

Características eletrônicas, síntese e aplicações de pontos quânticos

Alan Abdalad Vianna^{*1}, Ângelo Augusto Santos Marcolin^{† 1}, Bruno Sardinha Alves Pereira^{‡ 1}, Caroline Teixeira Lisboa^{§ 1}, Vitor Gabriel Fernandes^{¶ 1}, Vinícius Rodrigues Costa^{|| 1}, and Yasmin Michelin dos Santos^{** 1}

¹*Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 12602-810, Lorena, SP, Brasil*

5 de junho de 2017

Resumo

Introduza um resumo aqui.

Sumário

1	Introdução	2
2	Introdução à Mecânica Quântica e Física do Estado Sólido	3
2.1	Rede Cristalina	3
2.1.1	Rede de Bravais	4
2.2	Rede Recíproca	4
2.3	Primeira zona de Brillouin	5
2.4	Superfície de Fermi	6
2.5	Alguns detalhes	6
2.5.1	Detalhes ainda mais detalhados	6
	Referências	6

*alan@alunos.eel.usp.br

†angelo.marcolin@usp.br

‡bruno.sap@alunos.eel.usp.br

§caroline.tl@alunos.eel.usp.br

¶vitor.gf@alunos.eel.usp.br

||vinicius.rc@alunos.eel.usp.br

**yasmin.michelin@usp.br

1 Introdução

De acordo com André Rezende [1], pontos quânticos são nanopartículas semicondutoras, que por terem o tamanho reduzido, se comportam como um poço de potencial. Isso faz com que elétrons e buracos sofram um forte confinamento quântico nas três dimensões espaciais. Devido a esse confinamento, eles têm sua energia quantizada em valores discretos, como em um átomo, por isso também são chamados de átomos artificiais.

A história dessas nanopartículas começa em 1980 em um artigo publicado pelo físico russo, Ekimov. Seu trabalho foi baseado no estudo de efeitos quânticos de tamanho em cristais semicondutores microscópicos em três dimensões. Segundo Ekimov [2]:

"Apresentamos a descoberta e a espectroscopia de uma nova classe de objetos que exibem efeitos quânticos de tamanho: cristais microscópicos tridimensionais de compostos semicondutores crescidos em uma matriz dielétrica transparente."

Apesar de tratar como uma nova classe de objetos, Ekimov não os denomina nem os trata como pontos quânticos.

Durante seu estudo, ao realizar a absorção espectral de três amostras de cristais microscópicos com raios diferentes, observou uma dependência na posição espectral das linhas de absorção, onde supôs se tratar de um efeito quântico de tamanho ocorrido devido ao tamanho da partícula, e complementa:

"Tais portadores de carga na matriz dielétrica estão presos em um poço de potencial onde as paredes são limitadas pelo cristal microscópico."

Apesar de considerar esse poço de potencial simétrico e esférico, Ekimov não se aprofunda no tópico, deixando a discussão dos pontos quânticos como "um efeito quântico".

Foi apenas em 1984 que Luis Brus, ao apresentar uma relação entre o tamanho e o *gap* de energia das nanopartículas semicondutoras após aplicar um modelo esférico na função de onda de um semicondutor Bulk para uma partícula, começa a dar forma ao conceito que futuramente será denominado ponto quântico.

No artigo [3], Brus considera cristalitos suficientemente pequenos de modo que os níveis de energia Bulk não sejam válidos e afirma:

"Conforme os cristalitos se aproximam do tamanho da excitação 1S, as interações elétron-buraco com a superfície destes cristalitos dominam a dinâmica. Neste limite molecular, a energia dependerá do tamanho e forma dos cristalitos e da natureza do material."

Apesar dos avanços nos estudos de Brus, levou cerca de uma década para que o ponto quântico voltasse a ser estudado, quando Murray [4], durante seu estudo sobre evolução de propriedades de materiais pelo tamanho de cristalitos nanométricos, afirma que o regime de tamanhos intermediários dos cristalitos afetam o comportamento de materiais Bulk, emergindo a natureza discreta das propriedades moleculares deles.

O objetivo de Murray era estudar estes diferentes regimes para observar e, se possível, controlar certos comportamentos como efeitos ópticos de estados excitados altamente polarizados ou comportamento fotoquímico.

Já era conhecido que as propriedades físicas desses nanocristais semicondutores eram regidas por confinamentos espaciais de excitação e, apesar do progresso de certos semicondutores, a interpretação dos dados experimentais era complicada de ser analisada devido a problemas na superfície derivacional e baixa cristalinidade destes materiais.

