

# UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA, MATERIAIS E DE  
MINAS

Dissertação de Mestrado

Síntese e Caracterização de Nanopartículas  
Semicondutoras com  
Nanoestruturas tipo “núcleo/casca” CdS/CdSe  
Obtidas por Rota Coloidal

Autor: André Luiz Braga de Carvalho

Orientador: Prof. Dr. Herman Sander Mansur

Co-orientadora: Dra Alexandra Mansur

Fevereiro de 2012

# UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA, MATERIAIS E DE  
MINAS

**André Luiz Braga de Carvalho**

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS COM NANOESTRUTURAS TIPO “NÚCLEO/CASCA” CdS/CdSe OBTIDAS POR ROTA COLOIDAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Metalúrgica.

**Área de concentração:** Ciência e Eng. de Materiais  
**Orientador:** Prof. Dr. Herman Sander Mansur

**Co-orientadora:** Dra Alexandra Mansur

Belo Horizonte/MG

Escola de Engenharia da UFMG

Fevereiro de 2012

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, pelas portas abertas em meu caminho e pela força ao longo desta caminhada.

Ao meu orientador, Herman S. Mansur, pela paciência e pelos ensinamentos diversos ao longo de todo o projeto, influenciando no meu amadurecimento profissional e pessoal.

À Dra. Alexandra, pela orientação, dedicação e preocupação com o nosso aprendizado.

Aos meus irmãos Pedro, Felipe e Igor, que foram pessoas especiais nesse processo, motivos de orgulho para mim e que me deram força para sempre continuar.

Ao meu avô Aderbal, pela sabedoria de orientação e pelas conversas agradáveis em todos esses tempos de estudo.

À minha Mãe Cibele, a quem devo quase tudo que sou hoje. Eu te amo.

Ao meu pai Cláudio, pela força e dedicação em todos os momentos difíceis, por todo o tempo de conversa.

Aos amigos do LASMAT, pelos sorrisos nas horas mais complicadas e pela companhia.

Aos amigos e amigas que estão espalhados pelo Brasil, por todos os momentos alegres e de felicidade.

Ao CNPq, CAPES (bolsa de estudos) e FAPEMIG pelo auxílio financeiro e a todos que, de alguma forma, foram responsáveis por este trabalho, meus sinceros agradecimentos.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE NOTAÇÕES.....	x
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	03
2.1. Objetivos Específicos.....	03
3. REVISÃO TEMÁTICA.....	04
3.1. Semicondutores e fundamentos de Física Quântica.....	04
3.1.1. Propriedades Elétricas.....	04
3.1.2. Propriedades Quânticas.....	05
3.2. Nanopartículas Semicondutoras.....	08
3.2.1. Aplicações Tecnológicas dos Pontos Quânticos.....	13
3.2.2. Nanopartículas Híbridas.....	14
3.2.3. Nanopartículas Tipo Núcleo/casca.....	16
3.3. Coloides.....	17
3.4. Poli (álcool vinílico).....	19
3.5. Caracterização e Síntese dos Quantum Dots.....	20
3.5.1. Síntese de Quantum Dots.....	20
3.5.2. Caracterização Morfológica.....	21
3.5.2.1. <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</i> .....	22
3.5.3. Caracterização Espectroscópica.....	23
3.5.3.1. <i>UV-Vis</i> .....	23
3.5.3.2. <i>Fotoluminescência (PL)</i> .....	24
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	26
4.1. Fluxograma Geral.....	26
4.2. Procedimento Experimental Para a Obtenção do Núcleo de CdS.....	27

4.2.1. Reagente.....	27
4.2.2. Métodos de Preparação das Soluções Precursoras.....	27
4.2.2.1. Preparação da solução de tioacetamida em duas concentrações diferentes, a $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e outra a $2,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .....	27
4.2.2.2. Preparação da solução de perclorato de cádmio em duas concentrações diferentes, a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ e outra a $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .....	28
4.2.2.3. Preparação da solução de Poli (álcool vinílico) a $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .....	28
4.2.3. Síntese de Nanopartículas de CdS em soluções de PVA com influência da temperatura.....	28
4.2.4. Síntese de Nanopartículas de CdS em solução de PVA com variação de razão molar de $\text{Cd}^{+2}/\text{S}^{-2}$ .....	29
4.3. Procedimento Experimental Para a Obtenção da casca de CdSe.....	32
4.3.1. Métodos de Preparação da solução Precursora.....	32
4.3.1.1. Preparo de 250mL de solução de sulfito de sódio $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .....	32
4.3.1.2. Reação de 200mL de $\text{Na}_2\text{SO}_3$ $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , com 0,1mol de selênio.....	32
4.3.1.3. Diluição solução de selênio sulfito de sódio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ para $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .....	33
4.3.2. Síntese de Nanopartículas de CdS/CdSe tipo núcleo casca.....	33
4.4. Caracterização Espectroscópica.....	35
4.4.1. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (UV-Vis).....	35
4.4.2. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).....	31
4.5. Caracterização Morfológica.....	36
4.5.1. Microscopia eletrônica de Transmissão.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
5.1. Influência da temperatura na síntese de nanocristais de CdS.....	37
5.1.1. Hidrólise da Tioacetamida (Precursor de $\text{S}^{-2}$ ).....	37
5.1.2. Análise do diâmetro, dispersão e concentração dos QDs de CdS estabilizados por PVA utilizando UV-Vis.....	39

