

GABRIELA LUCHTENBERG PLAUTZ

**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ESTRUTURAL DE PONTOS QUÂNTICOS A
BASE DE SILÍCIO OBTIDOS POR ABLAÇÃO A LASER EM ÁGUA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná. Orientador: Prof. Dr. Ismael Leandro Graff

Curitiba

2016

P721c

Plautz, Gabriela Luchtenberg

Caracterização óptica e estrutural de pontos quânticos a base de silício obtidos por ablação a laser em água/ Gabriela Luchtenberg Plautz. – Curitiba, 2016.

88 f. : il. color. ; 30 cm.

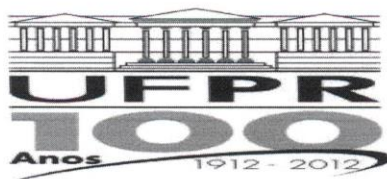
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Física, 2016.

Orientador: Ismael Leandro Graff .

Bibliografia: p. 81-88.

1. Nanopartículas. 2. Silício. 3. Lasers. 4. Dispositivos fotoeletrônicos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Graff, Ismael Leandro. III. Título.

CDD: 620.5



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado da aluna **GABRIELA LUCHTENBERG PLAUTZ**, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: “*Caracterização Óptica e Estrutural de Pontos Quânticos a Base de Silício obtidos por Ablação a Laser em Água*”.

Curitiba, 18 de fevereiro de 2016.

Banca Examinadora

Assinatura

Prof. Dr. Ismael Leandro Graff (UFPR)

Profª. Dra. Lucimara Stolz Roman (UFPR)

Profª. Dra. Maria José Valenzuela Bell (UFJF)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br




ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Caracterização Óptica e Estrutural de Pontos Quânticos a Base de Silício obtidos por Ablação a Laser em Água”.

ALUNA

GABRIELA LUCHTENBERG PLAUTZ

Em sessão pública iniciada às treze horas e trinta minutos do dia 18 de fevereiro de 2016, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR a candidata com o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Ismael Leandro Graff (UFPR)		<u>A</u>
Prof. ^a Dra. Lucimara Stolz Roman (UFPR)		<u>A</u>
Prof. ^a Dra. Maria José Valenzuela Bell (UFJF)		<u>A</u>

Agradecimentos

Agradeço:

Ao professor Ismael Leandro Graff pela orientação, amizade, e por todo conhecimento passado ao longo dos anos.

Ao professor Arandi Ginane Bezzerra Jr. pela co-orientação, pelo cuidado em ensinar a utilização de cada equipamento do trabalho e por todo apoio e incentivo durante o processo.

Ao professor Cyro Ketzer Saul, pelo uso da centrífuga para as amostras.

Ao Danilo Roberto Ratkovski pelo carinho, companheirismo e dedicação durante todo esse período.

Aos meu pais pelo suporte dado, apoio e incentivo durante toda a vida.

Aos colegas de laboratório pela amizade e sugestões.

Ao centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, pela microscopia eletrônica de transmissão das amostras.

À CAPES pelo apoio financeiro.

A Deus.

RESUMO

Nesse trabalho são apresentados resultados referentes à produção de nanopartículas a base de silício (Si) a partir de ablação a laser em água. As amostras foram caracterizadas através das técnicas de Espectroscopia de Absorção UV-Vis, Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Difração de Raios X (XRD), Espectroscopia Raman e Fotoluminescência (PL). As nanopartículas foram produzidas em água bi-destilada utilizando um laser de Nd:YAG operando no primeiro harmônico ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), com duração de pulso de 200 ns e taxa de repetição de 1,5 kHz. A caracterização estrutural e morfológica revelou que nanopartículas com uma distribuição de tamanhos bastante larga é formada, variando de alguns poucos nanômetros até algumas centenas de nanômetros de tamanho. Para separar as partículas muito grandes das menores e para obter uma suspensão coloidal de nanopartículas com uma distribuição de tamanhos mais estreita, utilizamos o processo de centrifugação. A amostra centrifugada foi dividida em cinco partes, oriundas de diferentes alturas, e estas irradiadas com um outro laser Nd:YAG com potência maior, operando no quarto harmônico ($\lambda = 266 \text{ nm}$), com duração de pulso de 5 ns e taxa de repetição de 10 Hz. O objetivo da irradiação com este laser é o de reduzir o tamanho médio das nanopartículas por meio do processo de fragmentação assistida por laser. Observou-se que a parte referente a porção superior da amostra centrifugada teve sua distribuição de tamanhos muito diminuída após a irradiação, tendo um tamanho médio de 1,5 nm ($\pm 0,7 \text{ nm}$), o que é muito inferior ao raio de Bohr do éxciton para o Si. Esta amostra apresentou uma forte fotoluminescência na região do azul, sendo que esta fotoluminescência permanece estável por várias semanas. Pela análise e comparação das diversas medidas experimentais, concluímos que a emissão na região do azul muito provavelmente tem origem em dois mecanismos; efeito de confinamento quântico e de estados de defeitos na interface Si/SiO₂. O processo de três passos, ablação-centrifugação-irradiação, que utilizamos neste trabalho se mostrou muito eficaz para a produção de nanopartículas fotoluminescentes com baixa dispersão de tamanhos, podendo ser uma alternativa interessante para obter suspensões coloidais biocompatíveis. No melhor de nosso conhecimento, não existe na literatura a descrição do processo que propusemos neste trabalho para obtenção de pontos quânticos.

Palavras-chave: nanopartículas, silício, ablação a laser, fotofragmentação.

ABSTRACT

The present work presents results regarding the production of silicon-based nanoparticles (Si) by means of laser ablation in water. The samples were characterized through UV-Vis Absorption Spectroscopy, Dynamic Light Scattering (DLS), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-Ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy and Photoluminescence (PL). The nanoparticles were produced in double-distilled water using a Nd: YAG laser operating at the first harmonic ($\lambda = 1064$ nm), with pulse width of 200 ns and repetition rate of 1.5 kHz. The structural and morphological characterization shows that nanoparticles with a very wide size distribution is formed, ranging from a few nanometers to several hundred nanometers in size. In order to separate the very large particles from the smaller ones and to obtain a colloidal suspension of nanoparticles with a smaller size distribution we submitted the original suspensions to centrifugation. The centrifuged sample was divided into five parts and these irradiated with another Nd: YAG laser having higher power, operating at the fourth harmonic ($\lambda = 266$ nm), pulse duration of 5 ns and repetition rate of 10 Hz. The goal of this laser irradiation is to reduce the size of the nanoparticles by laser-assisted fragmentation. It was observed that the upper portion of the centrifuged sample, after irradiation, presented a narrow distribution of nanoparticles with an average size as small as 1.5 nm (± 0.7 nm). This sample showed a remarkable blue photoluminescence, which remained stable for several weeks. According to our data and previous studies of the literature, the emission in the blue region most probably is the result of two combined mechanisms; quantum confinement effect and defect states at the Si / SiO₂ interface. The three-step method developed in this work, ablation-centrifugation-irradiation, has the potential to become an alternative route to produce ultra-small highly-luminescent Si nanoparticles in biocompatible liquids. In the best of our knowledge, there is no description in the literature of the three-steps process implemented in this work.

Keywords: nanoparticles, silicon, laser ablation, photofragmentation.

SUMÁRIO

Capítulo 1 : Introdução	13
1.1 Nanopartículas.....	13
1.2 Nanopartículas de Silício	15
1.2.1 Produção de Nanopartículas de Silício.....	17
1.2.2 Confinamento Quântico e nanopartículas de silício.....	18
1.3 Objetivos.....	21
Capítulo 2 : Ablação a Laser	23
2.1 Ablação a laser pulsado em meio líquido (PLAL)	24
2.1.1 Evolução temporal dos fenômenos físico-químicos no PLAL	26
2.1.2 Influência dos diversos parâmetros no PLAL.....	32
Capítulo 3 : Técnicas de Caracterização	36
3.1 Espalhamento Dinâmico de Luz	36
3.2 Espectroscopia UV-VIS	42
3.3 Difração de Raios X.....	44
3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	46
3.5 Fotoluminescência.....	48
3.6 Espectroscopia Raman.....	50
Capítulo 4 : Resultados e Discussões.....	53
4.1 Ablação a laser de Silício em Água	53
4.2 Fragmentação assistida por laser	63
Capítulo 5 : Conclusões e Perspectivas	78
Referências Bibliográficas	81

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.1: a) Imagem fluorescente de células HeLa utilizando a luminescência azul das NPs de Si. b) Imagem fluorescente dos núcleos de células HeLa utilizando a luminescência azul das NPs de Si. Figura extraída de [11]... 16
- Figura 1.2: (Topo) Dimensão espacial de um dado material e a densidade de estados (abaixo) para os elétrons na banda de condução associada a cada uma das geometrias de confinamento. Com a diminuição do tamanho do material a densidade de estados muda, dependendo do grau de confinamento, e começa a apresentar características discretas e/ou descontinuidades. Figura extraída de [25]. 19
- Figura 1.3: a) Esquema representativo do confinamento quântico e a sua dependência com o tamanho da partícula mostrando que na sua forma massiva (bulk) o material possui estados de energia contínuos e com a redução de tamanho esses estados passam a ter caráter discreto. Além disso, quanto menor o tamanho da partícula, maior o gap. b) Fotoluminescência de pontos quânticos de ZnCdSeS da empresa PlasmaChem GmbH de diferentes tamanhos quando iluminados por luz UV. Extraída de [12]..... 21
- Figura 2.1: Esboço dos principais parâmetros experimentais relevantes envolvidos no PLAL. O processo de formação das nanopartículas depende fortemente das escolhas desses parâmetros, sendo os principais o material do alvo, o líquido e os parâmetros do laser. Figura adaptada de [40]. 25
- Figura 2.2: Esboço dos principais estágios de PLAL mostrando o feixe de laser, a pluma de plasma, a bolha de cavitação e uma onda de choque. No processo de ablação, a concentração de material retirado (C_m), a concentração de espécies na solução (C_s), a temperatura (T) e a pressão (P) também influenciam na formação das nanopartículas. Figura adaptada de [40]. 26
- Figura 2.3: Evolução temporal dos fenômenos envolvidos no PLAL. Figura adaptada de [40]. 27
- Figura 2.4: Imagens de crateras formadas em uma lâmina de cobre (0,5 mm) por tiros de laser ($\lambda = 780$ nm) com diferentes durações de pulso. (A) 180 fs (5 mJ), (B) 80 ps (900 μ J) e (C) 3,3 ns (1 mJ). Figura extraída de [48]. 34
- Figura 3.1: Esquema de medida da intensidade da luz espalhada por partículas em solução em um equipamento de DLS, especificando a interface

laser/líquido, detector, laser e feixes incidente e refletido. Figura adaptada de [70].	37
Figura 3.2: Figura representativa da função de autocorrelação. Inicialmente a função é dada por It^2 , porém para tempos maiores que o tempo de correlação, τ_c , a função de autocorrelação decai para It^2 . Figura adaptada de [73].	38
Figura 3.3: Figura representativa da influência do tamanho das partículas na forma da curva de luz espalhada. Partículas com tamanho menor apresentam maior difusividade e, portanto, apresenta uma frequência média das flutuações da luz espalhada maior do que aquelas partículas com tamanho maior. .	40
Figura 3.4: Figura mostrando o interior do espectrômetro das medidas de absorção UV-VIS: 1) Lente, 2) Fenda, 3) Espelho Colimador, 4) Espelho, 5) Grade de Difração e 6) Sensor. Figura extraída de [81].	43
Figura 3.5: Representação da geometria $\theta - 2\theta$ de um difratômetro de Raios X, retirada de [85].	45
Figura 3.6: Representação esquemática da difração de Raios X por planos cristalinos.	46
Figura 3.7: Diagrama esquemático dos componentes mais importantes do microscópio eletrônico de transmissão [86].	47
Figura 3.8: a) Representação esquemática dos processos que ocorrem durante fotoluminescência de um semicondutor de gap direto após excitação ótica. b) Representação das densidades de estados e dos níveis ocupados dos elétrons e buracos após excitação ótica [28].	49
Figura 3.9: Montagem experimental para medida de fotoluminescência. A coleta de luz emitida se dá a um ângulo de 90° em relação ao feixe excitador incidente.	50
Figura 3.10: Figura esquemática das possíveis transições eletrônicas para estados virtuais no espalhamento Raman. Sendo o espalhamento raman stokes e anti-stokes aqueles que apresentam emissão de energia diferente da energia absorvida, e o espalhamento rayleigh aquela que apresenta emissão de energia igual a energia absorvida.	52
Figura 4.1: Esquema da montagem experimental utilizada para a produção das nanopartículas de Si. O feixe do laser (1) sai da cavidade ótica (2), é refletido por espelhos (3), passa por uma lente (4) onde é focalizado, e atinge a amostra (5) perpendicularmente.	53

Figura 4.2: Histograma da distribuição de tamanhos da amostra produzida em água bi-destilada.	54
Figura 4.3: Imagens de TEM da amostra com diferentes magnificações, indicadas pela barra. (a) imagem com baixa magnificação e amplo campo, (b) magnificação em torno de um aglomerado de nanopartículas, (c) magnificação maior em outra região e (d) detalhe de uma “lasca” de Si. .	55
Figura 4.4: Histograma da distribuição de tamanhos das nanopartículas presentes na amostra. Obtido através da análise da imagem TEM da Figura 4.3(a). ...	56
Figura 4.5: Absorção UV-Vis das nanopartículas de Si em água mostrando uma absorção mais intensa na região do ultravioleta e uma absorção uniforme no visível. A linha pontilhada horizontal marca apenas um valor de referência de absorbância de 0,3 para facilitar a interpretação. Mostra-se também uma foto da suspensão coloidal de nanopartículas.	57
Figura 4.6: (a) Eppendorfs com a amostra centrifugada e a separação das diferentes regiões da amostra. (b) Foto dos recipientes de vidro contendo as diferentes partes extraídas dos eppendorfs.	58
Figura 4.7: Difratoograma da amostra obtida do fundo dos <i>eppendorfs</i> após centrifugação. O pico em $27,4^\circ$ é atribuído a uma difração do Si(111) para a linha $L_{\alpha 1}$ do W ($\lambda = 1,4764 \text{ \AA}$), que é uma contaminação do alvo de Cu oriunda do filamento de W do tubo de raios X.	60
Figura 4.8: Histograma com a distribuição de tamanhos das amostras centrifugadas obtidas pelo DLS. As partes 03 e 04 são muito semelhantes e resolveu-se eliminar o gráfico da parte 03.	61
Figura 4.9: Espectros de absorção UV-Vis das diferentes porções da amostra centrifugada. A linha pontilhada horizontal demarca uma absorbância de 0,3, para fins de comparação com a Figura 4.5.	62
Figura 4.10: Medida de fotoluminescência da parte 01 antes de ser submetida à irradiação. Este sinal de PL já vem subtraído do sinal de PL da água. O comprimento de onda da fonte de luz de excitação é de 337 nm. As linhas tracejadas verticais demarcam as posições aproximadas de duas bandas de PL; 435 nm e 490 nm.	63
Figura 4.11: Esquema da montagem utilizada para realizar a irradiação das suspensões coloidais. O feixe de laser é focalizado na solução por meio de uma lente com distância focal de 50 cm. A solução de nanopartículas é agitada com um agitador magnético durante a irradiação para fins de uniformização.	65

- Figura 4.12: Histogramas da distribuição de tamanhos das nanopartículas mostrando o antes e depois da irradiação com laser de UV de alta potência. No painel superior esquerdo, o retângulo verde mostra que para esta amostra o tamanho das nanopartículas ficou em um valor muito próximo de 1 nm. O inset mostra um zoom no histograma da distribuição de tamanhos das nanopartículas referentes a parte 01 depois da fragmentação assistida por laser.....66
- Figura 4.13: Imagem TEM das nanopartículas da parte 01 após a irradiação. O inset mostra um histograma da distribuição de tamanhos das nanopartículas. Os valores indicados na imagem TEM foram medidos com um software proprietário específico da Gatan, instalado no computador que controla o microscópio.67
- Figura 4.14: Espectro de espalhamento Raman para a amostra parte 01 após irradiação e do substrato de Si. O painel superior se refere ao intervalo de número de onda entre 1050 a 2600 cm^{-1} e o inferior ao intervalo entre 40 e 1050 cm^{-1} . O comprimento de onda do laser utilizado nas medidas foi de 532 nm.69
- Figura 4.15: Espectros de absorção UV-Vis para as cinco partes após a irradiação. As linhas tracejadas horizontal e vertical são apenas guias para os olhos. ..71
- Figura 4.16: Gráfico de $(hv)\alpha$ versus hv para a amostra original e a parte 01 após irradiação. As retas verde e preta são ajustes lineares feitos nas duas regiões das curvas onde a absorção é mais significativa.71
- Figura 4.17: Espectro de fotoluminescência das partes 01, 02 e 03 excitados com fótons de comprimento de onda 337 nm. A curva preta é o espectro de fotoluminescência da água pura. As linhas tracejadas verticais são guias para os olhos, centradas em 435 nm e 485 nm.73
- Figura 4.18: Fotos das cubetas contendo a parte 01 sendo excitada com laser de UV. À esquerda: foto obtida logo após a irradiação (aproximadamente 6h). À direita: foto obtida aproximadamente dois meses depois da irradiação. ..73

Capítulo 1 : Introdução

1.1 Nanopartículas

Nanopartículas (NPs) de materiais diversos estão desempenhando um papel cada vez mais importante em inúmeras áreas, e em especial na biotecnologia, tecnologia médica e energia [1]. Por exemplo, vários sensores biológicos se tornaram viáveis devido a uma propriedade física específica de nanopartículas metálicas, a chamada ressonância de plásmon de superfície (SPR – *Surface Plasmon Resonance*), que se trata de uma oscilação ressonante de elétrons de condução na superfície das nanopartículas quando estimulados por uma fonte de luz incidente. A SPR é extremamente sensível à vizinhança da nanopartícula, de modo que uma pequena mudança na superfície, devido à interação com o meio, provoca uma forte variação no espectro de absorção dessas nanopartículas. Hiep *et al.* [2] utilizaram NPs de sílica recobertas por ouro para realizar a detecção da proteína caseína no leite, justamente através da mudança no pico de absorção do plásmon do ouro. Na área biomédica, a aplicação das NPs para imageamento *in vitro/vivo* tem atraído muita atenção nos últimos anos, principalmente com a utilização destas como agente aumentador de contraste para a obtenção de imagens [3,4,5].

Existem diversas técnicas para a síntese de NPs, que podem ser divididas em duas grandes classes: do tipo *top down* ou *bottom up*. As técnicas *bottom up* consistem na formação da nanoestrutura a partir da manipulação de átomos ou moléculas, sendo mais comuns na síntese química. As técnicas *top down* consistem na construção da nanoestrutura a partir de um material massivo, o que pode ocorrer através da moagem de materiais, litografia, crescimento de nanopartículas por desbaste iônico ou evaporação térmica, por ablação a laser, etc. Dentre as técnicas *top down*, a ablação a laser pulsado em meio líquido (*Pulsed Laser Ablation in Liquids* – PLAL) vem crescendo como uma proposta alternativa de síntese para NPs devido ao seu relativo baixo custo, alta versatilidade e pela pequena produção de compostos químicos indesejados.

Uma das grandes vantagens do PLAL é a sua independência de precursores químicos, o que evita ou minimiza a utilização de substâncias tóxicas e produz menos subprodutos. Muitas vezes, os subprodutos oriundos de métodos de síntese química podem ser adsorvidos sobre a superfície das NPs e deixá-las tóxicas para aplicações biológicas, ou podem passivar a superfície das mesmas. A passivação ou contaminação da superfície impede que ela possa ser funcionalizada, o que limita o uso das NPs na maioria das aplicações em biologia e medicina. Além da baixa produção de subprodutos, o que torna a técnica mais amigável ao meio ambiente (*environment friendly*), com ela é possível produzir um enorme número de nanomateriais variando simplesmente o par solvente-alvo [1].

Atualmente as nanopartículas estão sendo aplicadas na medicina para a entrega local de medicamentos (*targeted drug-delivery*) ao organismo, pois o tamanho reduzido possibilita a passagem das barreiras biológicas, tais como a barreira hematoencefálica (que permite a entrega da droga no cérebro) e, além disso, também permite o acesso no interior da célula e vários compartimentos celulares, incluindo o núcleo [6]. P. Ghosh *et al.* [7] mostraram que nanopartículas de ouro são capazes de entregar grandes biomoléculas (sem restringir-se como portadores de apenas pequenas drogas moleculares), demonstrando sucesso na administração de peptídeos, proteínas ou ácidos nucleicos como ADN ou ARN.

Na terapia contra o câncer, as nanopartículas têm sido utilizadas em tratamentos de hipertermia. Nesse tratamento a temperatura da região do tumor necessita ser aumentada para induzir alterações na fisiopatologia do tumor e, assim conduzir a morte celular. Esse aumento de temperatura pode ser obtido pela aplicação de nanopartículas magnéticas (na verdade superparamagnéticas), muitas vezes constituídas por um núcleo de óxido de ferro (magnetita) sob revestimento de um polissacarídeo, na região do tumor e, através da aplicação de um campo magnético externo variável no tempo é possível elevar a temperatura para induzir a morte celular no local escolhido [8,9].

Diversas nanopartículas, formadas por semicondutores, estão sendo estudadas para aplicações de marcadores biológicos. Devido as suas propriedades ópticas, nanopartículas de Sulfeto de Cadmio (CdS) por exemplo, são funcionalizadas e utilizadas como marcadores fluorescentes para amostras biológicas em cromossomos humanos, neurônios, glioblastomas e formas infectantes do *Trypanosoma cruzi* (causador da doença de Chagas) [10].

1.2 Nanopartículas de Silício

Nos últimos anos têm crescido muito o interesse em NPs de silício (Si) para aplicações nas mais diversas áreas, inclusive dentro do contexto de aplicações em biologia e medicina [11]. Dentre os motivos pelo grande interesse em Si podemos citar: a sua enorme abundância na crosta terrestre, o seu grande uso em muitos ramos da indústria como o de microeletrônica e sua baixa cito-toxicidade [12]. NPs de Si já foram utilizadas em diversas aplicações, como em bio-imageamento, separação de água, ânodos de bateria, dispositivos fotovoltaicos, etc. [11,12,13].

Em se tratando das aplicações na área biomédica, ou mais especificamente nas aplicações em bio-imageamento, são necessários materiais com boa biocompatibilidade, baixa toxicidade e uma emissão de luz estável durante várias semanas. Atualmente, os corantes orgânicos são os materiais mais comumente usados como agentes de bio-imageamento. No entanto, esses corantes podem sofrer fotodegradação, tornando-os inadequados para experiências de imageamento de longo prazo. De modo geral, NPs de compostos semicondutores têm maior estabilidade e gradativamente vem substituindo os compostos orgânicos (corantes). Na esteira dessas inovações NPs de Si têm grande potencial como futuros marcadores biológicos, em especial devido à sua baixa toxicidade e já testada foto-estabilidade [11]. A adequação e modelamento das propriedades ópticas das NPs de Si para bioimageamento têm sido estudada por vários grupos [14,15,11,16].

Além da baixa toxicidade, quando as NPs de Si entram dentro do corpo humano elas degradam, formando ácido silícico [12,16], que é facilmente excretado pelo corpo via a urina. Juntamente com isso, vem se mostrando que as suas propriedades ópticas dependem fortemente do estado de superfície das partículas; a fotoluminescência dessas partículas pode varrer todo o espectro visível, o que pode ser obtido através de diferentes funcionalizações. Essa facilidade no ajuste da emissão de luz potencializa o uso dessas nanopartículas em diversas aplicações biomédicas [14,16].

Yamamoto *et al.* [15] demonstraram pela primeira vez o uso da emissão azul do Si para imageamento de células tipo HeLa. Essas células são uma linhagem humana derivada de células obtidas de um câncer cervical coletadas em 8 de fevereiro de 1951 e, devido ao seu grande potencial de se multiplicar, se mantidas em um

ambiente adequado, são muito utilizadas em pesquisa científica até os dias de hoje. A forte fotoluminescência das NPs de Si perdurou durante 60 minutos, quando expostas a radiação UV. Em comparação, um corante orgânico teve uma diminuição significativa na fotoluminescência no mesmo período de tempo [15,11]. A Figura 1.1 mostra uma imagem de células tipo HeLa, marcadas com NPs de Si, e sendo iluminadas com radiação UV. Na literatura encontram-se também estudos utilizando NPs de Si funcionalizadas e conjugadas a biomoléculas como, lisina (aminoácido), ácido fólico, transferrina (proteína). Todas essas aplicações visam transformar as NPs de Si em marcadores de células cancerosas, para posterior imageamento [16].

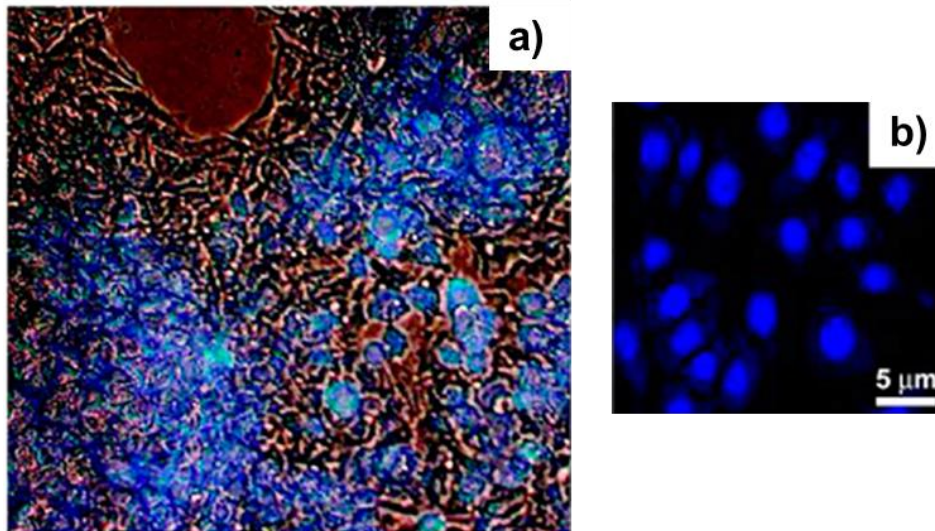


Figura 1.1: a) Imagem fluorescente de células HeLa utilizando a luminescência azul das NPs de Si. b) Imagem fluorescente dos núcleos de células HeLa utilizando a luminescência azul das NPs de Si. Figura extraída de [11].

