_0 \frac{\exp\{-\kappa r\}}{r} \quad (3.70)$$

que para uma partícula de raio a se transforma

$$\psi = \psi_0 \frac{\exp\{-\kappa(r - a)\}}{r} \quad (3.71)$$

Densidade de carga da superfície.

A carga por unidade de área na superfície deve balancear à da solução adjacente.

$$Q = 4\pi \int_a^\infty \rho r^2 dr = 4\pi\epsilon_0 Da(1 + \kappa a)\psi_0 \quad (3.72)$$

o que nos dá

$$\psi_0 = \psi_s + \psi_a \quad (3.73)$$

com $\psi_a = Q/4\pi\epsilon_0 Da$ sendo o potencial devido à carga da partícula esférica por si só e $\psi_s = -Q/4\pi\epsilon_0 Da(1 + \kappa a)$ o potencial devido à atmosfera de cargas de sinal oposto. Veja que este potencial tem uma carga $-Q$ e raio $(a + 1/\kappa)$ e mais uma vez $1/\kappa$ é interpretado com a espessura da dupla camada. A origem da carga na superfície nem sempre é oriunda de defeitos na estrutura dos cristais como poderia se supor. Algumas partículas têm grupos de superfície que podem reagir tanto com ácidos quanto com bases de forma a estabilizar as cargas. Muitos metais formam uma camada de hidróxido metálico, que é anfotérico[†] por natureza e podem se tornar

[†]capaz de reagir tanto com ácido quanto com base.

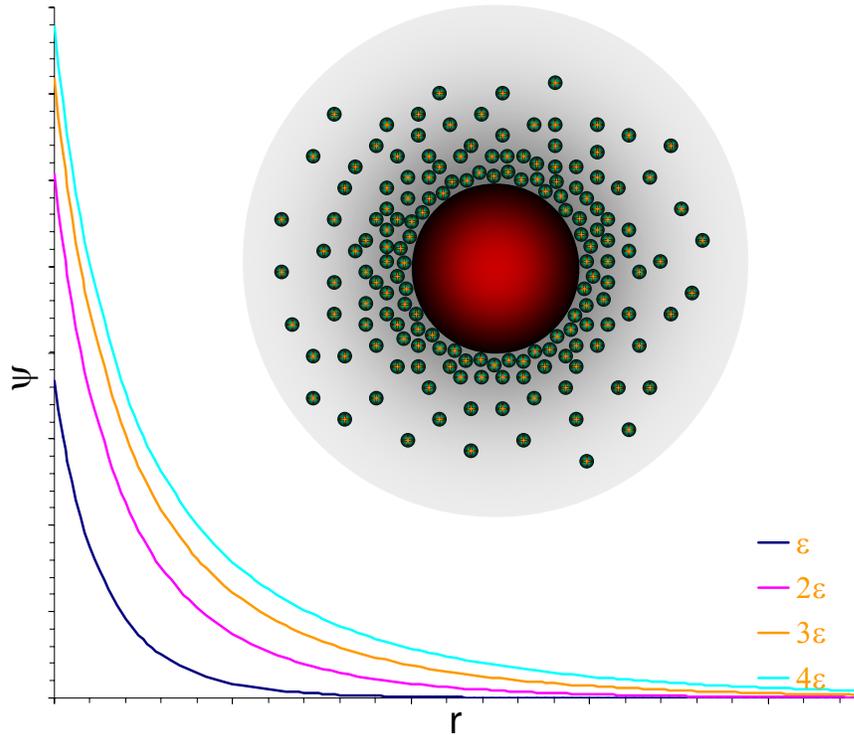
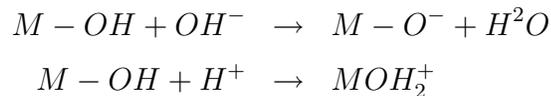


Figura 3.12: Quanto maior a disponibilidade de íons n_i e a interação entre eles ε , mais efetiva é blindagem. O concentração de íons gera um potencial que varia com distância.

tanto positivamente quanto negativamente carregados, dependendo do pH :



Quando partículas sólidas são imersas em um fluido, há uma tendência geral para íons de um sinal a serem preferencialmente adsorvidos no sólido e para cargas de sinal oposto a ficarem dispersas pelo fluido. Em alguns casos a origem dos íons é óbvia. Quando por exemplo, partículas de iodeto de prata AgI estão suspensas em água, elas devem estabelecer um equilíbrio de acordo com seu produto de solubilidade K_{PS} , de forma que as atividades (ou em aproximação, suas concentrações) devam satisfazer:

$$a(Ag^+)a(I^-) = K_{sp}^{AgI} = [Ag^+][I^-] \quad (3.74)$$

A atividade ou concentração de cada um dos íons pode ser alterada adicionando-se ou nitrato de prata ($AgNO_3$) ou iodeto de potássio (KI) de forma a alterar o equilíbrio. A concentração do outro íon tende então a se ajustar para satisfazer o equilíbrio formando uma quantidade de sólido. Sabe-se que os íons de iodeto se aderem muito mais rápido à superfície do cristal de AgI que os íons de Ag^+ . A carga líquida, e assim, o potencial eletrostático é fortemente dependente do balanço entre os íons de iodeto e Ag^+ na solução, ou seja, são íons determinantes de potencial. Da mesma forma a carga na superfície é dada pelo balanço entre os íons H^+ e OH^- , ou seja, o pH .

3.4.5 Potencial atrativo

A força de atração entre partículas coloidais é a mesma que ocorre para qualquer partícula em suspensão e tem suas origens na mesma força de van der Waals que é responsável pela condensação de um gás real para formar um líquido. Moléculas como a água que possuem um momento de dipolo permanente se atraem mutuamente bastante fortemente devido aos dipolos que tendem a se alinhar, assim elas gastam mais tempo em orientação, que é causada por uma força atrativa, que naquelas direções em que há forças repulsivas, fazendo que elas baixem a energia do sistema. Mesmo em moléculas que não têm dipolos permanentes estas forças estão aptas a ocorrer devido a uma chamada interação de dispersão de London. Isso ocorre quando a distribuição eletrônica do átomo ou molécula produz um dipolo temporário, e este dipolo induz em outro átomo ou molécula um outro dipolo. A direção da indução é tal que as duas moléculas vão atrair uma à outra.

Quando este processo ocorre entre dois átomos ou moléculas, a faixa de atuação da força é da ordem de nanômetros ou menos, mas quando duas partículas coloidais se aproximam uma da outra, cada átomo de uma partícula tem a capacidade de interagir com todos os átomos da outra partícula, e esse efeito é em certo grau aditivo. A consequência mais importante dessa aditividade é que esta força tende a ser capaz de exercer influência a longas distâncias. É a chamada “força de van der Waals de longa distância” ou “força de Hamaker”. Ao passo que as forças de London entre átomos cai com o inverso da sexta potência da distância de separação, a força de Hamaker cai com o inverso do quadrado, o que faz com que seja sentida a até centenas de nanômetros. Esta também é a faixa de influência da força eletrostática causada pela

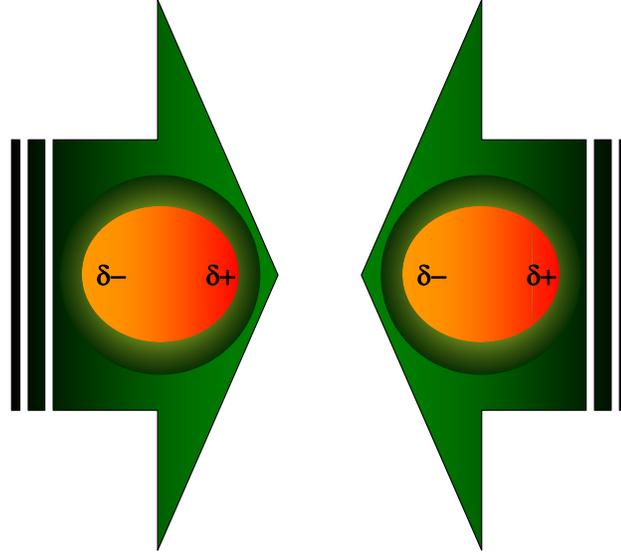


Figura 3.13: Forças atrativas de dipolo-induzido dipolo-induzido, também conhecidas como Forças de Van der Waals, Forças de London ou Forças de Hamaker

dupla camada difusa que existe em volta das partículas. A energia mútua entre duas esferas de diâmetros D_1 e D_2 e $D_1 < D_2$ separadas por uma distância d e com uma densidade de cargas q que interagem entre si com uma energia $-B/r^6$, na formulação original de Hamaker³² é:

$$V = -\frac{A}{12} \left(\frac{y}{x^2 + xy + x} + \frac{y}{x^2 + xy + x + y} + 2 \ln \frac{x^2 + xy + x}{x^2 + xy + x + y} \right) \quad (3.75)$$

com $A = \pi^2 q^2 B$, $x = d/D_1$ e $y = D_2/D_1$.

Para duas esferas iguais temos

$$V = -\frac{A}{12} \left(\frac{y}{x^2 + 2xy} + \frac{y}{x^2 + 2xy + 1} + 2 \ln \frac{x^2 + 2x}{x^2 + 2x + 1} \right) \quad (3.76)$$

Hamaker também prova que duas partículas de mesmo material vão sempre se atrair. Uma breve análise do potencial nos permite ver que partículas maiores se atraem com força maior que partículas menores, como mostrado na Figura 3.14, um fator que é explorado fortemente quando se faz precipitação seletiva por tamanhos.

O problema com a análise acima é que ela falha quando se leva em conta que

as interações que estão sendo calculadas têm de se propagar de um átomo ao outro. Basta lembrar que a atração ocorre porque um dipolo induz um dipolo num segundo átomo que vai ficar orientado na mesma direção que o primeiro. O dipolo do primeiro átomo gera um campo elétrico que se estabelece no espaço circundante em velocidade da luz. O segundo átomo, sob influência deste campo, se torna levemente polarizado e irradia um campo de dipolo de volta para o primeiro átomo. É a interação deste campo com o primeiro átomo que produz a atração. A atração será forte somente se o segundo campo, ao voltar para o primeiro átomo, o achar com a mesma orientação de dipolo. Se, no meio tempo, o primeiro átomo tiver mudado a orientação de seu dipolo de uma quantidade significativa, a interação será diminuída. O tempo levado pelo processo todo em si é determinado pela velocidade da luz.

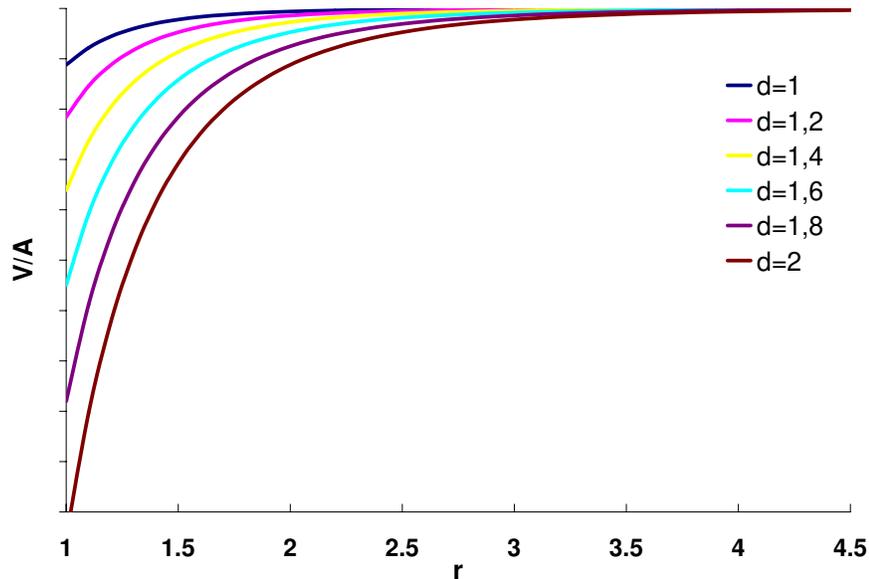


Figura 3.14: Atração devida às forças de Hamaker-van der Waals é sempre atrativa e maior quanto maiores forem as partículas.

Não nos preocuparemos com o caso da interação entre átomos porque a força se torna insignificante a partir do momento em que o fenômeno começa a acontecer. Já para as partículas coloidais a atração opera a grandes distâncias de forma que este tempo não é mais insignificante. O resultado final é que a medida que as distâncias entre os átomos (ou superfícies) se tornam maiores, a força de atração cai mais rapidamente que as equações acima predizem, de forma a passar de uma lei do inverso

do quadrado a uma lei do inverso do cubo da distância. Casimir e Polder estudaram este efeito, que foi incorporado na interação coloidal por Overbeek. O tempo de propagação (r/c) deve ser comparado com o tempo levado pelos elétrons para fazerem uma mudança significativa no arranjo ($2\pi/\omega_0 = \lambda_0/c$) em que ω_0 é a frequência eletrônica característica (geralmente tomada como a frequência máxima de absorção do material). Geralmente a relação $-B/r^6$ deve ser substituída por $-(B/r^6)f(p)$, em que $f(p)$ é uma função empírica do parâmetro $p = 2\pi r/\lambda_0$. A função f varia suavemente de 1 a 0 à medida que p varia de um a infinito.

3.4.6 Estabilização estérica

Até o momento discutimos apenas a estabilização eletrostática, mas a estabilização estérica deve ser em larga escala a mais utilizada. Em efeito, a superfície de um colóide liofóbico é coberta com uma camada de um material liofílico (na realidade, ambifílico) de natureza polimérica ou de longa cadeia. Quando duas destas partículas se aproximam, a interação entre as cadeias adsorvidas causa uma repulsão que pode ser suficiente para induzir a estabilidade. Sua magnitude pode ser medida estimando o efeito da separação entre as partículas na energia livre das moléculas adsorvidas. A medida que as partículas são forçadas a se juntar, o número de contatos cadeia-cadeia é aumentado com uma diminuição das interações cadeia-solvente, e para um polímero liofílico isto significa um aumento na energia livre, ou uma força repulsiva. A estabilização estérica é importante em água, mas muito mais importante em solventes não aquosos em que a estabilização eletrostática é raramente possível.