5.1.3. Análise de fotoluminescência QDs de CdS com a Influência da temperatura.....	44
5.1.4. Análise do diâmetro dos QDs de CdS por TEM.....	48
5.1.5. Termodinâmica da reação de formação de Pontos Quânticos.....	49
5.1.6. Análise do diâmetro dos QDs de CdS com variação da razão molar de CdS.....	51
5.2. Síntese da casca de CdS/CdSe.....	54
5.2.1. Análise da estabilidade dos QDs de CdS/CdSe por UV-Vis.....	57
5.2.2. Análise do diâmetro das nanopartículas de CdS feitas por TEM e Analisados por <i>ImageJ</i> .....	61
5.2.3. Análise do Diâmetro do Núcleo/Casca de CdS/CdSe em Razão Molar de 2:1 .....	65
5.2.4. Análise do Parâmetro de Rede e de EDS das Nanopartículas de CdS/CdSe 2:1.....	67
5.2.5. Análise do Diâmetro do Núcleo/Casca de CdS/CdSe em razão molar de 3:1.....	69
5.2.6. Análise do Parâmetro de Rede e de EDS das Nanopartículas de CdS/CdSe 3:1.....	72
5.2.7. Análise de Fotoluminescência do núcleo de CdS e núcleo casca de CdS/CdSe.....	74
5.2.8. Análise do confinamento quântico do núcleo casca de CdS/CdSe.....	78
6. CONCLUSÃO.....	81
7. TRABALHOS FUTUROS.....	82
8. CONTRIBUIÇÃO PARA A LITERATURA.....	83
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84
APÊNDICE I.....	89
APÊNDICE II.....	97

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1</b> – Diagrama multidisciplinar de aplicações da Nanotecnologia.....	1
<b>Figura 3.1</b> – Emissão do fóton quando este volta ao estado fundamental pelas transições previstas por Bohr.....	6
<b>Figura 3.2</b> – Um diagrama simplificado mostrando os níveis de energia para os condutores, semicondutores e isolantes. As caixas em verde representam as bandas de valência, as caixas cinzas representam, a 0 K, bandas de condução. As setas representam a energia da banda proibida $E_g$ (MURPHY, COFFER, 2002).....	7
<b>Figura 3.3</b> – Diagrama dos Níveis de Energia, e a discretização, no surgimento de novos níveis devido a dimensões pequenas nos semicondutores. As setas representam a energia da banda proibida $E_g$ .....	9
<b>Figura 3.4</b> – Esquema que apresenta o menor estado excitado, que envolve as transições $1S_e - 1S_h$ , esta é referida como o primeiro estado excitado. (JUZENAS et. al, 2008).....	10
<b>Figura 3.5</b> – Diagrama das propriedades dos Quantum Dots, distribuídas entre Ópticas e Geométricas .....	12
<b>Figura 3.6</b> – Soluções de nanopartículas coloidais (CdSe), sob iluminação ultravioleta.....	13
<b>Figura 3.7</b> – Esquema de ligação da albumina/QDs de Sulfeto de Cádmio (SELIM, KANG e GUO, 2009).....	15
<b>Figura 3.8</b> – Estrutura do QD junto com sua fonte de reação (grupo carboxílico) com moléculas biológicas. (MANSUR E MANSUR, 2010).....	16
<b>Figura 3.9</b> – Configuração de uma partícula de QD. Núcleo/casca .....	17
<b>Figura 3.10</b> – Polimerização do poliacetato de vinila .....	19
<b>Figura 3.11</b> – Síntese do PVA através da hidrólise do PVA .....	20
<b>Figura 3.12</b> – Estrutura química do PVA .....	20

<b>Figura 3.13</b> – Imagem de um nanocristal feita pelo microscópio eletrônico de transmissão.....	22
<b>Figura 3.14</b> – Espectro de absorção UV-Vis para QDs de CdS com diferentes diâmetros em solução aquosa (MURPHY e COFFER, 2002).....	23
<b>Figura 3.15</b> – Curva característica do espectro da fotoluminescência.....	25
<b>Figura 4.1</b> – Fluxograma geral do procedimento experimental.....	26
<b>Figura 4.2</b> – Nanopartícula com estrutura núcleo/casca objeto deste estudo.....	27
<b>Figura 4.3</b> – Fluxograma para a obtenção do núcleo de CdS variando a temperatura.....	30
<b>Figura 4.4</b> – Fluxograma para a obtenção do núcleo de CdS variando a razão molar do Cd.....	31
<b>Figura 4.5</b> – Aparato de preparação da solução de selênio sulfito de sódio.....	33
<b>Figura 4.6</b> – Fluxograma de preparação dos QDs de CdS/CdSe tipo núcleo/casca...	34
<b>Figura 4.7</b> – Fluxograma para a caracterização da partícula de CdS/CdSe.....	36
<b>Figura 5.1</b> – Espectro de UV-VIS para a solução de CdS. (a) 95°C, (b) 60°C (c) 25°C.....	39
<b>Figura 5.2</b> – Modo de Estimativa da dispersão (HWHM) dos QDs de CdS a 25°C....	40
<b>Figura 5.3</b> – Relação entre $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ para solução de QDs de CdS na temperatura de 25°C.....	42
<b>Figura 5.4</b> – Relação da temperatura com a absorbância relativa de CdS.....	43
<b>Figura 5.5</b> – Espectro de fotoluminescência nas temperaturas de 25°C e 95°C.....	45
<b>Figura 5.6</b> – Luminescência de CdS nas temperaturas com $\lambda_{excitação} = 256$ nm.....	45
<b>Figura 5.7</b> – Estrutura de bandas de CdS tipo <i>bulk</i> e QDs para o espectro de CdS (MATHER <i>et al.</i> 2011).....	46
<b>Figura 5.8</b> – Representação esquemática do mecanismo de estabilização: interação com os grupos hidroxilas das cadeias de PVA (MANSUR <i>et al.</i> , 2011).....	47

