

Projeto de Iniciação Científica – F 590

Relatório Final de Atividades

Produção e Funcionalização de Quantum Dots para uso em Microscopia de Fluorescência

Aluno: Diogo Burigo Almeida

Orientador: Carlos Lenz Cesar

IFGW - Instituto de Física Gleb Wataghin - Unicamp

Departamento de Eletrônica Quântica

1. Objetivos

O objetivo deste projeto é a produção de nanocristais da família CdE (E = S, Se e Te) com alta fluorescência, dominar o controle de tamanhos e dispersão dos mesmos,

2. Resultados:

2.1 Estudo da Teoria

Nesta seção será apresentada uma pequena introdução, sob o ponto de vista teórico de pontos quânticos. Para isto será utilizado o modelo de poço de potencial esférico infinito, descrito nos livros de física quântica.

Levando em conta as duas bandas (separando elétrons, e^- , buracos, h^+ , e definindo $\varepsilon = 0$ no topo da banda de valência) e considerando uma barreira de potencial de

confinamento infinita para o elétron e o buraco $\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & |r| < R \\ \infty & |r| \geq R \end{cases}$ obtém-se para o

elétron $\left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_{eff}^{e^-}} + \Phi \right] f_e = (\varepsilon - E_g) f_e$ e para o buraco $\left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_{eff}^{h^+}} + \Phi \right] f_h = -\varepsilon f_h$ que é a

equação de Schrödinger¹ para uma partícula confinada em uma esfera de raio R. Supondo uma função de onda $f(\vec{r})$ do tipo $f(\vec{r}) = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$, onde $Y_l^m(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos, pelo método da separação das variáveis é possível separar a parte radial da equação. Assim obtém-se uma nova equação, separando para raios menores que o ponto quântico e para raios maiores que o mesmo, obtendo

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

$$\Phi(\vec{r}) = 0, |r| < R$$

¹ Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloë F., 'Quantum mechanics', John Wiley & Sons Ed., 2a ed. (1997)

Fazendo a substituição $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$, obtém-se

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

E substituindo $kr = \rho$, tem-se

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

Que é a equação diferencial cuja soluções são as funções esféricas de Bessel de ordem l , com soluções $J_l(r)$ e $N_l(r)$. Pelas condições de contorno os polinômios de Newman são descartados pois divergem para $r = 0$, sobrando apenas $J_l(r)$

$$J_l(\rho) = (-1)^l \rho^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \frac{\text{sen } \rho}{\rho}$$

As energias são obtidas pelas condições de contorno. $J_l(kR) = 0$. Se $\chi_{n,l}$ é a enésima raiz da função $J_l(x)$ os níveis de energia são dados por $E_{n,l} = E_{gap} + \frac{\chi_{n,l}^2 \hbar^2}{2mR^2}$

É importante salientar que este modelo se aplica a um poço quântico, ou seja a apenas um nanocristal, mas como nas soluções coloidais produzidas há uma quantidade de proporções molares de pontos quânticos, há uma distribuição de tamanhos em torno do tamanho médio, distribuição esta que se reflete nas medidas de caracterização do material.

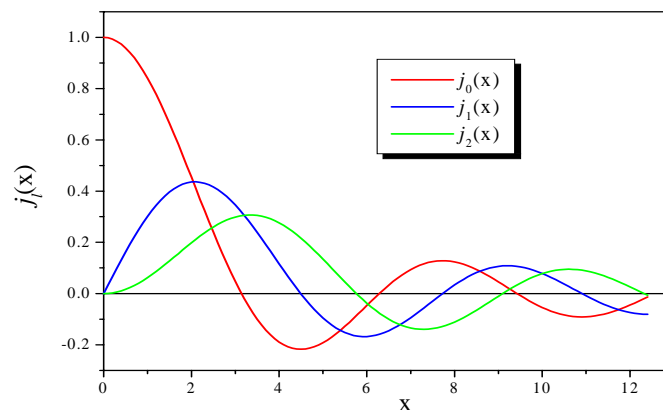


Figura 1: Funções de Bessel $J_l(x)$ para $l = 0, 1, 2$. Notar que os primeiros três zeros correspondem a funções diferentes.