Saindo das aplicações biomédicas, encontra-se também o uso de nanopartículas de Si, mais especificamente pontos quânticos de Si, jargão a ser explicado na sequência, em LED's e displays. Devido à presença de pontos quânticos de Si com *gap* e uma emissão espectral que pode ser ajustada/sintonizada, essas nanopartículas tem atraído grande atenção para a substituição dos materiais já utilizados em LEDs e displays (como Cd, As, Pb, Se e Zn) [12,17]. Pontos quânticos de Si podem ser utilizados como uma substância fosforescente passiva em conversores espectrais. Estes são normalmente combinados com um diodo à base de GaN, cuja emissão se dá no azul, a fim de conseguir uma cor "quente" de luz, semelhante ao de uma lâmpada incandescente tradicional, mas com menor consumo

de energia. Tal emissão de luz foi demonstrada pela primeira através do uso de uma substância fosforescente de pontos quânticos de Si pela empresa *LumiSands* [12].

Outra aplicação promissora para NPs de Si é em memórias não voláteis. Foi demonstrado recentemente a eficiência dessas partículas, juntamente com diferentes estruturas de Metal-Óxido-Semicondutor (*Metal-Oxide-Semiconductor* – MOS), em armazenamento de carga, o que pode ser utilizado em dispositivos de memória *flash* [12].

1.2.1 Produção de Nanopartículas de Silício

Na literatura encontramos uma variedade de métodos que foram desenvolvidos para produzir NPs de Si, sendo uma das sínteses mais utilizadas a redução de sais de halogeneto por meio de compostos de redução de hidreto na presença de agentes surfactantes [11]. Os surfactantes são usados neste caso para controlar o tamanho das NPs. A redução através de uma solução precursora também é muito utilizada [14], sendo que nessa síntese uma solução precursora de silano (SiH_4) é misturada juntamente com um agente redutor para a formação das NPs. Heath demonstrou que ao misturar SiCl_4 com octiltriclorosilano, sob alta pressão e temperatura, é possível produzir NPs de Si polidispersas [18]. Devido à simplicidade desse método inúmeras soluções precursoras e agentes redutores foram estabelecidos, como por exemplo, o uso de $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ (*sodium naphthalenide*) como agente redutor e SiCl_4 dissolvido numa solução de dimetoxietano (*glyme solution*) [19], ou sódio (Na) como agente redutor e tetraetilortosilicato (TEOS) em um reator de bomba [20].

Pelo método *top down* a preparação das NPs de Si ocorre através do desgaste de um alvo massivo de Si. Sailor *et al.* [21] demonstraram pela primeira vez esse processo através da utilização de uma mistura de HF e água oxigenada (H_2O_2) para corroer o Si poroso eletroquimicamente, com o auxílio do ultrassom e, se produziu uma solução coloidal de nanopartículas cristalinas. Uma segunda abordagem desse método é baseada na separação de óxidos ricos em silício, que por sua vez contêm nanocristais de silício. Usualmente, as nanopartículas de Si são recozidas em uma matriz de SiO_x formadas previamente a partir de um precursor, tais como sub óxidos de Si (Si_mO_n) [12,14]. Essa síntese foi relatada pela primeira vez por Liu *et al.* [22]; a

obtenção de um colóide de NPs de Si ocorreu através da corrosão de um filme de óxido, produzido previamente por um pó amorfo de SiO_x recozido termicamente.

Em nosso trabalho temos como principal objetivo produzir NPs de Si via ablação a laser em meio líquido como via de síntese alternativa para a produção de colóides estáveis com propriedades ópticas apropriadas visando uma possível aplicação na área da biomedicina. Serão investigadas a distribuição de tamanhos, a absorção óptica no UV-Vis, a fotoluminescência e as propriedades estruturais. O Si é um semicondutor de número atômico igual a 14 com aparência opaca na forma amorfa e prateada na forma cristalina. A estrutura cristalina do Si é cúbica, tendo a estrutura do diamante, com um parâmetro de rede de 5,4307 Å. Na sua forma massiva, o Si não é adequado para as aplicações mencionadas acima, uma vez que apresenta um *gap* de energia indireto igual a 1,11 eV e assim uma baixa eficiência quântica na emissão de luz [23]. Porém, com a redução de tamanho para valores típicos de alguns poucos nanômetros, o efeito prejudicial de *gap* indireto pode ser contornado, como veremos mais adiante.

1.2.2 Confinamento Quântico e nanopartículas de silício

Quando a dimensão espacial do Si é reduzida para a escala manométrica, ocorre o chamado efeito de confinamento quântico¹, que limita espacialmente os portadores de carga e gera novos efeitos físicos. Essa limitação espacial pode ser em uma, duas ou três dimensões. No caso de confinamento em uma dimensão temos o que se chama de poço quântico (*quantum well*), confinamento em duas dimensões temos um fio quântico (*quantum wire*) e no caso de confinamento em três dimensões temos um ponto quântico (*quantum dot* – QD). Dependendo do grau de confinamento, a densidade de estados do material tem seu comportamento modificado, perdendo seu caráter contínuo e adquire características discretas. A Figura 1.2 mostra uma representação simplificada mostrando o número de graus de confinamento (no topo) e a densidade de estados típica associada (abaixo).

A Figura 1.2 mostra que no caso do confinamento tridimensional os níveis de energia tornam-se discretos, podendo ser descritos por uma função delta de Dirac no

¹ O efeito de confinamento quântico é observado em qualquer material, não apenas no Si, material utilizado em nosso trabalho.

caso idealizado. O fato de esses materiais, os pontos quânticos, possuírem níveis de energia discretos levou eles a serem chamados de átomos artificiais no começo das investigações na área [24,25]. Em QD's, assim como em materiais semicondutores massivos, os elétrons, ao serem excitados, passam da banda de valência para a banda de condução criando um par elétron-buraco. Este par elétron-buraco interage através de uma força Coulombiana e possui uma natureza análoga a de um átomo de hidrogênio, sendo também chamado de éxciton. A distância entre o elétron e o buraco é da ordem da dimensão do raio de Bohr do material a_B [26,27]. De forma simplificada, esse raio de Bohr pode ser calculado através da seguinte equação:

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2}{\mu e^2} \quad (1)$$

sendo e a carga do elétron, ϵ_0 a permissividade dielétrica do vácuo, ϵ a constante dielétrica do material e μ a massa reduzida do par elétron-buraco.

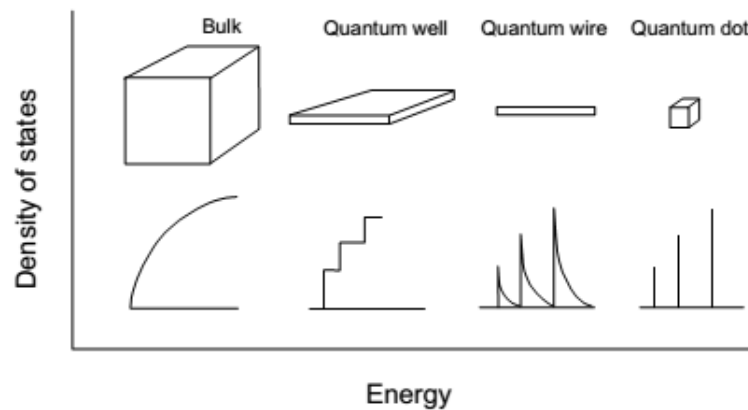


Figura 1.2: (Topo) Dimensão espacial de um dado material e a densidade de estados (abaixo) para os elétrons na banda de condução associada a cada uma das geometrias de confinamento. Com a diminuição do tamanho do material a densidade de estados muda, dependendo do grau de confinamento, e começa a apresentar características discretas e/ou descontinuidades. Figura extraída de [26].

O éxciton tem um tempo de vida limitado, sendo que o par elétron-buraco se recombina dependendo das características do material e temperatura [28,29], no caso do Si essa recombinação ocorre para tempos típicos entre 0,2 a 50 μs [30]. Quando o

excesso de energia é liberado através da emissão de luz, temos o que se chama de recombinação radiativa. A recombinação também pode se dar por intermédio da emissão/absorção de fônons na rede cristalina, sendo então chamada de recombinação não radiativa. Para fins de aplicações em que se busca a emissão de luz, de preferência no visível, é desejável que a recombinação seja radiativa.

Uma nanopartícula de material semiconductor é caracterizada de QD quando seu tamanho for inferior ao raio de Bohr do éxciton do material, que no caso do Si é de ~5 nm [12]. Para descrever o comportamento dos estados de energia no caso de um QD podemos começar com o modelo da “partícula em uma caixa” [31], ou seja, os níveis de energia possuem valores discretos e dependem do tamanho da caixa conforme a equação:

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (2)$$

Na equação (1) m é a massa do elétron, h a constante de Planck, L é a largura da caixa e n o nível de energia. A consequência mais característica do efeito de confinamento quântico é a dependência da energia de *gap* com o tamanho do QD; a energia do *gap* aumenta com a diminuição do tamanho. Brus [32] desenvolveu um modelo de massa efetiva que relaciona a energia do *gap* de um QD com o seu tamanho, que é dada pela equação:

$$E_g(QD) \cong E_g(massivo) + \left(\frac{h^2}{8L^2} \right) \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon L} \quad (3)$$

O primeiro termo do lado direito da equação é a energia do *gap* do material massivo, o segundo representa a contribuição para a energia da “partícula em uma caixa”, sendo m_e^* e m_h^* as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente. O terceiro termo da equação representa a atração coulombiana entre o elétron e o buraco mediada pelo sólido, sendo e a carga do elétron, ϵ_0 a permissividade elétrica do vácuo e ϵ a permissividade elétrica do material. A equação (4) mostra que a energia do *gap* aumenta conforme o tamanho da nanopartícula diminui.

A Figura 1.3a) mostra esquematicamente o efeito da diminuição de tamanho nas bandas de energia em um material semiconductor. Além dos estados de energia se tornarem discretos, o *gap* de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução aumenta. Uma das características mais importantes dos pontos quânticos é a dependência das propriedades ópticas com o tamanho da partícula, sendo uma delas a fotoluminescência. Como o *gap* depende do tamanho do QD, é possível obter um comprimento de onda de emissão específico pelo simples ajuste de tamanho do QD. A Figura 1.3b) mostra um conjunto de soluções coloidais de QD's de ZnCdSeS com diferentes tamanhos sendo excitados por uma luz ultravioleta (UV). A emissão se dá em diferentes cores no visível para diferentes tamanhos.

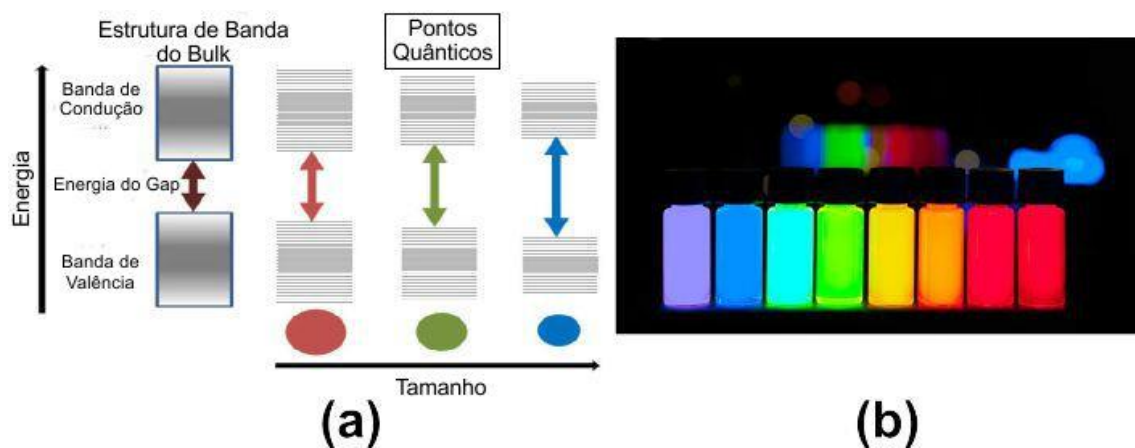


Figura 1.3: a) Esquema representativo do confinamento quântico e a sua dependência com o tamanho da partícula mostrando que na sua forma massiva (bulk) o material possui estados de energia contínuos e com a redução de tamanho esses estados passam a ter caráter discreto. Além disso, quanto menor o tamanho da partícula, maior o *gap*. b) Fotoluminescência de pontos quânticos de ZnCdSeS da empresa *PlasmaChem GmbH* de diferentes tamanhos quando iluminados por luz UV. Adaptada de [12].

1.3 Objetivos

Baseados no grande potencial para aplicação de nanopartículas em solução e no interesse em investigar as propriedades únicas desses materiais, este trabalho tem os seguintes objetivos:

- Produzir nanopartículas de Si diretamente em água e que tenham uma dimensão inferior ao raio de Bohr do éxciton do material (~5 nm).
- Fazer uso do processo de ablação a laser em água para obter as nanopartículas.
- Estudar a distribuição de tamanhos das nanopartículas submetidas aos processos de centrifugação e posterior fragmentação assistida por laser.
- Estudar o comportamento da absorção óptica e da fotoluminescência da suspensão coloidal de nanopartículas.
- Investigar a estrutura cristalina e composição química das nanopartículas.

A escolha tanto do material de estudo, o Si, bem como do método de síntese das nanopartículas, a ablação a laser em água, é baseada em critérios de minimização de custos e de impactos ambientais e de biocompatibilidade. A técnica de ablação a laser gera poucos subprodutos químicos e, portanto, é bastante eco-amigável e de relativo baixo custo. O Si é o segundo elemento mais abundante da crosta terrestre, o que diminui bastante seu custo. Além disso, é o material semiconductor mais difundido em aplicações na indústria de semicondutores, como na microeletrônica e em painéis fotovoltaicos. Ele tem baixíssima toxicidade biológica, sendo facilmente eliminado pelo organismo, o que o torna ideal para aplicações em seres vivos. Além disso, o solvente, a água, é o solvente universal e completamente biocompatível.

Capítulo 2 : Ablação a Laser

De modo simples e direto, ablação a laser consiste no bombardeio de algum alvo sólido com um feixe de laser para promover a retirada de material do mesmo. Os primeiros trabalhos reportados na literatura fazendo uso de laser para retirar material de alvos sólidos foram publicados nos anos 1960, após a invenção do laser de rubi por Theodore H. Maiman [33]. Pouco tempo depois, desenvolveu-se a ablação a laser pulsado de materiais sólidos (*Pulsed Laser Ablation* – PLA) [34]. Esta técnica, PLA, atraiu grande interesse devido ao seu enorme potencial na preparação de filmes finos, crescimento de nanocristais, limpeza de superfícies e fabricação de dispositivos microeletrônicos [34].

Até anos recentes, a maior parte dos trabalhos científicos dentro do campo da física e ciência dos materiais envolvendo ablação a laser se referia à deposição de filmes em câmaras sob vácuo ou preenchidas com algum gás específico, este escolhido conforme o tipo de material desejado. Essa variante de PLA é conhecida como deposição por laser pulsado ou em inglês (*Pulsed Laser Deposition* - PLD). A aplicação de PLA para o caso em que o alvo está imerso em algum líquido começou a ganhar força a partir de meados dos anos 2000, embora o trabalho pioneiro tenha sido realizado em 1987 por Patil *et al.* [35] na síntese de óxidos de ferro. O interesse mais forte nessa nova variante de PLA se deu, em grande parte, devido a possibilidade de produção de nanopartículas em solução visando aplicações em áreas biomédicas, em especial em bio-imageamento (*bio-imaging*) e diagnóstico. Esta técnica de ablação a laser em meios líquidos é comumente chamada de PLAL (do inglês, *Pulsed Laser Ablation in Liquids*).

Vale salientar que a ablação a laser é um mecanismo corriqueiramente empregado em inúmeras aplicações tecnológicas na área da medicina. As primeiras aplicações do laser em tratamentos médicos começaram a ser empregadas já no início dos anos 1970. Como exemplos de aplicação da ablação a laser na área médica podemos citar, por exemplo, operações à laser, como nas cirurgias de catarata e miopia e branqueamento dentário. Para o leitor interessado em se aprofundar nos

mecanismos físico-químicos que estão envolvidos na interação laser / tecido biológico e, em particular, no processo de ablação, sugerimos a leitura do artigo de revisão de Vogel e Venugopalan [36].

Esse capítulo tem o intuito de apresentar os aspectos fundamentais da ablação a laser de sólidos em meios líquidos e suas aplicações na síntese de nanopartículas. Primeiramente, apresentaremos uma breve introdução de PLA de alvos sólidos em meio líquido. Em seguida, trataremos dos mecanismos físicos envolvidos no PLA, da formação e evolução temporal da pluma de plasma, da influência dos parâmetros do laser e dos efeitos dos diferentes líquidos sobre a forma, estrutura e composição dos nanomateriais sintetizados. Por fim, discutiremos sobre o processo de fragmentação de nanopartículas (NPs) via laser pulsado, o que pode dar origem a partículas de tamanho menor, com estrutura igual ou diferente daquela que se tinha anteriormente.

2.1 Ablação a laser pulsado em meio líquido (PLAL)

A técnica de ablação a laser em meio líquido consiste basicamente na irradiação de um alvo imerso numa solução líquida por um feixe de laser pulsado de alta potência (vide Figura 2.1). Devido à grande quantidade de energia que incide em uma pequena área, durante um intervalo de tempo extremamente curto, ocorre a remoção de material do alvo. O processo de ablação é o resultado de uma complexa cadeia de eventos que ocorrem em diferentes tempos, os quais dependem dos parâmetros do material confinado no líquido (tipo de alvo sólido), do solvente, da temperatura e pressão do sistema e dos parâmetros do laser, como comprimento de onda, duração do pulso, energia por pulso, taxa de repetição e o número de pulsos [37,38,39].

O processo inicia-se com a absorção do pulso de laser pelo material. Em seguida, quando a intensidade do laser está perto do limite de quebra da rigidez dielétrica do material, este sofre uma transição direta de sólido para uma pluma de plasma. Essa pluma é composta por íons, elétrons, átomos neutros e uma mistura de fases do material ejetado (vapores, gotas e *clusters*) e vapores do líquido usado [40]. A pluma de plasma é confinada pelo líquido circundante, de modo que não consegue

se expandir livremente, como no caso da ablação a laser em vácuo, ocorrendo assim a formação de uma primeira onda de choque, emitida dentro do sólido. Durante a expansão, a pluma de plasma esfria e libera energia para a solução. Este fenômeno gera uma bolha de cavitação, que se expande no líquido durante um tempo da ordem de centenas de microssegundos e, em seguida, implode emitindo uma segunda onda de choque, desta vez dentro do líquido. Estes diferentes efeitos físicos estão esquematicamente representados na Figura 2.2 [39].

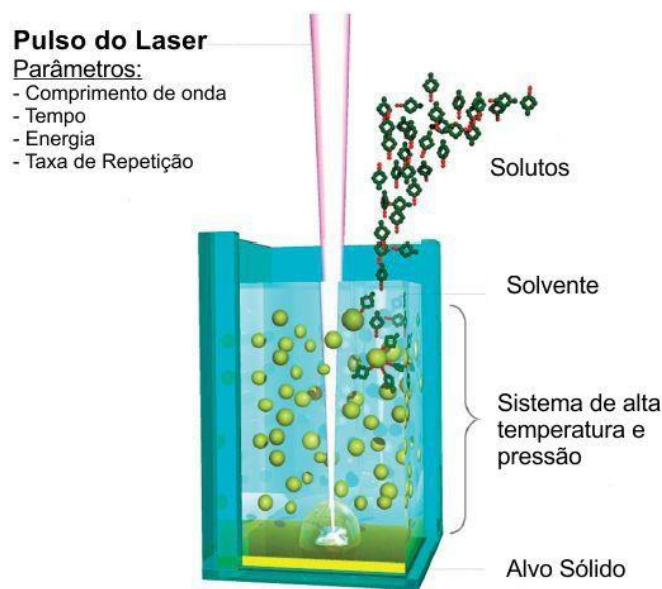


Figura 2.1: Esboço dos principais parâmetros experimentais relevantes envolvidos no PLAL. O processo de formação das nanopartículas depende fortemente das escolhas desses parâmetros, sendo os principais o material do alvo, o líquido e os parâmetros do laser. Figura adaptada de [39].

Estudos demonstraram que a primeira onda de choque criada pelo plasma induzido pelo laser tem sua origem no efeito de confinamento gerado pelo líquido [41]. Isso ocorre, pois, a pluma de plasma se expande adiabaticamente a uma velocidade supersônica e assim cria uma onda de choque sob o confinamento de líquido, enquanto também absorve a parte final do pulso de laser e recebe um suprimento contínuo das espécies vaporizadas do alvo sólido. Esta onda de choque induz uma pressão extra no plasma e essa pressão eleva ainda mais a temperatura do plasma. Portanto, a onda de choque gerada pela expansão do plasma sob o confinamento do líquido leva esse plasma para um estado termodinâmico de temperatura mais elevada,

com maiores pressões e densidades do que a do plasma inicialmente gerado [41]. Diversos estudos demonstraram que as pressões típicas na região da pluma de plasma gerado durante o PLAL são da ordem de alguns GPa (1 – 10 GPa) [42], sendo maiores para pulsos de laser com duração menor. As temperaturas típicas dentro do plasma variam entre 3.000 e 5.000 K e a densidade de espécies retiradas (*ablated*) gira em torno de $10^{22} - 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ [34]. Esse estado termodinâmico com alta temperatura, alta pressão, e alta densidade de espécies favorece a formação de fases metaestáveis [34], as quais são corriqueiramente obtidas com PLAL.

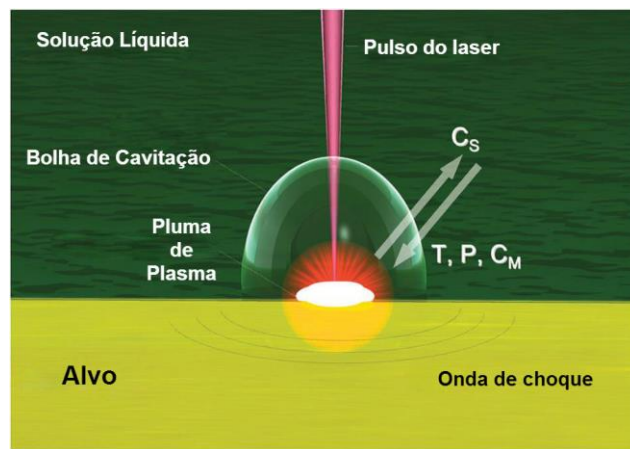


Figura 2.2: Esboço dos principais estágios de PLAL mostrando o feixe de laser, a pluma de plasma, a bolha de cavitação e uma onda de choque. No processo de ablação, a concentração de material retirado (C_m), a concentração de espécies na solução (C_s), a temperatura (T) e a pressão (P) também influenciam na formação das nanopartículas. Figura adaptada de [39].

2.1.1 Evolução temporal dos fenômenos físico-químicos no PLAL

A partir dos inúmeros estudos já realizados pode-se afirmar que são 4 os principais parâmetros que determinam a fase e a estrutura final das NPs em um processo de PLAL: a temperatura (T), a pressão (P), a concentração de material retirado (C_m) e a concentração de espécies da solução (C_s). Para ter uma melhor perspectiva sobre a evolução dos parâmetros, vamos descrever na próxima seção a sequência temporal dos estágios de ablação quando um único pulso de laser atinge o alvo, como esquematizado na Figura 2.3. Assume-se aqui que a fluência (f), definida como sendo a energia depositada por unidade de área, esteja acima do limiar de

ablação (normalmente na faixa $10 - 10^3 \text{ J/cm}^2$) e definimos o tempo $t = 0 \text{ s}$ como o instante em que o impulso de laser atinge o alvo [39].

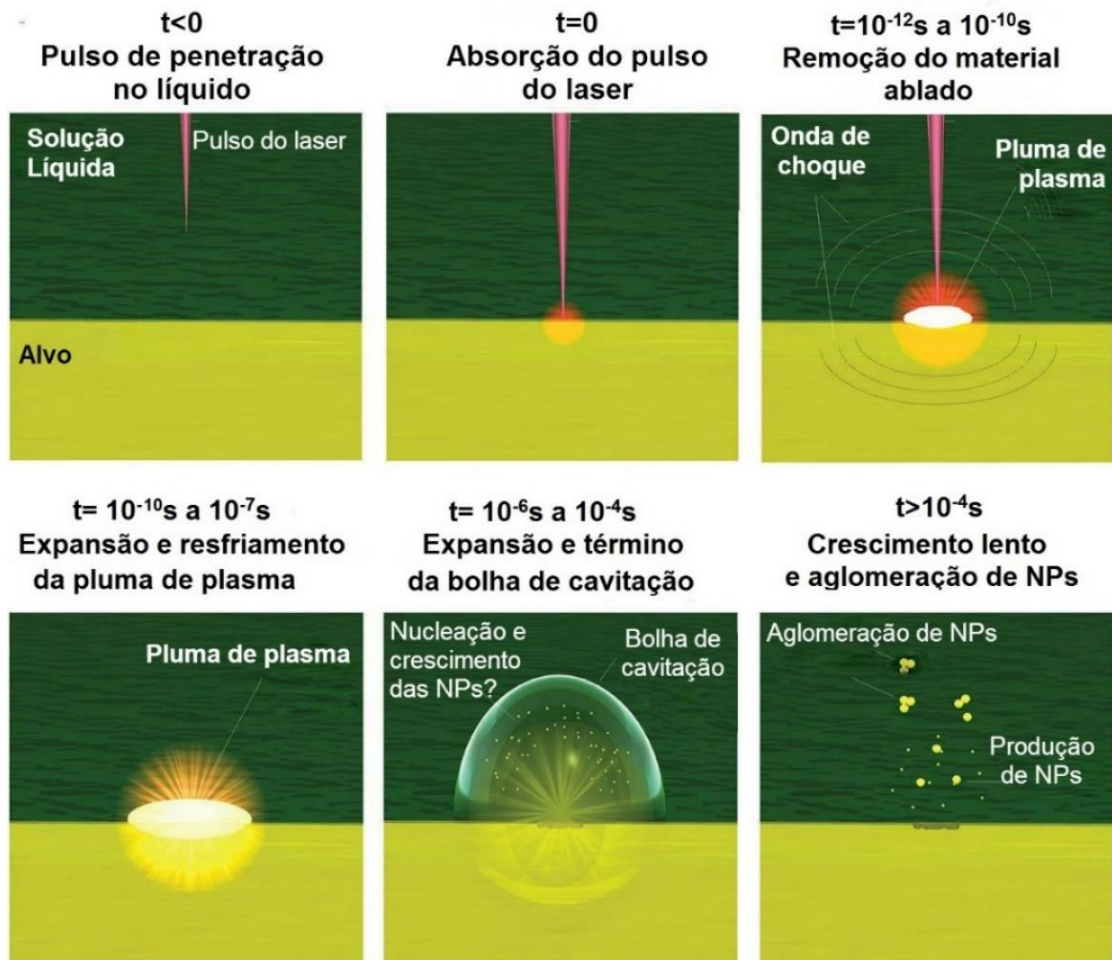


Figura 2.3: Evolução temporal dos fenômenos envolvidos no PLAL. Figura adaptada de [39].