<b>Figura 5.9</b> – a) Imagem feita por TEM das partículas de CdS com o Histograma do diâmetro das partículas em nanômetros com a frequência.....	48
<b>Figura 5.10</b> – Diagrama representando a energia livre pelo raio crítico da formação e nucleação de nanopartículas.....	50
<b>Figura 5.11</b> – Espectro de UV-Vis para a solução de CdS/PVA: a) CdS com razão molar de 3:1. b) razão molar 2:1. c) razão molar 1:1.....	51
<b>Figura 5.12</b> – Gráfico de tendência de aumento da Energia da Banda proibida e diminuição do tamanho dos QDs de CdS em relação à razão molar.....	53
<b>Figura 5.13</b> – Relação entre $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ para solução de QDs de CdS: a) Razão molar de CdS de 1:1. b) Razão molar de CdS de 2:1. c) Razão molar de CdS de 3:1.....	53
<b>Figura 5.14</b> – Espectro de UV-Vis de CdS/CdSe de razão molar de CdS em 2:1.....	57
<b>Figura 5.15</b> – Evolução da estabilidade segundo o comprimento de onda do éxciton pelo tempo da razão molar de CdS em 2:1.....	58
<b>Figura 5.16</b> – Espectro de UV-Vis de CdS/CdSe de razão molar de CdS em 3:1.....	59
<b>Figura 5.17</b> – Evolução da estabilidade segundo o comprimento de onda pelo tempo da razão molar de CdS em 3:1.....	60
<b>Figura 5.18</b> – Foto da amostra de CdS núcleo, CdS/CdSe núcleo/casca em solução. ....	61
<b>Figura 5.19</b> – Histograma da distribuição do diâmetro das partículas em relação à frequência de todos os pontos analisadas.....	62
<b>Figura 5.20</b> – a) Imagem de CdS/CdSe feita por TEM em escala de 10nm. b) Imagem de CdS/CdSe feita por TEM em escala de 20nm. c) Histograma da distribuição do diâmetro das partículas em relação à frequência com n=131.....	65
<b>Figura 5.21</b> – Imagem de TEM de CdS/CdSe mostrando os parâmetros de rede de razão molar de CdS em 2:1.....	68
<b>Figura 5.22</b> – Análise de EDS das imagens de CdS/CdSe feitas por TEM em 2:1.....	69

<b>Figura 5.23</b> – Imagem de TEM de CdS/CdSe em razão molar 3:1 e histograma do diâmetro com a frequência .....	71
<b>Figura 5. 24</b> – Imagem de TEM de CdS/CdSe mostrando os parâmetros de rede de 3:1.....	73
<b>Figura 5.25</b> – Análise de EDS das imagens de CdS/CdSe feitas por TEM em 3:1.....	74
<b>Figura 5.26</b> – Espectro de Fotoluminescência dos núcleos de CdS e dos sistemas núcleo/casca de CdS/CdSe: a) Núcleo de CdS em razão molar 2:1 de Cd <sup>2+</sup> :S <sup>2-</sup> . b) Núcleo de CdS em razão molar 3:1 de Cd <sup>2+</sup> :S <sup>2-</sup> . c) Núcleo/casca de CdS/CdSe em razão molar 2:1 de Cd <sup>2+</sup> :S <sup>2-</sup> . d) Núcleo/casca de CdS/CdSe em razão molar 3:1 de Cd <sup>2+</sup> :S <sup>2-</sup> .....	75
<b>Figura 5.27</b> – Luminescência dos QDs de CdS do núcleo, CdS/CdSe com razão molar de CdS 2:1 e razão molar CdS 3:1: $\lambda_{\text{excitação}} = 256 \text{ nm}$ .....	76
<b>Figura 5.28 - a )</b> Diagrama das estruturas de bandas de CdS em razão molar CdS de 2:1 (Vermelho) e 3:1 (Azul) b) Emissão dos QDs de CdS.....	77
<b>Figura 5. 29</b> – Estrutura de bandas entre a banda de valência ( $E_v$ ) e banda de condução ( $E_c$ ): <b>a)</b> dois semicondutores separadas CdS e CdSe, com suas respectivas energias da banda proibida ( $E_{\text{QD}}$ ). <b>b)</b> Distorção das bandas pelo crescimento da casca de CdSe.....	79

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 3.1</b> – Energia de Gap dos diferentes tipos de materiais.....	7
<b>Tabela 3.2</b> – Parâmetros para os semicondutores. (CHAVES, 2006).....	11
<b>Tabela 4.1</b> – Relação dos volumes de Precursor de $Cd^{2+}$ e $S^{2-}$ e água DI para síntese de CdS.....	32
<b>Tabela 4.2</b> – Relação dos volumes de QDs de CdS e selênio sulfito de sódio para síntese de CdS/CdSe núcleo/casca.....	34
<b>Tabela 5.1</b> – Relação do pH da SOL-A1 com o tempo.....	37
<b>Tabela 5.2</b> – Relação dos valores finais, iniciais e módulo da variação do pH, concentração de $H^+$ e de $OH^-$ .....	38
<b>Tabela 5.3</b> – Relação da energia da banda proibida ( $E_{QD}$ ), comprimento de onda de absorção ( $\lambda_{Exciton}$ ), diâmetro das partículas de CdS e dispersão (HWHM).....	40
<b>Tabela 5.4</b> – Relação da energia da banda proibida ( $E_{QD}$ ), comprimento de onda de absorção ( $\lambda_{Exciton}$ ), diâmetro das partículas de CdS, absortividade ( $\epsilon$ ), absorbância (A) e concentração das partículas de CdS (C).....	44
<b>Tabela 5.5</b> – Relação da energia da banda proibida ( $E_{QD}$ ), comprimento de onda de absorção ( $\lambda_{Exciton}$ ), diâmetro das partículas de CdS, coeficiente de absorção( $\epsilon$ ), concentração (C) e dispersão (HWHM).....	52
<b>Tabela 5.6</b> – Valores da energia da banda proibida $E_{QD}$ , comprimento de onda do onset $\lambda_{onset}$ e <i>Blue-Shift</i> dos QDs de CdS com variação da razão molar de CdS.....	54
<b>Tabela 5.7</b> – Relação da energia da banda proibida ( $E_{QD}$ ), comprimento de onda de absorção ( $\lambda_{Exciton}$ ), diâmetro das partículas de CdS, coeficiente de absorção( $\epsilon$ ), Absorbância dos QDs de CdS, concentração (C) e Raio dos núcleos de CdS ( $r_{ab}$ ) com variação molar de CdS.....	55
<b>Tabela 5.8</b> – Relação do volume da calota da nanoesfera $V_{CD}(ML_x)$ , a quantidade de monocamadas (x), espessura de cada monocamada (d), quantidades de monômeros	