A energia livre da mistura das cadeias moleculares adsorvidas à medida que as partículas se aproximam para se juntar pode ser quebrada em uma parte entálpica e em outra entrópica:

$$\Delta G_{mis} = \Delta H_{mis} - \Delta S_{mis} \quad (3.77)$$

Um valor positivo de ΔG_{mis} (repulsão) pode vir do fato de um valor positivo de ΔH_{mis} (estabilização entálpica) ou de um valor negativo de ΔS_{mis} (estabilização entrópica) ou de ambos. É importante ressaltar que estas considerações são feitas levando-se em conta que o mecanismo de estabilização se aplica a sistemas em que os polímeros se adsorvem firmemente na superfície de forma que as cadeias não deixem a superfície à medida em que as partículas se aproximam.

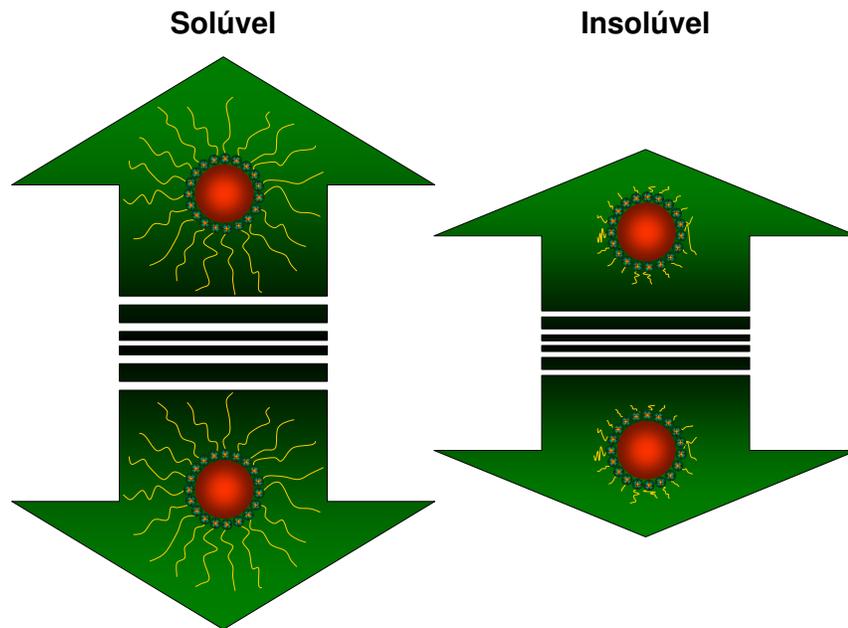


Figura 3.15: Estabilização Estérica – Polímeros adsorvidos na superfície da partícula criam potenciais repulsivos que dependem de sua solubilidade no solvente em que estão imersos.

3.4.7 Energia potencial total da interação

A energia potencial total da interação é a soma das interações de atração e de repulsão. Por um lado se tem a interação de repulsão (eletrostática ou estérica) e de outro lado a de atração (van der Waals). A soma das duas (ou mais) interações nos dá o potencial resultante. Na expressão para a atração, é claro que à medida que a separação entre as partículas diminui, a magnitude da interação aumenta sem limites, de forma que a pequenas separações a atração deve dominar o efeito. Da mesma forma, a separações muito grandes, a energia de van der Waals diminui com o inverso do quadrado (ou cubo, se o potencial retardado for levado em conta), ao passo que a repulsão cai exponencialmente, o que faz com que atração novamente predomine sobre a repulsão. Assim, a energia da interação é sempre negativa (atrativa) para pequenas e grandes distâncias. Se ela for atrativa para qualquer distância, então o sistema é instável. Alternativamente, deve haver uma faixa de distâncias em que a repulsão domina. Esta é a situação mostrada na Figura 3.16, que leva ao estabelecimento de uma barreira que pode prevenir as partículas de se agregarem. Estes são os

fundamentos de uma teoria de estabilidade coloidal chamada DLVO (referindo-se aos responsáveis por seu desenvolvimento: Deryaguin, Landau, Verwey e Overbeek).

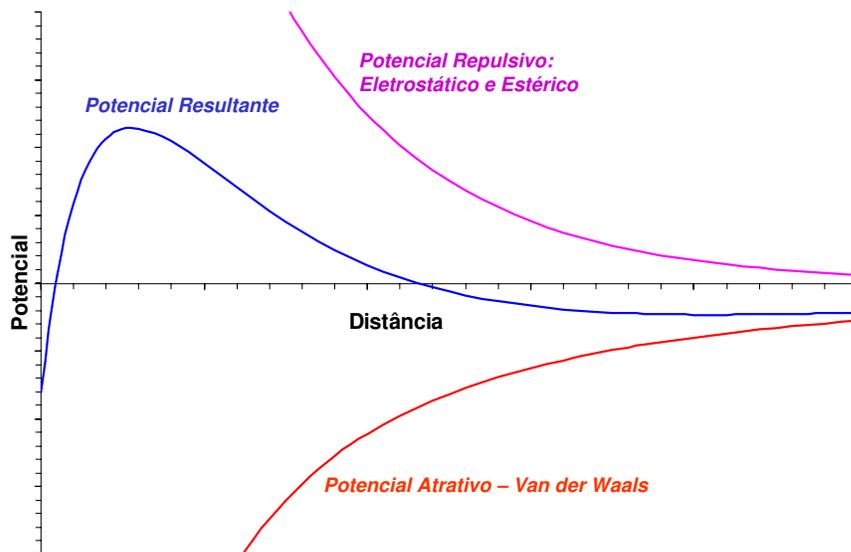


Figura 3.16: Potencial total da interação depende dos potenciais de atração (geralmente forças de Hamaker) e de repulsão, que são na maioria dos casos devidas parte à repulsão eletrostática e parte à repulsão estérica.

A forma da curva de energia potencial total é muito importante e vem ao encontro de um melhor conhecimento do comportamento químico coloidal. A altura e a largura da barreira são também muito importantes, já que são elas que determinam o comportamento de coagulação do colóide. Para entender a importância da largura da barreira, devemos lembrar de como usar a barreira de potencial na teoria das cinéticas de reação. Neste caso, uma molécula que tem uma energia suficiente para sobrepor a barreira tem grande chance de fazê-lo (deve-se também introduzir um fator estérico na orientação das moléculas que se aproximam, mas este é normalmente um fator secundário).

A colisão entre duas moléculas é usualmente vista como um processo simples em que uma se aproxima da outra ao longo de um caminho de colisão e uma de duas coisas acontece: ou elas colidem próximas o suficiente e interagem fortemente a ponto de reorganizarem suas ligações em uma nova configuração, ou elas recuam após o choque com um contato sem efeito e se voltam sem reagir. Para partículas

coloidais a situação é bastante diferente. A barreira é tão larga que uma partícula que tem energia para sobrepor a barreira irá perder esta energia (com a resistência do solvente ao movimento) antes que possa sobrepor a barreira. Uma partícula não pode simplesmente seguir seu caminho por uma distância muito longa. O que se imagina acontecer é que a partícula vai sofrendo movimento browniano devido aos bombardeios recebidos das moléculas dos solventes. Ela pode tanto ser empurrada na direção da segunda partícula ou em direção contrária, e esta direção será mais fácil pra ela prosseguir que na direção da segunda partícula (levando-se em conta os potenciais repulsivos).

De qualquer forma, há uma pequena probabilidade de ela conseguir sobrepor a barreira. No entanto ela é tão pequena que raramente acontece. Logo, esta barreira é o que mantém a estabilidade coloidal. Quando o potencial eletrostático é baixado, a barreira baixa também, até um ponto em que ele simplesmente desaparece. Esta é a concentração de coagulação crítica. Para curvas de repulsão ainda menores, a energia será negativa para qualquer distância. Uma das primeiras e mais chamativas previsões da teoria DLVO é uma aproximação chamada regra de Schulze-Hardy. A concentração de coagulação crítica corresponde a um ponto em que o máximo da energia total simplesmente toca o eixo horizontal, o que implica que simultaneamente temos que $V_T = 0$ e $dV_T/dx = 0$.

3.5 Precipitação seletiva

A precipitação seletiva por tamanhos é um método baseado que consiste na mistura de dois solventes miscíveis que diferem na habilidade de dissolver as cadeias de hidrocarbonetos dos surfactantes. Partículas coloidais liofóbicas se atraem mutuamente por forças de van der Waals. A atração é forte devido à aditividade próxima de forças entre pares de células unitárias em partículas diferentes. Um colóide se mantém estável com respeito à agregação somente se existir uma força repulsiva de alcance e intensidade suficientes para cancelar a atração de van der Waals.

Ao se ligar à superfície das partículas coloidais uma espécie ambifílica, dá-se origem a uma barreira estérica contra a agregação. A eficiência da estabilização estérica é fortemente dependente da interação dos grupos alquílicos com o solvente. A adição gradual de um não-solvente pode produzir uma floculação dependente do tamanho na

Tabela 3.2: Valores de Constantes Dielétricas para Diversos Solventes

Nome	Ebulição($^{\circ}C$)	M. Dipolo	C. Dielétrica
Água	100	1,85	80,00
Metanol	68	1,70	33,00
Etanol	78	1,69	24,00
1-Propanol	97	1,68	20,10
2-Propanol	82	1,68	13,80
1-Butanol	118	1,66	17,80
Ácido Fórmico	100	1,41	58,00
Ácido Acético	118	1,74	6,15
Formamida	210	3,73	109,00
Acetona	56	2,88	20,70
Acetonitrile	81	3,92	36,60
N,N-Dimetilformamida (DMF)	153	3,82	38,30
Dimetilsulfóxido (DMSO)	189	3,96	47,20
Hexano	69		2,02
Benzeno	80		2,28
Dietileter	35	1,15	4,34
Tetraidrofolato (THF)	66	1,63	7,52
Dicloro Metano	40	1,60	9,08
Tetracloro de Carbono	76		2,24

dispersão de nanocristais. Este fenômeno é explorado para uma posterior diminuição da dispersão de tamanhos, como na Figura 4.2. A adição de metanol aumenta a polaridade média do solvente e reduz a barreira energética de floculação. Quanto maior o tamanho da partícula, maior é força de atração exercida por/sobre ela. As partículas maiores possuem uma probabilidade maior de superar a barreira e são assim enriquecer o floculado produzido.

A remoção de um subgrupo específico de partículas de uma distribuição de tamanhos inicial faz por estreitar as distribuições de tamanhos tanto do sobrenadante quanto do precipitado. Dependendo da molécula ambifílica que faz a passivação, um número de pares solvente/não-solvente pode ser utilizado para a precipitação seletiva, por exemplo, hexano/etanol, clorofórmio/metanol, água/isopropanol, etc. Para que a o processo de fracionalização funcione bem é de crucial importância que a forma e a qualidade da superfície dos cristalitos da solução inicial sejam uniformes e que a polidispersão inicial de tamanhos seja relativamente pequena.

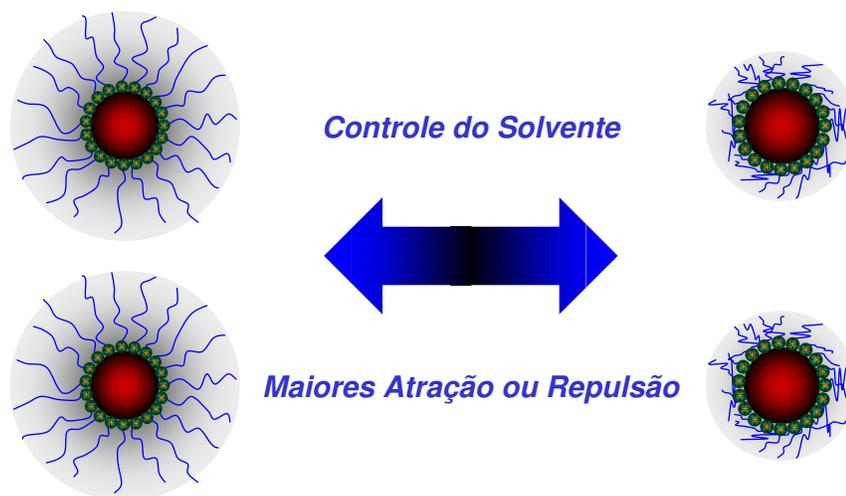


Figura 3.17: Controlando as características do solvente é possível mudar a atração ou repulsão entre partículas estabilizadas estericamente. A qualidade da estabilização estérica pode garantir a repetibilidade dos processos de floculação-dispersão.

Referências Bibliográficas

- [1] TL Hill. A different approach to nanothermodynamics. *NANO LETTERS*, 1(5):273–275, 2001.
- [2] TL Hill. Extension of nanothermodynamics to include a one-dimensional surface excess. *NANO LETTERS*, 1(3):159–160, 2001.
- [3] TL Hill. Perspective: Nanothermodynamics. *NANO LETTERS*, 1(3):111–112, 2001.
- [4] CX Wang, QX Liu, and GW Yang. A nanothermodynamic analysis of cubic boron nitride nucleation upon cvd. *CHEMICAL VAPOR DEPOSITION*, 10(5):280–283, 2004.
- [5] AI Rusanov. Nanothermodynamics. *RUSSIAN JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY*, 77(10):1558–1563, 2003.
- [6] J.K.G. Dhont. *An Introduction to Dynamics of Colloids*, volume 2 of *Studies in Interfaces Science*. Elsevier, 1996.