(i) $t < 0$: penetração do pulso do laser no líquido.

O pulso de laser deve passar através de uma camada de líquido antes de atingir o alvo e, de modo ideal, a energia do laser deve ser entregue apenas para o alvo e não para a solução líquida. Um aspecto importante que deve ser evitado é a quebra ou ruptura do líquido. Quando a duração do pulso do laser (τ) tiver na ordem de picosegundo (ps) ou maior, essa ruptura é evitada trabalhando com o laser desfocado. Entretanto, quando τ for de femtosegundos (fs), efeitos ópticos não

lineares começam a ser observados, como, por exemplo, a auto-focalização (*self-focusing*). Nesses casos, a espessura da camada de líquido deve ser reduzida para manter as condições de desfocalização [43,44,45]. Em todos os casos, existe um limite de fluência que não deve ser excedido, para evitar os efeitos ópticos não lineares, como a absorção de multi-fótons do líquido [46].

A solução líquida deve ser transparente ao comprimento de onda do laser para que se maximize a transferência de energia para o alvo sólido. Existem exceções a esta regra, como é o caso da água, que tem absorção não nula para $\lambda = 1064$ nm. Porém, nas condições usuais de PLAL, a absorção do solvente não desempenha um papel importante na formação das NPs, uma vez que a porção de energia fornecida ao alvo é ordens de grandeza maior do que aquela absorvida pelo líquido [39].

(ii) $0 \leq t \leq \tau$: absorção do pulso de laser

Devido à alta densidade de fótons, tanto processos de absorção lineares como não lineares podem ocorrer quando o pulso atinge o alvo [41]. Processos ópticos não lineares dependem da intensidade do campo elétrico presente, que é proporcional a fluência (f) do pulso dividido por τ . [41,47]. Para a fluência necessária no processo de PLAL, lasers com duração de pulso menores que picosegundos levam a um processo de absorção instantâneo de multi-fótons e, em seguida, a uma ionização fotoinduzida localizada. Uma vez que a absorção óptica é simultânea à interação laser-matéria, a fotoionização direta dura um tempo τ [47,48].

A fotoionização direta é mais provável para lasers com pulso de duração menor que 10^{-8} s. [48]. No entanto, para lasers com τ maior que 10^{-12} s, que é o tempo mínimo necessário para que ocorra termalização elétron-rede (*electron-lattice thermalization*), a energia cinética do elétron pode ser transferida como energia térmica à rede [49]. Nesse caso, processos térmicos, como a emissão termiônica, vaporização, ebulição e fusão podem ocorrer simultaneamente com a fotoionização, o que afeta um volume maior do que a aquele definido pela área do foco e a profundidade de pele (*skin depth*) do alvo. [50,51].

(iii) $10^{-12} \leq t \leq 10^{-10}$ s: desprendimento do material irradiado

Depois da absorção de multi-fótons e da fotoionização direta, o campo elétrico local e as colisões elétron-íon dão início ao desprendimento da matéria do alvo. O desprendimento de material continua porque é assistido pela transferência de energia cinética (térmica) dos elétrons excitados à rede, o que provoca o aquecimento da rede [49,47].

A descrição precisa do mecanismo de ablação não é simples, uma vez que existem inúmeros processos físicos ocorrendo simultaneamente. A teoria mais aceita faz uso da termodinâmica clássica como uma primeira aproximação para descrever ablação a laser. Dentro deste contexto, apenas três tipos de processos térmicos podem levar ao desprendimento do material de um alvo irradiado a laser, são eles: a vaporização, a ebulição “normal” e a ebulição “explosiva”. [52,49]. Quando um laser de pulsos curtos, menores que 10^{-7} s, é utilizado, a ebulição “explosiva” é o principal mecanismo termodinâmico pelo qual ocorre desprendimento de material do alvo. A ebulição “explosiva” também é chamada de “explosão de fase” e ocorre quando a matéria sólida é rapidamente superaquecida até a temperatura crítica [52].

Entretanto, quando a energia é transferida para o alvo por pulsos de duração na ordem de ps e fs, cálculos de dinâmica molecular (DM) evidenciam que o desprendimento de material é muito rápido e ocorre longe do equilíbrio termodinâmico, e não pode ser descrito por ebulição explosiva [49]. Neste caso, o mecanismo de ablação é genericamente definido como “fragmentação” e consiste no descolamento de átomos quentes, vapores e gotas de líquido sob condições fora do equilíbrio [53]. Embora a termodinâmica e DM forneçam muitas informações sobre os primeiros instantes após o desprendimento de material do alvo, existem ainda muitos pontos que não são compreendidos, como, por exemplo, aqueles relacionados ao efeito de fotoionização. Em particular, a fotoionização poderia contribuir ao desprendimento por meio da chamada explosão de Coulomb, semelhante ao que é observado durante a irradiação a laser de suspensões de partículas [54].

Simultaneamente ao processo de ablação, a pressão de recuo do material retirado (*ablated*) induz uma onda de choque direcionada para dentro do alvo e uma segunda onda de choque especular dirigida para o líquido. Estas ondas de choque

aquecem o líquido e o alvo sólido e também ajudam a promover o desprendimento de material. De fato, foi demonstrado que as energias das ondas de choque geradas pela ablação correspondem a 10 – 50 % da energia absorvida do pulso [55].

(iv) $10^{-10} \leq t \leq 10^{-7}$ s: expansão e resfriamento (*quenching*) da pluma de plasma

Embora nos primeiros picosegundos após a chegada do pulso de laser a física envolvida na ablação a laser em gás ou meio líquido seja similar, para $10^{-10} - 10^{-9}$ s uma diferença importante é observada. Isso ocorre devido ao confinamento imposto ao plasma pelo líquido junto à região da cratera. O confinamento diminui a taxa de resfriamento na interface entre o material retirado e o alvo, pois o material retirado, por ser muito quente, fornece energia térmica para o alvo. Como resultado final, o rendimento de ablação em líquidos é maior do que em gás, pois uma porção maior do alvo atinge o limiar de energia necessária para o desprendimento [56,57,58,57]. Desta forma, a ablação em líquido acontece tanto pela transferência de energia direta do pulso de laser, como pela transferência de energia da pluma de plasma para o alvo, sendo que este último processo continua ocorrendo por vários nanosegundos após o fim do pulso [39].

Considerando tempos mais curtos do que $t = 10^{-10}$ s, os gradientes espaciais de T, P, C_M e C_S são bastante abruptos e bem demarcados, podendo-se encontrar três regiões bem definidas; o alvo sólido, a pluma de plasma em expansão e a solução líquida. Depois de 10^{-10} s, a pluma de plasma se expande e esfria, dissipando parte de sua energia para o líquido e outra para o alvo sólido. Como consequência, o líquido é aquecido até temperaturas próximas a da pluma ($\sim 10^3$ K), com a consequente degradação, ionização e pirólise das moléculas de solução [57]. Durante este processo, os gradientes espaciais de T, P, C_M e C_S se tornam mais suaves e mudam rapidamente no tempo e no espaço, e as três regiões bem definidas acabam se misturando [49,53].

Não há informação suficiente e confiável sobre a escala de tempo em que ocorrem os processos de nucleação e crescimento, isso porque o momento em que se começa a nucleação depende fortemente da concentração, da temperatura e

da pressão e, portanto, não pode ser comparada com o que se conhece da ablação a laser em gás. Alguns autores sugerem que a nucleação começa depois de 10^{-9} s [59], enquanto outros sugerem tempos mais longos (e mais realistas) de até 10^{-5} s [58]. No entanto, não se tem a evidência experimental e, em particular, não está claro se a nucleação e o crescimento das NPs ocorrem antes ou depois da mistura das espécies retiradas (ablated) do alvo e do solvente. Também se desconhece qual é o estado de ionização das espécies de solução quando isso ocorre.

Nanomateriais obtidos por ablação a laser são principalmente policristalinos, o que sugere que coalescência de núcleos deve ocorrer. Além disso, as nanopartículas obtidas por PLAL usualmente tem formato esférico, mostrando que a coalescência de núcleos acontece quando a energia de interface pode ser minimizada pelo rearranjo da rede. Isto significa que durante a coalescência os núcleos são fundidos ou sua temperatura é suficientemente alta para permitir a mobilidade dos átomos de interface. A distribuição de tamanhos das nanopartículas obtidas por PLAL é sempre do tipo log-normal. Söderlund *et al.* [60] demonstraram que uma distribuição log-normal surge para qualquer processo de crescimento em que o mecanismo básico se dá por difusão de partículas e deriva de nanopartículas para uma região de crescimento finita.

(v) $10^{-6} \leq t \leq 10^{-4}$ s: expansão e colapso da bolha de cavitação

A pluma de plasma se extingue tipicamente depois de um tempo de 10^{-8} a 10^{-7} s. A energia que a pluma de plasma liberou vai para o líquido circundante, induzindo o surgimento de uma bolha de cavitação em uma escala de tempo de 10^{-7} a 10^{-6} s. Essa bolha de cavitação se expande até tempos da ordem de 10^{-4} s, deslocando-se pelo líquido com velocidade supersônica ($> 10^3$ m/s), e cresce até um raio máximo da ordem de milímetros [58,61,62]. Durante a sua expansão, a temperatura e a pressão interna da bolha decaem para valores inferiores ao do líquido circundante, provocando o seu colapso. Ao colapsar, a bolha de cavitação libera energia para o líquido através da emissão de uma nova onda de choque [62,61,63]. Demonstrou-se que alta energia é liberada pela onda de choque, fazendo com que a temperatura e pressão no ponto de colapso atinjam valores comparáveis aos da pluma de plasma, ou seja, 10^3 K e

10^{10} Pa [63]. Tais temperaturas e pressões provavelmente gerem agregação e transição de fase de nanomateriais já formados ou até mesmo desprendimento de material do alvo. O colapso da bolha de cavitação é o último processo físico associado a ablação do alvo.

(vi) $t > 10^{-4}$ s: crescimento e aglomeração de nanomateriais

Após a onda de choque gerada pelo colapso da bolha de cavitação, o sistema atinge condições físicas e químicas de estado estacionário. Neste estágio, NPs podem sofrer modificações mínimas devido à condensação tanto dos átomos desbastados quanto dos aglomerados moleculares que ainda sobrevivem na solução [64,65]. Caso a dispersão de nanomateriais não for estável, aglomeração começa a ocorrer, o que leva à precipitação do material. Dependendo da composição das NPs, nesta fase também pode ocorrer a oxidação da superfície [66].

2.1.2 Influência dos diversos parâmetros no PLAL

O processo de formação de NPs depende fortemente de diversos parâmetros utilizados no processo, sendo os principais o material do alvo, o líquido e os parâmetros do laser (comprimento de onda, duração de pulso, energia por pulso, taxa de repetição, o número de pulsos de laser). Alguns autores como Amendola e Meneghetti [39] estudaram a ablação a laser em diversos solventes e observaram que, durante o processo de formação, a interação com o solvente pode resultar na formação de nanopartículas constituídas por materiais diferentes, mesmo provenientes do mesmo alvo, revelando que a interação entre esses parâmetros afeta a constituição final das NPs. A seguir resumimos a influência e efeito de cada um desses parâmetros.

Comprimento de Onda do Pulso

A escolha do comprimento de onda do pulso tem como importância evitar a interação do pulso com as NPs já formadas, como, por exemplo no caso de NPs de Au utilizando 532 nm ou 355 nm. Nesses casos, ocorre junto com a ablação a fotofragmentação das NPs, pois estas absorvem fortemente parte da energia proveniente do pulso devido à ressonância de plásmon do Au, que se dá em ~520 nm [39]. Como resultado, há uma maior distribuição de tamanhos das NPs com a redução do tamanho médio [38,67].

A profundidade de pele do alvo, que está relacionado ao coeficiente de absorção, também é dependente do comprimento de onda incidente. Normalmente, quando comprimentos de onda mais curtos são utilizados, os coeficientes de absorção de materiais sólidos são maiores. Por exemplo, a radiação UV é absorvida de forma eficiente e uniforme por meio de transições inter-bandas em alvos de metal, obtendo-se uma erosão regular de toda a área irradiada. Por outro lado, a radiação infravermelha próxima (NIR) é absorvida preferencialmente pelos defeitos e impurezas do alvo de metal, o que gera uma erosão pontual na área focada pelo laser [46,50].

Os processos de absorção multi-fótons e de fotoionização também são favorecidos para comprimentos de onda mais curtos, o que interfere na temperatura, na pressão e no estado de ionização da pluma de plasma. Mais espécies reativas são formadas por ablação por laser de UV, ocorrendo maior reação química entre as espécies desprendidas do alvo e a solução do que se irradiadas com pulsos de NIR.

Energia por Pulso

A quantidade de material desbastado e o mecanismo de ablação possuem forte dependência com a energia do pulso, sendo que a produção de NPs aumenta quase que linearmente com a energia [44,67]. Por exemplo, quando se produz NPs de Au utilizando um laser operando em 1064 nm, com pulsos de nanosegundos e variando a energia entre 10 – 100 mJ por pulso é possível observar um aumento na

distribuição de tamanho para pulsos de maior energia [64,45]. Isso ocorre porque com o aumento da energia existem vários mecanismos de desprendimento que podem ocorrer simultaneamente, como fragmentação, explosão de fase, ebulição e vaporização. Os efeitos térmicos têm maior probabilidade de ocorrer na borda da cratera, enquanto a fragmentação é mais provável na parte central da área focada pelo laser [44,49,68].

Duração do Pulso

A duração do pulso (τ) influencia na distribuição de tamanhos das NPs, na sua estrutura cristalina e na composição. Experimentos utilizando a mesma fluência, mas aumentando τ , demonstraram que os mecanismos térmicos de ablação são favorecidos em relação aos mecanismos de fotoionização [49,53]. Para compreender melhor a ocorrência desses processos térmicos é necessário verificar o aspecto da cratera deixada pelo pulso de laser na superfície do alvo [47]. Com pulsos de femtosegundos, a cratera possui bordas bem definidas que coincidem com a área focada pelo laser como é visto na Figura 2.4A. Este comportamento é típico de aquecimento ultra-rápido localizado e dos processos de ablação dominados pela fotoionização direta [44]. Com pulsos da ordem de dezenas de picosegundos ou mais, as crateras são menos definidas, ou seja, são mais irregulares (Figura 2.4B e C). Isso acontece devido a coexistência de fotoionização direta com os processos de ablação térmica, como a vaporização, a ebulição e a ejeção do material derretido devido à alta pressão gerada na cratera [68].

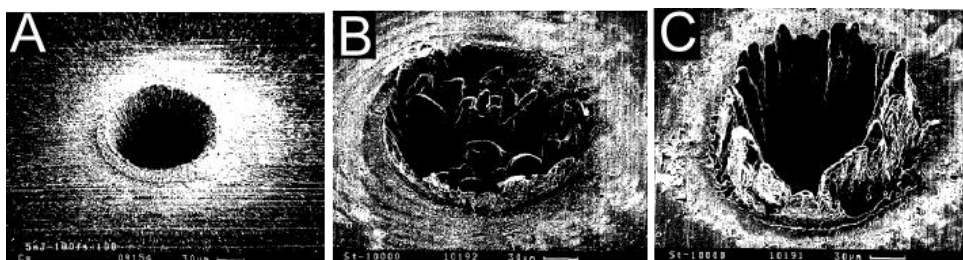


Figura 2.4: Imagens de crateras formadas em uma lâmina de cobre (0,5 mm) por tiros de laser ($\lambda = 780$ nm) com diferentes durações de pulso. (A) 180 fs (5 mJ), (B) 80 ps (900 μ J) e (C) 3,3 ns (1 mJ). Figura extraída de [47].

Com pulsos de nanosegundos existe a coexistência do material desbastado e o próprio pulso de laser por um tempo relativamente longo, devido à blindagem do plasma. Esse tempo é suficiente para que haja a transferência de parte da energia do laser para a pluma de plasma, aumentando a temperatura, a pressão e o tempo de vida da pluma [47]. Nestas condições, as gotas de material derretido que são ejetadas a partir do alvo para dentro da pluma têm maior probabilidade de serem vaporizadas e, portanto, terem seu tamanho médio reduzido. De fato, NPs maiores (de Au) são mais comumente observadas para pulsos de femto e picosegundos do que pulsos de nanosegundos [38].

Taxa de repetição e número de pulsos

A taxa de repetição define o intervalo de tempo (Δt) entre pulsos consecutivos, de modo que taxas de repetição mais elevadas significam Δt menores. De modo geral, a produtividade por unidade de tempo aumenta com o aumento da taxa de repetição, mas aumento linear somente é observado para Δt maior que o tempo de vida da bolha de cavitação ($10^{-4} - 10^{-3}$ s). Isso limita as taxas de repetição a valores menores que $10^3 - 10^4$ Hz. A bolha de cavitação é caracterizada por uma descontinuidade no índice de refração na interface líquido/gás, o que produz espalhamento da luz do laser, impedindo que o pulso alcance o alvo. Um aumento da taxa de repetição também aumenta a concentração local de NPs nas proximidades da cratera, pois o tempo para que a NP difunda para longe da região desbastada é reduzido. Este efeito pode favorecer a agregação e coalescência de NPs, assim como o espalhamento do feixe de laser incidente, resultando numa diminuição do rendimento da ablação. Em termos do número de pulsos, a quantidade de material desbastado aumenta com o número de pulsos. Porém, o produto resultante final da ablação também pode ser modificado com o número de pulsos, especialmente porque o alvo pode sofrer modificações composicionais e sua morfologia (rugosidade) muda com o tempo. Por exemplo, um alvo sólido bem polido tem sua refletividade aumentada e, como consequência, a energia absorvida decresce. Por outro lado, uma superfície rugosa absorve mais luz, mas não de forma homogênea, o que pode gerar inomogeneidades no perfil de material desbastado [68,39].

Capítulo 3 : Técnicas de Caracterização

Neste capítulo são descritas as técnicas utilizadas na caracterização das amostras, tanto no que diz respeito a teoria envolvida na técnica como na montagem do aparato de medida. As técnicas experimentais utilizadas para alcançar os objetivos do trabalho foram: espalhamento dinâmico de luz (*Dynamic Light Scattering* – DLS), espectroscopia de absorção UV-VIS, difração de Raios X (*X-ray Diffraction* – XRD), Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy* – TEM), Fotoluminescência (*Photoluminescence* – PL) e espectroscopia Raman.

3.1 Espalhamento Dinâmico de Luz

A técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) é utilizada para obter informação da distribuição de tamanhos de nanopartículas suspensas em meio líquido, sendo possível detectar partículas em uma larga faixa de tamanhos ($0,8 \leq d \leq 6.500$ nm). De modo simples, a técnica consiste na incidência de um feixe de luz monocromático, usualmente luz laser, sobre uma amostra em forma de suspensão coloidal e a detecção dos feixes espalhados. A Figura 3.1 mostra uma representação esquemática simplificada da configuração da medida [69].

Em uma medida de DLS a luz de um laser é levada até a amostra através de uma fibra óptica. Na interface da amostra e da fibra há uma janela de safira que tem duas funções:

- (i) Refletir de volta parte da luz do laser, a qual é direcionada para um fotodetector. Esta luz tem a mesma frequência que a incidente e servirá como sinal de referência.
- (ii) Transmitir parte da luz incidente para dentro da solução, onde ela é espalhada em todas as direções pelas partículas em suspensão. A parte retro-espalhada ($\theta = 180^\circ$) da luz retorna e entra pelo divisor óptico, atingindo o fotodetector.

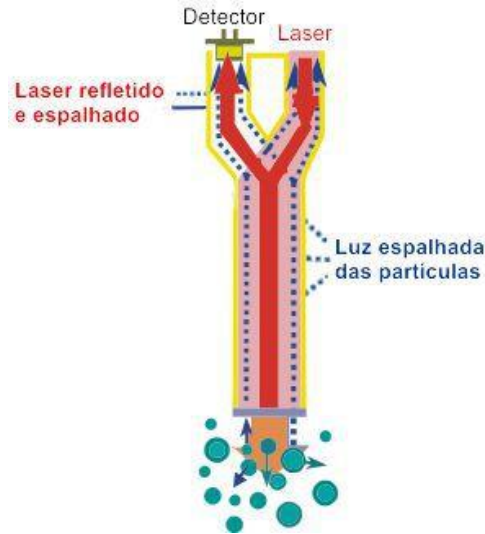


Figura 3.1: Esquema de medida da intensidade da luz espalhada por partículas em solução em um equipamento de DLS, especificando a interface laser/líquido, detector, laser e feixes incidente e refletido. Figura adaptada de [69].

As partículas em suspensão estão sujeitas a colisões randômicas com as moléculas do fluido, resultando no chamado movimento Browniano [70]. Apesar de o movimento das partículas ser aleatório, a distribuição de velocidades integrada em um longo intervalo de tempo tem uma forma funcional bem conhecida, a distribuição de Maxwell-Boltzmann [71]. A luz do laser que entra na solução sofre um deslocamento (*shift*) de frequência devido ao efeito Doppler por causa do movimento das partículas. O deslocamento de frequência será tanto maior quanto maior for a velocidade da partícula. Esta luz espalhada, de frequência diferente, é detectada e comparada com o sinal de referência original. O sinal de saída do detector contém, portanto, uma distribuição de frequências, estas relacionadas com os tamanhos das partículas suspensas.

O sinal medido no detector, ou seja, a intensidade da luz em função do tempo $I(t)$ tem um caráter de ruído branco. A média temporal da intensidade $\langle I(t) \rangle$ da luz espalhada medida em um intervalo de tempo grande, quando comparado aos tempos típicos das flutuações, é dado por [72]:

$$\bar{I}(t_0, T) = \langle I(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t) dt \quad (5)$$

Em geral, $\langle I(t) \rangle \neq \langle I(t + \tau) \rangle$ considerando um tempo posterior τ qualquer. Porém, para tempos τ suficientemente pequenos, estas quantidades tornam-se correlacionadas. A função que fornece o grau de correlação entre as intensidades é a função de autocorrelação associada a função $I(t)$, que é definida como a média temporal do produto dela com ela mesma defasada de um intervalo de tempo τ :

$$\langle A(\tau) \rangle \equiv \langle I(t)I(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t + \tau) dt \quad (6)$$

Uma função de autocorrelação temporal de uma função aleatória e não-periódica decai do seu valor inicial máximo, para $\tau = 0$ s e $\langle A(0) \rangle = \langle I(t)I(t) \rangle = \langle I(t)^2 \rangle$, para um valor mínimo depois de transcorrido um certo tempo. Nesta situação, as funções intensidade são totalmente descorrelacionadas, de modo que temos $\langle I(t)I(t + \tau) \rangle = \langle I(t) \rangle \langle I(t + \tau) \rangle = \langle I(t) \rangle^2$ [72]. Um gráfico qualitativo típico da dependência temporal da função de autocorrelação é demonstrado na Figura 3.2.

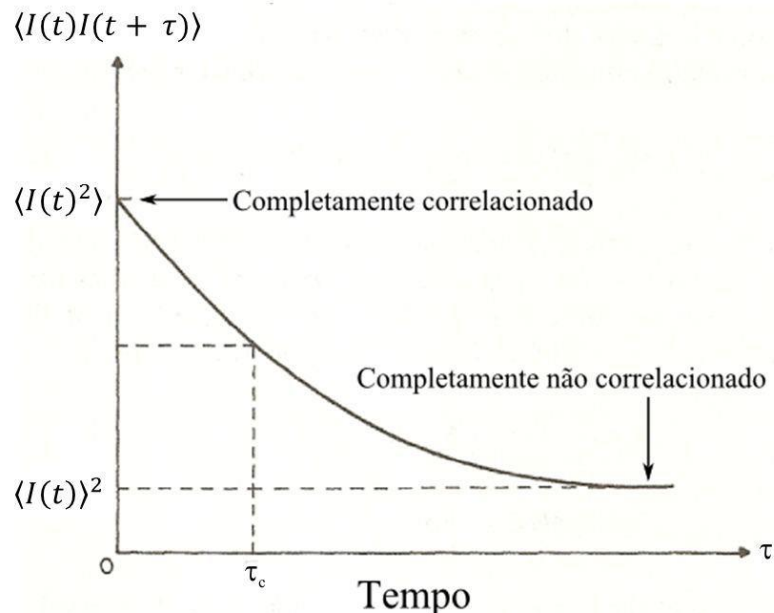


Figura 3.2: Figura representativa da função de autocorrelação. Inicialmente a função é dada por $\langle I(t)^2 \rangle$, porém para tempos maiores que o tempo de correlação, τ_c , a função de autocorrelação decai para $\langle I(t) \rangle^2$. Figura adaptada de [72].

Em muitos casos, e em particular para sinais tipo ruído branco, o decaimento da função de autocorrelação é exponencial. Nestes casos, ela pode ser expressa como:

$$\langle A(\tau) \rangle = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle = [A(0) - A(t \rightarrow \infty)]. \exp\left(\frac{-t}{\tau_c}\right)$$

ou então,

$$\langle A(\tau) \rangle = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle = [\langle I(t)^2 \rangle - \langle I(t) \rangle^2]. \exp\left(\frac{-t}{\tau_c}\right) \quad (7)$$

Nas equações acima τ_c é o chamado tempo característico de correlação [72]. Considerando uma solução de partículas monodispersas e em movimento Browniano, pode-se demonstrar que a função de autocorrelação decai de forma exponencial e o tempo de correlação é dado por:

$$\frac{1}{\tau_c} = 2Dq^2, \quad (8)$$

onde D é o coeficiente de difusão das partículas e q corresponde à magnitude do vetor de espalhamento [73]. O vetor de espalhamento \vec{q} é definido como sendo a diferença entre o vetor de onda da luz incidente e o espalhado, sendo sua magnitude dada por:

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi n_f}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (9)$$

onde n_f é o índice de refração do fluido, λ o comprimento de onda da luz e θ o ângulo de espalhamento. A geometria de medida do nosso aparato implica em $\theta = 180^\circ$, de modo que $q = \frac{4\pi n_f}{\lambda}$.