de CdSe [ $n_{CD}(ML_x)$ ], número de mols necessários para x monocamadas ( $n_{CD}$ ) e volume do precursor de selênio.....	56
<b>Tabela 5.9</b> – Evolução da estabilidade dos QDs núcleo/casca.....	61
<b>Tabela 5.10</b> – Valores da média do diâmetro dos QDs de CdS em razão molar de 2:1, o desvio padrão ( $\sigma$ ), limite do erro estatístico (LEE), limite do erro sistemático (LES) e incerteza ( $\Delta D_{QD}$ ).....	63
<b>Tabela 5.11</b> – Valores médios do diâmetro dos QDs CdS/CdSe em razão molar 2:1 mais ou menos suas incertezas, respectivamente.....	66
<b>Tabela 5.12</b> – Valores médios dos diâmetros dos QDs de CdS/CdSe em razão molar 3:1 mais ou menos suas incertezas, respectivamente.....	72

## Lista de Notações

$\mu\text{m}$	Micrômetro
0 K	Zero Kelvin (Temperatura)
AFM	Microscópio de Força Atômica
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
$\text{cm}^3$	Centímetro Cúbico
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono
DI	Deionizada
$e^-$	Elétron como Portador de Carga Negativa
$E_g$	Energia da banda proibida
eV	Eletro volts
$h^+$	Buraco com Portador de Carga Positiva
$\text{H}_2$	Gás Hidrogênio
kg	Quilograma
$\text{m}^2$	Metro Quadrado
M	Molar
mL	Mililitro
mM	Milimolar
nm	Nanômetro
PL	Fotoluminescência
PVA	Poli (Álcool vinílico)
PVA-COOH	Poli (Álcool vinílico) Carboxilado
QD	Quantum Dots
s	Segundos
SEM	Microscópio eletrônico de varredura
TEM	Microscópio eletrônico de transmissão
UV-Vis	Ultravioleta e visível

$\hbar$	razão entre a constante de Planck e $2\pi$
$\alpha$	coeficiente de absorção
$\nu$	frequência de radiação
$\lambda_{\text{exciton}}$	comprimento de onda de <i>éxciton</i>
$\lambda_{\text{onset}}$	comprimento de onda do <i>onset</i>
Bulk	sólido estendido
$E_{\text{QD}}$	energia de banda proibida o ponto quântico
eV	elétron volt
$h$	constante de Planck
$m_0$	massa do elétron em repouso
$m_e$	massa do elétron
$m_H$	massa do buraco no semiconductor
$\epsilon_0$	constante dielétrica no vácuo
$\epsilon_\infty$	constante dielétrica do meio
$K_{\text{ps}}$	constante do produto de solubilidade
S	grau de supersaturação de nanocristais
$r^*$	raio crítico de equilíbrio
$\Delta G^*$	Energia livre de Gibbs crítica
CdS	Sulfeto de Cádmió
CdSe	Seleneto de Cádmió
HWHM	<i>Half Width at Half Maximum</i>
mmol	Milimol
SOL A	Solução A
SOL B	Solução B
SOL C	Solução C

SOL A1

Solução A1

## RESUMO

Quantum Dots (QDs) são nanopartículas semicondutoras com propriedades de confinamento quântico. A síntese via rota aquosa destes nanocristais, quando comparada a outros métodos de síntese, é reprodutível, menos tóxica e capaz de formar materiais biocompatíveis. O poli (álcool vinílico), PVA, tem importância significativa na estabilização e no controle da nucleação e do crescimento dos QDs de sulfetos de cádmio (CdS), núcleo e sulfeto de cádmio passivados com uma casca de seleneto de cádmio (CdS/CdSe), além de ser um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais. Alguns aspectos foram estudados como a influência da temperatura e da variação da razão molar de cádmio e enxofre na síntese dos QDs de CdS núcleo.

A caracterização morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), em seguida, uma análise de tamanho dos QDs foi feita pelo programa *ImageJ*. Foi realizada também uma caracterização espectroscópica por ultravioleta visível (UV-Vis) para monitorar a formação e a estabilidade coloidal dos pontos quânticos de CdS núcleo e CdS/CdSe em configuração núcleo/casca. Por fim uma caracterização espectroscópica por fotoluminescência (PL) foi realizada para monitorar os espectros de emissão dos QDs de CdS núcleo e CdS/CdSe núcleo/casca.

Com isso foi possível sintetizar QDs de CdS núcleo com média no diâmetros de 3,4 nm e QDs de CdS/CdSe núcleo/casca com média do diâmetro de 3,9 a 4,4 nm, estáveis em solução coloidal.

## ABSTRACT

Quantum Dots (QDs) are semiconductor nanoparticles with quantum confinement properties. The synthesis of these nanocrystals via aqueous route, when compared to other synthesis methods, is reproducible, less toxic and capable of forming biocompatible materials. Poly (vinyl alcohol), PVA, has significant importance in the stabilization and control of nucleation and growth of cadmium sulfide QDs (CdS), as it is a semicrystalline polymer which is soluble in water with good interfacial characteristics. Some aspects have been studied as the influence of temperature and variation of the molar ratio of cadmium and sulfur in the synthesis of CdS QDs core.

The morphological characterization was performed by transmission electron microscopy (TEM), the analysis of the size of QDs was made by the program ImageJ. A spectroscopic characterization by ultraviolet visible (UV-Vis) was also carried out to monitor the formation and stability of quantum dots of CdS core and CdS/CdSe setting in core/shell. Finally a spectroscopic characterization by photoluminescence (PL) was performed to monitor the emission spectra of CdS QDs core and CdS/CdSe core/shell.