- [7] IUPAC. *Manual Of Symbols And Terminology For Physicochemical Quantities And Units, Appendix II, Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. PART I.* IUPAC, 1971.
- [8] Robert J. Hunter. *Introduction to Modern Colloid Science.* Oxford University Press, 1994.
- [9] CB Murray, CR Kagan, and MG Bawendi. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *ANNUAL REVIEW OF MATERIALS SCIENCE*, 30:545–610, 2000.
- [10] R BOISTELLE and JP ASTIER. Crystallization mechanisms in solution. *JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH*, 90(1-3):14–30, 1988.
- [11] DV Talapin, AL Rogach, M Haase, and H Weller. Evolution of an ensemble of nanoparticles in a colloidal solution: Theoretical study. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 105(49):12278–12285, 2001.
- [12] PW VOORHEES. The theory of ostwald ripening. *JOURNAL OF STATISTICAL PHYSICS*, 38(1-2):231–252, 1985.
- [13] JH YAO, KR ELDER, H GUO, and M GRANT. Theory and simulation of ostwald ripening. *PHYSICAL REVIEW B*, 47(21):14110–14125, 1993.
- [14] GR Carlow and M ZinkeAllmang. Self-similar spatial ordering of clusters on surfaces during ostwald ripening. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 78(24):4601–4604, 1997.
- [15] Y De Smet, L Deriemaeker, E Parloo, and R Finsy. On the determination of ostwald ripening rates from dynamic light scattering measurements. *LANGMUIR*, 15(7):2327–2332, 1999.
- [16] S Egelhaaf, U Olsson, P Schurtenberger, J Morris, and H Wennerstrom. Quantitative measurements of ostwald ripening using time-resolved small-angle neutron scattering. *PHYSICAL REVIEW E*, 60(5):5681–5684, 1999.
- [17] Y De Smet, L Deriemaeker, and R Finsy. A simple computer simulation of ostwald ripening. *LANGMUIR*, 13(26):6884–6888, 1997.

- [18] JH YAO, KR ELDER, H GUO, and M GRANT. Ostwald ripening in 2 and 3 dimensions. *PHYSICAL REVIEW B*, 45(14):8173–8176, 1992.
- [19] T Sugimoto and F Shiba. A new approach to interfacial energy. 3. formulation of the absolute value of the solid-liquid interfacial energy and experimental correlation to silver halide systems. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 103(18):3607–3615, 1999.
- [20] R. Stephen Berry, Stuart A. Rice, and John Ross. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 2000.
- [21] G VENZL. Dynamics of first-order phase-transitions - theory of coarsening (ostwald ripening) for open systems. *PHYSICAL REVIEW A*, 31(5):3431–3440, 1985.
- [22] A. E. Nielsen. *Kinetics of Precipitation*. Pergamon Press, 1964.
- [23] T SUGIMOTO. Preparation of monodispersed colloidal particles. *ADVANCES IN COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*, 28(1):65–108, 1987.
- [24] ZA Peng and XG Peng. Mechanisms of the shape evolution of cdse nanocrystals. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 123(7):1389–1395, 2001.
- [25] XG Peng, J Wickham, and AP Alivisatos. Kinetics of ii-vi and iii-v colloidal semiconductor nanocrystal growth: "focusing" of size distributions. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 120(21):5343–5344, 1998.
- [26] W. Ostwald. *Z. Physik. Chem.*, 22:289, 1897.
- [27] M KAHLWEIT. Ostwald ripening of precipitates. *ADVANCES IN COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*, 5(1):1–35, 1975.
- [28] W. Greenwood. *Acta Met.*, 4:243, 1956.
- [29] HH HOHMANN and M KAHLWEIT. Ostwald ripening of crystalline precipitates in aqueous-solutions at constant temperature and periodic temperature changes. *BERICHTE DER BUNSEN-GESELLSCHAFT FUR PHYSIKALISCHE CHEMIE*, 76(9):933–&, 1972.

- [30] VK LAMER and RH DINEGAR. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 72(11):4847–4854, 1950.
- [31] Robert J. Hunter. *Zeta potential in colloid science: principles and applications*. Academic Press, 1981.
- [32] H. C. Hamaker. London-van der waals attraction between spherical particles. *Physica 4*, pages 1058–1072, 1937.

Capítulo 4

Síntese e caracterização de pontos quânticos coloidais semicondutores

Juntando-se a qualidade dos pontos quânticos de semicondutores, crescidos em meio líquido à flexibilidade dos colóides ordinários obtemos os chamados “Pontos Quânticos Coloidais de Semicondutores”*. Trabalhamos em duas linhas, ligadas a famílias de semicondutores: na primeira, à família dos calcogenetos de cádmio (CdS , $CdSe$, $CdTe$), que têm energias de absorção e emissão sintonizáveis na região do visível, e de interesse em aplicações nesta faixa; na segunda, à família dos calcogenetos de chumbo (PbS , $PbSe$, $PbTe$), que têm energias de absorção e emissão sintonizáveis na região de comunicações ópticas ($1,3 \mu m$ a $1,5 \mu m$). Procuramos obter os pontos quânticos coloidais destes materiais através de diversas rotas de síntese. Obtivemos êxito através de duas vias principais: a síntese em *TOP* e a síntese aquosa com boro-hidreto de sódio. Estudamos também outras vias, como por exemplo a síntese aquosa em meio alcalino e a síntese em etileno-diamina, cujos resultados consideramos insatisfatórios. Tivemos também em mente a síntese através de gases (H_2S , H_2Se , H_2Te), mas que não levamos a cabo devido ao complicado aparato experimental requerido. Buscamos com maior insistência a síntese do telureto de chumbo, obtendo resultados bastante promissores na síntese destes pontos quânticos coloidais, ainda não relatada na literatura. Obtivemos uma nova rota de síntese para $PbSe$, em meio aquoso, também ainda inédita na literatura. Trabalhamos com pontos quânticos dopados com manganês, demonstrando a viabilidade e flexibilidade dos métodos com

*Em inglês “Semiconductor Colloidal Quantum Dots” ou “Semiconductor Colloidal Nanocrystals”

que temos trabalhado.

Os detalhes de cada síntese são descritos mais adiante, vamos nos ater aqui aos resultados e às discussões pertinentes a cada tema. Os resultados estão separados por tipo de síntese. De uma forma geral, a chave para a obtenção dos calcogenetos metálicos II-VI ($[Zn, Cd, Hg] + [S, Se, Te]$) e IV-VI ($[Pb] + [S, Se, Te]$) está na redução do calcogeneto ($X = S, Se, Te$), ou seja, a transformação do calcogênio (X^0) em calcogeneto (X^{2-}).

Uma forma bastante eficiente de se fazer isto é através da fusão do calcogênio com alumínio sob atmosfera inerte, formando o Al_2X_3 , em fornos, ou na compra da liga já pronta. Tendo-se em mãos o Al_2X_3 , em uma montagem apropriada, faz-se reagir com o ácido sulfúrico (H_2SO_4) formando H_2X , que é borbulhado em uma solução contendo o metal mais passivante, mais dopante, etc. No caso dos compostos de enxofre, pode-se comprar diretamente o gás sulfídrico (H_2S), mas em todos os casos, tratam-se de gases muito perigosos que exigem uma instalação experimental complexa e por isto não trabalhamos com estes materiais.

A segunda via é então utilizar um redutor para obtenção do material. A grande referência da literatura é a síntese em *TOP* (das iniciais em inglês de tri-n-octilfosfina[†]), que atua ao mesmo tempo como redutor e meio solvente. A redução do *TOP* com o calcogênio X gera o calcogeneto de tri-n-octilfosfina (*TOPX*), que vai reagir com metal dissolvido na mesma tri-n-octilfosfina. Esta rota de síntese é de grande sucesso, e funciona muito bem para os selenetos, formando colóides muito estáveis, que podem ser submetidos a diversas precipitações seletivas, tempos altos de refluxos, injeção de mais reagentes durante o processo de crescimento dos cristais, injeção de novos reagentes para nucleação heterogênea e crescimento de camadas de outros semicondutores sobre os primeiros, gerando colóides de altíssima qualidade, altamente fluorescentes e estáveis por meses ou anos.

A estratégia que utilizamos foi substituir os calcogenetos de hidrogênio (H_2X) por calcogenetos de sódio (Na_2X) produzidos *in situ* através da redução do calcogênio por boro-hidreto de sódio ($NaBH_4$). Isto pode ser feito utilizando apenas vidraria ordinária de laboratório (balões e béqueres), e resulta muito eficaz. Nos baseamos nas sínteses a partir de gases para montar nosso sistema (concentrações iniciais, pH , passivantes, temperatura, etc), e substituímos o gás pelo calcogeneto de sódio produzido

[†] "Tri-n-Octyl-Phosphine"

in situ. Desta forma obtivemos grande parte de nossos melhores resultados.

Experimentamos também utilizar como redutor uma solução alcalina ($NaOH$, KOH) apenas, no entanto a solução com os colóides resultantes são excessivamente alcalinos, o que inviabiliza seu uso para qualquer coisa, pois são muito corrosivos e instáveis. Também há dúvidas sobre a resistência dos passivantes a meios tão alcalinos. Se os passivantes forem capazes de resistir à basicidade do meio, os colóides podem ser precipitados e redispersos em outro meio.

Problemas semelhantes acontecem em sínteses com etilenodiamina, que é um material muito difícil de se trabalhar pois é muito reagente (reage exotermicamente com a água e é corrosivo) e tem baixa pressão de vapor. *Grosso modo*, não basta apenas que se obtenham os pontos quânticos, mas também que os obtenham numa forma útil, versátil. Também parece promissora a síntese em DMF (n,n-dimetilformamida), um redutor orgânico muito conhecido, mas que também enfrenta os mesmos problemas da etilenodiamina. Para estes solventes é necessário encontrar uma forma de precipitar os pontos quânticos da solução mãe e redispersá-los em outro solvente mais amistoso.

A qualidade dos pontos quânticos está diretamente relacionada ao passivante utilizado. O passivante é ao mesmo tempo o responsável pela passivação da superfície do nanocristal, fator fundamental para eficiência de luminescência, e também pela estabilidade coloidal do sistema, como estabilizante estérico. A escolha correta dos passivantes nos dão um grau a mais de liberdade. Uma possibilidade é a mudança de meio, seja de meio aquoso para meio orgânico ou de meio orgânico para meio aquoso. Passivantes podem determinar a carga de superfície do nanocristal. Nanocristais com diferentes cargas de superfícies podem ser utilizados para a construção de múltipla camadas de pontos quânticos. Pode-se também usar o passivante como ligante a uma outra espécie química desejada, principalmente quando se trata de espécies biológicas, processo chamado de funcionalização, passo importante para bioconjugação.

Este trabalho visa criar e estabelecer uma cultura de síntese de pontos quânticos coloidais de alta qualidade (luminescentes e estáveis), que já desempenham um papel muito importante no cenário científico e tecnológico mundial, dando os primeiros passos para quem busca se iniciar na área, principalmente para futuros alunos do grupo. Pode-se perceber ao longo do texto o surgimento de uma quantidade de questões para as quais não temos uma resposta exata. As respostas a estas questões só podem ser dadas a partir de um extenso trabalho experimental sobre cada tema

em questão. Trabalhamos principalmente com os selenetos e teluretos. O sulfetos de cádmio e zinco têm energias de “gap” muito altas (na região do ultra-violeta) e o sulfeto de chumbo tem massas efetivas e anisotropias de massas efetivas menores que as dos selenetos e teluretos de chumbo, o que faz do primeiro um material menos atraente do ponto de vista físico que os dois últimos. No entanto os métodos que descrevemos podem perfeitamente ser usados para o sulfetos de chumbo, cádmio e zinco. Por outro lado, os pontos quânticos de $PbTe$ nos dão três focos diferentes de interesse: o primeiro se deve ao fato do grupo ser pioneiro no mundo no trabalho em vidros dopados com pontos quânticos de $PbTe$, e os pontos quânticos coloidais de $PbTe$ viriam a preencher uma lacuna encontrada no trabalho de doutorado do Gastón Tudury, concernente ao comportamento da variação da energia do “gap” em função da temperatura; o segundo foco no que se refere ao $PbTe$ por si próprio: um semiconductor cujas massas efetivas têm uma alta anisotropia e que por isso é muito interessante para estudos de ciência básica; o terceiro foco diz respeito à síntese do $PbTe$ coloidal por si só, ainda não obtido por nenhum meio no mundo inteiro.

4.1 Materiais e métodos

4.1.1 Materiais

- Enxofre - Riedel-de Haën; Selênio - Johnson Mathey; Telúrio - Aldrich; borohidreto de sódio - Vetec
- Acetato de cádmio di-hidratado - Riedel-de Haën; acetato de chumbo tri-hidratado - Aldrich - 99,8%; perclorato de cádmio hidratado - Aldrich; perclorato de chumbo tri-hidratado - Aldrich - 98%;
- Ácido mercaptoacético - Aldrich - 97%; tioglicerol - Aldrich;
- TOP - Aldrich - 90%; TOPO - Aldrich - 99%; Ácido Palmítico - Vetec;

4.1.2 Método aquoso

Consiste em reduzir o calcogênio X ($X = Se$ ou Te) através da adição de boro-hidreto de sódio $NaBH_4$, e em seguida adiciona-se o precursor metálico M ($M = Cd$ ou Pb) juntamente com o passivante, normalmente um tiol, $S - R$, em que R é uma cadeia carbônica. As proporções que utilizamos foram de 1:2:4 para $X : M : SR$. A proporção $X : NaBH_4$ utilizada foi de 1:2.

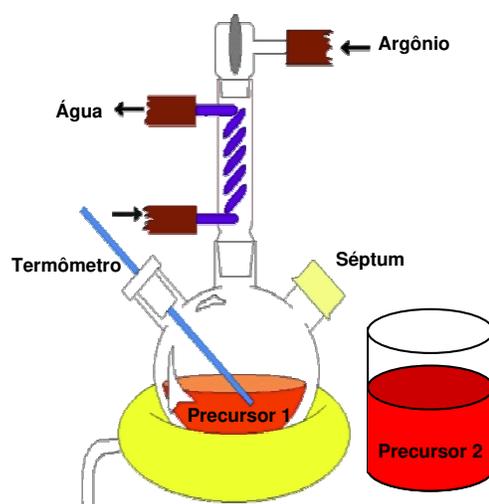


Figura 4.1: Montagem Experimental para Síntese dos Pontos Quânticos

Preparo do precursor calcogeneto

Daremos aqui uma descrição básica do processo, no entanto cada tipo de ponto quântico que se quer preparar requer detalhes que serão descritos na seção correspondente. Em um balão adicionamos 1,0 *mmol* do calcogênio em 40 *ml* de água, fechamos com septum e borbulhamos argônio por 30 minutos. Em seguida adicionamos 2,0 *mmol* de $NaBH_4$ a 5 *ml* de água e injetamos no sistema através de uma seringa, e esperamos até que não haja resíduo sólido no sistema, o que demora de 30 minutos a duas horas. Para o caso do Te , é necessário aquecer o sistema a $80^{\circ}C$, e a dissolução é mais demorada.