Percebe-se então que é possível obter o coeficiente de difusão D das partículas na solução a partir da função de autocorrelação da intensidade da luz

espalhada. Tendo o coeficiente de difusão, podemos determinar o tamanho da partícula utilizando a equação de Einstein-Stokes [74], dada por:

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (10)$$

onde k_B é o coeficiente de Boltzmann, η é a viscosidade do fluido, T a temperatura e r o raio hidrodinâmico das partículas [73,72]. O raio hidrodinâmico é definido como sendo o raio de uma esfera dura que difunde da mesma maneira que o soluto. Da relação de Einstein-Stokes, é possível ver que para partículas maiores o coeficiente de difusão D será menor, ou seja, as partículas possuem menor difusividade. Portanto, a frequência média das flutuações da luz espalhada será menor, sendo que o contrário ocorre para partículas com tamanho menor. O efeito do tamanho das partículas na forma da curva de luz espalhada é esquematicamente mostrado na Figura 3.3 [75].

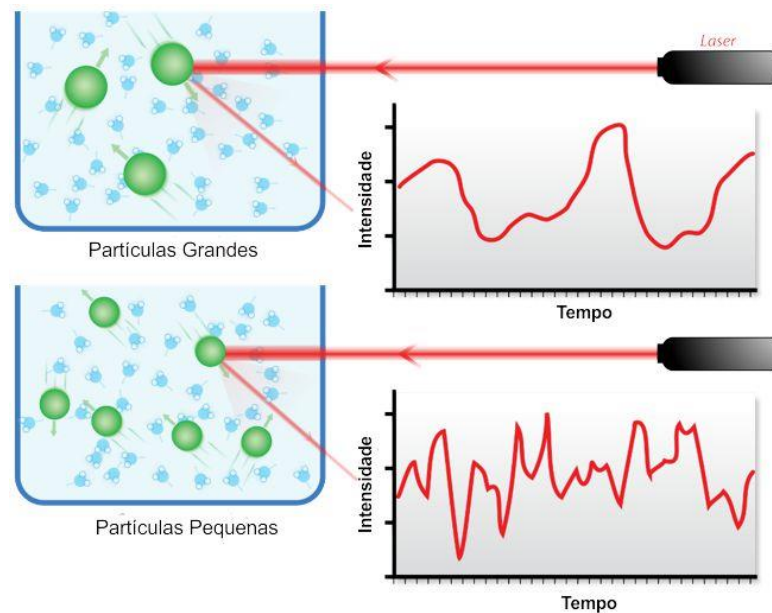


Figura 3.3: Figura representativa da influência do tamanho das partículas na forma da curva de luz espalhada. Partículas com tamanho menor apresentam maior difusividade e, portanto, apresenta uma frequência média das flutuações da luz espalhada maior do que aquelas partículas com tamanho maior.

O equipamento utilizado nas medidas de DLS foi o Microtrac Nanotrak Ultra, localizado no Laboratório FotoNanoBio do Departamento Acadêmico de Física da Universidade Tecnológica do Paraná (UTFPR) sobre responsabilidade do Professor Arandi Ginane Bezerra Jr., utiliza um laser contínuo de diodo emitindo no infravermelho, $\lambda = 780$ nm, com potência de 3 mW. A luz do laser é conduzida até a amostra através de um feixe de fibras ópticas, de modo que o diâmetro total da sonda que entra em contato com a solução é da ordem de alguns milímetros. O software do equipamento processa os sinais que atingem o detector e fornece como resposta um histograma de distribuição de tamanhos. Para as nossas medidas, adotamos como padrão efetuar 04 medidas para então fazer a média delas. Segundo o fabricante, o menor tamanho de partícula que pode ser detectado pelo equipamento é de 0,9 nm.

Por fim, gostaríamos de ressaltar que em um processo de espalhamento de luz, as partículas maiores são muito mais efetivas, ou seja, a sua seção de choque de espalhamento é bem maior, quando comparada com as partículas menores. Considerando um espalhamento tipo Rayleigh (elástico), que tem sua validade limitada para o caso de tamanhos de partículas muito menores que o comprimento de onda da luz incidente ($d \ll \lambda$), pode-se mostrar que a intensidade da luz espalhada é dada por [76]:

$$I = I_0 \frac{1 + (\cos \theta)^2}{2R^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)^2 \left(\frac{d}{2}\right)^6. \quad (11)$$

Na equação acima, θ é o ângulo de espalhamento, n é o índice de refração, λ é o comprimento de onda, R a distância à partícula, e d o tamanho da partícula que espalha a luz. Chama a atenção a dependência da intensidade espalhada com λ^{-4} e d^6 . A primeira dependência explica a aparência azul do céu durante a maior parte do dia, já que comprimentos de onda menores são muito mais fortemente espalhados. A segunda nos diz que partículas maiores são muito mais efetivas no espalhamento. Dessa maneira, quando um sinal importante referente a partículas muito pequenas (~ 1 nm) é obtido em uma medida DLS, isso mostra que estas partículas estão presentes em grande quantidade na amostra. Por fim, gostaríamos de ressaltar que a teoria ou espalhamento de Rayleigh é uma simplificação ou aproximação. Uma teoria

de espalhamento de luz muito mais abrangente e completa foi desenvolvida por Gustav Mie, que resolveu as equações de Maxwell para o espalhamento de ondas planas eletromagnéticas por esferas homogêneas [77]. As soluções de Mie são, no entanto, muito mais complexas e têm a forma de uma série infinita de ondas parciais esféricas multipolares. Desse modo, resolvemos não incluir uma discussão a seu respeito, pois ela não traria uma melhor noção ou compreensão qualitativa sobre o processo de espalhamento.

3.2 Espectroscopia UV-VIS

Com o objetivo de obter informações sobre a interação da luz com a amostra a técnica de espectroscopia de absorção UV-VIS é corriqueiramente utilizada. Essa técnica pode nos dar uma série de informações importantes a respeito da amostra, como por exemplo, revelar a posição espectral da ressonância do plásmon de partículas metálicas e *gap* de energia de partículas semicondutoras [78,79].

O equipamento utilizado nas medidas de UV-VIS, localizado no Laboratório FotoNanoBio, foi desenvolvido pela *Ocean Optics* e é composto de uma fonte de luz (lâmpada halógena de deutério) e um espectrômetro acoplado (modelo USB2000+). Esse sistema permite a obtenção do espectro de absorção de luz desde 200 nm (UV) até 1100 nm (Infravermelho Próximo) com uma resolução máxima de 2 nm. A Figura 3.4 mostra o interior do espectrômetro utilizado. A luz que atravessa a amostra, é focalizada por uma lente (1), passa por uma fenda (2), reflete em espelhos (3 e 4) e é colimada, incide sobre uma grade de difração (5) e então, após a decomposição em suas componentes, atinge o detector (6) [75,80]. O detector é um CCD linear de Si com 2048 pixels.

O procedimento de medida inicia com uma medida do espectro da luz transmitida pelo solvente (água) no qual as nanopartículas foram produzidas, que servirá de sinal de fundo (*background*). Em seguida, mede-se a absorção da amostra propriamente dita, ou seja, a suspensão coloidal de nanopartículas de Si em água. O resultado final é uma curva de absorbância *versus* comprimento de onda referente somente ao soluto, que em nosso caso são nanopartículas de Si.

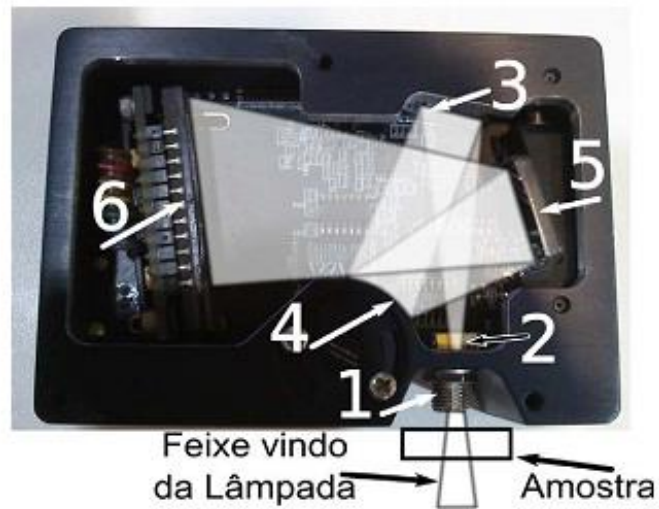


Figura 3.4: Figura mostrando o interior do espectrômetro das medidas de absorção UV-VIS: 1) Lente, 2) Fenda, 3) Espelho Colimador, 4) Espelho, 5) Grade de Difração e 6) Sensor. Figura extraída de [80].

A intensidade da luz transmitida através da solução segue a lei de Beer-Lambert [81], a qual diz que a intensidade cai exponencialmente com a espessura da amostra conforme a equação:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (12)$$

Na equação (12) α é o coeficiente de absorção, x o comprimento do caminho óptico, I_0 a intensidade da luz antes de atravessar a amostra e I a intensidade depois de atravessá-la. Em uma medida de UV-VIS, mede-se a absorbância da amostra, que é definida por [75,80]:

$$A(\lambda) = -\log_{10} \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (13)$$

A partir da curva de absorbância é possível obter a energia do *gap* E_g de materiais semicondutores. Existem duas maneiras de se obter o *gap* de energia a partir da medida de absorbância: a primeira é puramente qualitativa e é estimada diretamente da curva de absorbância, a segunda é mais quantitativa e requer a

extração do coeficiente de absorção da curva de absorbância. O coeficiente de absorção α está relacionado com a absorbância pela relação $\alpha \cong 2,303A(\lambda)$, dado em unidades de cm^{-1} . Para obter esta relação fizemos uma mudança de base da função logaritmo e consideramos $x = 1 \text{ cm}$, que é o comprimento do caminho óptico da cubeta utilizada em nossas medidas. Tauc e Menth [82] demonstraram que há uma relação entre o coeficiente de absorção α e a energia do *gap* E_g , que é dada por [82]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n. \quad (14)$$

Nesta equação, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, B é a chamada constante de absorção e E_g é a energia do *gap*. Foi demonstrado que para semicondutores de *gap* indireto, como é o caso do Si, $n = 2$ [82]. Sendo assim, uma maneira de determinar E_g é a partir de um gráfico de $\sqrt{\alpha h\nu}$ versus $h\nu$ (plot de Tauc), de modo que E_g vai corresponder a energia $h\nu$ para a qual $\alpha h\nu = 0$.

3.3 Difração de Raios X

A técnica de difração de Raios X (XRD) tem sido muito utilizada, desde a sua descoberta, para a caracterização estrutural de diversos tipos de materiais, tanto em forma de pó (material massivo) como em forma de filme fino. A geometria mais comum de uma medida de XRD é a chamada Bragg-Brentano ou θ - 2θ [83], que é a geometria utilizada na caracterização estrutural das nanopartículas neste trabalho. Nesta configuração, um feixe monocromático de raios X atinge a amostra variando o ângulo de incidência θ . Enquanto isso, um detector mede a intensidade do feixe refletido formando o mesmo ângulo θ com a superfície da amostra, de modo que há um ângulo 2θ em relação com a direção de propagação do feixe incidente. Uma representação esquemática simplificada desta geometria é mostrada na Figura 3.5.

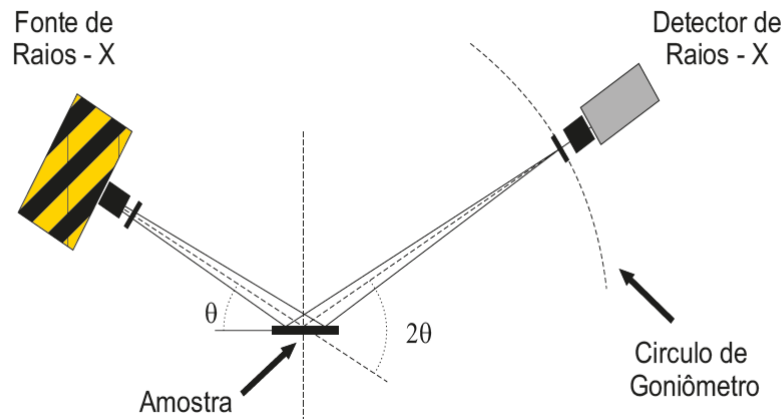


Figura 3.5: Representação da geometria $\theta - 2\theta$ de um difratômetro de Raios X, retirada de [84].

Os fótons de raios X incidentes na amostra serão difratados pelos diversos planos atômicos presentes no material, representados pelos índices de Miller (hkl). Estes raios refletidos sofrerão interferência construtiva/destrutiva devido a diferença de comprimento de caminho óptico. Ocorrerá interferência construtiva somente se a diferença entre os caminhos ópticos for um número inteiro de comprimentos de onda. Quando isso ocorrer, observaremos um pico de difração. A Figura 3.6 mostra dois raios X incidindo em planos atômicos diferentes separados por uma distância d . A diferença de comprimento de caminho óptico dos raios refletidos é igual a $2d\sin\theta$, de modo que a condição de interferência construtiva, conhecida como Lei de Bragg, fica:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (15)$$

onde θ corresponde ao ângulo de difração, λ ao comprimento de onda e n à ordem de difração ($n = 1, 2, 3, \dots$) [83]. A lei de Bragg nos mostra que a partir dos ângulos θ de difração podemos encontrar a distância interplanar correspondente. A distância interplanar por sua vez, está relacionada com o parâmetro de rede da estrutura cristalina e com os índices de Miller, de modo que com o conhecimento de d podemos obter a estrutura cristalina do material.

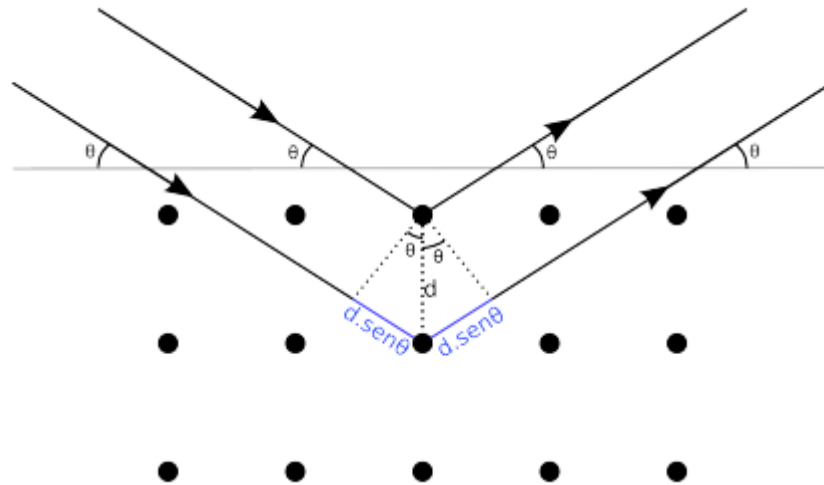


Figura 3.6: Representação esquemática da difração de Raios X por planos cristalinos.

As medidas de difração de raios X deste trabalho foram realizadas utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-7000, equipado com uma fonte de raios X de Cu, cujo comprimento de onda λ é igual 1,5418 Å, equipamento multiusuário localizado no Departamento de Física da UFPR, sob responsabilidade do Prof. Dr. Irineu Mazzaro.

3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Na microscopia eletrônica de transmissão (TEM), elétrons são gerados por um filamento incandescente e acelerados através de uma coluna sob vácuo por meio de uma diferença de potencial elétrico. O feixe de elétrons passa por várias lentes eletromagnéticas para fins de focalização e correção de aberrações. Após passar pelas lentes, o feixe atinge perpendicularmente a amostra, tendo uma área de seção transversal típica de alguns micrômetros. Ainda neste trecho das lentes existe uma abertura (diafragma) que controla a coerência, intensidade e paralelismo do feixe. A Figura 3.7 mostra um esquema simplificado de um microscópio de transmissão. Depois de atravessar a amostra, um conjunto de lentes magnéticas focaliza o feixe transmitido sobre uma tela fosforescente (ou então sobre um CCD) para a formação de uma imagem nítida e ampliada. Há basicamente três tipos de feixes que irão emergir da amostra: (i) o feixe diretamente transmitido sem mudanças relevantes em

relação ao feixe incidente; (ii) o feixe devido ao espalhamento elástico, ou seja, o feixe difratado que obedece a lei de Bragg; (iii) e o feixe espalhado inelasticamente devido à interação com os elétrons dos átomos da amostra.

O microscópio utilizado foi um JEOL JEM 1200EX-II do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (CME-UFPR). O microscópio opera com um filamento de tungstênio e com potencial de operação de até 120 kV. A resolução máxima do microscópio é de 0,2 nm e está equipado com uma câmera CCD. Para realizar a medida, pingamos uma gota da suspensão coloidal sobre uma grade de Cu (*mesh* 400) da *Ted Pella* recoberto com um filme ultrafino (~2 nm) de carbono.

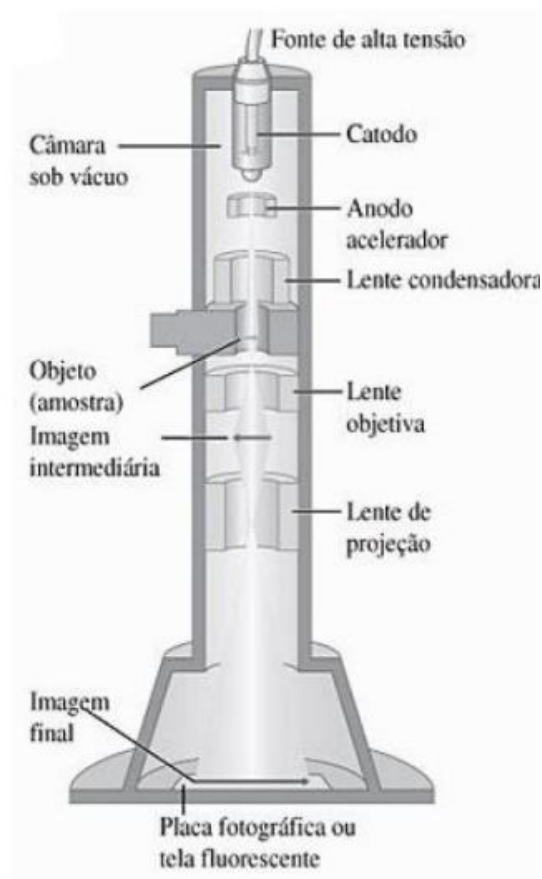


Figura 3.7: Diagrama esquemático dos componentes mais importantes do microscópio eletrônico de transmissão [85].

3.5 Fotoluminescência

O processo de fotoluminescência (PL) consiste na emissão de luz (na faixa do visível) de uma amostra quando esta é excitada por um feixe de luz incidente. Nesse processo, a amostra pode absorver os fótons incidentes e elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução, ocorrendo a formação de pares elétron-buraco. A absorção somente ocorre se a energia dos fótons incidentes for no mínimo igual à energia do *gap* E_g [27]. Ressaltamos aqui que PL somente ocorre em semicondutores/isolantes, já que para a emissão de luz é necessário que o material tenha um *gap* de energia entre as bandas de valência e condução, o que não é o caso nos metais, por exemplo. A emissão de luz se dá quando acontece a recombinação do par elétron-buraco, também chamado de éxciton.

O processo de foto-absorção e posterior emissão de fótons está esquematicamente representado na Figura 3.8 para o caso de um semicondutor de *gap* direto. Ao ser irradiado por um feixe de luz incidente, elétrons da banda de valência do material são excitados para algum estado excitado na banda de condução. Estes estados excitados de elétrons e buracos têm tempo de vida muito curto ($\sim 10^{-13}$ s) e relaxam para os estados de energia mais baixa de suas respectivas bandas através da emissão de fônons. Quando o elétron (buraco) chega ao fundo (topo) da banda de condução (valência), o par elétron-buraco pode recombinar de forma radiativa e emitir um fóton, gerando a luminescência. O par também pode recombinar de forma não radiativa, transferindo a energia do elétron para impurezas ou defeitos e neste caso não gerar luminescência [27].

Durante o processo de absorção de um fóton em um semicondutor, tanto a energia como o momento devem se conservar. Em um material de *gap* direto (Ex.: GaAs), o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência ocorrem no mesmo valor de vetor de onda k [86]. Isso implica que o vetor de onda do elétron não deve mudar significativamente durante o processo de absorção, o que garante a conservação de momento. Isto é verdade para fótons incidentes na faixa do visível e do UV, que tem um vetor de onda de módulo desprezível comparado ao do elétron, o que não é o caso quando se trata de fótons de raios X, por exemplo. Para materiais de *gap* indireto, como o Si, que tem o mínimo da banda de condução e o máximo da

banda de valência em diferentes valores de k , a conservação de momento implica que o processo de absorção de fóton deve ser assistido por emissão ou absorção de fônons. Esta exigência acontece porque o vetor de onda do elétron deve mudar significativamente no processo de “salto” da banda de valência para a banda de condução, o que não é alcançado somente pela absorção de um fóton.

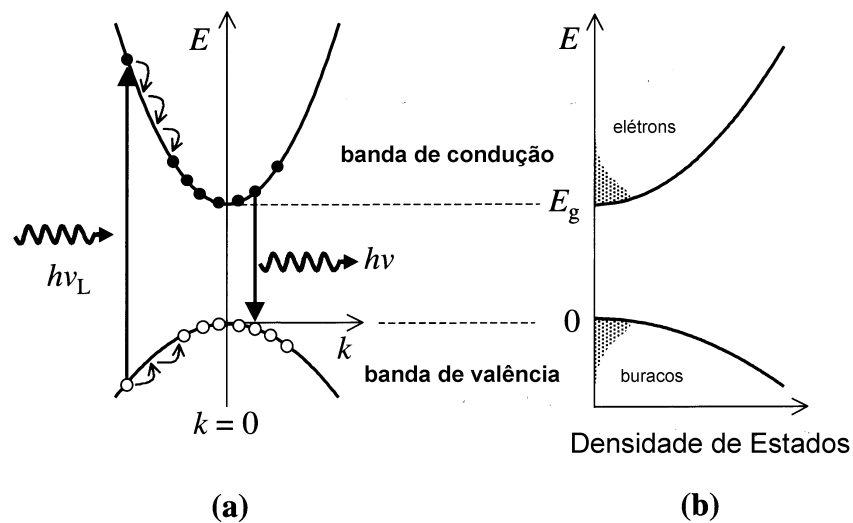


Figura 3.8: a) Representação esquemática dos processos que ocorrem durante fotoluminescência de um semiconductor de *gap* direto após excitação ótica. b) Representação das densidades de estados e dos níveis ocupados dos elétrons e buracos após excitação ótica [27].

O mesmo princípio de conservação de momento do elétron deve ser obedecido no processo de recombinação. Isto é, em um material de *gap* indireto o processo de recombinação deve ser intermediado pela absorção ou emissão de fônons. De fato, a emissão de fônons é bem mais provável do que a absorção para elétrons excitados. A eficiência de PL é determinada pela competição entre recombinação radiativa e não radiativa. Para um material de *gap* indireto, o processo de PL requer uma mudança na energia e momento do elétron excitado, envolvendo tanto um fóton como um fônon. Isto quer dizer que o processo, neste caso, é de segunda ordem e tem uma eficiência relativamente menor do que aquela de materiais de *gap* direto.

Para as medidas de fotoluminescência deste trabalho foi utilizada uma montagem experimental em que a fonte de excitação foi um laser pulsado de Nitrogênio ($\lambda = 337 \text{ nm}$) da *LaserTechnik Berlin* modelo MNL100. Os espectros de PL foram obtidos através de um espectrômetro da *Ocean Optics* modelo USB2000, cuja resolução é de 2,5 nm. O aparato experimental utilizado para a realização das medidas foi montado conforme observado na Figura 3.9 no Laboratório FotoNanoBio.

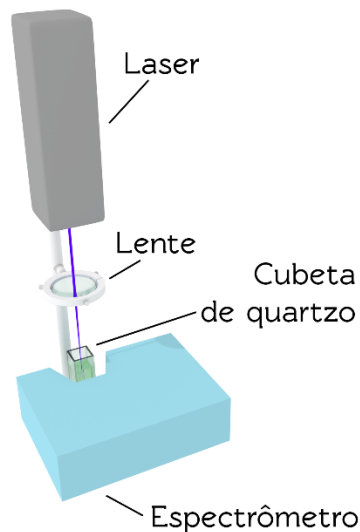


Figura 3.9: Montagem experimental para medida de fotoluminescência. A coleta de luz emitida se dá a um ângulo de 90° em relação ao feixe excitador incidente.

3.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman, devido à sua versatilidade, tem sido uma das principais técnicas empregadas para a caracterização química de moléculas e sólidos, podendo ser utilizada tanto para o estudo de materiais orgânicos quanto inorgânicos [87]. Essa técnica nos permite obter informações sobre a simetria dos fônons do centro da zona de Brillouin de materiais cristalinos, determinar os modos vibracionais de moléculas e sólidos, e também estimar a densidade de estados vibracionais do material estudando-se espalhamento multifônons. Em resumo, pode-se estudar as transições eletrônicas interbandas, éxcitons e interações elétron-fônon. [88]

A espectroscopia Raman é baseada na probabilidade de existir um espalhamento inelástico quando da interação entre um feixe de luz incidente com um meio material. O espalhamento inelástico se dá por causa da perda (ou ganho) de energia por parte dos fótons incidentes para fônons (ou excitações) da rede cristalina.

Quando o material é atravessado por uma onda eletromagnética, seu campo elétrico oscilante exerce uma força sobre os elétrons que constituem as moléculas do material, gerando momentos de dipolos oscilantes que influenciam na suscetibilidade elétrica, e que por sua vez interfere na polarização do material [89]. Os elétrons oscilantes na amostra re-emitem radiação eletromagnética, podendo ser vistos como pequenas “antenas” emissoras. A radiação emitida (espalhamento inelástico) pode sofrer um deslocamento (*shift*) de frequência. Quando a luz incidente com vetor de onda \vec{k}_i absorve um fônon da rede com vetor de onda \vec{q} , o vetor de onda espalhado é $\vec{k}_s = (\vec{k}_i + \vec{q})$ e a frequência espalhada $\omega_s = (\omega_q + \omega_i)$, onde ω_i é a frequência da luz incidente, ω_s a da luz espalhada e ω_q é a frequência do fônon. Nesse caso, a frequência da luz espalhada é maior que a incidente e o espalhamento é dito anti-Stokes. No caso contrário, quando a luz incidente cede energia para a rede emitindo um fônon, o vetor de onda de espalhamento é $\vec{k}_s = (\vec{k}_i - \vec{q})$ e a frequência $\omega_s = (\omega_i - \omega_q)$. Isto caracteriza um espalhamento tipo Stokes e a frequência da luz emitida é menor que a incidente. Como as frequências dos fônons são iguais à diferença entre a frequência incidente e a frequência espalhada do fóton, essa diferença é referida como deslocamento Raman ou “*Raman Shift*” [90].