It was then possible to synthesize CdS QDs with average core diameters of 3,4 nm in the QDs and CdS / CdSe core / shell with an average diameter of 3,9 to 4,4 nm, stable colloidal solution.

## 1. INTRODUÇÃO

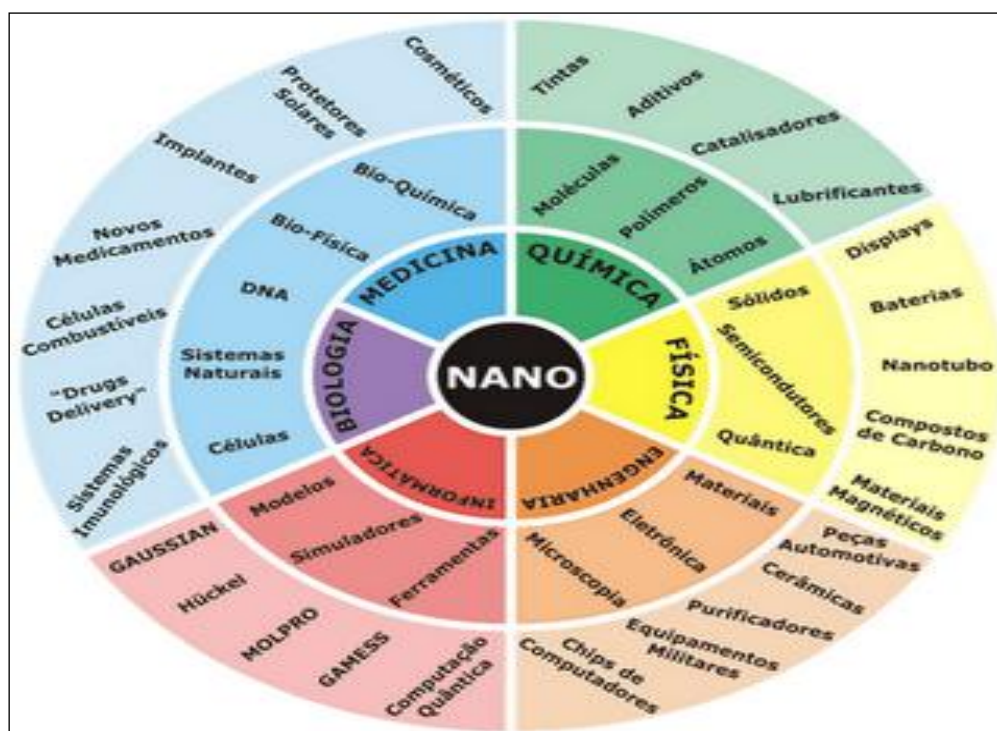
Muito se tem discutido sobre os avanços em nanotecnologia e nanociência nas últimas décadas. O crescimento dos investimentos destinados aos estudos baseados em nanotecnologia chama atenção para a dita “Nova Revolução Industrial”, que já está inserida no cotidiano da população mundial segundo o site [www.cartamaior.com.br](http://www.cartamaior.com.br) de janeiro de 2012. A nanotecnologia se refere à fabricação, manipulação e estudo de estruturas na faixa de 1-100 nanômetros (nm) ou um bilionésimo de um metro.

As discussões sobre a análise de dimensão em escala nanométrica foi sugerida há tempos por Richard Feynman, o primeiro a introduzir esse conceito em sua famosa palestra ocorrida em 1959. "*There's Plenty of Room at the Bottom*" (apud MANSUR, 2010). Em uma tradução livre, "*Há muito espaço lá em baixo*". Desde então as pesquisas sobre esta área têm crescido satisfatoriamente.

Segundo pesquisa no site do Laboratório de Química Avançada da Universidade de Campinas, nos primeiros meses de 2008, os Estados Unidos destinaram um orçamento de US\$ 3,7 bilhões, vindo em seguida o Japão com US\$ 2,5 bilhões e a Europa com um orçamento de US\$ 2,4 bilhões. Já no resto do mundo, o incentivo somava US\$ 1 bilhão. Isso se reflete no número de publicações, patentes, avanços científicos e de aplicações. Estima-se que cerca de 30% do PIB dos EUA foi endereçado às indústrias nanotecnológicas em 2010. Conforme a ABDI (Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial), o Brasil é o 25º país no *ranking* mundial de nanotecnologia.

Mas este panorama vem mudando. No Brasil as publicações estão mais aceleradas. Em relação à taxa de crescimento das publicações em nanotecnologia, levando-se em conta 18 países estudados (FERNANDES, FILGUEIRAS, 2010), o Brasil só fica atrás de Cingapura e Coréia. Esses dados sustentam que a pesquisa em nanotecnologia no Brasil está em crescimento, com destaque para a produção da Universidade de São Paulo e da Universidade Estadual de Campinas, seguida pela Universidade de Brasília e pela Universidade Federal de Minas Gerais. (FERNANDES, FILGUEIRAS, 2010).

A nanotecnologia pode ser pesquisada segundo várias áreas de conhecimentos, passando por engenharia de materiais, medicina, biomedicina, química, física, entre outros, como é visto na Figura 1.1 (MANSUR, 2010).



**Figura 1.1** - Diagrama multidisciplinar de aplicações da Nanotecnologia.

A nanotecnologia, como área multidisciplinar, integra os vários conceitos de diversas áreas em uma premissa comum de gerar tecnologia apropriada e direcionada. Contudo, se faz necessário o investimento a médio e longo prazo, para o aprimoramento das pesquisas gerando aplicações tecnológicas.

Em particular, os estudos em nanopartículas semicondutoras de sulfeto de cádmio e seleneto de cádmio englobam esse processo, como a síntese e caracterização destas, para diversas aplicações como, por exemplo, aplicações biomédicas, biotecnologia e medicina (MANSUR, 2010).

Inserido no contexto da nanotecnologia, este trabalho tem como objetivo realizar a síntese de pontos quânticos de sulfeto de cádmio (núcleo) passivados por seleneto de cádmio (casca).