Preparo do precursor metálico

Em um béquer adicionamos 2,0 *mmol* do metal (utilizamos acetato ou perclorato metálicos) a 10 *ml* de água, e em seguida adicionamos 4,0 *mmol* de tiol (*S – R*), e regulamos o *pH* para 11,5. Esta solução é injetada no sistema do calcogênio através de uma seringa.

Preparo dos pontos quânticos

O preparo dos pontos quânticos é feito através da injeção do precursor metálico no precursor calcogeneto. Assim que é feita a injeção, os Pontos Quânticos se formam instantaneamente, sendo que deixamos o sistema por ainda cerca de 10 minutos sob agitação (ou aquecimento, se houver) para em seguida abri-lo.

4.1.3 Sínteses em trioctilfosfina – TOP.

PbSe

Em um balão de três bocas colocamos 10 *ml* de *TOP*, 2 *g* de ácido palmítico e 0,38 *g* de acetado de chumbo tri-hidratado, com agitação e sob atmosfera de argônio e sob aquecimento (de 100⁰*C* a 180⁰*C*). Cinco minutos após a injeção de 5 *ml* de *TOPSe*, a reação se concretiza.

CdSe

Em um balão de três bocas colocamos 15 *ml* de *TOP*, 1,5 *mmol* de *TOPO* e 1 *mmol* de acetado de chumbo tri-hidratado, com agitação, sob atmosfera de argônio e sob aquecimento (de 100⁰*C* a 180⁰*C*). Cinco minutos após a injeção de 5 *ml* de *TOPSe*, a reação se concretiza.

Preparo do TOPSe

O preparo do *TOPSe* consiste basicamente em dissolver o *Se* em *TOP*, geralmente preparando uma solução de 1 *M* através da injeção de 0,1 *mol* de *Se* metálico em 100 *ml* de *TOP*.

Tabela 4.1: Soluções Componentes A e B e os Calcogêneos de Chumbo resultantes

Produto	Solução A	Solução B
<i>PbS</i>	0,005 mol de <i>S</i> em 50 ml de uma solução aquosa de <i>NaOH</i> (0,1 mol)	0,0051 mol de $Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ em entre 5 ml a 10 ml de água destilada
<i>PbSe</i>	0,0025 mol de <i>Se</i> em 50 ml de uma solução aquosa de <i>NaOH</i> (0,56 mol)	0,0026 mol de $Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ em entre 5 ml a 10 ml de água destilada
<i>PbTe</i>	0,001 mol de <i>Te</i> em 50 ml de uma solução aquosa de <i>KOH</i> (1,2 mol)	0,0011 mol de $Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ em entre 5 ml a 10 ml de água destilada

Manipulação das soluções coloidais

Vale ressaltar que os passivantes utilizados para as sínteses em TOP (TOPO, ácido palmítico, ácido oleico, etc) são sólidos. Uma vez concretizada a reação em TOP, a solução se esfria, solidificando-se. Para contornar esta situação, adiciona-se metanol à solução em TOP, o que vai levar à floculação. Centrifuga-se então o floculado que é redispersado em um solvente orgânico, que pode ser tolueno, diclorometano, heptano, etc. Esta solução é que é então guardada. Este procedimento é o mesmo adotado quando se faz a precipitação selecionada, a única diferença é que não se quer selecionar os tamanhos, pelo contrário, se quer exatamente remover todos os pontos quânticos da solução mãe e redispersá-los em um outro solvente. Neste novo solvente, a solução pode ser passada por um processo de precipitação seletiva (seção 4.2)

4.1.4 Síntese em meio básico

Prepararamos duas soluções A e B, as quais misturamos sob agitação a fim de conseguirmos os Quantum Dots. Para cada tipo de calcogeneto, utilizamos uma fórmula básica, segundo a Tabela 4.1. Entretanto, para se fazer a passivação, antes de se fazer a mistura das soluções A e B, adiciona-se à solução A uma quantidade de passivante. O passivante usado foi o 1-thioglycerol - $C_3H_8O_2S$, na proporção 2:1- $C_3H_8O_2S : M^{2-}$.

4.2 Precipitação seletiva

De maneira prática, como mostrado na Figura 4.2, tomamos os colóides como preparados e adicionamos um não solvente de forma a baixar a constante dielétrica do meio e diminuir a repulsão estérica. Para todas as sínteses realizadas poderíamos utilizar os álcoois metílico (sínteses em TOP), etílico (sínteses em água ou em TOP) e isopropílico (sínteses em água), como dito na seção 3.5. Gotejamos na solução preparada o álcool até que a solução turve, sinal de que ocorreu a floculação. Daí então centrifugamos a solução de forma a separar a parte dos colóides que floculou (os maiores vão para o fundo do tubo de centrifugação). Em seguida separamos o floculado do sobrenadante, que pode ser redispersado em um meio solvente, e obtemos assim duas soluções com distribuição de tamanhos mais estreitas que a anterior, e com raios médios diferentes. Podemos então repetir o processo para estas duas soluções. Este processo pode ser repetido de dez a doze vezes, dependendo da qualidade da passivação. Colóides bem passivados têm o poder de flocular e redispersar varias vezes sem a perda de suas propriedades. No entanto, à medida que repetimos precipitação seletiva, a concentração de partículas coloidais na solução diminui, o que dificulta a cada repetição, o processo.

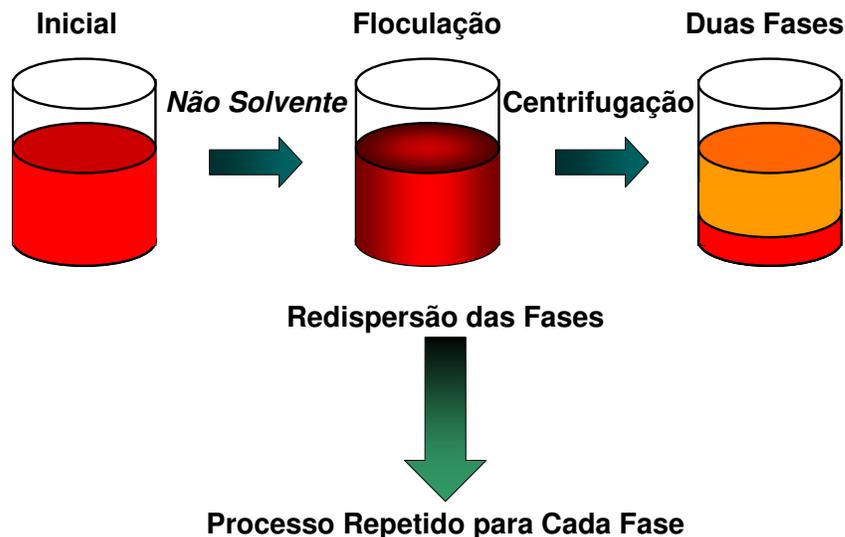


Figura 4.2: Precipitação seletiva - uma forma de *a posteriori* se diminuir a dispersão de tamanhos de partículas coloidais

4.3 Aparato experimental

4.3.1 IFGW/UNICAMP

- As medidas de absorção óptica foram feitas em um espectrômetro Perkin Elmer Lambda 9 na faixa de 300 *nm* a 3 μm com resolução de 0,5 *nm*.
- Difractogramas de raios-X de pó foram obtidos entre $5^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$ para amostras na forma de pó espalhadas sobre uma lâmina de vidro (microscópio). A difração de Raios-X foi feita a temperatura ambiente, usando um difractômetro Philips (PW 1170) $\lambda_{FeK\alpha} = 1,9360\text{\AA}$ e um monocromador de grafite para o feixe difratado. As medidas foram realizadas com passos de 0,02^o e tempo de leitura de 2s/passos. A identificação foi feita através do programa Phillips X'pert, com a base de dados JCPDS/PDF2.

4.3.2 IQM/UNICAMP

Imagens de microscopia eletrônica convencional (TEM) foram feitas em um microscópio Zeiss Cem-902 operando a 80 kV. As amostras foram preparadas através de gotejamento de soluções diluídas sobre uma grade de cobre de 400-mesh revestida por um filme de carbono, e o solvente deixado evaporar por 12 horas.

4.3.3 CCEN/UFPE

- Absorção óptica na região de 190 *nm* a 900 *nm* foi efetuada através do espectrofotômetro da Perkin-Elmer modelo Lambda 6, com resolução espectral de 0,5 *nm*, a temperatura ambiente em cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. De 0,5 μm a 3 μm foi efetuada através do espectrofotômetro Cary SE UV-Vis-NIR Spectrophotometer em pastilhas de *KBr* de várias espessuras e concentrações.
- Difractogramas de raios-X de pó foram obtidos entre $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ para algumas suspensões secas espalhadas sobre uma superfície amorfa. Foi utilizado um difractômetro Siemens Nixdorf D5000 digital (com biblioteca cristalográfica), com radiação $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5442\text{\AA}$.

- Fotoluminescência de excitação foram obtidas no ISS K2 Multifrequency Phase Fluorimeter com lâmpada de Xenônio e resolução de $0,15 \text{ nm}$

4.3.4 LME/LNLS

Imagens de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) foram feitas em um microscópio Jeol JEM 3010 URP operando a 300 kV . As amostras foram preparadas através de gotejamento de soluções diluídas sobre uma grade de cobre de 400-mesh revestida por um filme de carbono, e o solvente deixado evaporar por 12 horas.

4.4 Resultados experimentais

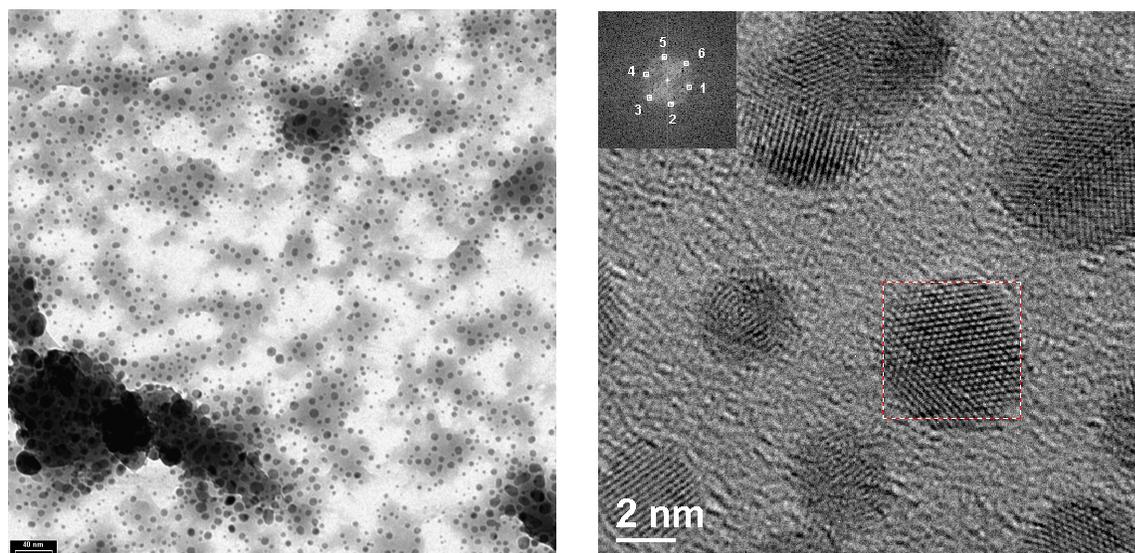
Em seguida daremos uma descrição mais detalhada dos resultados obtidos, por rota de síntese e por material obtido. As rotas estão organizadas de forma cronológica como foram usadas. Desta forma é possível se ter uma idéia de como todo o processo de síntese foi tomando maturidade com o passar do tempo.

Iniciamos o trabalho partindo dos resultados obtidos pelo Antônio Neves com pontos quânticos de *CdSe* obtidos por uma síntese em etilenodiamina. No entanto precisávamos de uma metodologia que nos desse suspensões coloidais estáveis e partículas coloidais que pudessem ser manipuladas sem a perda de suas propriedades de pontos quânticos, ou seja, colóides que pudessem ser secados e redispersos ou mesmo que pudéssemos mudar de solvente.

Com esta finalidade começamos a trabalhar com um método que chamamos de alcalino, em que os calcogêneos são dissolvidos em solução alcalina de hidróxido de sódio. Como este método só funcionou bem para *CdSe* e mesmo assim resultando em pontos quânticos instáveis, partimos para o método aquoso em que calcogênio é dissolvido com boro-hidreto de sódio. Com este método desenvolvido em colaboração com o NIB/UFPE obtivemos bons resultados para todos os sistemas que experimentamos, e podemos considerar que é o melhor método que utilizamos. Em seguida, através da colaboração com o LQES/IQ/UNICAMP iniciamos as sínteses em *TOP*, que são as de maior sucesso na literatura e com as quais também obtivemos bons resultados.

4.4.1 Síntese de CdSe em meio alcalino

Seguindo a linha de Zhang¹ conseguimos sintetizar os nanocristais de *CdSe* passivados com tioglicerol.