A Figura 3.10 esquematiza os processos de espalhamento mostrando as transições entre os estados eletrônicos e vibracionais de uma molécula. No processo correspondente ao espalhamento Rayleigh as moléculas do material, em seu estado fundamental, absorvem a energia dos fótons incidentes e passam a um estado intermediário virtual para em seguida decair para o estado fundamental, emitindo fótons de mesma energia que os incidentes. Nos processos Stokes e anti-Stokes, a luz absorvida também leva o sistema de seu estado inicial para um estado intermediário virtual, mas quando o sistema decai, ele não volta para o mesmo estado vibracional inicial e a energia emitida é diferente da absorvida. Estes processos caracterizam o efeito Raman.

O espectro Raman nos fornece uma medida direta das energias dos modos normais de oscilação de um meio, que por sua vez, dependem intrinsecamente das

interações entre os átomos constituintes. Como cada material possui modos vibracionais que são específicos para sua estrutura e composição química, a partir de um espectro de espalhamento Raman é possível obter informação sobre o tipo de composto presente na amostra, ou seja, o espectro Raman pode ser usado para investigar a estrutura cristalina e química do material. Além disso, o espectro vibracional de um dado material será significativamente modificado quando ocorrerem alterações composicionais e estruturais, de modo que com a espectroscopia Raman é possível estudar, por exemplo, interdifusão atômica e efeitos de stress e confinamento quântico [89].

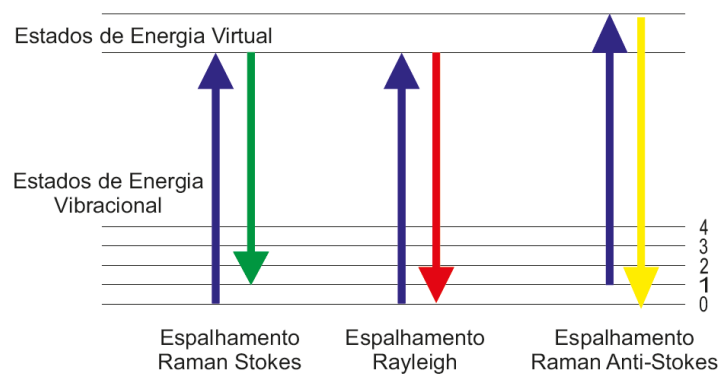


Figura 3.10: Figura esquemática das possíveis transições eletrônicas para estados virtuais no espalhamento Raman. Sendo o espalhamento raman stokes e anti-stokes aqueles que apresentam emissão de energia diferente da energia absorvida, e o espalhamento rayleigh aquela que apresenta emissão de energia igual a energia absorvida.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas com um microscópio Raman confocal da Witec, modelo Alpha 300R do CME-UFPR. O laser utilizado nas medidas foi o verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$) e dois espectrômetros com resolução de $0,02 \text{ cm}^{-1}$.

Capítulo 4 : Resultados e Discussões

4.1 Ablação a laser de Silício em Água

As amostras investigadas nesse trabalho são suspensões coloidais de nanopartículas de Si produzidas por meio de ablação a laser de um alvo sólido de Si [lâmina de Si(111) de alta pureza utilizada em processos de microeletrônica] imerso em água bi-destilada. O laser utilizado foi de Nd:YAG (*Quantronics*, modelo 117) operando no primeiro harmônico ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), com duração de pulso de 200 ns, taxa de repetição de 1,5 kHz e a potência média utilizada nos experimentos foi de aproximadamente 3 W (potência de pico de 10^4 W). A lâmina de Si é colocada em um recipiente contendo 3 ml de água bi- destilada, de modo que acima do Si haja uma camada de 1 a 2 mm de água. O esquema do sistema de ablação utilizado nos experimentos pode ser observado na Figura 4.1.

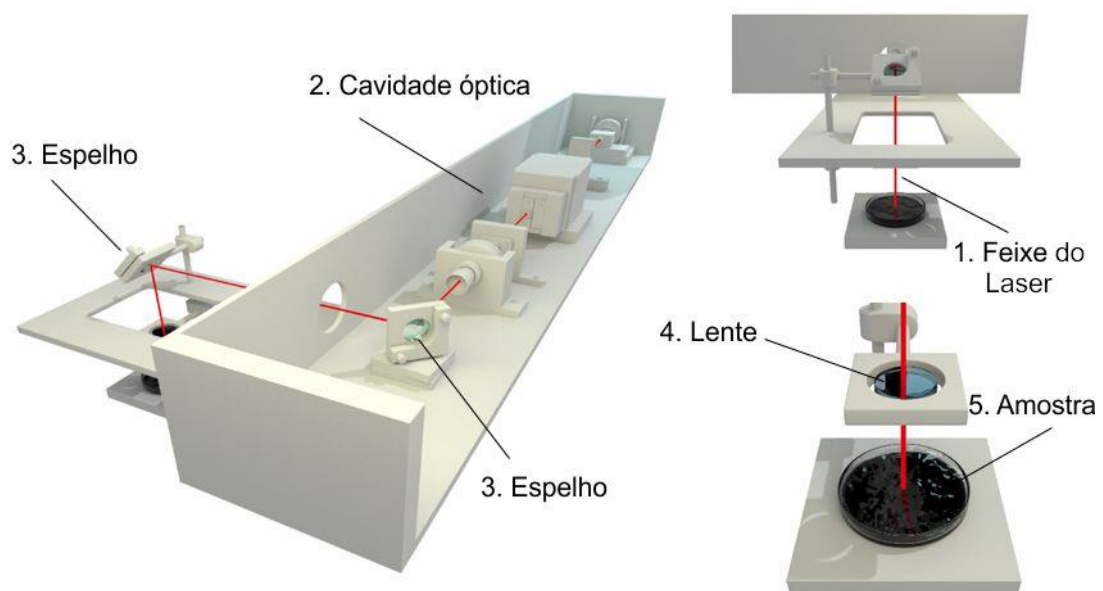


Figura 4.1: Esquema da montagem experimental utilizada para a produção das nanopartículas de Si. O feixe do laser (1) sai da cavidade óptica (2), é refletido por espelhos (3), passa por uma lente (4) onde é focalizado, e atinge a amostra (5) perpendicularmente.

No processo de ablação, o alvo é movimentado manualmente de forma aleatória no plano perpendicular ao feixe para garantir que a ablação na superfície seja homogênea e para dispersar as nanopartículas produzidas, evitando que se concentrem ao redor do feixe. O feixe de laser foi focalizado no alvo com uma lente de distância focal de 5 cm. A escolha do tempo de irradiação para a produção das amostras se deu após inúmeros testes variando os tempos de irradiação, sendo que os resultados melhores e mais otimizados obtidos para o tempo de 9 minutos, mantendo este como padrão.

Após a preparação da amostra, ela foi caracterizada em relação à distribuição de tamanhos pela medida de DLS conforme descrito na seção 3.1. A Figura 4.2 mostra a distribuição de tamanhos assim obtida e revela que a amostra possui uma distribuição bastante larga, contendo nanopartículas com tamanho de alguns poucos nanômetros até várias centenas de nanômetros. A figura mostra que há uma concentração maior de nanopartículas com tamanho médio em torno de 100 nm. Verificamos durante o trabalho que as partículas maiores (~500 nm) sempre ocorriam. Estas partículas são oriundas, muito provavelmente, de clivagens de grandes regiões do alvo, pois este é submetido a fortes tensões durante o processo de ablação e é sabido que monocristais de Si são facilmente cliváveis.

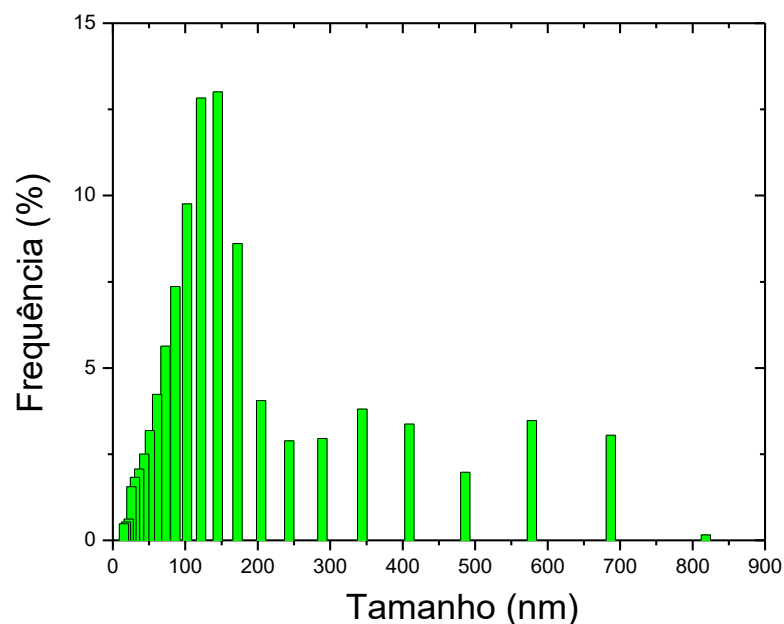


Figura 4.2: Histograma da distribuição de tamanhos da amostra produzida em água bi-distilada.

Com o intuito de verificar a confiabilidade dos resultados obtidos pela técnica de DLS realizamos uma medida de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Uma gota da amostra foi pingada sobre uma grade de cobre coberta com um filme fino de carbono amorfo específico para esse fim. As imagens obtidas pela técnica TEM são mostradas na Figura 4.3. De modo geral, é possível observar que as nanopartículas tendem a ter um formato esferoidal e de fato a distribuição de tamanhos é larga. Na Figura 4.3(b) vemos um aglomerado de nanopartículas, que podem ter sido aglomeradas durante o processo de ablação ou então após terem sido depositadas na grade de cobre, devido a força de tensão superficial da água, força esta que arrasta as nanopartículas quando a água evapora. A Figura 4.4(d) mostra uma “lasca” de Si com várias centenas de nanômetros de tamanho e com formato trapezoidal. Esta imagem evidencia que durante a ablação pode ocorrer a clivagem de grandes regiões do alvo, confirmando a hipótese da seção anterior.

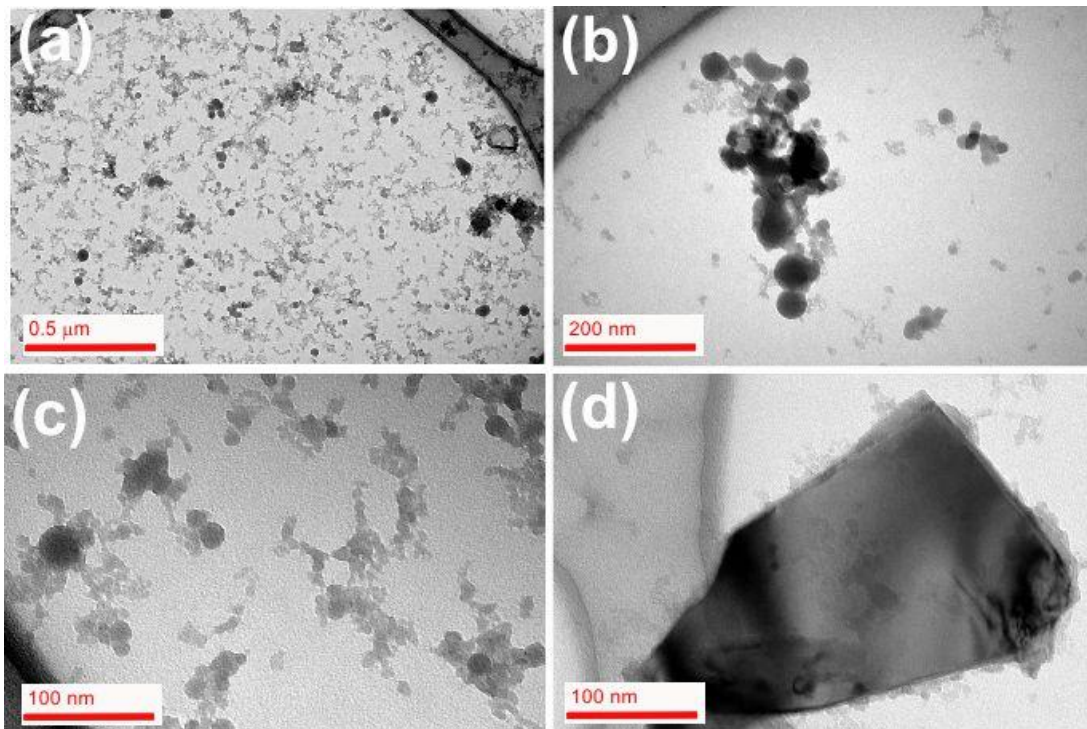


Figura 4.3: Imagens de TEM da amostra com diferentes magnificações, indicadas pela barra. (a) imagem com baixa magnificação e amplo campo, (b) magnificação em torno de um aglomerado de nanopartículas, (c) magnificação maior em outra região e (d) detalhe de uma “lasca” de Si.

Para fins de quantificação, mediu-se o diâmetro das nanopartículas presentes na Figura 4.3(a) utilizando o software livre *ImageJ* [91]. Ressaltamos que as medidas de diâmetro das nanopartículas foram feitas manualmente uma-a-uma utilizando uma ferramenta do software, ou seja, não utilizamos nenhum algoritmo automatizado para a obtenção dos tamanhos. A Figura 4.4 mostra o histograma da distribuição de tamanhos assim obtido, sendo que foram medidas um total de 120 nanopartículas. A maior concentração de tamanhos fica entre 5 e 50 nm e nenhuma nanopartícula com tamanho superior a 350 nm foi encontrada para a imagem analisada. O fato de não terem sido encontradas partículas com tamanho maior que 350 nm na imagem TEM investigada não significa que elas não existam, pois analisamos apenas uma imagem, o que corresponde apenas a uma pequena fração da amostra total. Nesse sentido, as medidas de DLS são mais representativas da amostra como um todo.

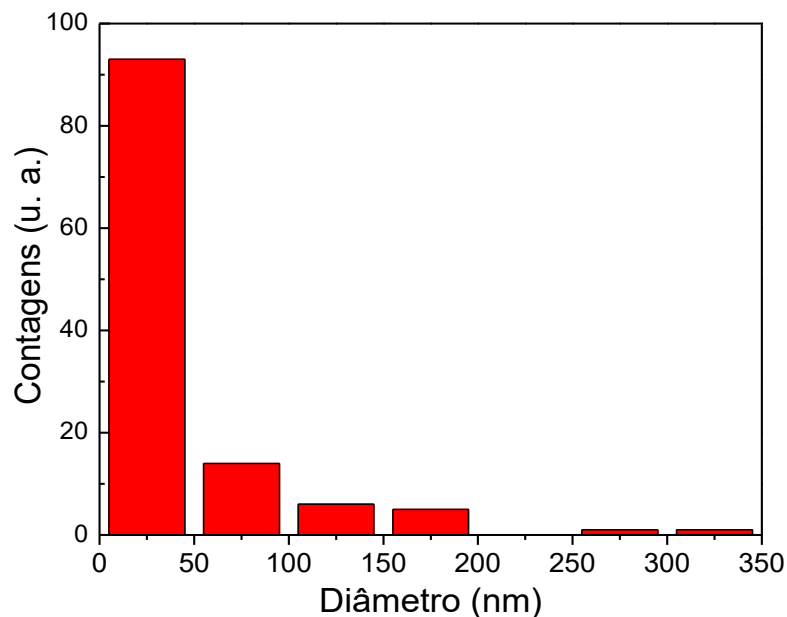


Figura 4.4: Histograma da distribuição de tamanhos das nanopartículas presentes na amostra. Obtido através da análise da imagem TEM da Figura 4.3(a).

Para a caracterização óptica da amostra fizemos uma medida de absorção, desde 200 nm (ultravioleta – UV) até 800 nm (limite superior do visível). Vamos nos referir a tal medida como sendo uma medida de absorção UV-Vis, como é usual. A medida foi realizada conforme descrito na seção 3.2, tendo o cuidado de utilizar uma

cubeta de quartzo, material que não absorve luz de forma significativa na região de interesse. A Figura 4.5 mostra os resultados da medida, além de mostrar uma foto da solução dentro de um Becker. Constata-se que a absorção é praticamente uniforme de 800 nm até 400 nm. A partir de 400 nm observa-se um crescimento da absorção, culminando com um máximo bastante acentuado em 200 nm (UV). Fica claro que a solução absorve muito mais intensamente na região do UV. Para o Si massivo, temos uma energia de *gap* a temperatura ambiente de 1,11 eV [23], o que corresponde a aproximadamente 1120 nm em termos de comprimento de onda. Isso mostra que o Si já pode absorver luz na região do infravermelho, o que pode explicar a significativa absorção no visível mostrada na Figura 4.5 e por medidas de absorção em uma faixa maior (não mostrado). Também é possível observar um ombro na absorção iniciando em aproximadamente 600 nm. Essa leve subida na absorção pode ser atribuída ao fato de existir uma larga distribuição de tamanhos das nanopartículas presentes na solução. A absorção uniforme em todo visível explica a cor acinzentada da solução, como mostra a foto no *inset* da Figura 4.5.

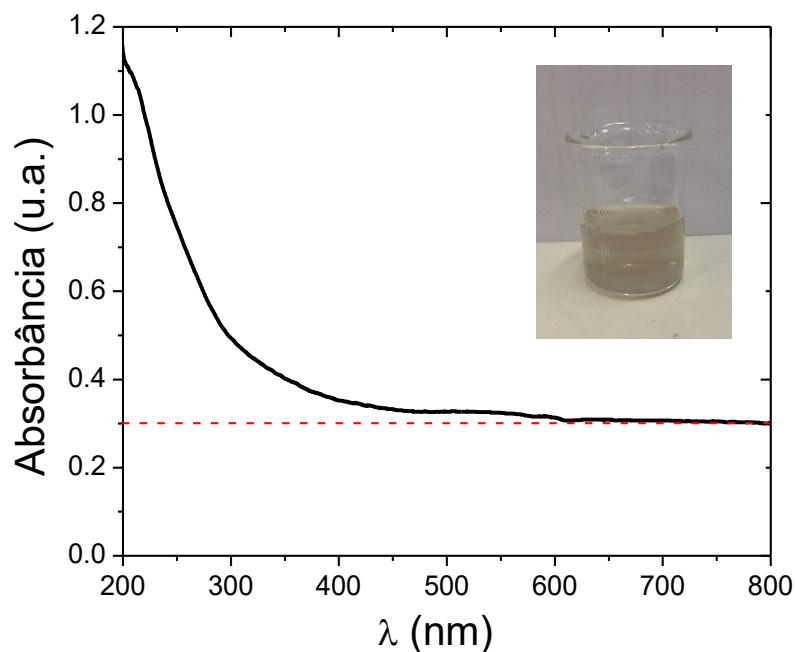


Figura 4.5: Absorção UV-Vis das nanopartículas de Si em água mostrando uma absorção mais intensa na região do ultravioleta e uma absorção uniforme no visível. A linha pontilhada horizontal marca apenas um valor de referência de absorbância de 0,3 para facilitar a interpretação. Mostra-se também uma foto da suspensão coloidal de nanopartículas.

Com o intuito de eliminar as partículas com tamanho da ordem de centenas de nanômetros e separar porções de solução coloidal com diferentes faixas de tamanho, submetemos a amostra produzida por ablação com laser de infravermelho à centrifugação. Para a centrifugação utilizamos uma centrífuga da *Hettich* (modelo EBA 21) do Laboratório de Inovação em Tecnologia de Sensores (LITS), do Departamento de Física da UFPR. A amostra original foi subdividida em vinte e quatro *eppendorfs* de aproximadamente 2 mL e estas foram submetidas a uma rotação de 10.000 rpm durante 10 minutos.

O uso da centrífuga teve por objetivo acelerar o processo de sedimentação das nanopartículas, o qual ocorre naturalmente, mas de forma muito lenta. No processo de sedimentação, natural ou induzido, as partículas de massa maior se acomodam no fundo do recipiente e as de massa menor na parte superior. Considerando uma velocidade angular ω de 10.000 rpm (~ 1074 rad/s), uma distância média da partícula ao eixo de rotação r de 0,15 m (raio da centrífuga) e $g \cong 10$ m/s², um cálculo simples nos mostra que a aceleração que as partículas em suspensão sofrem devido à rotação na centrífuga é da ordem de 16.000g. Após a centrifugação, separamos as amostras em cinco 5 novas partes, as quais nomeamos de parte 01 a parte 05, sendo que parte 01 corresponde a porção superior do *eppendorf* (vide *Figura 4.6*).

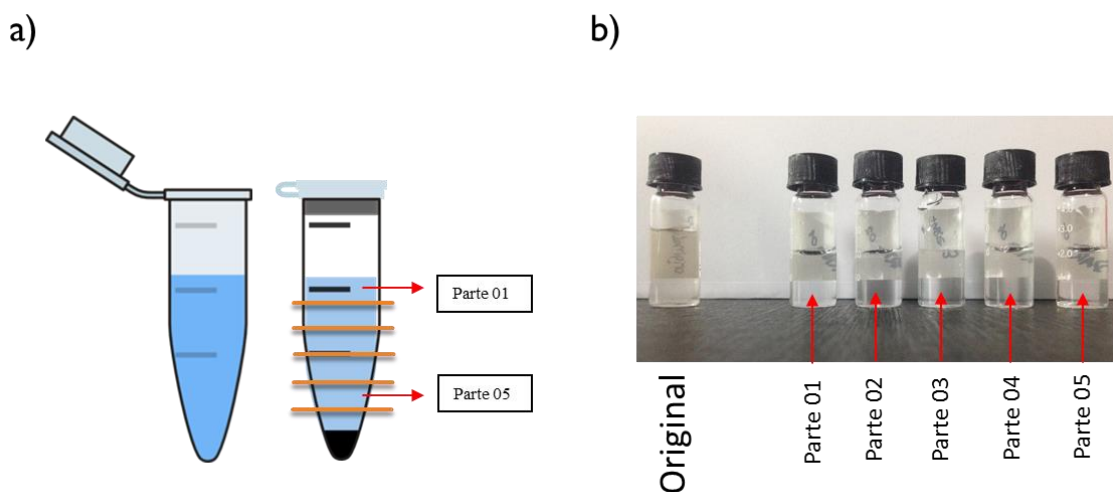


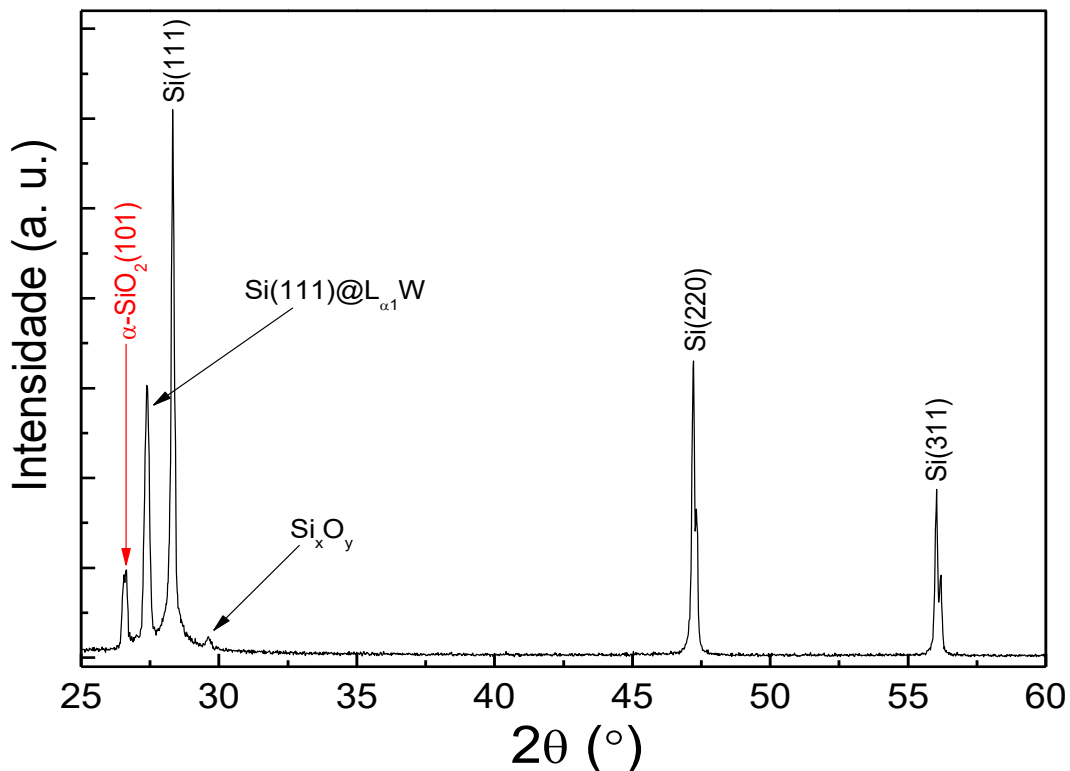
Figura 4.6: (a) *Eppendorfs* com a amostra centrifugada e a separação das diferentes regiões da amostra. (b) Foto dos recipientes de vidro contendo as diferentes partes extraídas dos eppendorfs.

Após a centrifugação, a maior concentração de partículas e que tem tamanho médio maior se acumulam no fundo de cada *ependorf* (porção escura na Figura 4.6a). Separamos essa amostra de maior concentração para a medida de difração de raios X. Para tal, depositamos a solução sobre uma lâmina de Si(111) e a deixamos secar. Escolhemos como substrato a lâmina de Si(111) porque ela produz um baixo sinal amorfo (sinal de fundo) e porque possui picos de difração em posições angulares bem conhecidas e precisas. Deste modo, um pequeno desalinhamento ($0,5^\circ$) do substrato da condição de Bragg eliminaria os picos de difração deste, facilitando a interpretação dos dados. Os objetivos da medida de difração de raios X são: (i) verificar se ocorre a formação de compostos cristalinos (óxidos de Si) na amostra e (ii) verificar se a fase cristalina pura do Si está presente.

O difratograma da amostra é apresentado na Figura 4.7. Os picos de difração presentes revelam a presença da fase cristalina pura do Si e de fases de óxidos de Si. Os picos indexados como Si(111), Si(220) e Si(311) dizem respeito ao Si cristalino. O pico de Si(111) é o mais intenso pico de difração para o Si. Como a intensidade desse pico na Figura 4.7 é comparável as intensidades dos picos Si(220) e Si(311), podemos afirmar que o Si(111) não contém contribuição do substrato. Se este pico contivesse a contribuição do substrato monocristalino, a intensidade dele seria várias ordens de grandeza maior do que aquela mostrada na Figura 4.7. Sendo assim, os picos de difração referentes ao Si que puderam ser indexados são referentes a nossa amostra. O pico indicado por \square -SiO₂(101) refere-se à fase \square do óxido de Si, também conhecido como quartzo e o pico em $2\theta = 29,6^\circ$ (SiO_x) deve ser oriundo de alguma outra fase cristalina da família de compostos do óxido de Si.