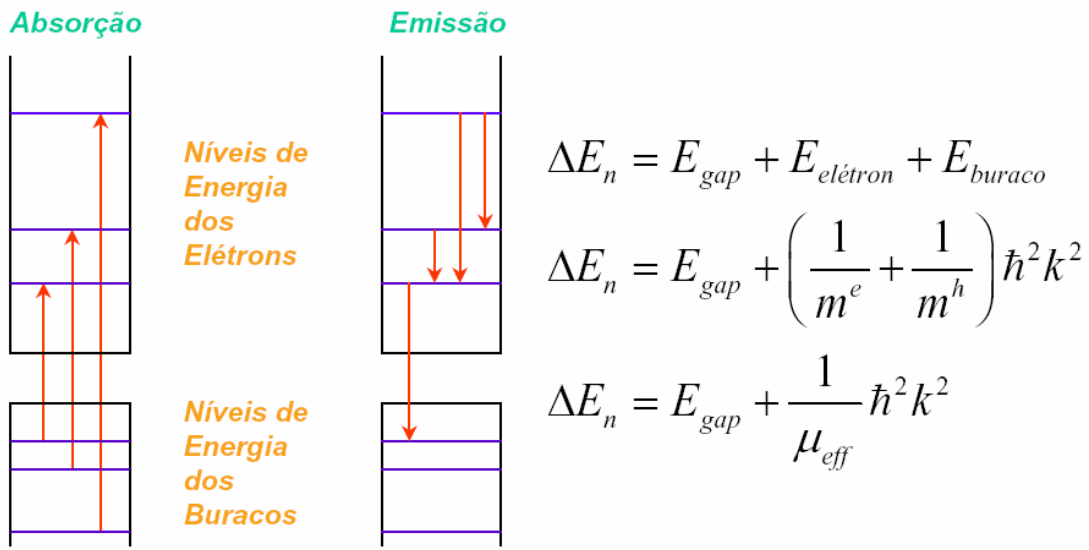


Figura 2: Esquema dos níveis de energia das bandas de valência e condução. O cálculo da energia do fóton emitido ou absorvido é mostrado ao lado.

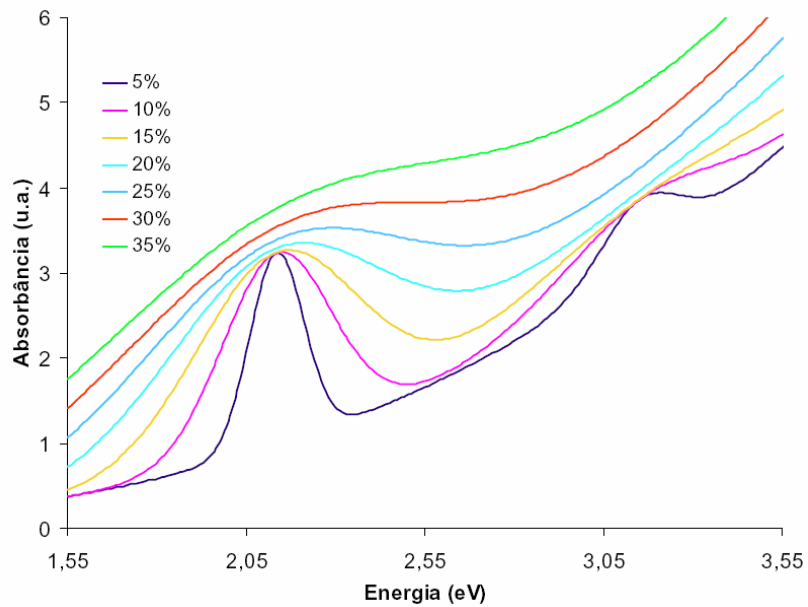


Figura 3: Espectro de absorção calculado em função da energia de nanocristais de CdTe de 2nm de diâmetro com dispersões variando de 5% à 35%

Pela Figura 3 vêm-se os picos teóricos representando a energia correspondente aos *quantum dots* de tamanho médio obtido com as respectivas distribuições e com um *background* cúbico devido ao meio aquoso, impurezas na solução, influência da cubeta usada como porta-amostra. Um aspecto interessante a ser observado também é que quanto mais dispersos são os *quantum dots* produzidos, mais largos são os picos. Isto implica que numa medida de absorbância pode-se averiguar a energia de emissão dos *quantum dots* bem como seu tamanho e dispersão. Estas propriedades permitem avaliar a qualidade da síntese, pois quanto mais monodisperso, melhor. Podemos reproduzir esse gráfico em função do comprimento de onda pois essa é a forma como são obtidos usualmente os espectros de absorção, como mostra a figura 4.

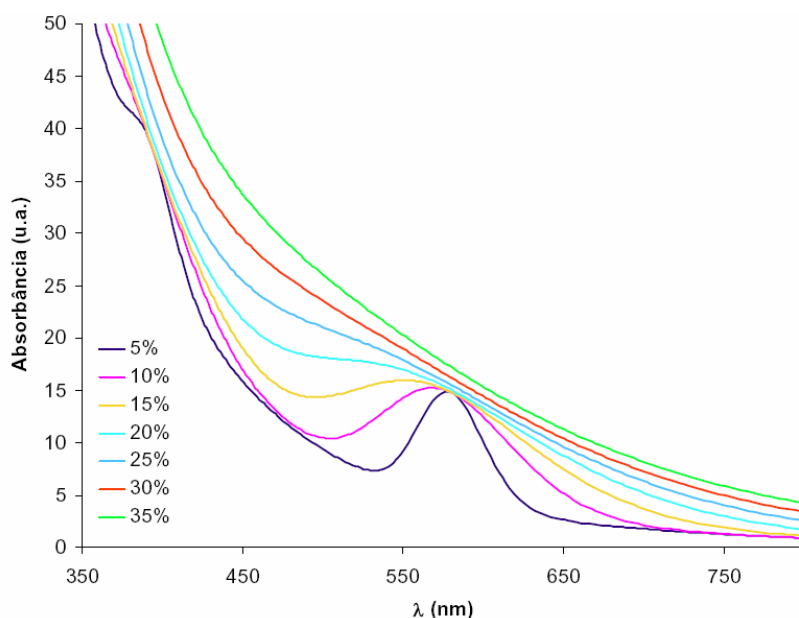


Figura 4: Espectro de absorção teórico em função do comprimento de onda de nanocristais de CdTe de 2nm de diâmetro com dispersões variando de 5% à 35%