(a) Microscopia Eletrônica Convencional - Escala 40 nm

(b) Microscopia Eletrônica de Alta Resolução com o FFT do selecionado

Figura 4.3: Microscopias Eletrônicas dos pontos quânticos de CdSe obtidos pelo método aquoso

Na Figura 4.3(a) temos uma foto de Microscopia Eletrônica Convencional, pela qual podemos fazer a contagem e a estatística de tamanhos da amostra. Estes cristais apresentam um raio médio $3,2 \text{ nm}$ e um desvio padrão de $0,8 \text{ nm}$. Na Figura 4.3(b) temos uma microscopia de HRTEM da mesma amostra. Logo após a injeção a reação ocorreu, formando uma solução de coloração verde. A solução, de coloração verde, manteve-se estável e foi deixada em temperatura ambiente e exposta à luz. Em 30 dias a solução se tornou amarela, mas ainda estável. No entanto soluções conservadas em geladeira mantiveram-se estáveis por meses. O grande problema desta síntese é justamente o pH muito alto, o que a faz um material praticamente impossível de ser utilizado em alguma aplicação prática.

Na Figura 4.4 temos o espectros de absorção para a amostra de *CdSe* coloidal 30 dias depois de preparada. A solução tinha uma coloração amarela. Horas depois

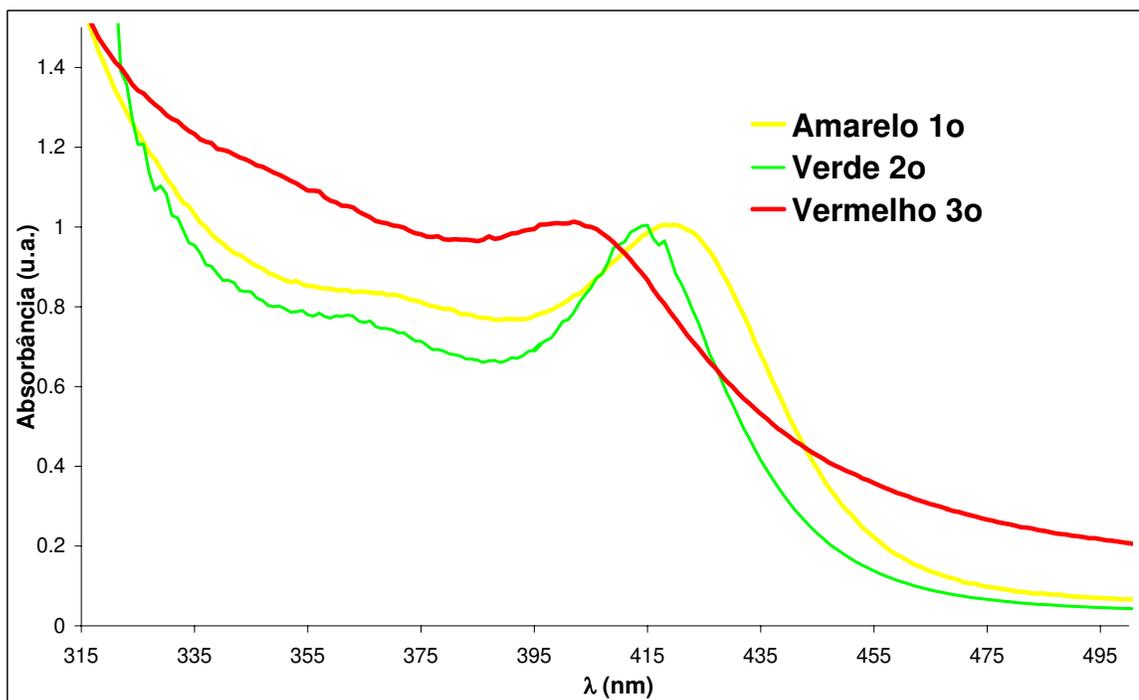


Figura 4.4: Espectros de absorção de Nanocristais de CdSe

que misturamos um pouco de água (10 ml) para a diluição para fazermos a medida de absorção a solução tornou-se verde escuro. Dentro de 20 dias tornou-se vermelha, quando fizemos o 3º espectro de absorção e em mais uma semana ela precipitou. Isto demonstra que a solução é instável. Uma possível explicação para isto poderia ser o desequilíbrio de cargas na superfície da partícula. Como esta síntese resulta em soluções com altíssimos pH (da ordem de 14), um desequilíbrio de cargas poderia levar a solução a decantar. Outro fator importante que não fazíamos idéia na época desta síntese é a resistência do passivante a um pH tão alto. É necessário fazer uma revisão sistemática desta síntese. Primeiramente repetindo os resultados obtidos. Em seguida, tentar mudar os pontos quânticos de meio, através de precipitações e redispersões. Fundamental também seria a obtenção de difratogramas de Raios-X. No entanto, há outras rotas de síntese que produzem resultados de melhor qualidade que esta.

4.4.2 Sínteses aquosas

Chamamos de Síntese Aquosa à síntese em meio aquoso em que utilizamos como redutor o boro-hidreto de sódio. Sintetizamos por esta via pontos quânticos de $PbTe$, $PbSe$, $CdSe$, $CdSe : Mn^{2+}$ e $CdTe$. Os passivantes utilizados foram principalmente os tióis (ácido mercaptoacético e tioglicerol) e utilizamos também poucas vezes o polifosfato de sódio. Os tióis, ao que tudo indica, principalmente uma análise da literatura, funcionam melhor para os teluretos que para os selenetos. No entanto, há indícios na literatura e em nossos resultados que o enxofre tende a substituir o selênio ou o telúrio dependendo das condições da síntese (temperatura, pH), tendência ainda mais forte quando se trata de telureto de chumbo. Outro problema que percebemos é no que se refere à microscopia eletrônica dos pontos quânticos passivados com tióis. Os tióis formam filmes orgânicos, dificultando a obtenção de boas imagens de microscopia, técnica fundamental para uma boa caracterização das amostras.

Telureto de Chumbo - $PbTe$.

Sintetizamos os pontos quânticos de $PbTe$ seguindo o método aquoso. No auge de nosso conhecimento da síntese de $PbTe$ conseguimos colóides estáveis em geladeira por quinze dias, mas que não apresentavam picos de absorção bem definidos. Estes colóides foram passados por um processo de precipitação seletiva, e conseguimos precipitar somente duas frações, com as quais fizemos absorção e difração de Raios-X. Pela difração de Raios-X constatamos que se tratava realmente de $PbTe$, com um diâmetro médio de 10 nm (segundo a fórmula de Scherrer).

Em um balão adicionamos 1,0 $mmol$ de telúrio metálico em 40 ml de água, fechamos com septum e borbulhamos argônio por 30 minutos em uma temperatura de 80° C . Em seguida adicionamos 2,0 $mmol$ de $NaBH_4$ a 5 ml de água e injetamos no sistema através de uma seringa, e esperamos até que não haja resíduo sólido no sistema, o que demora em torno de duas horas, tempo ao final do qual a solução tem uma cor lilás muito intensa. Em um béquer adicionamos 2,0 $mmol$ de $Pb(ClO_4)_2$ a 10 ml de água, e em seguida 4,0 $mmol$ de ácido mercaptoacético, e regulamos o pH para 11,5. Esta solução é injetada no sistema do calcogênio através através de uma seringa e a reação é imediata, fornecendo uma solução castanho claro.

Na Figura 4.6 podemos ver o difratogramas de Raios-X da amostra obtida em pó

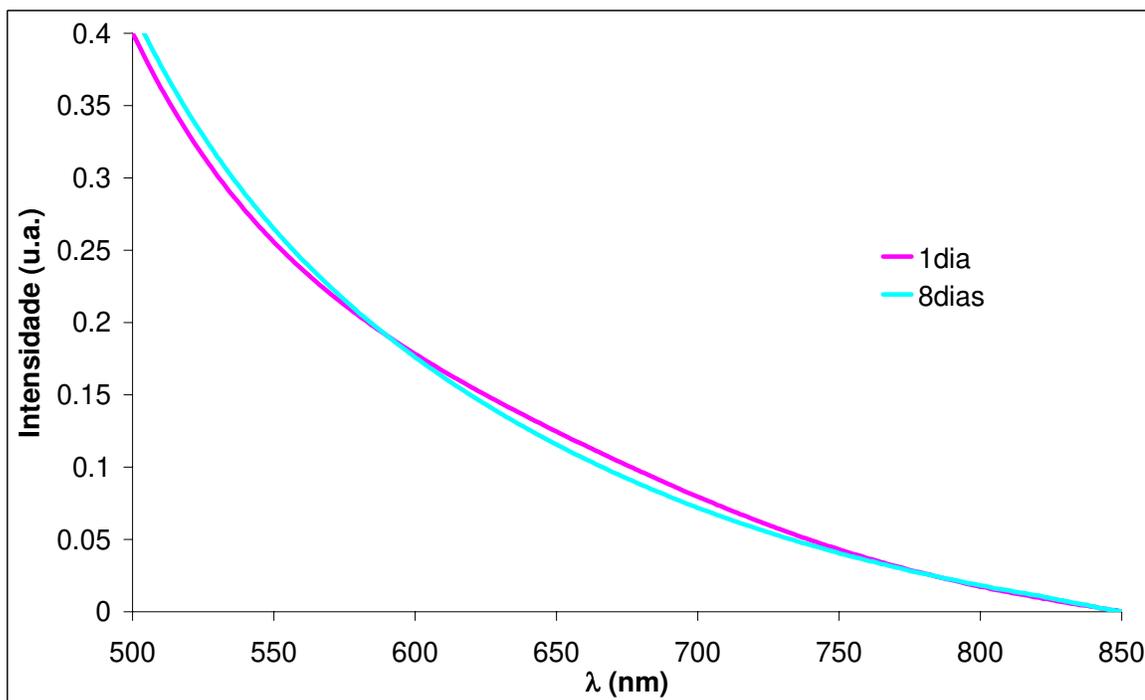


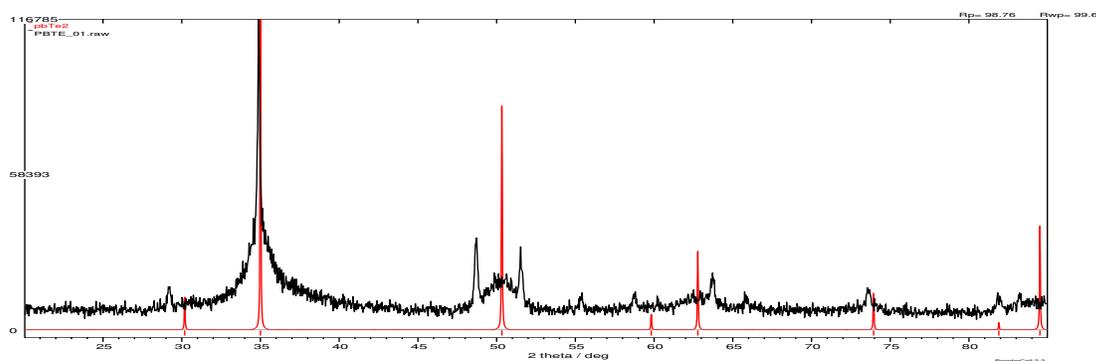
Figura 4.5: Espectro de Absorção de pontos quânticos de PbTe

após duas precipitações seletivas. De cima para baixo pode-se ver como os resíduos vão sendo deixados pra trás à medida em que se fazem precipitações seletivas. O difratograma da amostra crua mostrou apenas picos de telúrio metálico. Infelizmente não conseguimos selecionar a ponto de obtermos um espectro de absorção com um pico pronunciado. No entanto pode-se perceber que com mais algum trabalho sobre esta rota, ao que tudo indica, parece ser possível se chegar a um resultado positivo.

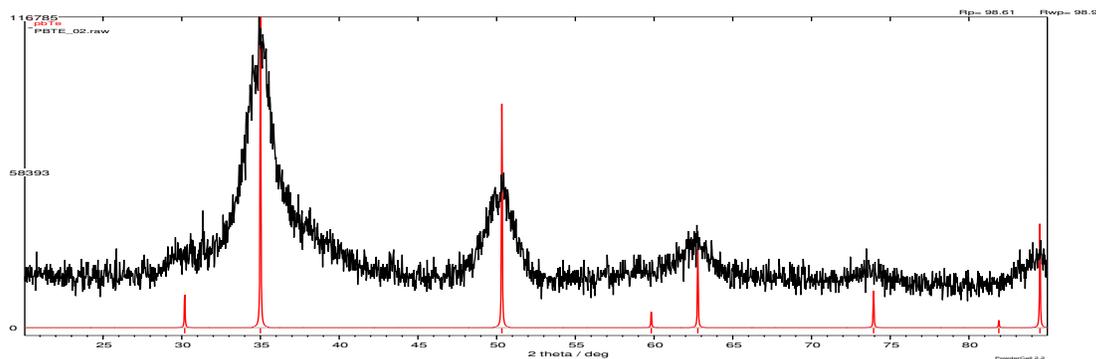
Também não conseguimos boas imagens de microscopia eletrônica para um estudo da dispersão de tamanhos da amostra. Estudos recentes procuram provar que para partículas de alguns nanômetros a fórmula de Scherrer não é mais válida e novos fatores devem ser levados em conta, como a dispersão de tamanhos²⁻⁴ No nosso caso, uma forma eficiente de avaliação da distribuição de tamanhos é a absorção óptica, que nos diz que realmente temos uma distribuição de tamanhos bastante larga, haja visto que não se pode ver estrutura nos espectros. Mesmo submetendo a amostra à precipitação seletiva, não obtivemos um resultado satisfatório. Seria necessária uma acurácia maior na precipitação seletiva, e uma revisão de alguns parâmetros de

síntese. No entanto pudemos constatar que grande parte de telúrio inicial não reagiu, permanecendo na solução, e que pode ser removido através precipitação seletiva.

Esta amostra também teve seu comportamento ao longo do tempo observado. A amostra original (crua) foi guardada em geladeira por duas semanas, período ao fim do qual houve a precipitação. Não houve mudança expressiva no espectro de absorção. A solução era clara, sem sinais de espalhamento, o que indica que a solução está limpa, sem partículas de sujeira ou partículas grandes, e permaneceu assim até que precipitasse. O espectro acima de 850 nm se igualava com o espectro da água.



(a) Precipitado da primeira fração



(b) Precipitado da segunda fração

Figura 4.6: Padrão de Difração de Raios-X - $\lambda_{FeK\alpha}$.