Murray se concentrou na síntese e caracterização de nanocristais semicondutores de CdSe, devido às propriedades ópticas e eletroquímicas deste material, resultando futuramente em sínteses coloidais de compostos CdX (X= S, Se, Te) que permearam os estudos em pontos quânticos e suas aplicações.

As aplicações destes compostos foram se tornando cada vez mais amplas com o passar do tempo, porém, devido a toxicidade dos íons de Cádmio, ainda era inviável sua utilização na área biomédica.

A fim de melhorar a estabilidade dos núcleos de nanocristais para redução da toxicidade, passou-se a introduzir camadas de átomos de semicondutores com *gap* de banda maior para encapsular o núcleo das nanopartículas, formando então nanocristais núcleo-casca. Como consequência desta mudança, a eficiência luminescente foi melhorada e estudada por Hines e Guyot-Sionnest em 1996 na caracterização da alta luminescência de nanocristais de CdSe encapsulados em ZnS.

Ao longo dos anos, foram realizadas melhorias como encapsulação dupla do núcleo, introdução de ácidos mercapto-carboxílicos que possibilitaram a solubilidade e eficiência fotoluminescente em solventes orgânicos e água, além de proporcionar uma gama de aplicações dos pontos quânticos.

Para entender melhor como os pontos quânticos podem ser utilizados nestas diversas aplicações, é necessário o entendimento de conceitos relacionados a mecânica quântica e física do estado sólido, que serão apresentados nas seções a seguir.

2 Introdução à Mecânica Quântica e Física do Estado Sólido

A mecânica quântica foi desenvolvida com o intuito de descrever fenômenos na escala microscópica, que não conseguiam ser explicados pela mecânica clássica, pois essa descreve apenas sistemas macroscópicos. A física do estado sólido utiliza os resultados da mecânica quântica para o estudo de sistemas com muitos átomos ligados entre si, o que possibilitou o desenvolvimento tecnológico em diversas áreas, como eletrônica, biomedicina, nanociência, computação quântica, entre outros. [6]

2.1 Rede Cristalina

Rede cristalina é a designação dada para o conjunto ordenado de partículas que constituem um sólido. Cada cristal é constituído de células unitárias semelhantes que se repetem ao longo do material. A rede cristalina pode ser descrita pela rede de Bravais e

pela rede recíproca. [7]

2.1.1 Rede de Bravais

Considerando-se uma rede cristalina infinita, o arranjo periódico dos átomos dessa rede pode ser descrito pela rede de Bravais, sendo que a posição de cada átomo é considerada um ponto em um espaço tridimensional (também pode ser representado na forma bidimensional). A rede de Bravais é o arranjo de todos esses pontos e a posição de cada ponto pode ser definida por um vetor \mathbf{R} :

$$\mathbf{R} = n_1 \cdot \mathbf{a}_1 + n_2 \cdot \mathbf{a}_2 + n_3 \cdot \mathbf{a}_3, \quad (2.1)$$

onde $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ são vetores não coplanares, ou seja, são linearmente independentes, e são conhecidos como vetores primitivos e n_1, n_2, n_3 são números inteiros.

A rede de Bravais tem a característica de que independente do ponto escolhido para definir o vetor \mathbf{R} , há sempre uma preservação da orientação, ou seja, a rede cristalina é a mesma independente de onde se observa.

2.1.2 Rede Recíproca

Dado o conjunto de pontos \mathbf{R} que constituem uma rede de Bravais e uma onda plana $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, tem-se que para certos vetores de onda \mathbf{k} , a onda plana assume a periodicidade da rede de Bravais. Esse conjunto de vetores, dado por \mathbf{K} , é conhecido como rede recíproca da rede de Bravais.

Como a questão da periodicidade é válida, a relação:

$$e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.2)$$

deve ser satisfeita.

Para que (2.2) seja válida, tem-se que:

$$e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} * e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.3)$$

$$e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad (2.4)$$

Ou seja, a rede recíproca pode ser caracterizada pelo conjunto de vetores \mathbf{K} que satisfazem a relação (2.3).

Como a rede recíproca é definida a partir da rede de Bravais, a segunda é conhecida como rede direta.