A eficiência de fluorescência dos *quantum dots* é medida através da fotoluminescência (PL). Quanto maior a intensidade da luminescência, melhor a qualidade do ponto quântico. O pico do espectro de emissão é deslocado para um comprimento de onda maior em relação ao pico da excitação. A diferença de energia entre o pico de emissão e o de absorção é chamado *Stokes Shift* como ilustrado na figura 5 seguinte. Em *quantum dots* com baixa concentração de estados de impureza superficial, com alta eficiência de

fluorescência, portanto, este *Stokes shift* é devido principalmente à Renormalização do *Band Gap*. Essa renormalização acontece quando a concentração de portadores fotoexcitados é alta o suficiente para ocasionar uma atração entre as bandas de valência e de condução, diminuindo o *gap* e, conseqüentemente, diminuindo também a energia do fóton emitido em relação ao fóton absorvido. A concentração devida a apenas um par de elétron-buraco fotoexcitados em um *quantum dot* é alta o suficiente para ocasionar renormalização do *band gap*.

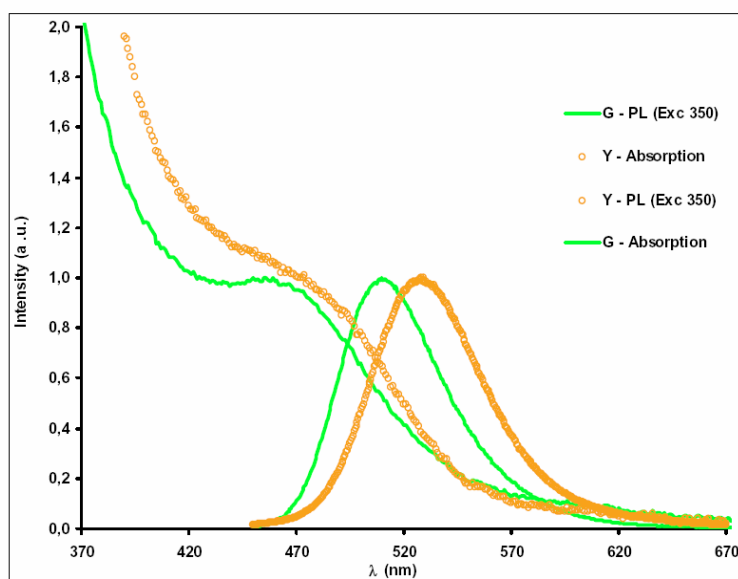


Figura 5: Espectro de absorção e emissão de 2 tipos de nanopartículas. A diferença entre os picos de emissão e absorção mostra o "Stokes shift"

2.2 Sínteses

O ponto principal para a obtenção de CdX (X= S, Se, Te) é a redução do calcogeneto (X), ou seja, transformá-lo de X^0 para X^{-2} . O método utilizado para isto foi a produção de Na_2X *in situ* através da adição do calcogênio metálico e de boro-hidreto de sódio ($NaBH_4$). O tipo de síntese usada em todos os experimentos executados foi a produção dos *quantum dots* coloidais em meio aquoso².

Para que os *quantum dots* tenham uma alta eficiência de fluorescência, é necessário que estes sejam passivados, evitando *dangling bonds* e outros defeitos profundos na sua interface. A solução para este problema é a passivação da superfície a qual consiste em

² Wendel L. Morerira; tese de mestrado

“encapar” o *quantum dot* com uma formação cristalina que possua um *gap* óptico de maior energia, confinando o elétron no interior do nanocristal e assegurando um decaimento sem sub-níveis, gerando uma luminescência mais intensa.

Para as sínteses efetuadas, foram usados dois tipos de solventes: o ácido mercaptoacético (AMA) e o tioglicerol (TIOL), ambos compostos orgânicos com radicais contendo enxofre. Este elemento desprende-se da cadeia carbônica e liga-se ao *quantum dot*, o que forma uma “concha” de CdS ao redor deste (no caso do CdSe e CdTe), formando uma camada com um *gap* óptico de maior energia do que o núcleo do ponto quântico, o que aumenta sua eficiência. A seguir serão descritas detalhadamente as sínteses executadas para cada tipo de *quantum dot*.

2.2.1 Síntese de CdSe

A fim de obter-se um controle maior da reação possibilitando sua repetitividade, variamos alguns parâmetros tais como o pH da solução do precursor metálico (Cd), a concentração da solução final e a temperatura da reação. Porém mantivemos constantes as proporções dos reagentes encontradas nos artigos³ nos quais as sínteses foram baseadas.