Outro fator importante que percebemos é que com o passar do tempo a tendência é a degradação da amostra, que precipita. Pudemos perceber também através da difração de Raios-X de algumas amostras que não é incomum que o enxofre do grupo

tiol que deveria fazer a estabilização do colóide é removido da cadeia carbônica, e passa a substituir o telúrio, gerando sulfeto de chumbo (PbS). Este fenômeno já foi reportado na literatura para Pontos Quânticos de $CdTe$ ⁵, principalmente quando o pH é alto e o tempo de refluxo é longo. Pudemos constatar através da difração de Raios-X que este processo é muito mais eficiente quando se trata de Pontos Quânticos de $PbTe$, como mostrado na Figura 4.7, em que podemos ver os picos de PbS e também de Te metálico.

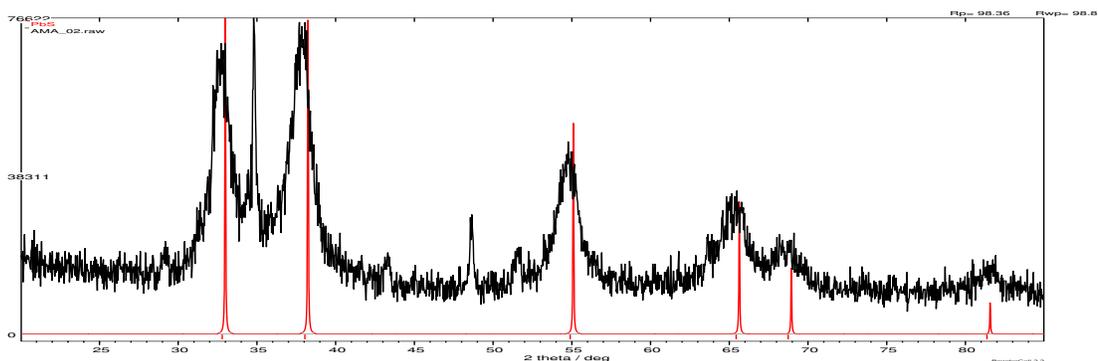


Figura 4.7: Difratograma de Raios-X - PbS - $[\lambda_{FeK\alpha}]$.

Seleneto de Chumbo - $PbSe$

Experimentamos também sintetizar pontos quânticos de $PbSe$ pelo método aquoso que vínhamos utilizando para o $PbTe$. Na mesma montagem e nos mesmos valores molares utilizados para $PbTe$ obtivemos uma solução muito escura, que precipitamos e fizemos difração de Raios-X, como mostrado na Figura 4.8. Fizemos também absorção óptica, não obtendo picos altamente definidos, mas que podem ser percebidos, demonstrando uma alta dispersão, como mostrado no espectro de absorção da Figura 4.9. Nossa principal idéia é sintetizar estes pontos quânticos em meio aquoso e logo em seguida transferi-los para meio orgânico⁶ (por exemplo, tolueno), uma vez que a água apresenta picos de absorção muito largos na região do infravermelho até $1,5 \mu m$, ao passo que o tolueno tem menos picos na região de $1 \mu m$ a $1,5 \mu m$ e mesmo na região entre $1,5 \mu m$ e $3 \mu m$ os picos são estreitos, facilmente distinguíveis, em comparação com a água, que absorve praticamente tudo.

Em um balão adicionamos 1,0 *mmol* do selênio metálico em 40 *ml* de água, fechamos com septum e borbulhamos argônio por 30 minutos. Para uma dissolução mais rápida o sistema é deixado a uma temperatura de 80° *C*, no entanto a dissolução total pode ser obtida a temperatura ambiente. Em seguida adicionamos 2,0 *mmol* de $NaBH_4$ a 5 *ml* de água e injetamos no sistema através de uma seringa, e esperamos até que não haja resíduo sólido no sistema, o que demora em torno de vinte minutos, tempo ao final do qual a solução é totalmente translúcida. Em um béquer adicionamos 2,0 *mmol* de $Pb(ClO_4)_2$ a 10 *ml* de água, e em seguida 4,0 *mmol* de tioglicerol, e regulamos o *pH* para 11,5. Esta solução é injetada no sistema do calcogênio através através de uma seringa e a reação é imediata, fornecendo uma solução marrom escura.

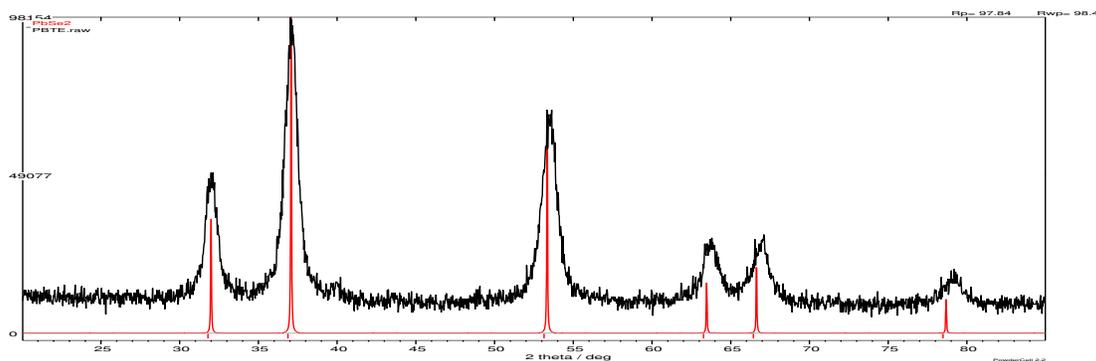


Figura 4.8: Difratoograma de Raios-X para Pontos Quânticos de PbSe - Método Aquoso - $[\lambda_{FeK\alpha}]$.

Seleneto de Cádmio - $CdSe$

Sintetizamos $CdSe$ em meio aquoso através do método que vínhamos utilizando anteriormente. Em um balão adicionamos 1,0 *mmol* do selênio em 40 *ml* de água, fechamos com septum e borbulhamos argônio por 30 minutos. Para uma dissolução mais rápida o sistema é deixado a uma temperatura de 80° *C*, no entanto a dissolução total pode ser obtida a temperatura ambiente. Em seguida adicionamos 2,0 *mmol* de $NaBH_4$ a 5 *ml* de água e injetamos no sistema através de uma seringa, e esperamos até que não haja resíduo sólido no sistema, o que demora em torno de vinte minutos, tempo ao final do qual a solução é totalmente translúcida. Em um béquer

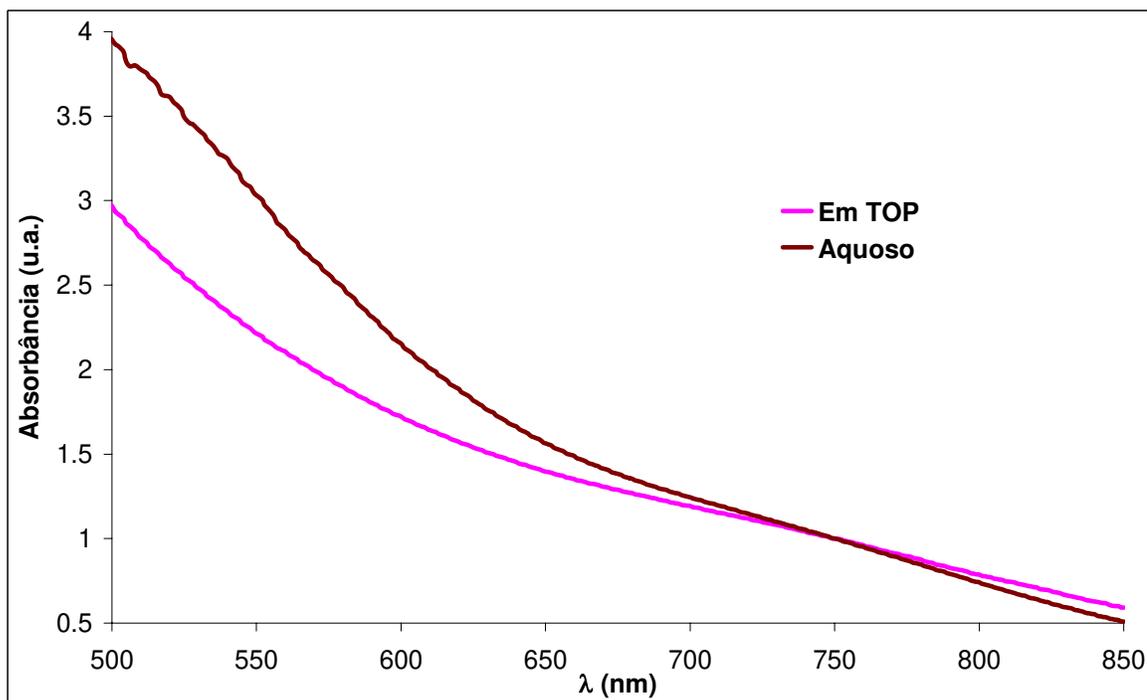


Figura 4.9: Espectro de Absorção de Pontos Quânticos de PbSe - Método Aquoso

adicionamos 2,0 *mmol* de acetato de cádmio ($Cd(CH_3COO)$) a 10 *ml* de água, e em seguida 4,0 *mmol* de tioglicerol, e regulamos o *pH* para 11,5. Esta solução é injetada no sistema do calcogênio através através de uma seringa e a reação é imediata, fornecendo uma solução alaranjada.

Como a síntese de *CdSe* é mais eficiente que a de *PbSe*, resolvemos testar os efeitos das condições iniciais no sistema, variando *pH* inicial e final da solução, temperatura inicial e tempo de cozimento. Pudemos perceber alguns fatores interessantes, que podem ser visualizados pela Figura 4.4.2. Iniciamos seguindo as mesmas concentrações molares que vínhamos já utilizando para o *PbTe* e *PbSe*. Sintetizamos uma primeira amostra, que chamamos de “Inicial”. Partindo desta primeira amostra, colhemos frações de tempos em tempos para tentar observar alguma mudança. Como não observamos nenhuma mudança significativa, deixamos por 12 horas esta amostra sob temperatura de 100° C e refluxo, quando encerramos a síntese. A esta segunda amostra demos o nome de “Inicial+12 h a 100° C”. Podemos perceber pela Figura 4.4.2 que há mais estruturas no espectro. Duas possíveis explicações para o fato:1) O tempo

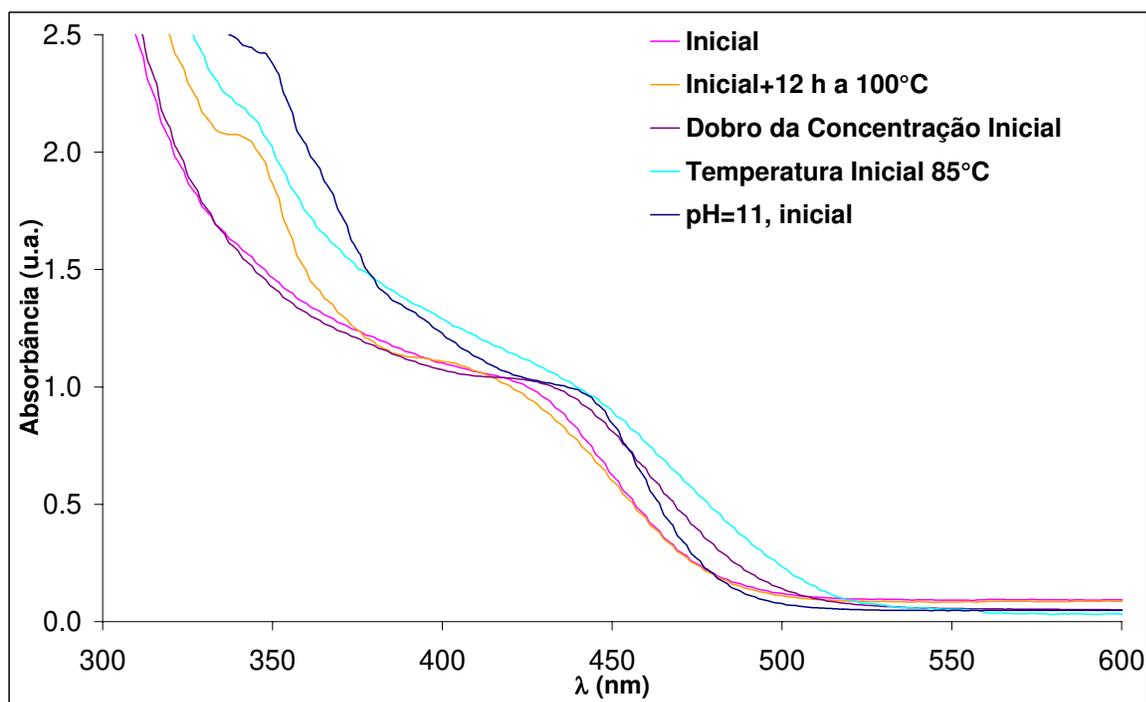


Figura 4.10: Pontos quânticos de $CdSe$ preparados via método aquoso. Efeito de variações nas condições de síntese.

sob temperatura alta pode ter melhorado a cristalinidade dos pontos quânticos, o que pode ser verificado via HRTEM; 2) pode ter havido uma quebra das moléculas de tiol⁵, de forma que levem à formação de CdS , o que pode ser verificado via difração de Raios-X.