Através da medida de difração de raios X podemos concluir, portanto, que a ablação do alvo de Si produz tanto nanopartículas de Si cristalino como de óxidos cristalinos de Si. Um possível cenário que podemos imaginar é o da formação de nanopartículas com caroço (*core*) de Si recoberto por uma casca (*shell*) cristalina de SiO₂, uma vez que o Si oxida muito facilmente. Muito embora a medida de difração de raios X seja do tipo *ex-situ*, ou seja, a amostra precisa ser secada e posta em contato com o ar atmosférico para realizar a medida, a presença de SiO₂ cristalino não pode ser explicada através de um simples processo natural de oxidação do Si. A oxidação do Si em condições de temperatura e pressão ambientes produz um óxido amorfo, que não produz pico de difração. Chamamos a atenção aqui para o fato da largura a

meia altura dos picos de difração ser pequeno ($0,20^\circ - 0,30^\circ$). Isso indica que as partículas que estão efetivamente sendo medidas devem ter várias centenas de nanômetros de tamanho. Para nanopartículas de poucos nanômetros de tamanho a largura dos picos de difração seria de alguns graus ($2^\circ - 3^\circ$), uma vez que a largura do pico é inversamente proporcional ao tamanho do cristalito que difrata os raios X [92]. Resumindo, a medida de difração aqui apresentada diz respeito as maiores nanopartículas presentes na amostra original, fato que é esperado uma vez que escolhemos a parte mais do fundo do *ependorf* para a medida.



Figura

4.7: Difratoograma da amostra obtida do fundo dos *ependorfs* após centrifugação. O pico em $27,4^\circ$ é atribuído a uma difração do Si(111) para a linha L_{α_1} do W ($\lambda = 1,4764 \text{ \AA}$), que é uma contaminação do alvo de Cu oriunda do filamento de W do tubo de raios X.

Para as novas amostras resultantes do processo de centrifugação medimos UV-VIS e DLS. Os resultados obtidos pela medida de DLS estão apresentados na Figura 4.8. Observa-se que os histogramas de distribuição de tamanhos para as diferentes partes são diferentes daquele apresentado pela amostra original (Figura 4.3). Percebe-se que a centrifugação é efetiva para separar da solução coloidal

original as partículas muito grandes, não há mais a presença de nanopartículas com tamanho superior a 300 nm em nenhuma das amostras. A figura também deixa claro que o perfil da distribuição de tamanhos segue o comportamento esperado, ou seja, partículas com tamanho maior mais no fundo e aquelas com tamanho menor mais no topo. Observamos que as partes 01 e 02 contêm uma significativa concentração de nanopartículas com tamanho muito reduzido, próximo de 1 nm. Ambas as amostras ainda têm nanopartículas com tamanho de até 100 nm, mas uma parcela importante das nanopartículas é muito pequena. Pode-se concluir que a separação de tamanhos por centrifugação é efetiva para separar das amostras as partículas muito grandes (centenas de nanômetros), o que é interessante para obter amostras com uma distribuição de nanopartículas com dispersão menor.

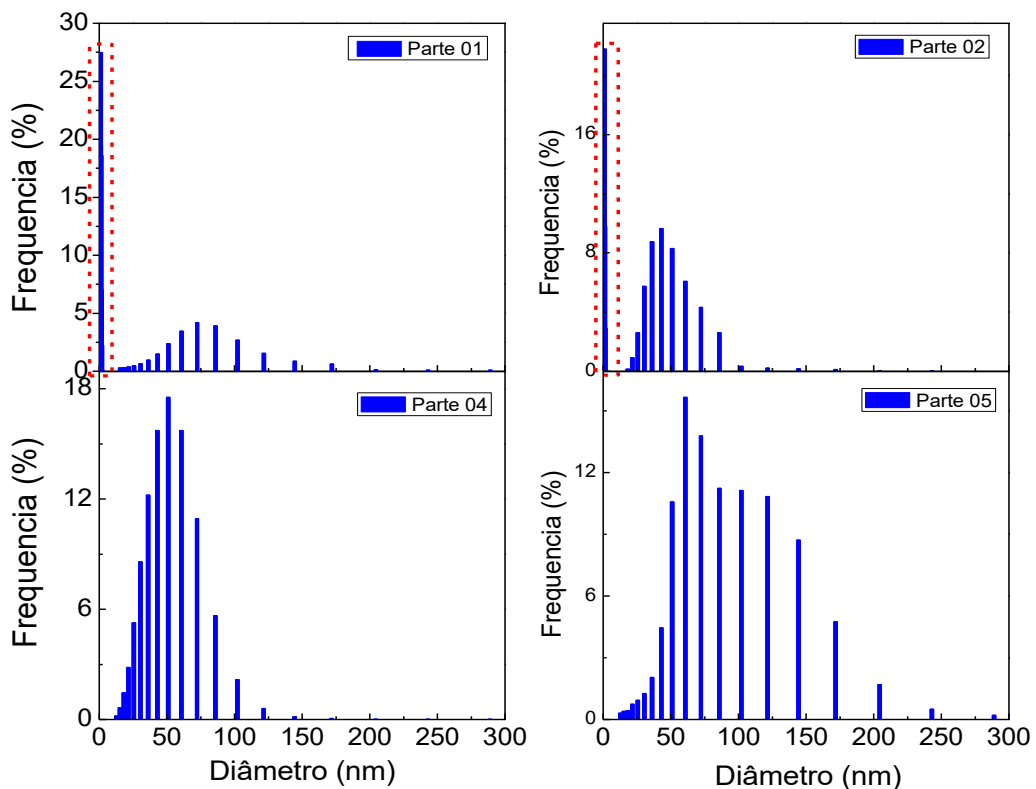


Figura 4.8: Histograma com a distribuição de tamanhos das amostras centrifugadas obtidas pelo DLS. As partes 03 e 04 são muito semelhantes e resolveu-se eliminar o gráfico da parte 03.

Os espectros de absorção UV-VIS são apresentados na Figura 4.9. Os espectros de absorção das amostras separadas por centrifugação apresentam

absorção significativa apenas na região do UV, o que não era o caso da amostra original, que já apresentava absorção apreciável no visível. A absorção começa a aumentar a partir de 350 nm, culminando com um máximo bastante acentuado na região do UV. Este comportamento da absorção é compatível com uma redução do tamanho médio das nanopartículas presentes na solução e indicativa de um efeito de confinamento quântico, como explicado na Introdução. É interessante notar que a curva referente à parte 01 é aquela de maior magnitude no UV. Também é possível observar ombros nos espectros de absorção da Figura 4.9. Estes ombros muito provavelmente se originam dos diferentes tamanhos de nanopartículas presentes nas diversas partes.

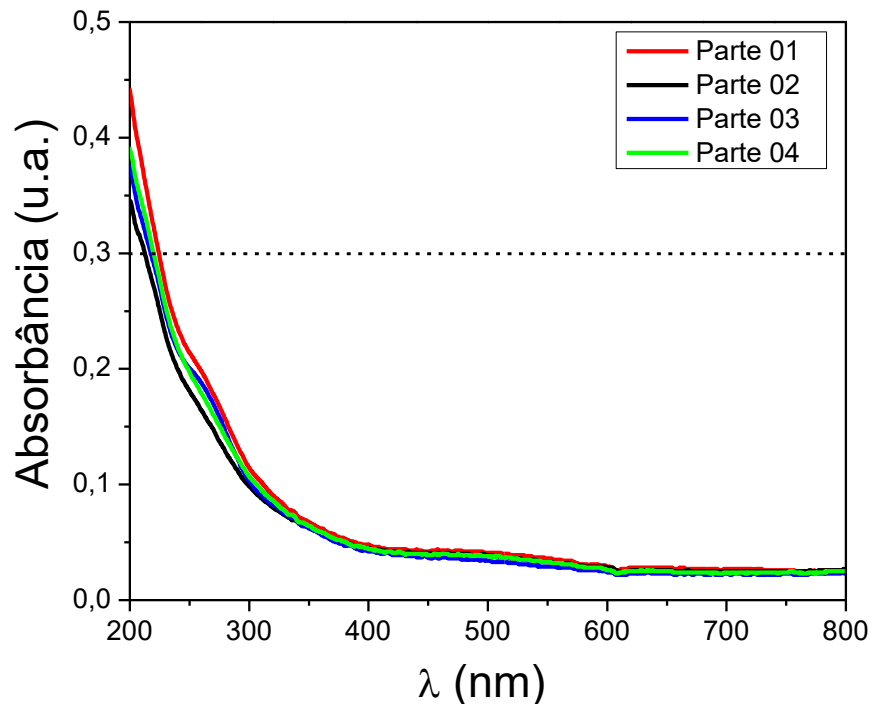


Figura 4.9: Espectros de absorção UV-Vis das diferentes porções da amostra centrifugada. A linha pontilhada horizontal demarca uma absorbância de 0,3, para fins de comparação com a Figura 4.5.

Como um dos principais objetivos do trabalho é o de verificar a possibilidade de emissão de luz no visível pelas nanopartículas, submetemos as diferentes partes da amostra a medidas de PL. A única parte que apresentou um sinal de PL acima do nível de ruído foi a parte 01. A Figura 4.10 mostra que esta solução coloidal de nanopartículas emite luz na região do azul, havendo duas bandas de emissão bem

claras, uma em torno de 435 nm e outra em torno de 490 nm. Cabe ressaltar que o sinal de PL, muito embora de intensidade fraca, pode ser observado a olho nu. A emissão de luz no azul para nanopartículas de Si ultra-pequenas (1 – 3 nm), produzidas por diferentes métodos, também foi observada por outros autores [93,94,95]. A origem física da PL nessas nanopartículas ainda é objeto de debate e tentaremos oferecer uma explicação plausível para o nosso caso ao final do capítulo.

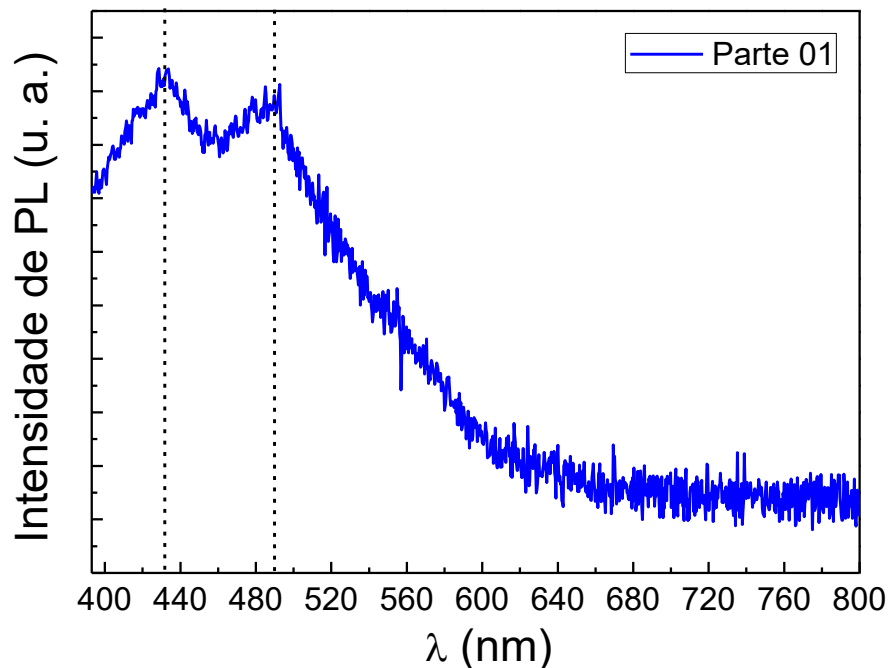


Figura 4.10: Medida de fotoluminescência da parte 01 antes de ser submetida à irradiação. Este sinal de PL já vem subtraído do sinal de fundo do detector. O comprimento de onda da fonte de luz de excitação é de 337 nm. As linhas tracejadas verticais demarcam as posições aproximadas de duas bandas de PL; 435 nm e 490 nm.

4.2 Fragmentação assistida por laser

Com o objetivo de produzir uma amostra que possua nanopartículas com uma distribuição de tamanho mais estreita e centrada em um tamanho médio inferior ao raio de Bohr do éxciton para o Si (~ 5 nm), submetemos as diferentes partes a um processo de irradiação com laser de alta potência. A técnica consiste na irradiação de suspensões coloidais, já contendo nanopartículas, com um laser de modo a induzir a

sua fragmentação. As nanopartículas podem ser fragmentadas através de um processo de fusão-evaporação ou fotofragmentação sob ação do laser, resultando, de modo geral, em partículas com tamanho menor. A fase, a composição química e o formato das novas nanopartículas também podem mudar durante esse processo [37].

No processo de fusão-evaporação, o feixe do laser induz a fusão e/ou vaporização de partículas maiores reduzindo-as a átomos ou moléculas, que se rearranjam em nanoestruturas menores. No processo de fotofragmentação, a interação do laser com as partículas pode produzir a emissão de elétrons através do efeito fotoelétrico e emissão termiônica, deixando as nanopartículas carregadas positivamente. Caso este excesso de carga seja grande o bastante, a repulsão eletrostática entre diferentes partes da partícula torna esta instável e ocorre o chamado fenômeno de explosão Coulombiana, fragmentando a partícula. Para que ocorra a fotofragmentação via explosão Coulombiana, a energia dos fótons incidentes deve ser maior ou igual à função trabalho do material ou então a duração do pulso de laser deve estar na faixa do pico/femtosegundo [37].

Neste trabalho, utilizamos um laser de Nd:YAG (*Quantel*, modelo *Brillant B*) de alta potência, operando no quarto harmônico ($\lambda = 266$ nm), com duração de pulso de 5 ns, taxa de repetição de 10 Hz, e a energia por pulso utilizada nos experimentos foi de aproximadamente 40 mJ. A função trabalho do Si puro é de 4,83 eV [96], de modo que para induzir a explosão Coulombiana é necessário irradiar as nanopartículas com fótons com comprimento de onda de no máximo 257 nm. Nesse sentido, é possível que o processo em operação em nosso caso seja o de fusão-evaporação. Entretanto, as altas intensidades envolvidas, como a alta energia do pulso do laser focalizadas em áreas menores que 100 micrometros quadrados, possibilitam a ocorrência de fenômenos não-lineares, como a absorção de multi-fótons, que podem induzir a ionização das nanopartículas, e conseqüentemente uma fotofragmentação por explosão colombiana. A montagem experimental que utilizamos para esse processo de irradiação das soluções coloidais já centrifugadas está mostrado na Figura 4.11.

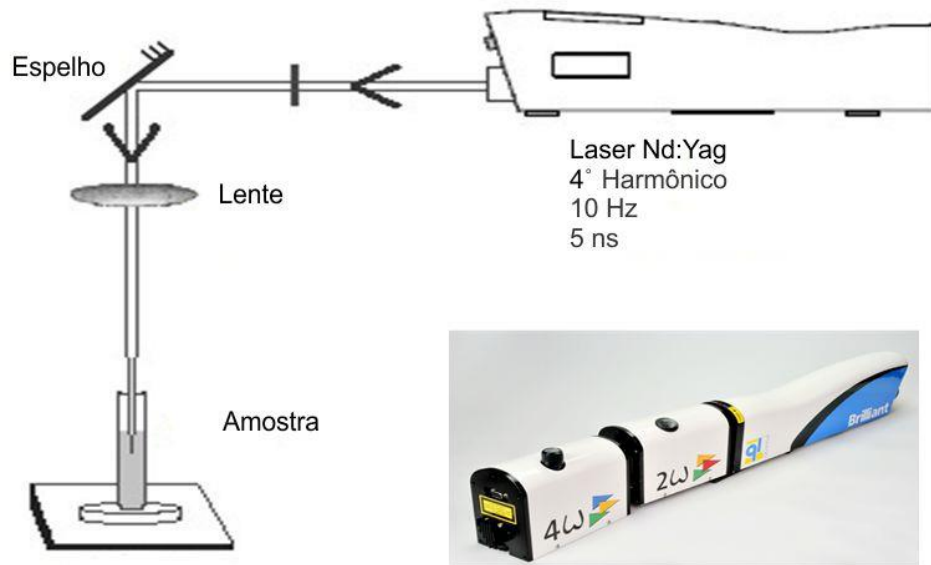


Figura 4.11: Esquema da montagem utilizada para realizar a irradiação das suspensões coloidais. O feixe de laser é focalizado na solução por meio de uma lente com distância focal de 50 cm. A solução de nanopartículas é agitada com um agitador magnético durante a irradiação para fins de uniformização.

As cinco diferentes partes provenientes da centrifugação foram irradiadas durante um intervalo de tempo de 5 minutos, ou seja, submetemos cada amostra a 3.000 tiros do laser. A influência da irradiação na distribuição de tamanhos em cada amostra foi investigada através de medidas de DLS, as quais são mostradas na Figura 4.12. Para facilitar o acompanhamento e análise, os dados das amostras irradiadas foram plotados juntamente com aqueles da Figura 4.8.

A Figura 4.12 mostra um comportamento muito interessante referente à parte 01 da solução centrifugada. Após a irradiação, a medida de DLS somente detectou nanopartículas com tamanho médio de 1 nm, o que sinaliza que a fragmentação assistida por laser foi bastante efetiva (veja o retângulo verde na Figura 4.12). Para a parte 02, a distribuição de tamanhos quase não variou do ponto de vista qualitativo, mas o gráfico indica que a concentração de nanopartículas na faixa de 1 nm diminuiu, enquanto que aquela na faixa de 40 – 50 nm aumentou. A parte 04 não mostrou nenhuma mudança significativa, enquanto que para a parte 05 o tamanho médio claramente diminuiu. É evidente que a parte 05 sofreu uma diminuição na dispersão da distribuição das nanopartículas, ficando muito mais concentrada em torno de 40

nm após a irradiação, sendo que antes da irradiação o centro da distribuição estava mais próximo de 100 nm. Além disso, houve uma diminuição considerável na concentração de nanopartículas com tamanho maior que 50 nm.

Uma diminuição mais significativa (e efetiva) de tamanhos para todas as partes muito provavelmente pode ser alcançada mudando o tempo de irradiação (número total de tiros), o comprimento de onda e a energia por pulso (também conhecida como fluência). Isso demandaria um estudo pormenorizado e, individualizado, para cada uma das partes. Como já obtivemos uma amostra com distribuição de tamanhos muito estreita com tamanho médio em torno de 1 nm e por causa do enorme tempo necessário para realizar tal estudo, optamos por não fazê-lo.

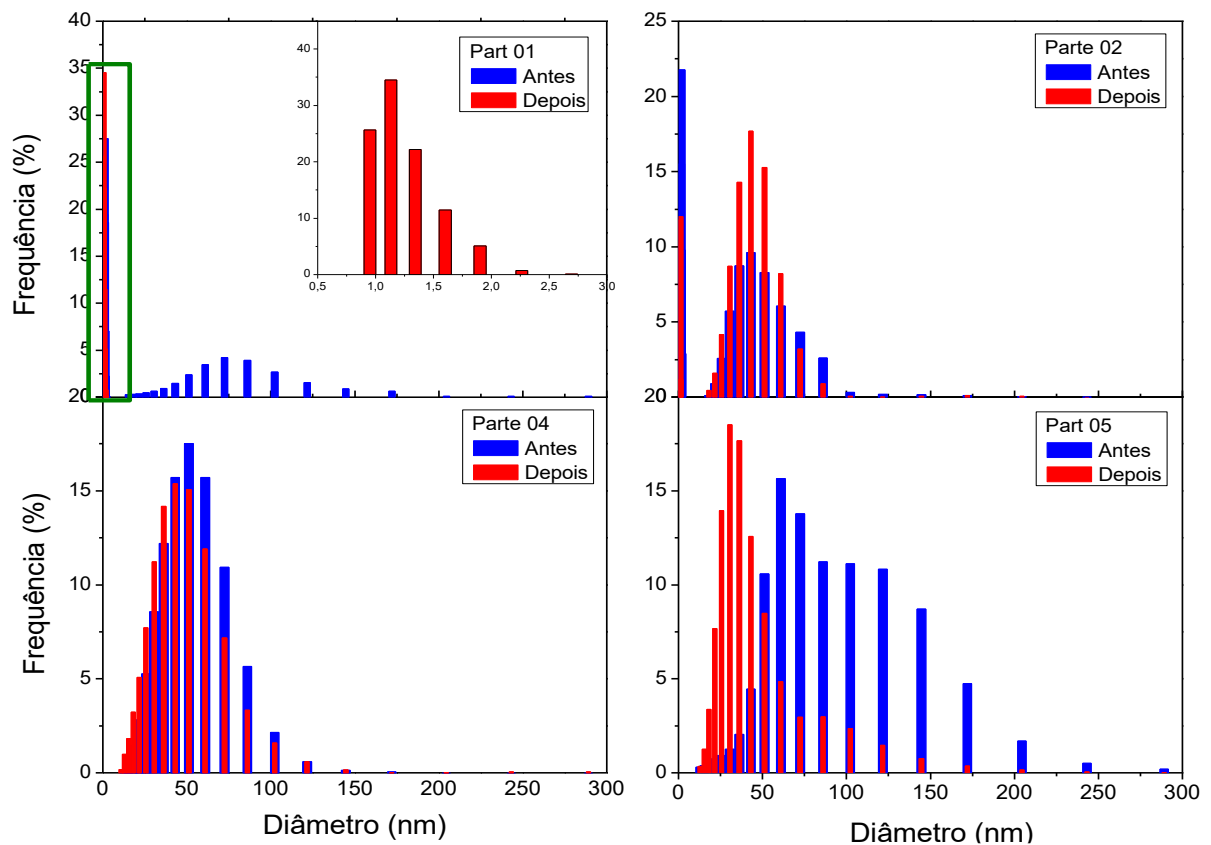


Figura 4.12: Histogramas da distribuição de tamanhos das nanopartículas mostrando o antes e depois da irradiação com laser de UV de alta potência. No painel superior esquerdo, o retângulo verde mostra que para esta amostra o tamanho das nanopartículas ficou em um valor muito próximo de 1 nm. O inset mostra um zoom no histograma da distribuição de tamanhos das nanopartículas referentes a parte 01 depois da fragmentação assistida por laser.

Para verificar a representatividade dos dados obtidos pela medida de DLS para a parte 01, realizamos uma medida de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A amostra foi preparada da mesma maneira descrita anteriormente. A Figura 4.13 mostra a imagem obtida por TEM. Visualmente, observa-se que as nanopartículas possuem formato esferoidal e têm uma distribuição de tamanhos centrada próxima de ou menor que 2 nm. A partir da imagem de TEM mediu-se o diâmetro das nanopartículas utilizando o software *ImageJ* [91], para um total de 120 nanopartículas. Os dados obtidos através dessa análise estão plotados no *inset* da Figura 4.13. Notamos que há uma distribuição de tamanhos que vai desde 0,5 nm até 3,0 nm. A distribuição de tamanhos pode ser descrita de forma satisfatória por uma função gaussiana, sendo que um ajuste resulta em um tamanho médio de 1,5 nm ($\pm 0,7$ nm). Estes valores estão em acordo com aqueles obtidos da medida de DLS. Concluimos que de fato a parte 01 é composta por nanopartículas com tamanho médio próximo de 1 nm e nanopartículas maiores que 3 nm não ocorrem nesta amostra.

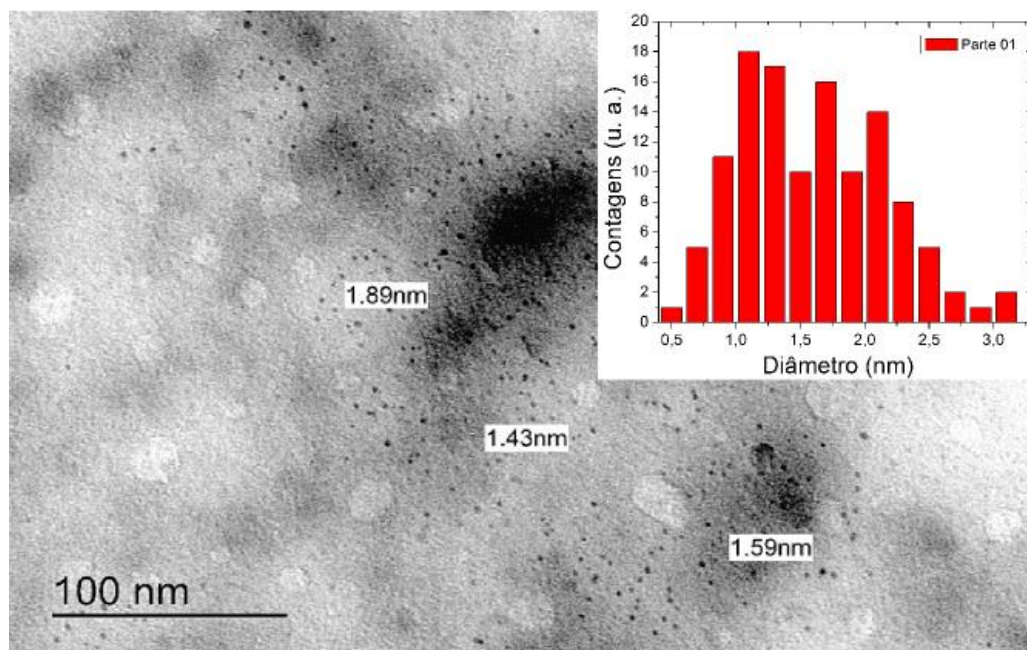


Figura 4.13: Imagem TEM das nanopartículas da parte 01 após a irradiação. O inset mostra um histograma da distribuição de tamanhos das nanopartículas. Os valores indicados na imagem TEM foram medidos com um software proprietário específico da *Gatan*, instalado no computador que controla o microscópio.

A fim de obter mais informação sobre a composição químico-estrutural da parte 01 após o processo de fragmentação assistida por laser, realizamos medidas de espalhamento Raman à temperatura ambiente. O intervalo investigado foi de 40 a 2600 cm^{-1} e os resultados são apresentados na Figura 4.14. Foram depositadas 5 gotas da suspensão coloidal, com aproximadamente 0,1 ml cada, sobre uma lâmina de Si(111) e a deixamos secar. Para fins de comparação, realizamos uma medida do substrato sem amostra e outra na posição onde a amostra foi depositada. Ressaltamos que com o uso de um substrato de Si cristalino não é possível obter uma estimativa ou indicação de confinamento quântico com esta medida. Isso ocorre porque sempre haverá uma contribuição muito intensa do substrato para o pico em 520 cm^{-1} , que é o pico comumente utilizado para inferir a diminuição do tamanho das partículas através do deslocamento do mesmo para valores menores.