O primeiro precursor da síntese, o calcogênio iônico (S^{2-} , Se^{2-} ou Te^{2-}), é obtido adicionando 40 mL de água destilada e deionizada sob atmosfera de argônio em um balão de três bocas na temperatura ambiente. Utilizamos a atmosfera de argônio para substituir o oxigênio gasoso presente na água, prejudicial para o processo de redução do calcogênio. Adicionamos o selênio na forma de pó mantendo a solução sob agitação magnética e deixando o sistema dessa forma por volta de 20 min. O boro-hidreto de sódio, pesado e dissolvido em cerca de 1 mL de água é, logo após, injetado no sistema. O processo de redução do metal para o caso do Se dura de 30 min a 2 h.

³ a) A. Shavel, N. Gaponik, and A. Eychmüller, "Efficient UV-Blue Photoluminescing Thiol-Stabilized Water-Soluble Alloyed ZnSe(S) Nanocrystals", J. Phys. Chem. B 2004, 108, 5905-5908; b) N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, and H. Weller, "Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals: An Alternative to Organometallic Synthetic Routes", J. Phys. Chem. B 2002, 106, 7177-7185
c) J. Rockenberger, L. Tröger, A. L. Rogach, M. Tischer, M. Grundmann, A. Eychmüller and H. Weller, "The contribution of particle core and surface to strain, disorder and vibrations in thiolcapped CdTe nanocrystals", J. Chem. Phys., Vol. 108, No. 18,

Já o segundo precursor, no nosso caso de Cd^{2+} , é preparado com o acetato de cádmio e tioglicerol. Como o acetato de cádmio está em forma de pó, preparamos antes uma solução de 10^{-2} mol/L de acetato para facilitar seu manuseio e a injeção do precursor no sistema. Ajustamos o pH do precursor para valores entre 9 e 11,5 antes de ser injetado a fim de averiguar sua influência na formação dos *quantum dots*. Logo após ser injetado no sistema observamos a formação de uma solução amarela, da qual retiramos alíquotas em diferentes tempos após a inserção do segundo precursor para averiguar o desenvolvimento das fases de nucleação e crescimento das partículas coloidais. Em todas as sínteses realizadas respeitamos a proporção Se: Cd: Tiol como sendo 1:2:4 e 1:2 para Se: NaBH_4 .

Nos primeiros experimentos efetuados utilizamos 1mmol de Se respeitando a proporção para as outras substâncias usando o pH do segundo precursor em 11,2. Com a obtenção de resultados satisfatórios fizemos novamente esta síntese porém com um pH 9, o que mostrou que a modificação desse parâmetro não era suficiente para um controle efetivo do tamanho dos *quantum dots*. Então deixamos esse parâmetro estacionado em 11,2. Já que em experimentos realizados mostrou-se o pH mais eficiente na produção de pontos quânticos coloidais monodispersos (dispersão de tamanho da ordem de 5%).

Outro parâmetro que variamos na reprodução desta síntese foi a concentração dos reagentes, aplicando concentrações 5 e 10 vezes menores do que a do experimento original. Esta diminuição da concentração dos reagentes apresentou um problema no momento da redução do selênio, pois como este estava na forma de pó muito fino (100 mesh) ao ser adicionado no sistema boa parte ficava na superfície da água por conta da tensão superficial e qualquer agitação projetava o pó para as paredes do balão. Isto tornou esse tipo de síntese muito complicada e dificilmente reproduzível.

2.2.2 Síntese de CdTe

A produção de *quantum dots* coloidais de CdTe foi praticamente idêntica à do CdSe, apenas com a troca do calcogênio. A redução do Te ocorre de forma muito mais lenta, por períodos de mais de 4 h e sob aquecimento a 80 °C. Os resultados obtidos com o CdTe foram muito mais promissores do que com CdSe. O fato do telúrio em pó utilizado estar numa granulação maior do que a do selênio (40 mesh), fez com que ao reduzir-se as

concentrações dos reagentes as sínteses fossem realizadas sem maiores problemas. Gerando resultados passíveis de comparação com os dos primeiros experimentos o que propicia um controle maior da síntese.

Foram realizadas também sínteses de CdTe substituindo a fonte de Cd de acetato de cádmio por perclorato, esta segunda gerando melhores resultados como mostrados na seção 2.3.2. O perclorato de cádmio também foi manuseado na síntese em forma de solução aquosa (10^{-1} mol/L) pelos mesmos motivos do reagente a qual substituiu. Outro fator marcante na síntese de CdTe foi que a solução sofre uma mudança mais acentuada em seus pontos quânticos durante o período de alguns dias, mas passada esta fase, os *quantum dots* se tornam mais estáveis e duráveis do que os de CdSe. Por estes motivos os *quantum dots* de CdTe serão os usados na próxima fase do projeto, que é sua funcionalização e posterior obtenção de imagens de células.

2.2.3 Síntese de CdS

O processo de redução do enxofre usando o boro-hidreto foi tentado, aquecendo-se a solução a 80 °C e agitando-a por mais de 24h sem haver uma dissolução plena do calcogênio. Concluiu-se que este método é ineficiente e deveria ser substituído pela saturação da água com gás sulfídrico (H_2S) fornecendo o enxofre já reduzido. Porém este método requeria muito cuidado visto a periculosidade do gás e uma montagem muito complexa, o que inviabilizou a síntese de CdS.