Logo em seguida fizemos outra síntese, dobrando a concentração inicial dos precursores, tanto para Te^{2-} quanto para Cd^{2+} , na tentativa de verificar uma possível dependência do tamanho em função das concentrações iniciais. Não verificamos uma mudança muito drástica no resultado, apenas um ligeiro aumento da energia do “ombro”. Com algumas outras repetições da síntese variando estes parâmetros poderíamos tentar visualizar melhor o este comportamento. Uma terceira síntese foi feita, com temperatura inicial a $85^{\circ}C$. Pude-se observar que a dispersão aumenta bastante, sendo quase impossível perceber algum “ombro” no gráfico. Mas novamente é possível perceber um pico alta por volta de 350 nm , mas já mais largo que os demais. A quarta e última experiência foi, também adicionar à solução com o selênio e

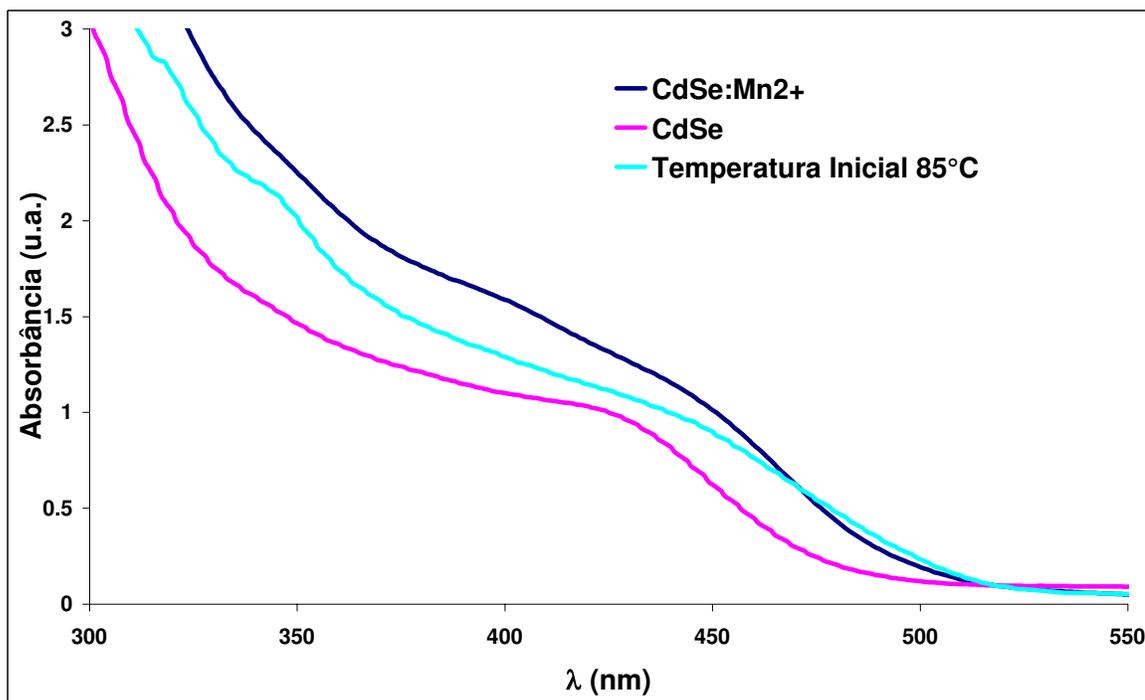


Figura 4.11: Pontos quânticos de $CdSe : Mn^{2+}$ preparados via método aquoso.

boro-hidreto, $NaOH$, para aumentar o pH . Com isto obtivemos a amostra “ $pH = 11$, inicial”, que tem mais estruturas que as demais e a inclinação do pico maior também, o que nos leva a suspeitar que um pH alto tenha melhorado as condições de cristalinidade dos pontos quânticos.

Seleneto de Cádmio dopado com Manganês - $CdSe : Mn^{2+}$ a 15%

Seguindo a mesma rota de síntese iniciamos um trabalho com seleneto de cádmio dopado com manganês, de forma a demonstrar a potencialidade e a flexibilidade da rota. Pela Figura 4.4.2 podemos ver o espectro de absorção dos pontos quânticos obtidos. Nota-se que ele é estruturalmente diferente. Na comparação estão o espectro base de $CdSe$ (Inicial) e um espectro que tem uma alta dispersão de tamanhos (Inicial a $85^\circ C$). Vê-se que o $CdSe : Mn^{2+}$ difere dos dois. A caracterização magnética deve ser feita para este sistema, e também a difração de Raios-X.

Sintetizamos $CdSe : Mn^{2+}$ em meio aquoso através do método que vínhamos utilizando anteriormente. Em um balão adicionamos $1,0 \text{ mmol}$ do selênio em 40 ml

de água, fechamos com septum e borbulhamos argônio por 30 minutos. Para uma dissolução mais rápida o sistema é deixado a uma temperatura de $80^{\circ} C$, no entanto a dissolução total pode ser obtida a temperatura ambiente. Em seguida adicionamos $2,0 \text{ mmol}$ de $NaBH_4$ a 5 ml de água e injetamos no sistema através de uma seringa, e esperamos até que não haja resíduo sólido no sistema, o que demora em torno de vinte minutos, tempo ao final do qual a solução é totalmente translúcida. Em um béquer adicionamos $1,7 \text{ mmol}$ de acetato de cádmio ($Cd(CH_3COO)$) e $0,3 \text{ mmol}$ de $MnCl_2$ a 10 ml de água, e em seguida $4,0 \text{ mmol}$ de tioglicerol, e regulamos o pH para 11,5. Esta solução é injetada no sistema do calcogênio através através de uma seringa e a reação é imediata, fornecendo uma alaranjada.

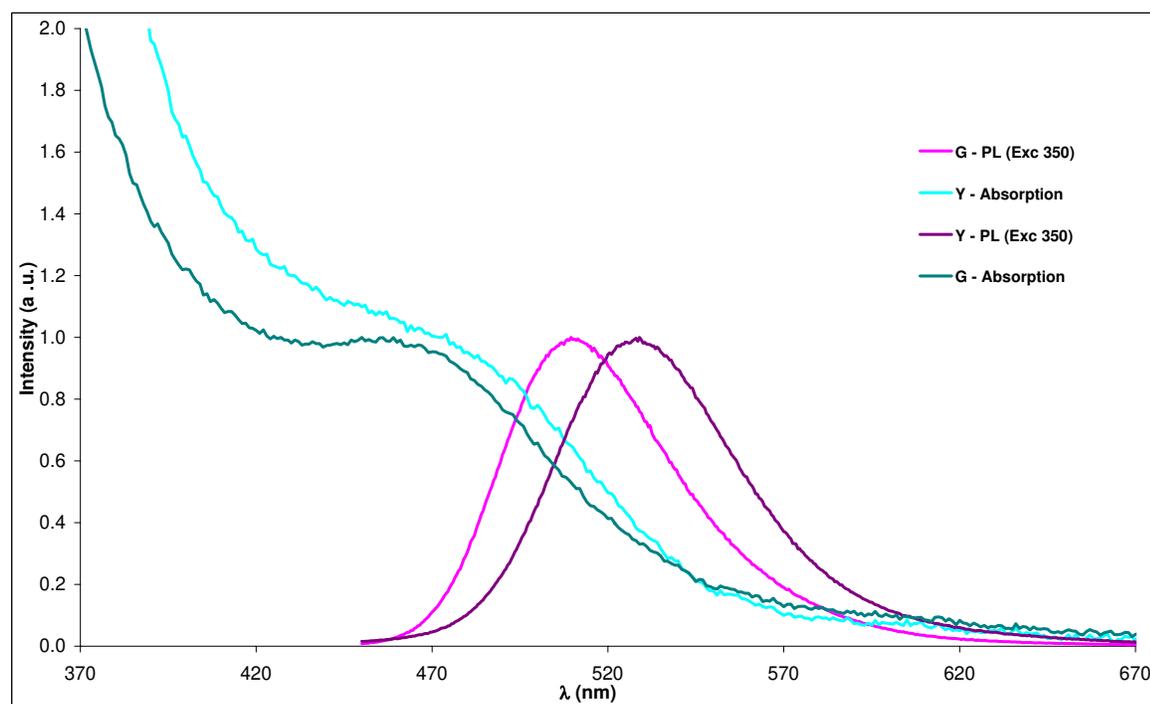


Figura 4.12: Pontos quânticos de CdTe sintetizados pelo método aquoso: espectros comparativos entre duas amostras da Figura 4.14(a).

Telureto de Cádmio - $CdTe$

Obtivemos pontos quânticos de telureto de cádmio passivados com ácido mercaptoacético altamente luminescentes. Em um balão adicionamos $0,5 \text{ mmol}$ de telúrio

metálico em 40 ml de água, fechamos com septum e borbulhamos argônio por 30 minutos em uma temperatura de 80° C. Em seguida adicionamos 1,0 mmol de $NaBH_4$ a 5 ml de água e injetamos no sistema através de uma seringa, e esperamos até que não haja resíduo sólido no sistema, o que demora em torno de duas horas, tempo ao final do qual a solução tem uma cor lilás muito intensa. Em um béquer adicionamos 1,0 mmol de $Pb(ClO_4)_2$ a 10 ml de água, e em seguida 2,0 mmol de ácido mercaptoacético, e regulamos o pH para 11,5. Esta solução é injetada no sistema do calcogênio através através de uma seringa e a reação é imediata, fornecendo uma solução amarelada, e muitas vezes com luminescência já perceptível mesmo a luz ambiente.

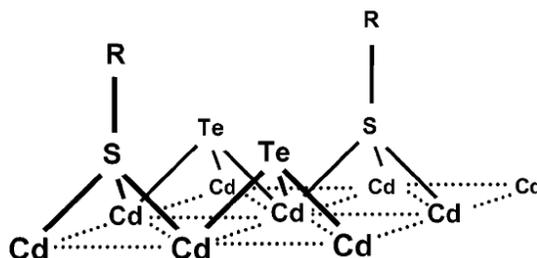
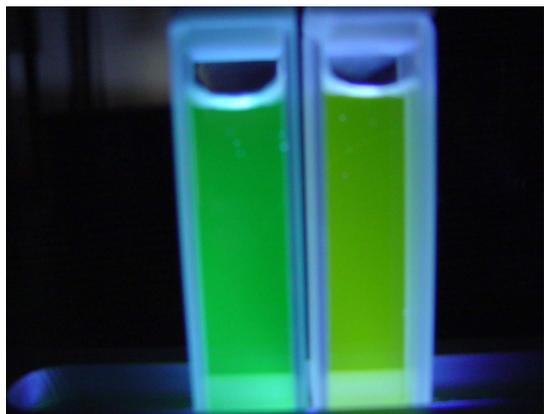


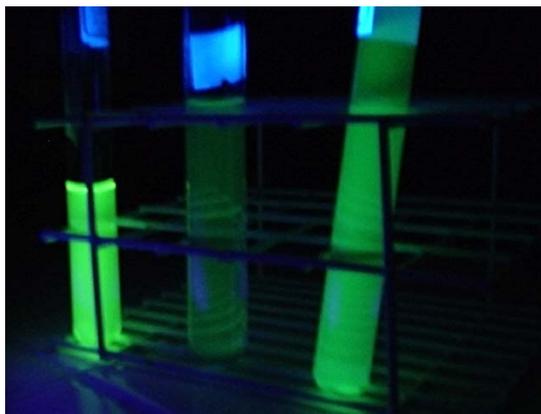
Figura 4.13: Modelo estrutural de uma superfície de nanocristal de $CdTe(111)$ em que alguns dos átomos de Te da superfície foram substituídos pelo tiol (S-R) apresentado em H. Borchert et al.⁷

A Figura 4.14 mostra uma fotografia dos nanocristais de $CdTe$ produzidos. De todos os sistemas com que trabalhamos, estes foram os que deram os melhores resultados. Não só como sendo os de maior luminescência, como também os mais estáveis. Guardados em geladeira, estes pontos quânticos se mantiveram estáveis e luminescentes por mais de um ano.

Na realidade, a alta eficiência de luminescência de pontos quânticos de $CdTe$ aquoso passivado com tiol se deve ao fato de que na superfície os átomos de S se ligam ao cristal formando uma superfície de CdS , que tem “gap” mais alto que o $CdTe$, e assim gerando praticamente um sistema “core-shell” (H. Borchert et al.)⁷ como mostrado na Figura 4.13. Pontos quânticos de $CdTe$ preparados pela mesma rota mas com baixa luminescência apresentam alto número de átomos de Te na superfície, muito sujeitos a oxidação. O controle da passivação é feito controlando-se



(a) Primeiras sínteses feitas no CCEN/UFPE (Espectros mostrados na Figura 4.12)



(b) Primeiras sínteses feitas no CCEN/UFPE (Wendel L. Moreira, Frederico D. de Menezes e Beate S. Santos)



(c) Resultados de sínteses feitas no IFGW/Unicamp (Wendel L. Moreira e Diogo B. de Almeida)

Figura 4.14: Pontos Quânticos de $CdTe$ preparados pelo método aquoso

as condições de síntese. Normalmente sínteses a temperaturas mais baixas resultam em melhores pontos quânticos.