## **2. OBJETIVOS**

Este trabalho tem por objetivo geral sintetizar e caracterizar nanopartículas semicondutoras do tipo “núcleo/casca” de CdS/CdSe obtidas por rota coloidal aquosa, utilizando Poli (álcool vinílico), PVA como agente estabilizante.

### **2.1. Objetivos Específicos**

**2.1.1.** Sintetizar nanopartículas de sulfeto de cádmio (CdS) em meio aquoso por rota coloidal em três temperaturas, 25°C, 60°C e 95°C, utilizando PVA como estabilizante;

**2.1.2.** Sintetizar nanopartículas de CdS com sua “casca” de seleneto de cádmio (CdSe) em meio aquoso por rota coloidal; obtidas em PVA como estabilizantes;

**2.1.3.** Caracterizar, por espectroscopia no Ultravioleta – Visível (UV-Vis) e por Fotoluminescência (PL), nanopartículas de CdS e nanopartículas de CdS/CdSe em configuração núcleo/casca, ambas utilizando o PVA como estabilizante;

**2.1.4.** Caracterizar a morfologia das nanopartículas semicondutoras de CdS e nanopartículas de CdS/CdSe em configuração núcleo/casca por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), ambas utilizando o PVA com estabilizantes;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Semicondutores e fundamentos de Física Quântica

##### 3.1.1. Propriedades Elétricas

Os sólidos inorgânicos cristalinos podem ser divididos em três grupos, de acordo com sua distribuição eletrônica: Condutores, Isolantes e Semicondutores (MURPHY, COFFER, 2002).

Os condutores (exemplos: ouro, prata, chumbo, cobre etc), à temperatura ambiente são bons condutores de eletricidade, pois apresentam baixa resistividade elétrica,  $\rho$ , esta é uma característica do metal em questão. Ele está intimamente relacionado à resistência  $R$  de um fio de comprimento  $L$  através da área da seção transversal  $A$ . Relacionado pela equação 3.1. (VALADARES, CHAVES e ALVES, 2005)

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (3. 1)$$

Com o aumento da temperatura a resistividade do material aumenta, pois se eleva a frequência de choque dos elétrons do metal e, com uma maior oscilação do seu núcleo, é diminuída assim a condução elétrica. Já nos semicondutores (exemplo: selênio, telúrio, silício etc.) acontece justamente o contrário, com o aumento da temperatura a resistividade diminui.

Condutores e semicondutores se diferenciam pelo número de elétrons livres disponíveis para a condução elétrica. Nos condutores esse número é de aproximadamente  $10^{22}$  elétrons/cm<sup>3</sup>. Em outras palavras, cada átomo do material contribuiu com um elétron basicamente (VALADARES, CHAVES e ALVES, 2005). Já nos semicondutores o número de elétrons livres é mais reduzido, cerca de  $10^{12}$  a  $10^{19}$  por cm<sup>3</sup>. Nos isolantes não há elétrons livres, mesmo em temperaturas elevadas.

O estudo dos semicondutores se fundamenta basicamente na teoria quântica, pois além de estudar sua estrutura e sua condutividade elétrica através das bandas de

energia, há também a análise do fenômeno de emissão de partículas de luz (fótons) por excitação de elétrons quando estes elétrons voltam ao estado fundamental.

### 3.1.2. Propriedades Quânticas

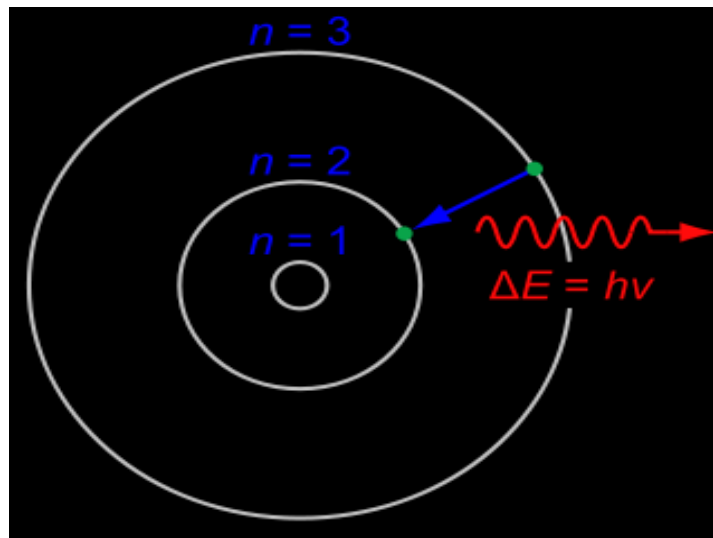
Max Planck foi um dos primeiros cientistas a tentar explicar o conceito da radiação do corpo negro que é o começo dos estudos quânticos da matéria. Mais tarde Einstein atribuiu o caráter de partícula à luz, chamada Fóton, cuja energia  $E$  é proporcional à frequência  $f$  da onda eletromagnética associada. (VALADARES, CHAVES e ALVES, 2005). Onde  $h$  é a constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg / s}$ ), equação 3.2.

$$E = hf \quad (3.2)$$

O cientista Bohr utilizou este conceito para explicar a emissão de fótons pelo átomo pela excitação dos elétrons, que passam de uma órbita de maior energia para uma de menor energia. A energia do fóton emitido seria a diferença de energias das duas órbitas correspondentes. A energia de cada nível é dada pela equação 3.3 onde  $n$  são os níveis circulares associados aos elétrons e este é um número inteiro, segundo Bohr.

$$E_n = \frac{E_0}{n^2} \quad (3.3)$$

Onde  $E_0$  é constante expressa em elétron-volt (eV) (energia adquirida por um elétron quando este é submetido a uma diferença de potencial de 1 volt), e  $E_0 = -13,6 \text{ eV}$ . A Figura 3.1 mostra o processo de emissão do fóton.