2.2.4 Material utilizado nas sínteses:

Selênio – Aldrich; 99,5%; 100 mesh

Telúrio – Aldrich; 99,997%; 40 mesh

Ácido mercapto-acético – Aldrich; 4,9% (sol.)

Tioglicerol – Aldrich; 95% (sol.)

$NaBH_4$ – Vetec; 95%

Acetato de Cádmio diidratado – Aldrich; 98%

Perclorato de Cádmio hidratado – Aldric

2.3 Medidas:

2.3.1 CdSe

A Figura a seguir mostra o espectro de absorção de várias amostras com feitas com a mudança de alguns parâmetros.

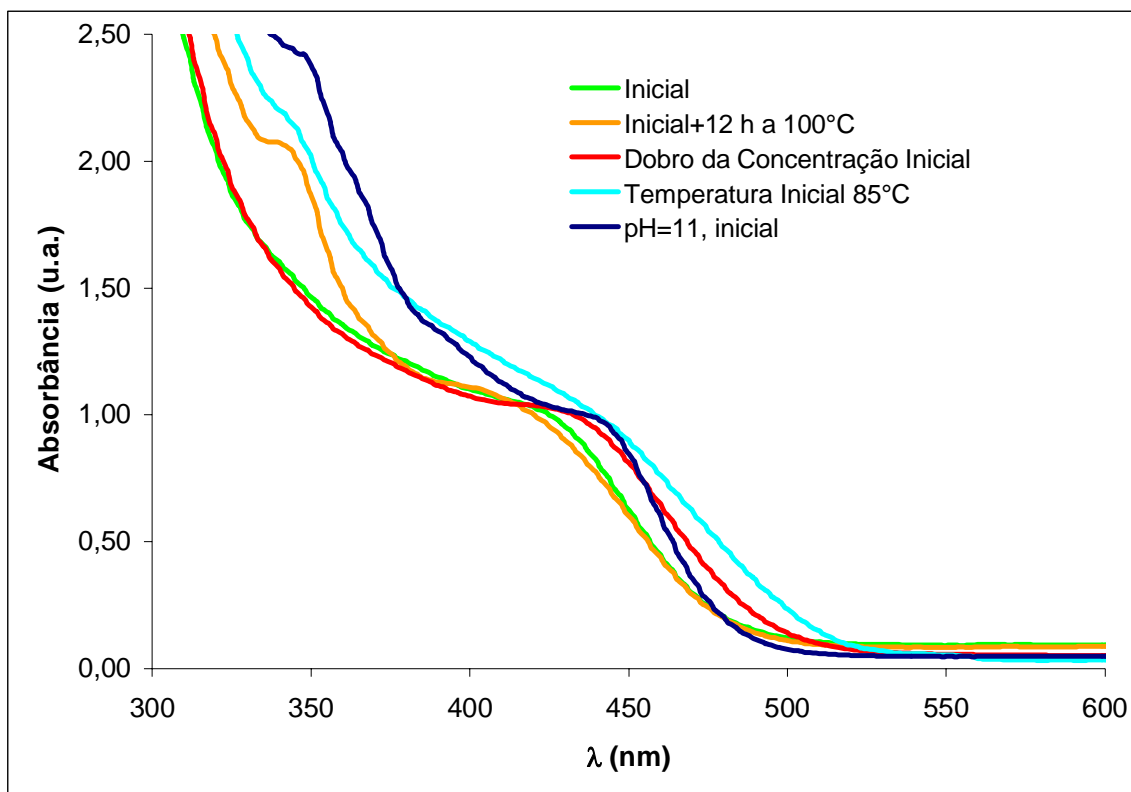


Figura 6: Espectro de absorção de CdSe de várias amostras cujos diferentes parâmetros da síntese foram variados.

Os espectros mostrados na figura 6 refletem a mudança na dispersão e deslocamento dos picos de absorção causados pelas mudanças de parâmetros durante a síntese dos *quantum dots*. A curva verde foi obtida com a amostra usando-se os parâmetros encontrados nos artigos citados no final do relatório. A curva laranja foi gerada por uma alíquota da amostra inicial, porém, esta continuou sob agitação exposta à uma atmosfera de argônio e aquecida durante 12h à 100 °C. Resultando numa amostra com picos no mesmo comprimento de onda porém muito mais bem definidos, ou seja, com esse tratamento obtivemos *quantum dots* menos dispersos. As outras três amostras apresentam picos deslocados para um comprimento de onda um pouco maior. A curva vermelha caracteriza

uma amostra feita com o dobro da concentração da amostra da curva verde. Esta diferença de concentração alterou em poucos nanômetros o pico de absorção, por este motivo foram executadas sínteses de concentração 5 ou 10 vezes menor do que a original, o que nos proporcionou resultados melhores, principalmente com o CdTe. As outras duas mudanças de parâmetro resultaram nas curvas azul clara e escura. A primeira foi obtida aquecendo-se todo o sistema desde o início da síntese à 85 °C. O aquecimento faz com que o selênio seja reduzido mais rápido, mas, em compensação, os resultados obtidos mostram pontos quânticos com uma distribuição de tamanhos mais larga. A curva azul escura foi medida de uma amostra cujo pH da solução inicial na qual se reduziu o selênio foi ajustado para 11 assim como o da solução que continha cádmio que foi adicionada. O espectro mostra uma curva com picos bem definidos o que mostra que um pH ao redor de 11 é o ideal para a execução da síntese. Também produzimos *quantum dots* dopados com Manganês, cujo espectro de absorção é mostrado na figura 7.