4.4.3 Sínteses em TOP

Seleneto de Chumbo - $PbSe$

Iniciamos com seleneto de chumbo as primeiras sínteses em trioctilfosfina (TOP), uma rota extremamente descrita na literatura. Como não temos todos os reagentes citados nos artigos, tivemos de improvisar algumas substituições. Nossas principais referências foram os artigos de Murray⁸ e Steckel⁹. Pode-se perceber a mudança da

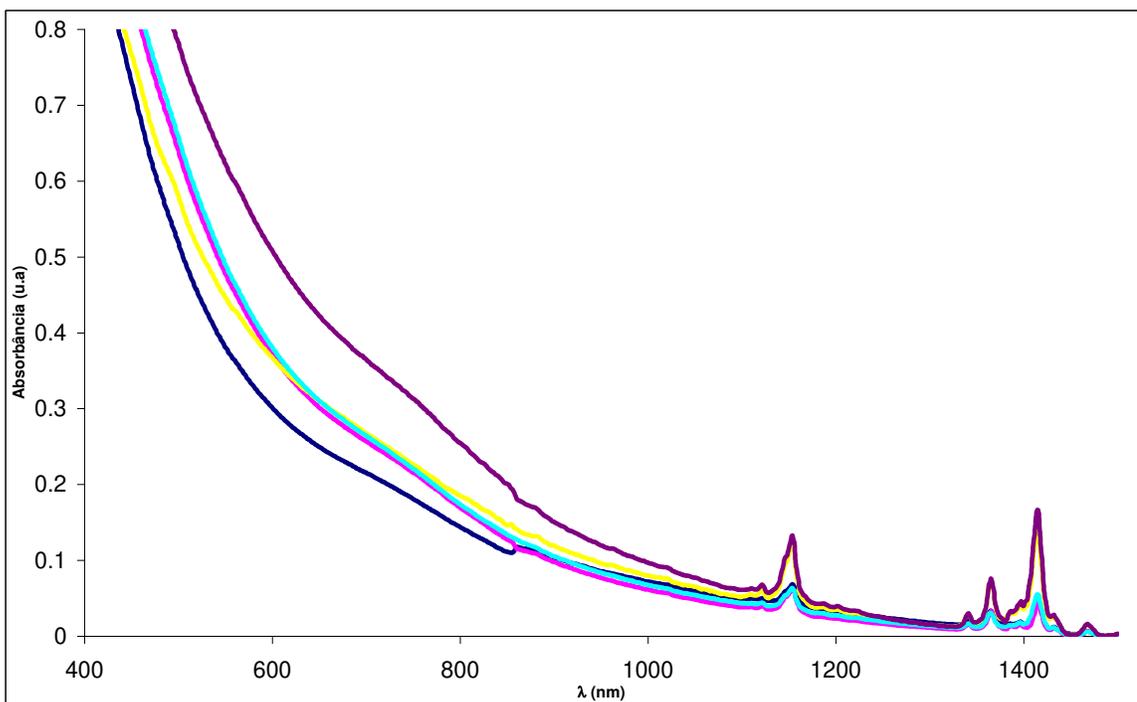
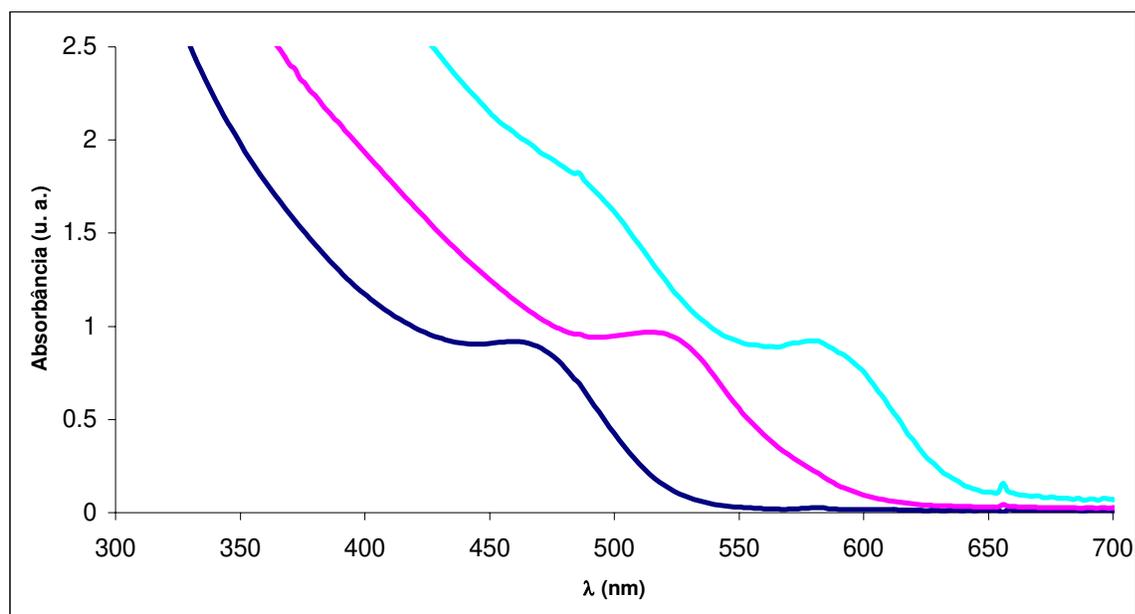


Figura 4.15: Pontos quânticos de PbSe preparados em TOP, passivados com ácido palmítico e dispersos em tolueno ou diclorometano

solução incolor inicial para verde, amarelo, vermelho e preto (em menos de 1 minuto). Retiramos a solução e adicionamos etanol, antes que ela esfrie e se solidifique (o ácido palmítico é sólido a temperatura ambiente). Com isso a solução turva, e levamos para a centrifugação. O precipitado é lavado mais uma vez com etanol e depois pode ser posto pra secar em lugar levemente quente ($30^{\circ} C$ a $40^{\circ} C$) ou redisperso em tolueno ou diclorometano.

Do pó podem-se fazer as medidas de Raios-X, ou pastilhas. Da solução redispersa em tolueno, fazem-se as medidas de absorção óptica. Pode-se também redispersar em etanol para preparação das grades para *TEM* e *HRTEM*. Observamos que nem todos os precipitados se redispersam bem, sendo que alguns têm se mantido estáveis por mais de um mês, enquanto que outros precipitam rápido (no mesmo dia), dependendo do tempo de refluxo. Quanto maior o tempo de refluxo, pior a qualidade das soluções coloidais.



(a) Amostra de CdSe Passivadas com TOPO após Precipitação Seletiva

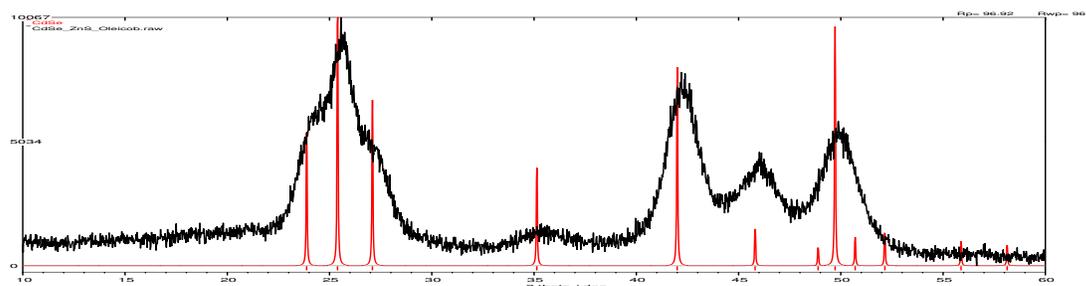
(b) Difratograma de Raios-X para Quantum Dots de CdSe - $\lambda_{CuK\alpha}$

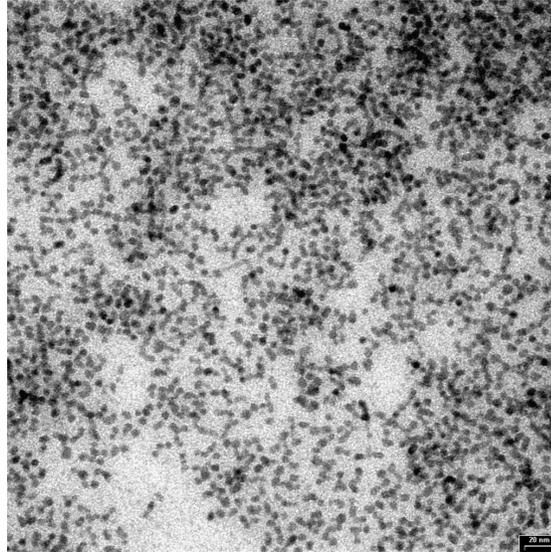
Figura 4.16: Pontos Quânticos de CdSe preparados em TOP, passivados com TOPO e redispersos em tolueno

Seleneto de Cádmio - *CdSe*

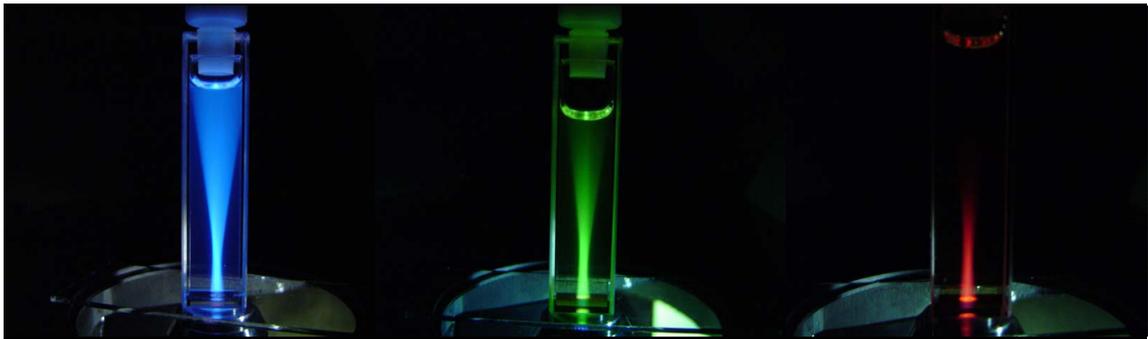
Trabalhamos com seleneto de cádmio em sínteses com trioctilfosfina (*TOP*) e óxido de trioctilfosfina (*TOPO*). Nossas principais referências foram os artigos de Murray⁸ e Steckel⁹.

Vale ressaltar que esta síntese é altamente eficiente, sendo que de todas as sínteses que fizemos, não tivemos problemas com nenhuma, conseguindo Pontos Quânticos fluorescentes já na primeira tentativa, em que utilizamos valores de concentração e

temperatura apenas estimados, em contraste com os pontos quânticos de $PbSe$, que são muito sensíveis a estes fatores, e com os quais não conseguimos bons resultados utilizando *TOPO*, que foi substituído pelo ácido palmítico, que deu melhores resultados.



(a) Micrografia de TEM dos pontos quânticos



(b) Fluorescência após precipitação seletiva

Figura 4.17: Pontos Quânticos de CdSe preparados em TOP, passivados com TOPO e redispersos em tolueno (Wendel L. Moreira e Ricardo Romano)

Na Figura 4.17(a) temos uma micrografia de TEM, que só foi possível para a fração que continha pontos quânticos maiores, já que para as outras não se conseguiu contraste suficiente. Pela micrografia tiramos um tamanho médio de $4,5 \text{ nm}$.

Referências Bibliográficas

- [1] WX Zhang, L Zhang, YW Cheng, ZH Hui, XM Zhang, Y Xie, and YT Qian. Synthesis of nanocrystalline lead chalcogenides pbe (e = s, se, or te) from alkaline aqueous solutions. *MATERIALS RESEARCH BULLETIN*, 35(12):2009–2015, 2000.
- [2] Roman Pielaszek. *Diffraction studies of microstructure of nanocrystals expose to high pressure*. PhD thesis, Warsaw University, 2003.
- [3] Roman Pielaszek. Method fw1/5/4/5m of determination of grain size distribution from a peak profile of the powder diffraction pattern. <http://213.135.35.235/pielasze/fw145m/man/>.
- [4] Roman Pielaszek. X-ray characterization of nanomaterials. <http://www.unipress.waw.pl/pielasze/papers/presentations/HPS4-2001-xraychm/index.html>.
- [5] AL Rogach. Nanocrystalline cdte and cdte(s) particles: wet chemical preparation, size-dependent optical properties and perspectives of optoelectronic applications. *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B-SOLID STATE MATERIALS FOR ADVANCEDEOLEOL TECHNOLOGY*, 69:435–440, 2000.
- [6] N Gaponik, DV Talapin, AL Rogach, A Eychmuller, and H Weller. Efficient phase transfer of luminescent thiol-capped nanocrystals: From water to nonpolar organic solvents. *NANO LETTERS*, 2(8):803–806, 2002.
- [7] H Borchert, DV Talapin, N Gaponik, C McGinley, S Adam, A Lobo, T Moller, and H Weller. Relations between the photoluminescence efficiency of cdte nanocrystals and their surface properties revealed by synchrotron xps. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 107(36):9662–9668, 2003.
- [8] CB Murray, CR Kagan, and MG Bawendi. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *ANNUAL REVIEW OF MATERIALS SCIENCE*, 30:545–610, 2000.

- [9] JS Steckel, S Coe-Sullivan, V Bulovic, and MG Bawendi. 1.3 μm to 1.55 μm tunable electroluminescence from pbse quantum dots embedded within an organic device. *ADVANCED MATERIALS*, 15(21):1862–1866, 2003.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Neste trabalho tratamos da síntese de pontos quânticos coloidais. Trabalhamos com sínteses em meio aquoso e orgânico. Sínteses em meio aquoso são importantes do ponto de vista de aplicações biológicas, e nesse sentido os pontos quânticos de calcogeneto de cádmio têm obtido grande êxito. Por outro lado as sínteses em meio orgânico têm aplicações mais no sentido de industriais, mas nada impede que materiais crescidos em um meio sejam transferidos para outro meio. Obtivemos progressos bastante significativos na síntese de pontos quânticos de PbTe, ainda inédita na literatura e temos condições de desenvolver esta síntese, que seria um trabalho de relevância internacional. Também obtivemos pontos quânticos de PbSe em meio aquoso, também inédito na literatura (onde constam somente pontos quânticos crescidos em TOP). Obtivemos pontos quânticos de CdTe altamente fluorescentes e estáveis por até um ano em geladeira. Estes pontos quânticos já foram usados como marcadores biológicos com bastante êxito^{1,2}

Os resultados obtidos com este trabalho abriram várias perspectivas dentro do grupo, dentre elas a possibilidade do uso de pontos quânticos dentro de Fibras Fotônicas, de se fazer espectroscopia de pontos quânticos isolados através de Microscopia de Campo Próximo e espectroscopia de pontos quânticos dopados com partículas magnéticas.

Referências Bibliográficas

- [1] B. S. Santos, P. M. A. de Farias, F. D. de Menezes, E. L. Mariano, A. G. Brasil Jr, R. C. Ferreira, W. L. Moreira, A. A. de Thomaz, A. Fontes, and C. L. Cesar. Application of semiconductor nanoparticles as new high efficient fluorescent biolabels. In *XII Brazilain Meeting on Inorganic Chemistry*, 2004.
- [2] W. L. Moreira, F. D. de Menezes, A. A. R. Neves, P. M. A. de Farias, B. S. Santos, and C. L. Cesar. Preparação e caracterização de nanopartículas luminescentes de cdte para aplicação como biomarcadores. In *XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - Caderno de Resumos*, page 213, 2004.