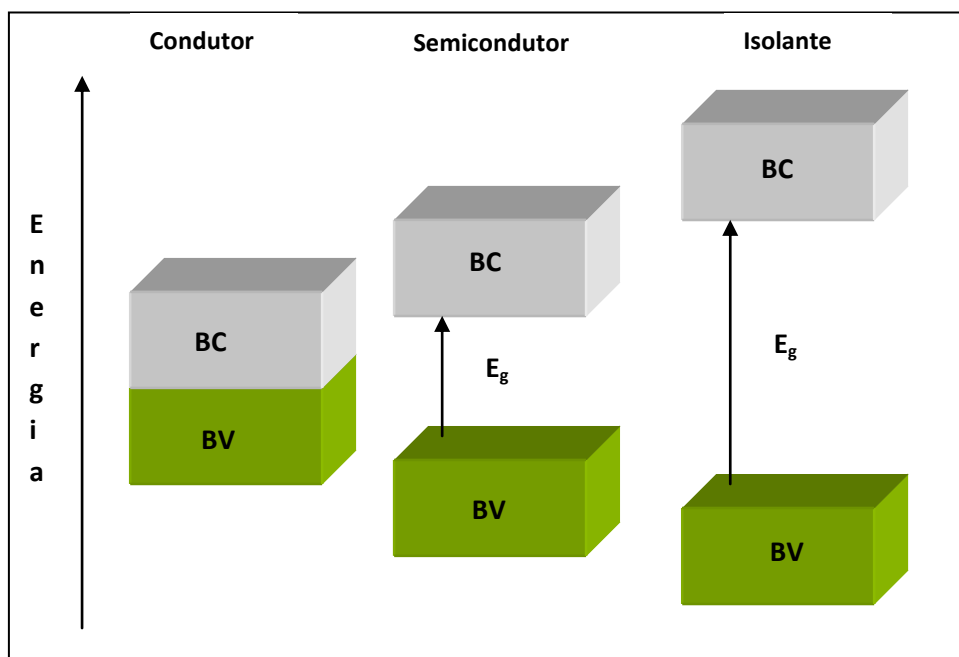


**Figura 3.1-** Emissão do fóton quando este volta ao estado fundamental pelas transições previstas por Bohr.

Para explicar as diferenças, do ponto de vista quântico, entre condutores e semicondutores é determinante introduzir um esclarecimento sobre a teoria de bandas. Essas bandas são denominadas bandas de energia.

Na física do estado sólido a condutividade elétrica do material é devida aos elétrons em bandas parcialmente cheias, ou seja, esta condutividade dos cristais inorgânicos é causada pela excitação de alguns elétrons de banda de valência, BV (nível de energia mais baixo), para a banda de condução, BC (nível de energia superior à banda de valência onde se dá a condutividade elétrica). Quando este é ejetado ele deixa na BV um buraco portador de carga positiva ( $h^+$ ). Conseqüentemente o elétron na BC também se mostra como portador de carga ( $e^-$ ).

Esta energia para a excitação do elétron de banda de valência para a banda superior chama-se energia de *band gap* ( $E_g$ ) ou energia da banda proibida. Vide Figura 3.2.



**Figura 3.2-** Um diagrama simplificado mostrando os níveis de energia para os condutores, semicondutores e isolantes. As caixas em verde representam as bandas de valência, as caixas cinzas representam, a 0 K, as bandas de condução. As setas representam à energia da banda proibida  $E_g$  (MURPHY, COFFER, 2002)

Com isso, a emissão de luz decorre da recombinação do par “elétron-buraco”. Os elétrons injetados na BC decaem para estados vazios de mais baixa energia na BV, emitindo fótons com praticamente a mesma frequência, característica da energia da banda proibida do semicondutor.

Na tabela 3.1 encontram-se as diferenças da energia da banda proibida dos condutores, semicondutores e isolantes, especificados em elétron-volt (VALADARES, CHAVES e ALVES, 2005).

**Tabela 3.1-** Energia da banda proibida dos diferentes tipos de materiais.

	<b>Condutores</b>	<b>Semicondutores</b>	<b>Isolantes</b>
<b>Energia da Banda Proibida (eV)</b>	0,1	0,5 a 3,5	>4,0

### 3.2. Nanopartículas Semicondutoras

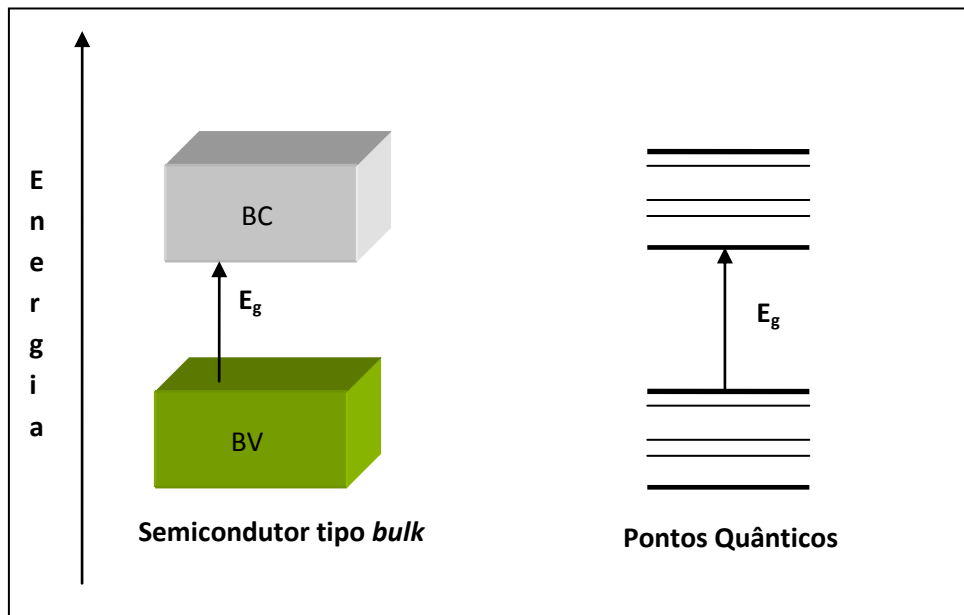
Com estas distinções entre condutores e semicondutores, uma nova linha de pesquisa e aplicações para os semicondutores está surgindo nas últimas décadas. E novos sistemas estão sendo investigados, estes chamados de *Quantum dots*, QDs (Pontos Quânticos), também conhecidos como nanopartículas semicondutoras. Os sistemas se compõem de cristais semicondutores isolados com diâmetro de alguns nanômetros ( $10^{-9}$  m). Eles se comportam como um poço de potencial e confinam elétrons nas três dimensões espaciais numa região do tamanho da ordem de comprimento de onda de “De Broglie” (RAHAM, 2008).