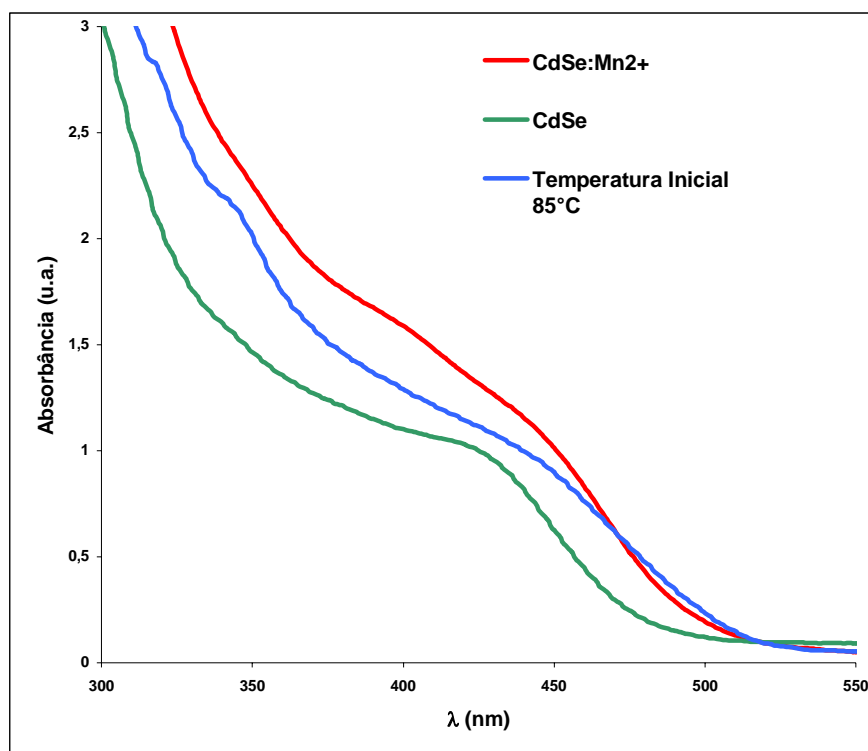


Figura 7: Espectro de absorção da amostra de CdSe dopada com Mn comparada com uma amostra feita sem a dopagem porém com a mesma concentração de reagentes com e sem aquecimento.

Ao doparmos os *quantum dots* com Mn obtemos um colóide fluorescente no laranja. Este foi produzido adicionando-se MnCl_2 juntamente com o perclorato de cádmio na solução a porcentagem utilizada foi de 15% de Mn^{+2} e o restante de Cd^{+2} . Estes foram produzidos devido às suas características magnéticas que se tornam úteis juntamente com as características ópticas dos *quantum dots* que são utilizados em outros campos de pesquisa de colaboradores do laboratório e feito a pedidos destes.

2.3.2 CdTe

As fotos da figura 8 foram obtidas excitando as amostras de *quantum dots* de CdTe diluídas em água através de uma fonte UV de um microscópio de fluorescência.