Os vários picos de espalhamento Raman que aparecem na Figura 4.14 dizem respeito a diferentes compostos. Os picos em torno de 520 cm^{-1} e 960 cm^{-1} são atribuídos ao Si cristalino, sendo o primeiro referente a um modo óptico transversal (TO) envolvendo um fônon e o segundo um processo de dois fônons (2TO) [97,98]. Os picos em 300 cm^{-1} e 435 cm^{-1} também dizem respeito ao Si, associados a fônons de modos acústicos transversais (TA) nos pontos X e Σ da rede recíproca do Si, respectivamente. Os picos em 620 cm^{-1} e 670 cm^{-1} também são oriundos do Si envolvendo dois fônons [98]. O pequeno pico ou ombro inscrito no retângulo vermelho em 490 cm^{-1} pode ser atribuído a uma banda de defeitos da sílica (SiO_2 amorfo) [99]. Até o presente momento ainda não conseguimos identificar de quais compostos os picos em 187 cm^{-1} e 730 cm^{-1} são oriundos.

Para a região de número de onda maior (1050 – 2600 cm^{-1}), o substrato de Si não apresenta nenhum pico significativo. Quando o laser é focalizado sobre a região contendo a amostra inúmeros picos aparecem. O primeiro e mais intenso deles em 1070 cm^{-1} é referente ao α -quartzo (SiO_2 cristalino) [100]. Os picos em 1388 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} e 2438 cm^{-1} podem ser atribuídos ao CO_2 , O_2 e N_2 , respectivamente [101], sendo o primeiro deles uma contaminação atmosférica e os outros dois do ar.

A medida de espectroscopia Raman mostra que as nanopartículas são provavelmente compostas de Si; SiO_2 cristalino e amorfo. Como a medida foi realizada sobre um substrato de Si, não temos como dizer se dentre as nanopartículas também têm uma parte (caroço) de Si puro, hipótese que não pode ser excluída. Um aspecto importante que pode ser concluído dos espectros é o de que existem defeitos dentro

dos compostos de Si. Tais defeitos podem ter um papel central para a explicação sobre a origem da fotoluminescência. Ao final deste capítulo discutiremos a respeito dos possíveis mecanismos geradores da fotoluminescência e qual o papel dos defeitos.

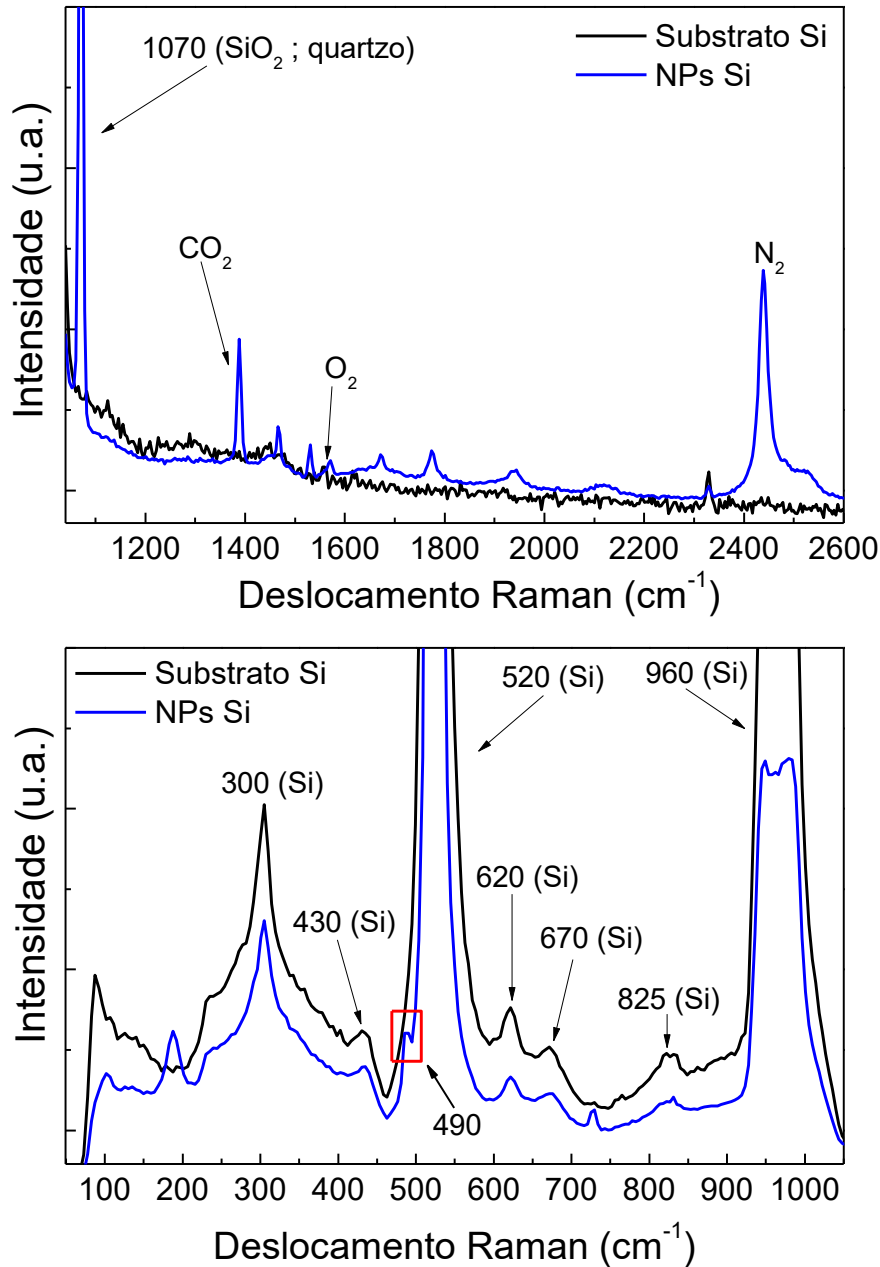


Figura 4.14: Espectro de espalhamento Raman para a amostra parte 01 após irradiação e do substrato de Si. O painel superior se refere ao intervalo de número de onda entre 1050 a 2600 cm⁻¹ e o inferior ao intervalo entre 40 e 1050 cm⁻¹. O comprimento de onda do laser utilizado nas medidas foi de 532 nm.

Os espectros de absorção UV-Vis das amostras irradiadas são apresentados na Figura 4.15. A absorção relevante das amostras acontece somente na região do UV, sendo que a subida da absorção começa a ocorrer a partir de 250 nm (veja a linha tracejada vertical). É interessante notar que a absorção da parte 01 é a que tem maior magnitude no UV. Esta medida está em acordo com as medidas de tamanho, ou seja, o comportamento da absorção é compatível com uma redução do tamanho médio das nanopartículas e sugere que há um efeito de confinamento quântico.

A fim de obter um valor para a energia de *gap* E_g das nanopartículas e mostrar o efeito de aumento deste com a redução de tamanho das nanopartículas, transformamos os dados das absorbâncias da amostra original e da parte 01, após irradiação, conforme descrito na seção 3.2 e construímos o chamado gráfico de Tauc (Figura 4.16). As curvas apresentam comportamentos lineares com inclinações diferentes para regiões distintas do coeficiente de absorção α , algo que é esperado [102]. De fato, a relação de Tauc é válida para as regiões de absorção mais intensa. Sendo assim, escolhemos duas regiões para efetuar um ajuste linear que satisfizessem essa condição. O ajuste linear para a amostra original (reta verde) resultou em uma reta que cruza o eixo das abscissas ($h\nu$) em um valor abaixo de 2,0 eV ($\sim 1,8$ eV). Isto é, a energia do *gap* óptico é da ordem de 1,8 eV. Considerando que o *gap* do Si massivo é de 1,11 eV, o valor que encontramos faz sentido, uma vez que na amostra original há uma coleção de nanopartículas com tamanhos muitos variados, inclusive partículas com centenas de nanômetros de tamanho (quase massivo). Por causa dessa enorme dispersão de tamanhos na amostra original, o valor da energia de *gap* não é algo preciso, mas sim é apenas um indicativo ou estimativa grosseira.

Já para a parte 01 (irradiada), a curva de Tauc apresenta duas regiões distintas bastante claras, o que facilita a escolha para efetuar o ajuste linear e reduz a ambiguidade. O ajuste linear para a parte 01 resulta na reta preta, a qual cruza o eixo de energia em torno de 4,8 eV, ou seja, isso daria uma energia de *gap* $E_g \approx 4,8$ eV. Lembrando que $E = \frac{hc}{\lambda}$, temos que esta energia corresponde a um valor de 258 nm em termos de comprimento de onda, o que está em ótimo acordo com o observado diretamente da curva de absorbância da parte 01 (Figura 4.15). Podemos concluir, portanto, que a diminuição de tamanho das nanopartículas se traduz em um efeito de confinamento quântico. Vale ressaltar que esses ajustes foram obtidos utilizando a

equação (14) com valor de $n = 2$, conforme previsto para materiais de *gap* indireto como o Si. Outros valores de n foram testados, porém os resultados obtidos de tais ajustes retornaram valores de *gap* incoerentes e/ou não físicos.

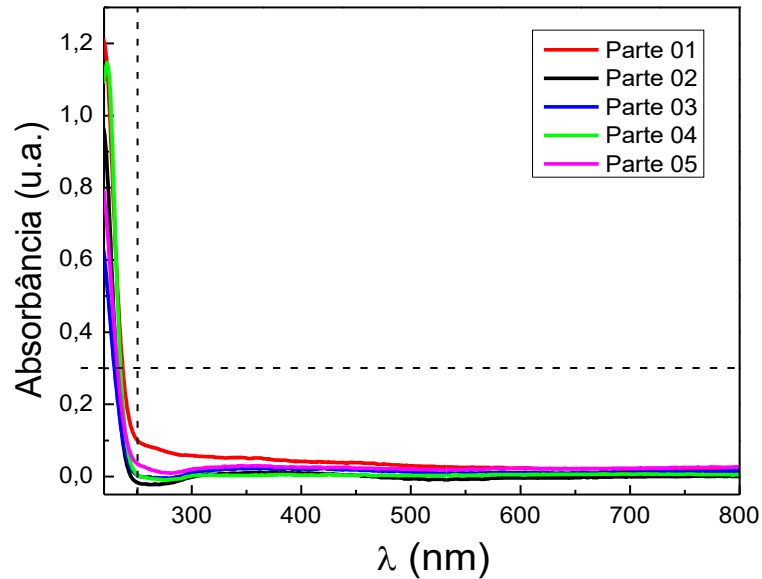


Figura 4.15: Espectros de absorção UV-Vis para as cinco partes após a irradiação. As linhas tracejadas horizontal e vertical são apenas guias para os olhos.

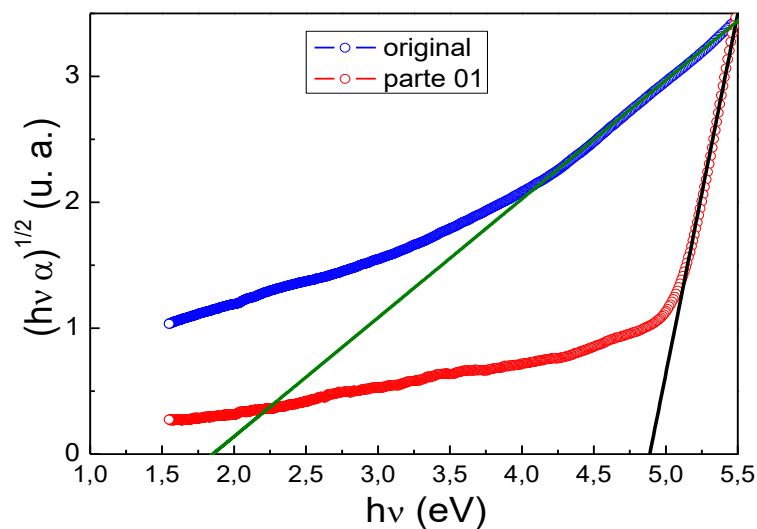


Figura 4.16: Gráfico de $\sqrt{(h\nu)\alpha}$ versus $h\nu$ para a amostra original e a parte 01 após irradiação. As retas verde e preta são ajustes lineares feitos nas duas regiões das curvas onde a absorção é mais significativa.

As amostras irradiadas foram submetidas a medidas de fotoluminescência e os resultados são mostrados na Figura 4.17. As medidas de fotoluminescência foram realizadas seguindo a descrição da seção 3.5, sendo medidas as partes 01, 02 e 03, além da água pura. A Figura 4.17 mostra que a parte 03 não apresenta um sinal significativo de PL. Porém, as partes 02 e 01 têm um sinal de PL que é relevante, sobretudo a parte 01. Podemos identificar claramente duas bandas de emissão, uma centrada em torno de 435 nm e outra, a mais importante, centrada em torno de 485 nm. Estas duas bandas estão localizadas dentro da região do azul do espectro eletromagnético. A emissão se estende desde valores inferiores a 400 nm e vai até aproximadamente 600 nm. Para valores menores que 400 nm, ocorre um forte pico no sinal de PL em 378 nm (não mostrado). Este pico é devido ao espalhamento Raman da água.

O sinal de PL da parte 01 pode ser visto à olho nu, o que é algo impressionante, dada a baixa concentração das nanopartículas, e promissor quando se pensa em aplicações tecnológicas. A Figura 4.18 mostra duas fotos das cubetas com as soluções coloidais da parte 01 sendo excitada com o laser de UV (337 nm) e emitindo no azul. A foto do lado esquerdo foi tirada logo depois (06 h depois) de termos submetido as diferentes partes à irradiação com laser de alta potência e a foto da direita foi tirada dois meses depois da irradiação. Portanto, a fotoluminescência da amostra se mantém estável por várias semanas, fato que também é muito importante para aplicações práticas. Visualmente notou-se que a luminescência no azul ficou mais intensa para a amostra envelhecida, característica também observada por Yan *et al.* [95].

A medida da intensidade de PL e da distribuição de tamanhos para a parte 01 envelhecida está mostrada na Figura 4.18. Os dados de DLS (*inset* da Figura 4.18) são equivalentes àqueles da Figura 4.13, ou seja, somente nanopartículas de tamanho médio em torno de 1,5 nm e baixa dispersão são detectadas. O sinal de PL é qualitativamente muito parecido ao da Figura 4.17, isto é, a luminescência continua ocorrendo no azul e as duas bandas em 435 nm e 485 nm são igualmente observadas. Infelizmente a intensidade desta nova medida de PL não pode ser diretamente comparada àquela da Figura 4.16 porque as condições experimentais não foram exatamente iguais (luz da sala e potência do laser de excitação diferentes), de modo que a magnitude dos dois sinais não é comparável.

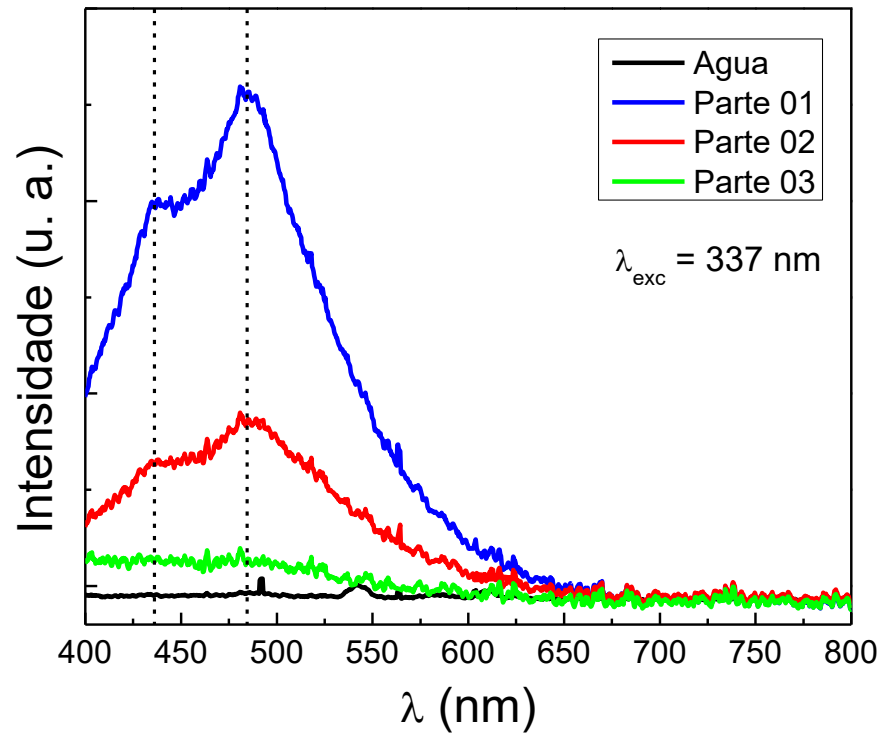


Figura 4.17: Espectro de fotoluminescência das partes 01, 02 e 03 excitados com fótons de comprimento de onda 337 nm. A curva preta é o espectro de fotoluminescência da água pura. As linhas tracejadas verticais são guias para os olhos, centradas em 435 nm e 485 nm.

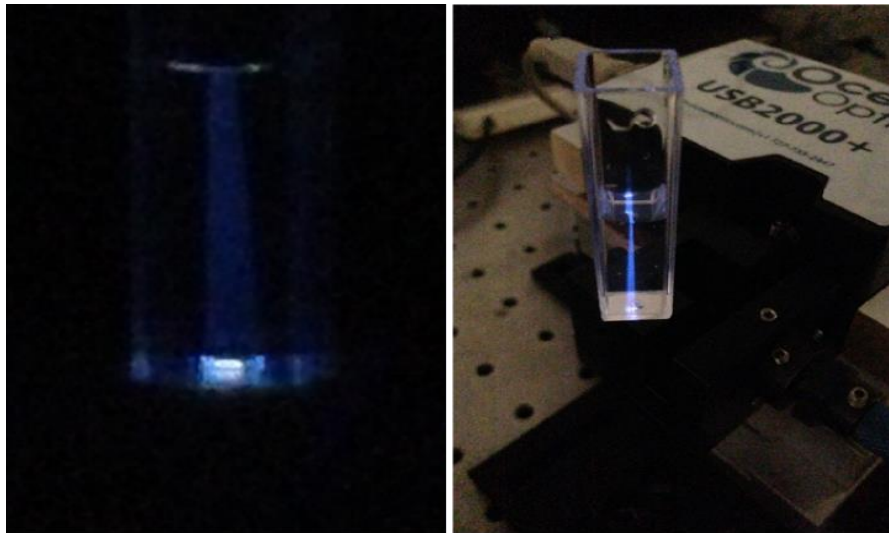


Figura 4.18: Fotos das cubetas contendo a parte 01 sendo excitada com laser de UV. À esquerda: foto obtida logo após a irradiação (aproximadamente 6h). À direita: foto obtida aproximadamente dois meses depois da irradiação.

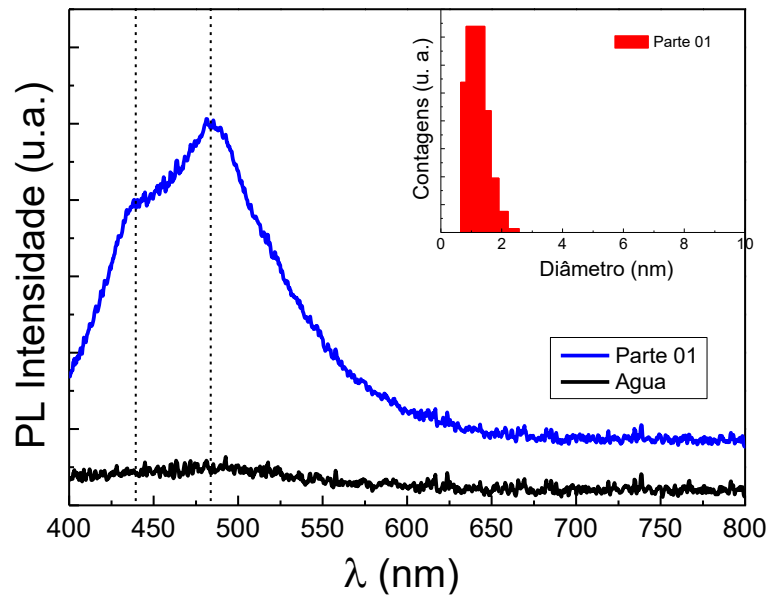


Figura 4.18. Intensidade de PL para a parte 01 após 02 meses. *Inset*: Histograma de distribuição de tamanhos para a parte 01 medido com DLS, após dois meses de estocagem.

A origem da forte fotoluminescência no azul observada em nossas nanopartículas de Si tem sido um tema de debate e um consenso a respeito de quais mecanismos físicos estão por trás da mesma ainda não foi completamente atingido. A fotoluminescência foi atribuída a vários origens e processos: efeito de confinamento quântico [103], estados de superfície [104] e defeitos de O no SiO_x que tem tendência em se formar na superfície das nanopartículas [105,106]. De fato, foi demonstrado que a influência da superfície, ou melhor, do tipo de passivação de superfície, é fundamental na fotoluminescência observada em nanopartículas de Si [107,12]. Cálculos teóricos de estrutura eletrônica de bandas [108,109] mostraram que a passivação da superfície com H influencia muito pouco na estrutura eletrônica do caroço de Si, sendo que nesses casos o alargamento do gap com a diminuição do tamanho da nanopartícula segue a previsão do modelo de confinamento quântico. Porém, quando a superfície é passivada por grupos como CH_3 ou OH , a energia do gap é significativamente reduzida e se torna praticamente independentemente do tamanho da nanopartícula. Foi demonstrado também que o conceito de estrutura de bandas continua válido para nanopartículas com tamanho de até ≈ 2 nm, abaixo do qual a delocalização dos vetores de onda se torna muito importante e as bandas difusas deixam de existir para dar lugar a níveis de energia mais discretizados.

Para nanopartículas menores que 2 nm (1,1 e 1,4 nm), cálculos baseados no funcional de densidade (DFT) demonstraram que o tipo de terminação de superfície muda a estrutura eletrônica interna das nanopartícula [93]. Neste caso, a passivação da superfície com oxigênio diminui o gap das nanopartículas, sendo esta diminuição muito mais importante para nanopartículas menores. Além disso, as transições eletrônicas são típicas de materiais de gap indireto. Por outro lado, quando a passivação da superfície é de hidrogênio, as transições se comportam como a dos materiais de gap direto. Esse resultado explicaria o fato de que nanopartículas passivadas com H emitem no azul e as passivadas com O no amarelo-vermelho [110].

Um dos primeiros trabalhos que se propôs a explicar a origem da fotoluminescência de pontos quânticos de Si foi o de Wolkin et al. [110]. Mostrou-se que a fotoluminescência de pontos quânticos de Si presentes em silício poroso podia ser sintonizada (tuned) desde o infravermelho próximo até o UV pela simples variação de tamanho das nanopartículas, quando a superfície das mesmas fosse passivada com ligações Si-H. Após a exposição com oxigênio, a fotoluminescência deslocava para o vermelho em até 1 eV. Resultados experimentais substanciados por cálculos auto-consistentes tipo tight-binding levaram os autores a afirmar que a fotoluminescência dependia tanto do confinamento quântico como da passivação de superfície. Argumentou-se que quando a superfície era passivada com H, a recombinação elétron-buraco era causada por éxcitons livres, independentemente do tamanho da nanopartícula, ou seja, seguia um modelo de confinamento quântico. Quando a superfície é passivada com O, poderia ocorrer a formação de um estado eletrônico estável associado à ligação dupla Si=O, ligação que poderia se formar na superfície da nanopartícula de Si. Nesse caso, dependendo do tamanho da nanopartícula, poderiam ocorrer diferentes processos de recombinação. Para tamanhos maiores que 3,0 nm, a recombinação segue o modelo de confinamento quântico, ocorrendo via recombinação de éxcitons livres. A medida que o tamanho diminui, o *gap* aumenta e estados tipo Si=O poderiam se tornar estáveis. Com isso, o elétron e o buraco podem ficar presos (*trapped*) na ligação Si=O, de modo que a recombinação vai ocorrer por meio desses elétrons e buracos presos, estados que são independentes do tamanho.

O ponto fraco do modelo relacionado à formação da ligação dupla Si=O é que este tipo de defeito é muito raramente observado em experimentos, além de cálculos

teóricos demonstrarem que defeitos de ligações de interface entre o Si e o O são mais prováveis de ocorrer do que ligações Si=O [111]. De fato, defeitos chamados de centros P_b , oriundos das ligações faltantes do Si (*Si dangling bonds*), são de longe os defeitos mais comuns e mais observados na interface Si/SiO₂ [112]. Medidas de ressonância de spin eletrônico (*Electron Spin Resonance* – ESR) mostraram que os defeitos dominantes na interface de nanopartículas de Si embebidas em matriz amorfa de SiO₂ são os centros P_b [113]. Com efeito, foi argumentado que os centros P_b seriam os principais responsáveis pelo quenching da fotoluminescência no caso de nanopartículas de Si embebidas em matriz amorfa de SiO₂.

Mais recentemente, Yang et al. [95] propuseram uma explicação alternativa para a fotoluminescência de nanopartículas de Si que envolve tanto o efeito de confinamento quântico como os centros P_b . A proposta sugere que em um primeiro momento éxcitons são formados através da transição direta nos pontos Γ ou X da rede recíproca do Si. As transições $\Gamma_{25} \rightarrow \Gamma_{15}$ e $\Gamma_{25} \rightarrow \Gamma_{2'}$ têm energias compatíveis com o espectro de excitação de fotoluminescência das nanopartículas [114]. Após a excitação, alguns éxcitons ficariam presos em centros P_b , os quais são defeitos não radiativos. Os demais migrariam para defeitos localizados próximos da interface Si/SiO_x ($0 < x < 2$) [115,116] e sofreriam recombinação radiativa, emitindo no azul. Estes autores observaram que com o passar do tempo a fotoluminescência no azul ficava mais intensa, fato que foi atribuído à diminuição dos centros P_b com o tempo, algo observado com medidas de ESR. Com o decréscimo dos centros P_b , defeitos não radiativos, a fotoluminescência tenderia a aumentar. A origem das duas bandas de emissão observadas nas medidas de PL é algo em aberto, ainda não havendo uma explicação satisfatória na literatura. Yang et al. [95] propuseram que essas bandas poderiam estar relacionadas ao modo de vibração de estiramento (stretching) do Si-O-Si em torno de 1070 cm⁻¹.