Os vetores da rede recíproca estão relacionados com os vetores primitivos a partir de:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (2.6)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (2.7)$$

e devem satisfazer

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (2.8)$$

onde δ_{ij} representa o *delta de Kronecker*, que obedece a seguinte relação:

$$\begin{cases} \delta_{ij} = 0, & \text{se } i \neq j \\ \delta_{ij} = 1, & \text{se } i = j \end{cases} \quad (2.9)$$

Pode-se escrever o vetor \mathbf{K} como:

$$\mathbf{K} = k_1 \cdot \mathbf{b}_1 + k_2 \cdot \mathbf{b}_2 + k_3 \cdot \mathbf{b}_3 \quad (2.10)$$

De (2.1) e (2.10), tem-se:

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} = (k_1 \cdot \mathbf{b}_1 + k_2 \cdot \mathbf{b}_2 + k_3 \cdot \mathbf{b}_3) \cdot (n_1 \cdot \mathbf{a}_1 + n_2 \cdot \mathbf{a}_2 + n_3 \cdot \mathbf{a}_3) \quad (2.11)$$

Aplicando a equação (2.8), obtém-se:

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} = 2\pi(k_1 \cdot n_1 + k_2 \cdot n_2 + k_3 \cdot n_3) \quad (2.12)$$

Para que $e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1$, $\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}$ deve ser múltiplo inteiro de 2π . Como os coeficientes n_i são inteiros, os coeficientes k_i também deve ser. Então \mathbf{K} será um vetor da rede recíproca sempre que puder ser escrito como a combinação linear de vetores \mathbf{b}_i com coeficientes inteiros. Assim, a rede recíproca é uma rede de Bravais, ao considerar esses vetores como sendo os vetores primitivos. Um ponto importante é que a recíproca da rede recíproca corresponde a rede direta original.

2.1.3 Primeira zona de Brillouin

Define-se primeira zona de Brillouin como o menor volume limitado por planos que são perpendiculares nos pontos médios, aos vetores da rede recíproca que ligam um ponto aos seus vizinhos. (KITTEL) Existem outras zonas de Brillouin de ordens maiores, que correspondem a diferentes tipos de células primitivas. Elas são úteis para o estudo de um potencial periódico na teoria dos níveis eletrônicos. (ASHCROFT)

Considerando-se todos os vetores \mathbf{k} na primeira zona de Brillouin, e um vetor $\mathbf{k} + \mathbf{K}$, sendo \mathbf{K} um vetor qualquer na rede recíproca, pode-se inferir que o módulo da função de onda de $\mathbf{k} + \mathbf{K}$ é igual ao módulo da função de onda de \mathbf{k} [Livro Rebeca]. Esse resultado

está relacionado à periodicidade da rede recíproca, que será abordada posteriormente.
[Livro Rebeca]

2.1.4 Superfície de Fermi

A energia de Fermi é definida como a maior energia para a qual há um estado ocupado, sendo que existem superfícies no espaço recíproco que separam os níveis da banda de energia ocupados dos não ocupados. O conjunto dessas superfícies é conhecido como superfície de Fermi. O conceito de banda de energia será discutido nos próximos tópicos.

2.2 Alguns detalhes

2.2.1 Detalhes ainda mais detalhados

Clique no link.

Referências

- [1] de Figueiredo Oliveira, André Rezende. Caracterização Óptica de Pontos Quânticos Semicondutores de CdS em Matrizes Poliméricas.
- [2] Ekimov, Alexey I., and Alexei A. Onushchenko. Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals. *Jetp Lett* 34.6 (1981): 345-349.
- [3] Brus, Louis E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of chemical physics* 80.9 (1984): 4403-4409.
- [4] Murray, CBea, David J. Norris, and Mouni G. Bawendi. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society* 115.19 (1993): 8706-8715.
- [5] Zhu, Jun-Jie, et al. Quantum dots for DNA biosensing. Vol. 165. Springer, 2013.
- [6] QM with applications to nanotech and information
- [7] LIVRO REBECCA
- [8] Eisberg, Robert Martin Resnick, and Cota Araiza Robert. Física cuántica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas. 1994.
- [9] Atkins, Peter, and Loretta Jones. Chemical principles: The quest for insight. Macmillan, 2007.
- [10] Peter, Y. U., and Manuel Cardona. Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties. Springer Science & Business Media, 2010.
- [11] Dagotto, Elbio. Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance: the physics of manganites and related compounds. Vol. 136. Springer Science & Business Media, 2013.
- [12] de Lima Rodrigues, Rafael. "Mecânica Quântica na Descrição de Schrödinger." *Revista Brasileira de Ensino de Física* 19.1 (1997).