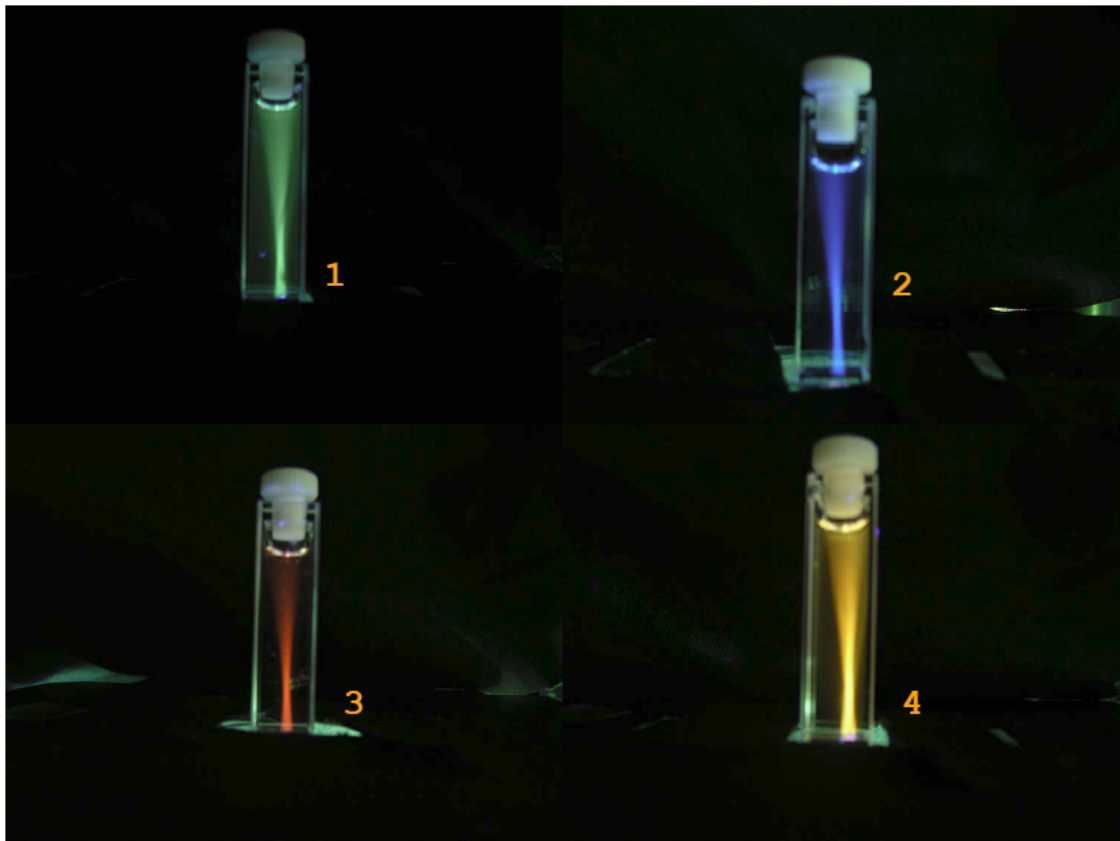


Figura 8: Fotos de amostras de CdTe de diferentes tamanhos excitadas por uma fonte UV

A Figura 9 mostra os espectros de absorção das soluções da figura 8.

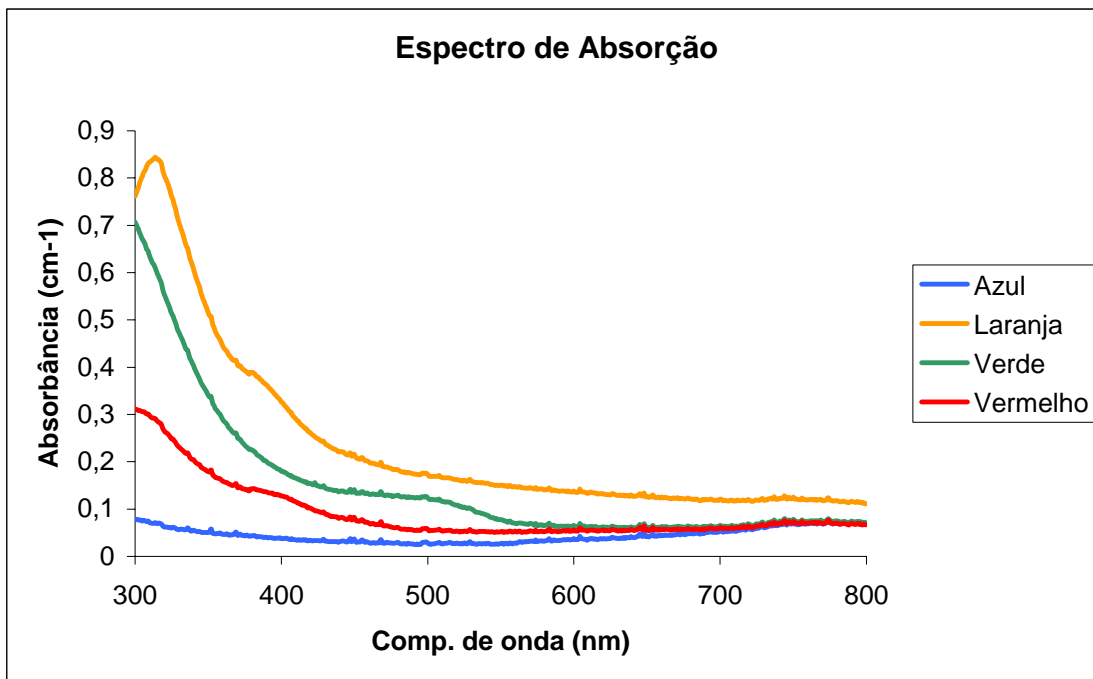


Figura 9: Espectro de absorção de quantum dots de CdTe de diferentes tamanhos. As cores das curvas correspondem às cores das fotos da figura anterior.

A diferença entre as amplitudes dos picos das diferentes curvas, vista na figura 8, apenas reflete o fato de que foram usadas concentrações diferentes no momento da medida, feita propositalmente para poder diferenciar os picos e poder compará-los numa figura só. Nota-se que o primeiro pico mais definido é o dos *quantum dots* verdes (1-figura 7), obtidos à partir da síntese utilizando a concentração cinco vezes menor do que a originalmente utilizada. Depois os melhores picos observados são o dos pontos quânticos vermelhos e laranjas (3 e 4- figura 7) obtidos também com variações da concentração de dez a uma vez da solução original. Os *quantum dots* mais dispersos foram os azuis (2-figura 7), o que é justificável, pois foram obtidos através de uma grande diluição (muito maior que dez vezes) de uma alíquota da amostra vermelha logo após a injeção da mistura perclorato de cádmio + AMA. Com exceção da amostra azul todas as outras mostraram terem suas sínteses passíveis de repetição, ou seja, já é possível obtermos *quantum dots* fluorescendo numa cor previamente desejada apenas mudando a concentração dos precursores.