No caso do nosso trabalho, não podemos afirmar categoricamente se a origem da emissão no azul que foi observada é devido somente ao efeito de confinamento quântico ou devido a defeitos. É provável que os dois mecanismos estejam desempenhando um papel, indo de encontro com as diversas teorias propostas na literatura. Algo que já podemos afirmar é que o efeito de confinamento tem de fato um papel relevante no processo de emissão, uma vez que as curvas de absorção óptica indicam claramente isso. Por outro lado, as nanopartículas em nossas

amostras certamente têm uma camada de óxido associada, uma vez que o Si oxida muito facilmente, ainda mais em um meio aquoso. As medidas de espectroscopia Raman de fato mostram que SiO_2 , amorfo e cristalino, está presente na amostra. Como a presença de defeitos nos óxidos é algo quase inevitável para as condições em que as nossas amostras são produzidas, é razoável pensar que estes defeitos de interface e superfície também tenham um papel importante na fotoluminescência, assim como vem sendo argumentado na literatura.

Capítulo 5 : Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foram sintetizadas suspensões coloidais de nanopartículas a base de silício via ablação a laser em água bi-destilada. Os coloides obtidos foram caracterizados por diversas técnicas (UV-Vis, DLS, Fotoluminescência, XRD, Raman e TEM), o que permitiu a obtenção de dados sobre suas características ópticas, morfológicas e estruturais. A produção das amostras se deu com um laser Nd:YAG, operando com $\lambda = 1064$ nm, largura de pulso de 200 ns e taxa de repetição 1,5 kHz. As medidas de absorção UV-Vis revelaram que a absorção óptica é praticamente uniforme de 800 nm até 400 nm, observando-se uma absorção mais acentuada na região do UV. As medidas de DLS mostraram que havia uma larga distribuição de tamanhos, indo desde alguns nanômetros até 700 nm, porém com uma maior concentração de diâmetros menores do que 100 nm. A caracterização com TEM resultou em dados que estão em acordo com as medidas de DLS, além de mostrar que a forma das nanopartículas é esférica. As medidas de TEM também revelaram que a ablação a laser da lâmina de Si provoca a clivagem de grandes regiões do material, o que produz partículas com várias centenas de nanômetros de tamanho e de formato trapezoidal. São essas poucas grandes partículas que dão origem ao sinal na região entre 300 e 700 nm na medida de DLS.

Para separar as partículas muito grandes das menores, submetemos a amostra original a um processo de centrifugação e a dividimos em cinco novas amostras de mesmo volume, mas oriundas de alturas diferentes do porta-amostra. Observou-se com as medidas de DLS que a centrifugação é de fato efetiva para separar as partículas muito grandes das demais. Porém, com ela não é possível obter nanopartículas com uma distribuição de tamanhos muito estreita centrada em algum valor médio específico. De todo modo, foi possível observar a presença de nanopartículas que se encaixam na categoria de pontos quânticos, ou seja, com tamanho abaixo de 5 nm (caso do Si). Medidas de fotoluminescência mostraram que as nanopartículas menores, contidas na parte superior do porta-amostra (parte 01), emitem luz na região do azul quando excitadas com luz UV de um laser de N ($\lambda = 337$

nm). A medida também evidenciou duas bandas de emissão bem claras, uma em torno de 435 nm e outra em torno de 490 nm, as duas dentro da região do azul. Os espectros de absorção UV-Vis das amostras centrifugadas e separadas apresentaram absorção significativa somente na região do UV, comportamento compatível com uma redução do tamanho, o que comprova a eficácia da centrifugação.

Visando obter suspensões coloidais de nanopartículas com distribuições de tamanho estreitas e acentuar a emissão no azul, fizemos uso do processo de fragmentação assistida por laser. Neste processo irradiamos as diferentes partes centrifugadas da amostra original com um laser de alta potência de Nd:YAG operando no quarto harmônico ($\lambda = 266$ nm), com duração de pulso de 5 ns e taxa de repetição de 10 Hz. Das diferentes partes separadas por centrifugação, a amostra referente à parte 01 mostrou uma enorme diminuição na dispersão de tamanhos, sendo que a medida de DLS somente detectou nanopartículas com tamanho médio próximo de 1 nm após a irradiação. Para averiguar a consistência do resultado da medida de DLS, realizamos medidas de TEM. Estas medidas confirmaram o resultado anterior, sendo que a imagem TEM mostrou que as nanopartículas da parte 01 irradiada têm formato esferoidal. A análise da distribuição de tamanhos retornou uma distribuição aproximadamente gaussiana, centrada em 1,5 nm e desvio padrão de 0,7 nm. Para as demais partes irradiadas as medidas de DLS também revelaram uma redução no tamanho médio das nanopartículas. Contudo, para nenhuma das outras partes obteve-se uma distribuição de nanopartículas com dispersão tão estreita e centrada na região classificada como ponto quântico.

As medidas de fotoluminescência das partes 01, 02 e 03 irradiadas revelaram que mesmo para a parte 03 já é possível observar um sinal de PL, embora nesse caso ele seja muito pequeno. Para a parte 02, o sinal de fotoluminescência aumenta consideravelmente, ficando muito intenso para a parte 01. A emissão ocorre na mesma região da amostra antes da irradiação, sendo que podemos identificar claramente as duas bandas de emissão; uma em 435 nm e outra, a mais importante, centrada em torno de 485 nm. Após esse processo de irradiação, as curvas de absorção UV-Vis tornam-se bastante características de pontos quânticos, ou seja, a absorção se dá apenas região do UV. A medida de fotoluminescência realizada na parte 01 depois de dois meses da irradiação mostrou que o sinal continuava lá,

apresentando a mesma emissão característica na região do azul e as duas bandas de emissão.

Para concluir, mostramos que é possível produzir suspensões coloidais de pontos quânticos de Si dispersas em água por meio de um processo que alia ablação a laser em um primeiro momento, centrifugação em um segundo e irradiação das diferentes porções da amostra centrifugada. O método de três etapas se mostrou bastante eficaz para a produção de pontos quânticos ultrapequenos (~ 1 nm) e com baixíssima dispersão de tamanho, uma vez que não se encontra Np's com tamanho superior à 3 nm. Além disso, a suspensão coloidal assim obtida emite luz no azul e se mantém estável por várias semanas, o que confere a estas amostras um bom potencial para eventuais aplicações em bio-imageamento. Vale ressaltar que não existe relato na literatura, no melhor de nosso conhecimento, de um processo similar ao que foi proposto neste trabalho.

Para a continuidade deste trabalho e para avançar no objetivo final, que é a aplicação e uso das suspensões coloidais na biologia/medicina, as próximas etapas a serem realizadas são: (i) a funcionalização das nanopartículas e (ii) a realização de testes *in vitro* com material biológico. Para estas etapas vamos procurar estabelecer colaborações com colegas da química e biologia.

Referências Bibliográficas

1. BARCIKOWSKI, S.; COMPAGNINI, G. Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 15, n. Issue 9, p. 3022, 2012.
2. HIEP, H. M. et al. A localized surface plasmon resonance based immunosensor for the detection of casein in milk. **Sci. Technol. Adv. Mat.**, v. 8, n. 4, p. 331, 2007.
3. ROSI, N. L.; MIRKIN, CHAD A. Nanostructures in Biodiagnostics. **Chem. Rev.**, v. 105, n. 4, p. 1547-1562, 2005.
4. FERRARI, M. Cancer nanotechnology: opportunities and challenges. **Nat. Rev. Cancer**, v. 5, n. 3, p. 161-171, 2005.
5. HAINFELD, J. F. et al. Gold nanoparticles: a new X-ray contrast agent. **Br. J. Radiol.**, v. 79, n. 939, p. 248-253, 2006.
6. DE JONG, W. H.; BORM, P. J. A. Drug delivery and nanoparticles: Applications and hazards. **Int. J. Nanomed.**, v. 3, n. 2, p. 133 - 149, 2008.
7. GHOSH, P. et al. Gold nanoparticles in delivery applications. **Adv. Drug. Deliver Rev.**, v. 60, p. 1307 - 1315, 2008.
8. HILGER, I. In vivo applications of magnetic nanoparticle hyperthermia. **Int. J. Hyperthermia**, v. 29, n. 8, p. 828–834, 2013.
9. MÚZQUIZ-RAMOS, E. M. et al. Synthesis and characterization of maghemite nanoparticles for hyperthermia applications. **Ceram. Int.**, v. 41, n. 1, p. 397–402, 2015.
10. CHAVES, C. R. **Síntese e caracterização de nanopartículas de sulfeto de cádmio: aplicações biomédicas**. UFPE. Recife, p. 112. 2006. (Dissertação).
11. MCVEY, B. F. P.; TILLE, R. D. Solution Synthesis, Optical Properties, and Bioimaging Applications of Silicon Nanocrystals. **Acc. Chem. Res.**, v. 47, p. 3045–3051, 2014.
12. DOHNALOVÁ, K.; GREGORKIEWICZ, T.; KŮSOVÁ, K. Silicon quantum dots: Surface matters. **J. Phys-Condens. Mat.**, v. 26, n. 17, p. 173201, 2014.
13. PENG, F. et al. Silicon Nanomaterials Platform for Bioimaging, Biosensing, and Cancer Therapy. **Acc. Chem. Res.**, v. 47, p. 612 - 623, 2014.
14. CHENG, X. et al. Colloidal silicon quantum dots: from preparation to the modification of self-assembled monolayers (SAMs) for bio-applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, p. 2680-2700, 2014.

15. WARNER, J. H. et al. Water-Soluble Photoluminescent Silicon Quantum Dots. **Angew. Chem. Int. Edit.**, v. 44, p. 4550-4554, 2005.
16. EROGBOGBO, F. et al. Bioconjugation of Luminescent Silicon Quantum Dots for Selective Uptake by Cancer Cells. **Bioconjugate. Chem.**, v. 22, p. 1081-1088, 2011.
17. ERDEM, T.; DEMIR, HILMI VOLKAN. Semiconductor nanocrystals as rare-earth alternatives. **Nat. Photonics.**, v. 5, n. 126, 2011.
18. HEATH, J. R. A Liquid-Solution-Phase Synthesis of Crystalline Silicon. **Science**, v. 258, n. 5085, p. 1131-1133, 1992.
19. BALDWIN, R. K. et al. Solution reduction synthesis of surface stabilized silicon nanoparticles. **Chem. Commun.**, p. 1822 - 1823, 2002.
20. DHAS, N. A.; RAJ, C. P.; GEDANKEN,. Preparation of Luminescent Silicon Nanoparticles: A Novel Sonochemical Approach. **Chem. Mater.**, v. 10, n. 11, p. 3278 - 3281, 1998.
21. HEINRICH, J. L. et al. Luminescent Colloidal Silicon Suspensions from Porous Silicon. **Science**, v. 255, n. 5040, p. 66- 68, 1992.
22. LIU, Y. YANG, S.-M.; SATO, S.; KIMURA, K. Enhanced Photoluminescence from Si Nano-organosols by Functionalization with Alkenes and Their Size Evolution. **Chem. Mater.**, v. 18, n. 3, p. 637 - 642, 2006.
23. ŠVRCEK, V. et al. Aging effect on blue luminescent silicon nanocrystals prepared by pulsed laser ablation of silicon wafer in de-ionized water. **Appl. Phys. B**, v. 94, p. 133-139, 2009.
24. REED, M. A. Quantum Dots. **Sci. Am.**, p. 118-123, 1993.
25. REED, M. A. et al. Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure. **Phys. Rev Lett.**, v. 60, n. 6, p. 535 - 539, 1988.
26. PRASAD, P. N. **Nanophotonics**. New Jersey: Wiley InterScience, 2004.
27. FOX, M. **Optical Properties of Solids**. New York: Oxford, v. Second Edition, 2010.
28. PALUMMO, M.; BERNARDI, M.; GROSSMAN,. Exciton Radiative Lifetimes in Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. **Nano Lett.**, v. 15, n. 5, p. 2794–2800, 2015.
29. DONEGÁ, C. M.; BODE, ; MEIJERINK, A. Size- and temperature-dependence of exciton lifetimes in CdSe quantum dots. **Phys. Rev. B**, v. 74, p. 085320, 2006.
30. HAMMOND, R. B.; SILVER, R. N. Temperature dependence of the exciton lifetime in high-purity silicon. **Appl. Phys. Lett**, v. 36, n. 1, p. 68, 1980.

31. EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica**. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1979.
32. BRUS, L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. **J. Chem. Phys.**, v. 80, n. 9, p. 4403 - 4409, 1984.
33. MAIMAN, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. **Nature**, v. 187, p. 493, 1960.
34. YANG, G. W. Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals. **Prog. Mater. Sci.**, v. 52, p. 648–698, 2007.
35. PATIL, P. P. et al. Pulsed-laser – induced reactive quenching at liquid-solid interface: Aqueous oxidation of iron. **Phys. Rev. Lett.**, v. 58, p. 238, 1987.
36. VOGEL, A.; VENUGOPALAN, V. Mechanisms of Pulsed Laser Ablation of Biological Tissues. **Chem. Rev.**, v. 3, n. 103, p. 577-644, 2003.
37. ZENG, H.; DU, X. W.; AL., E. Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review. **Adv. Funct. Mater.**, v. 22, p. 1333-1353, 2012.
38. AMENDOLA, V.; MENEGHETTI, M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 11, 2009. 3805-3821.
39. AMENDOLA, V.; MENEGHETTI, M. What controls the composition and the structure of nanomaterials materials generated by laser ablation in liquid solution? **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2013. 3027.
40. YAN, ; CHRISEY, D. B. Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostructure generation. **J. Photoch. Photobio. C**, v. 3, n. 13, p. 204 - 223, 2012.
41. FABBRO, et al. Physical study of laserproduced plasma in confined geometry. **J. Appl. Phys.**, v. 68, p. 775, 1990.
42. PEYRE, et al. Experimental determination by PVDF and EMV techniques of shock amplitudes induced by 0.6-3 ns laser pulses in a confined regime with water. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 33, p. 498, 2000.
43. BERTHE, L.; FABBRO, R. ; PEYRE, P. ; BARTNICKI, E. Wavelength dependent of laser shock-wave generation in the water-confinement regime. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 85, n. 11, p. 7552, 1999.
44. KABASHIN , A. V.; MEUNIER, M. Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water. **J. Appl. Phys.**, v. 94, p. 7941, 2003.
45. NICHOLS, W. T.; SASAKI, T.; KOSH, N. Laser ablation of a platinum target in water. III. Laser-induced reactions. **J. Appl. Phys.**, v. 100, p. 114913, (2006).

46. NICHOLS, W. T.; SASAKI, ; KOSH, N. Laser ablation of a platinum target in water. II. Ablation rate and nanoparticle size distributions. **J. Appl. Phys.**, v. 100, p. 114912, 2006.
47. MOMMA, C. et al. Short-pulse laser ablation of solid targets. **Opt. Commun.**, v. 129, p. 134-142, 1996.
48. HASHIDA, M. et al. Non-thermal ablation of expanded polytetrafluoroethylene with an intense femtosecond-pulse laser. **Opt. Express**, v. 17, p. 13116–13121, 2009.
49. PEREZ, et al. Numerical study of the thermal ablation of wet solids by ultrashort laser pulses. **Phys. Rev. B**, v. 77, p. 014108, 2008.
50. ZHIGILEI, L. V.; LIN, ; S.,. Atomistic Modeling of Short Pulse Laser Ablation of Metals: Connections between Melting, Spallation, and Phase Explosion. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, p. 11892–11906, 2009, 113, 11892–11906.
51. ZHIGILEI, L. V.; KODALI, P. B. S.; GARRISON, B. J. A Microscopic View of Laser Ablation. **J. Phys. Chem. B**, v. 102, p. 2845-2853, 1998.
52. MIOTELLO , A.; KELLY,. Laser-induced phase explosion: new physical problems when a condensed phase approaches the thermodynamic critical temperature. **Appl. Phys A-Mater**, v. 69, p. S67–S73, 1999.
53. LORAZO, P.; LEWIS, L. J.; MEUNIER, M. Short-Pulse Laser Ablation of Solids: From Phase Explosion to Fragmentation. **Phys. Rev. Lett.**, v. 91, n. 22, 2003.
54. HASHIDA, et al. Non-thermal ablation of expanded polytetrafluoroethylene with an intense femtosecond-pulse laser. **Opt. Express**, v. 17, n. 15, p. 131116 - 13121, 2009.
55. VOGEL, A. et al. Femtosecond-Laser-Induced Nanocavitation in Water: Implications for Optical Breakdown Threshold and Cell Surgery. **Phys. Rev. Lett.**, v. 3, n. 100, p. 038102, 2008.
56. TSUJI, T. et al. Microsecond-resolved imaging of laser ablation at solid–liquid interface: investigation of formation process of nano-size metal colloids. **Appl. Surf. Sci.**, APPL SURF SCI, v. 229, p. 365–371, 2004.
57. SAKKA, ; OGATA, Y. H.; SAITO, K. Emission spectra of the species ablated from a solid target submerged in liquid: vibrational temperature of C2 molecules in water-confined geometry. **Appl. Surf. Sci.**, v. 197, p. 246-250, 2002.
58. TSUJI , T. et al. Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in polyvinylpyrrolidone solutions. **Appl. Surf. Sci.**, v. 254, p. 5224–5230, 2008.
59. WANG, C. X. et al. Nucleation and growth kinetics of nanocrystals formed upon pulsed-laser ablation in liquid. **Appl. Phys. Lett.**, v. 87, p. 201913, 2005.

60. SÖDERLUND, J. et al. Lognormal Size Distributions in Particle Growth Processes without Coagulation. **Phys. Rev. Lett.**, v. 11, n. 80, p. 2386, 1998.
61. DE GIACOMO, et al. Laser Ablation of Graphite in Water in a Range of Pressure from 1 to 146 atm Using Single and Double Pulse Techniques for the of Carbon Nanostructures. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 5123-5130, 2011.
62. DE GIACOMO, A.; DELL'AGLIO, M.; DE PASCALE, O. From single pulse to double pulse ns-Laser Induced Breakdown Spectroscopy under water: Elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples. **Spectrochim. Acta. B**, v. 62, p. 721–738, 2007.
63. ZHAO, et al. Experimental investigation of the collapse of laser-generated cavitation bubbles near a solid boundary. **Opt. Laser Technol.**, v. 39, p. 968–972, 2007.
64. MAFUNÉ, F. et al. Formation of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution of Surfactant. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, p. 5114-5120, 2001.
65. MAFUNÉ, F. et al. Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution. **J. Phys. Chem. B**, v. 104, p. 9111-9117, 2000.
66. AMENDOLA, V.; POLIZZI, S.; MENEGHETTI, M. Laser Ablation Synthesis of Gold Nanoparticles in Organic Solvents. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 7232-7237, 2006.
67. TSUJI, T. et al. Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution: influence of laser wavelength on the ablation efficiency (II). **J. Photoch Photobio. A**, v. 145, p. 201 - 207, 2001.
68. NICHOLS, W. T.; SASAKI, T.; KOSHIZAKI, N. Laser ablation of a platinum target in water. I. Ablation mechanisms. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 100, p. 114911, 2006.
69. [HTTP://WWW.MICROTRAC.COM](http://www.microtrac.com). **Microtrac**.
70. BROWN, R. XXVII. A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. **Phil. Mag.**, v. 4, p. 161-173, 1828.
71. HUANG, K. **Statistical Mechanics**. New York: John Wiley & Sons, 1987.
72. BERNE, B. J.; PECORA, R. **Dynamic Light Scattering**: with applications to chemistry, biology, and physics. New York: Dover Publications, 2000.
73. FRISKEN, B. J. Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data. **Appl. Optics**, v. 40, n. 24, p. 4087-4091, Aug 2001.

74. EINSTEIN, A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. **Ann. d. Phys.**, v. 322, p. 549-560, 1905.
75. ROSA, R. G. T. **Caracterização de nanopartículas de Bi**. UFPR. Curitiba, p. 75. 2013. (Dissertação).
76. STRUTT, J. W. On the light from the sky, its polarization and colour. **Philos. Mag.**, v. 41, n. 4, p. 447-454, 1871.
77. MIE, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. **Ann. Phys-Leipzig**, v. 330, p. 377, 1908.
78. ESCOBAR-ALARCOÍN, et al. An alternative procedure for the determination of the optical band gap and thickness of amorphous carbon nitride thin films. **Appl. Surf. Sci.**, n. 254, p. 412-415, 2007.
79. EUSTISA, ; EL-SAYED, M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. **Chem. Soc. Rev.**, v. 3, n. 35, p. 209-217, 2006.
80. OLIVEIRA, V. S. D. **Propriedades ópticas de nanopartículas de vanádio produzidas por ablação a laser**. UFPR. Curitiba, p. 81. 2013. (Dissertação).
81. ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A. **Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods Analítica and Techniques**. Le Mans, França: Wiley, 2007.
82. TAUC, J.; WOOD, D. L. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Phys. Rev. B**, v. 5, p. 3144, 1972.
83. CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley, v. 2ª ed., 1978.
84. RATKOVSKI, D. R. **Produção e Caracterização de Filmes de Bi-Mn crescidos por evaporação termica**. UFPR. Curitiba, p. 105. 2015. (Dissertação).
85. RAMOS, T. M. **Potencialidades da microscopia eletrônica (transmissão e varredura) e microscopia confocal como ferramentas para análise de amostras biológicas**. UFRGS. Porto Alegre, p. 49. 2013. (Dissertação).
86. KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 5 ed. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1978.
87. SCHRADER, B. **Infrared and Raman Spectroscopy- Methods and Applications**. New York: VCH Publishers, 1995.

88. BAUER, G.; RICHTER, W. **Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers**. Berlim: Springe, 1996.
89. RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 4309.
90. MURPHY, D. B. **Fundamentals of Light Microscopy and Eletronic Imaging**. New York: Wiley-Liss, 2001.
91. [HTTP://IMAGEJ.NIH.GOV/IJ/](http://imagej.nih.gov/ij/). **Image J - Image Processing and Analysis in Java**.
92. WARREN, B. E. **X-Ray Diffraction**. New York: Dover Publications, 1969.
93. ZHOU , Z.; BRUS, L.; FRIESNER, R. Electronic Structure and Luminescence of 1.1- and 1.4-nm Silicon Nanocrystals: Oxide Shell versus Hydrogen Passivation. **Nano Lett.**, v. 3, n. 2, p. 136 - 167, 2003.
94. YANG, S. et al. Size and Structure Control of Si Nanoparticles by Laser Ablation in Different Liquid Media and Further Centrifugation Classification. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, n. 44, p. 19091 - 19095, 2009.
95. YANG, S. et al. Origin of Blue Emission from Silicon Nanoparticles: Direct Transition and Interface Recombination. **J. Phys. Chem. C.**, v. 115, n. 43, p. 21056–21062, 2011.
96. ALLEN , F. G.; GOBELI, G. W. Work Function, Photoelectric Threshold, and Surface States of Atomically Clean Silicon. **Phys. Rev.** , v. 127, n. 1, p. 150 - 158, 1962.
97. PARKER, J. H.; FELDMAN, D. W.; ASHKIN,. Raman Scattering by Silicon and Germanium. **Phys. Rev.** , v. 155, n. 3, p. 712, 1967.
98. TEMPLE, P. A.; HATHAWAY, C. E. Multiphonon Raman Spectrum of Silicon. **Phys. Rev. B**, v. 7, n. 8, p. 3685, 1973.
99. HUMBERT, et al. Origin of the Raman bands, D1 and D2, in high surface area and vitreous silicas. **J. Non-Cryst. Solids** , v. 143, p. 75, 1992.
100. ETCHEPARE, J.; MERIAN, M.; SMETANKINE, L. Vibrational normal modes of SiO₂. I. α and β quartz. **J. Chem. Phys.** , v. 60, p. 1873, 1974.
101. CAHILL , J. E.; LEROI, G. E. Raman Spectra of Solid CO₂, N₂O, N₂, and CO. **J. Chem. Phys.**, v. 51, p. 1324, 1969.
102. D. L. WOOD; J. TAUC. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Phys. Rev. B**, v. 5, n. 8, p. 3144 - 3151, 1972.

103. PROOT, J. P.; DELERUE, C.; ALLAN, J. Electronic structure and optical properties of silicon crystallites: Application to porous silicon. **Appl. Phys. Lett.**, v. 61, p. 1948, 1992.
104. KOCH, F.; PETROVA-KOCH, V.; MUSCHIK, T. The luminescence of porous Si: the case for the surface state mechanism. **J. Lumin.**, v. 57, p. 271 - 281, 1993.
105. PROKES, S. M. Light emission in thermally oxidized porous silicon: Evidence for oxide-related luminescence. **Appl. Phys. Lett.**, v. 62, p. 3244, 1993.
106. OURMAZD, et al. Si→SiO₂ transformation: Interfacial structure and mechanism. **Phys. Rev. Lett.**, v. 59, n. 2, p. 213, 1987.
107. DOHNALOVÁ, K. et al. Surface brightens up Si quantum dots: direct bandgap-like size-tunable emission. **Light Sci. Appl.**, v. e47, n. 2, 2013.
108. PUZDER, A. et al. Surface Chemistry of Silicon Nanoclusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 88, n. 9, p. 097401, 2002.
109. HAPALA, P. et al. Theoretical analysis of electronic band structure of 2- to 3-nm Si nanocrystals. **Phys. Rev. B**, v. 87, p. 195420, 2013.
110. WOLKIN, M. V. et al. Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen. **Phys. Rev. Lett.**, v. 82, n. 1, p. 197, 1999.
111. IPPOLITO, M.; MELONI, S.; COLOMBO, L. Interface structure and defects of silicon nanocrystals embedded into a-SiO₂. **Appl. Phys. Lett.**, v. 93, n. 15, p. 153109, 2008.
112. HELMS, C. R.; POINDEXTER, E. H. The silicon-silicon dioxide system: Its microstructure and imperfections. **Rep. Prog. Phys.**, v. 57, n. 8, p. 791, 1994.
113. HILLER, D. et al. P₀ centers at the Si-nanocrystal/SiO₂ interface as the dominant photoluminescence quenching defect. **Appl. Phys. Lett.**, v. 107, n. 8, p. 084309, 2010.
114. COHEN, M. L.; BERGSTRESSER, T. K. Band Structures and Pseudopotential Form Factors for Fourteen Semiconductors of the Diamond and Zinc-blende Structures. **Phys. Rev. B**, v. 141, n. 2, p. 789, 1966.
115. HADJISAVVAS, G.; KELIRES, P. C. Structure and Energetics of Si Nanocrystals Embedded in a-SiO₂. **Phys. Rev. Lett.**, v. 93, p. 226104, 2004.
116. S. GODEFROO, S. et al. Classification and control of the origin of photoluminescence from Si nanocrystals. **Nat. Nanotechnol.**, v. 3, p. 174 - 178, 2008.