A figura 10 mostra os espectros de absorção e luminescência da amostra verde (a melhor).

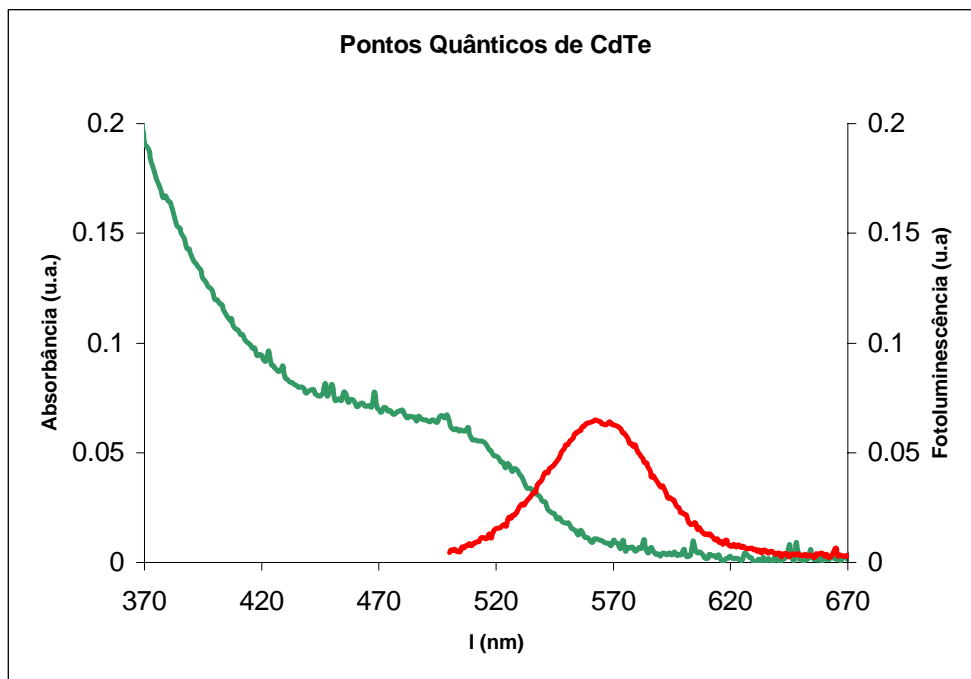


Figura 10: Espectro de Emissão e Absorção da amostra verde de CdTe em função do comprimento de onda.

Nota-se claramente na medida o *Stokes Shift* entre os dois picos. A medida de fotoluminescência foi obtida com uma montagem feita no próprio laboratório, onde a amostra foi excitada por um laser de argônio na linha de 488 nm, sua luminescência concentrada com uma lente e coletada, após passar por um monocromador, por um detector de silício acoplado a um *lock-in*. Utilizamos um programa escrito em LabView para adquirir tanto o sinal do lock-in quanto uma voltagem proporcional ao comprimento de onda para reconstruir esse espectro.

3. Conclusões

No desenvolvimento deste projeto o objetivo era a obtenção de *quantum dots* altamente fluorescentes e pouco dispersos de CdTe, CdSe e CdS assim como entender a teoria por trás de suas características ópticas e suas medidas de caracterização. Houve sucesso nesta produção principalmente de CdTe que gerou os melhores resultados com *quantum dots* fluorescendo em várias cores diferentes. Houve resultados promissores com o CdSe, porém seu estudo da variação dos parâmetros da síntese mostrou-se mais problemático e a produção de *quantum dots* de CdS não foi efetuada pela dificuldade

encontrada na sua obtenção pelo método usado nos outros dois tipos de *quantum dot* e pelo complicado aparato requerido para sintetizá-los de outro modo.

4. Cronograma

1- Estudo das propriedades ópticas dos *quantum dots* assim como dos processos de síntese os mesmos.

2- Produção de quantum dots coloidais de calcogenetos de cádmio altamente fluorescentes monodispersos, comprovando sua qualidade através de medidas de seu espectro de absorção e luminescência.

Tabela 1: Cronograma de Trabalho

	1º Semestre	2º Semestre
Etapa 1	OK	OK
Etapa 2		OK

O Diogo realizou um excelente trabalho de Iniciação. Uso de quantum dots coloidais como marcadores fluorescentes nas ciências da vida dependerá de: (1) ter capacidade de controlar o espectro de emissão via controle dos seus tamanhos e dispersão de tamanhos, (2) obter material com alta eficiência de fluorescência. Para aumentar a eficiência de fluorescência é necessário passivar a superfície de forma a impedir que os fotoportadores sejam aprisionados em traps de superfície. A foto da figura 8 praticamente fala por si só pois demonstra que ele foi capaz de controlar os tamanhos com amostras fluorescendo com alta eficiência do azul ao vermelho. Diogo enfrentou com grande sucesso problemas que alunos de doutorado e mesmo pós-doutores de outros grupos não têm conseguido resolver. Por essas razões ele merece a nota máxima: 10 (dez).

Campinas, 13 de junho de 2005

Carlos Lenz Cesar.