Os Pontos Quânticos apresentam diâmetro de 2-20 nm. Porém, seu diâmetro deve ser abaixo de 10 nm (KLUSON *et al.*, 2007). Este fator melhora as propriedades ópticas do material e ajuda a evitar a fotodegradação.

Devido às dimensões nanométricas dos buracos ( $h^+$ ) e elétrons ( $e^-$ ), eles sofrem um forte confinamento quântico, modificando assim as propriedades ópticas do material. Esta mudança ocorre porque os elétrons da BV tornam-se confinados na superfície do nanocristal, quando há uma excitação por um fóton. Isto ocorre porque o material não se comporta mais como uma rede cristalina<sup>1</sup>, onde os elétrons estão livres para migrar para qualquer lugar do cristal, sofrendo assim pequenas perturbações dos núcleos dos átomos (MORRISON, ESTLE E LANE, 1976). Devido a este fenômeno, quando há redução do cristal a escala nanométrica ocorre um distanciamento energético das bandas, e isso se reflete no aumento da energia da banda proibida. Outro fenômeno também é presenciado com aumento energético das bandas, no qual surgem bandas discretas a mais entre as bandas de valência e de condução. Na Figura 3.3 este fenômeno é exemplificado.

---

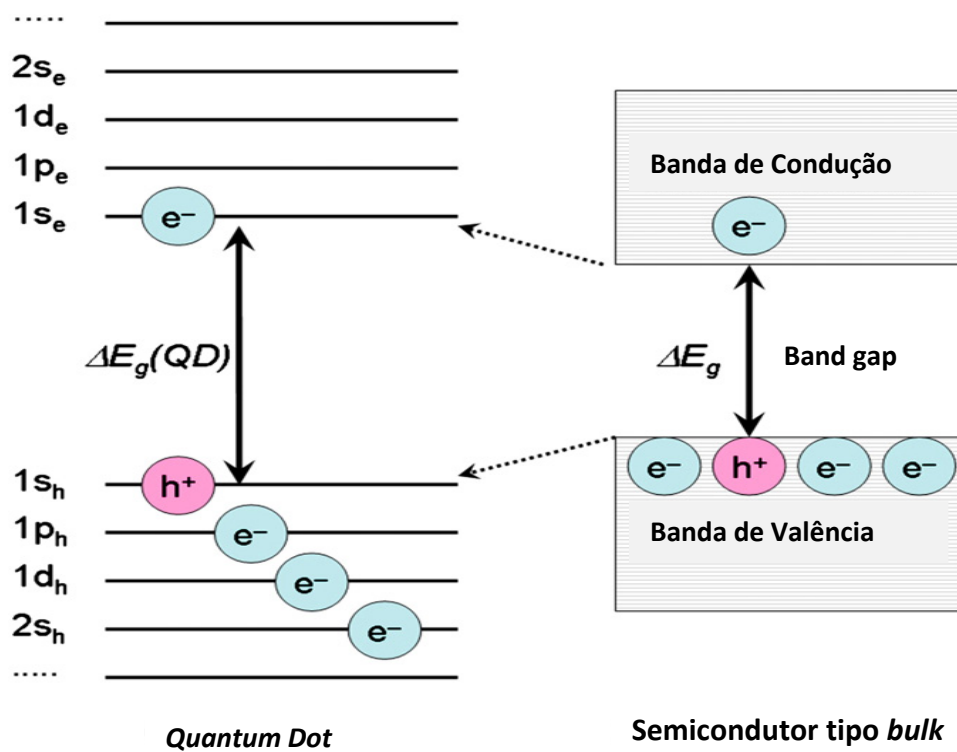
<sup>1</sup> Designação dada ao conjunto de propriedades que resultam da forma como estão espacialmente ordenados os átomos ou moléculas que o constituem.



**Figura 3.3** - Diagrama dos Níveis de Energia, e a discretização, no surgimento de novos níveis devido a dimensões pequenas nos semicondutores. As setas representam a energia da banda proibida  $E_g$ .

A Figura 3.3 ilustra os níveis de energia de um ponto quântico em relação ao seu material semicondutor tipo *bulk*, que é um sólido semicondutor estendido, ou seja, com dimensões nas quais não ocorre o confinamento quântico.

Elétrons e buracos no ponto quântico e o cristal semicondutor obedecem ao princípio de exclusão de Pauli, que determina que nenhuma partícula pode ocupar dois estados iguais em uma distribuição eletrônica e suas posições são mostradas esquematicamente na Figura 3.4 (JUZENAS *et al.*, 2008).



**Figura 3.4** – Esquema que apresenta o menor estado excitado, que envolve as transições  $1S_e - 1S_h$ , esta é referida como o primeiro estado excitado (JUZENAS *et al.*, 2008).

A diminuição ou aumento do tamanho dos QDs leva, respectivamente, ao aumento ou à diminuição do *gap* de energia: isso muda seus espectros de absorção de energia (cor, aparência). Correspondentemente, os cristais, quando excitados, emitem no comprimento de onda próximo ao azul ou região espectral vermelha. Este confinamento ocorre quando a diferença dos valores das energias da banda de valência e a banda de condução é igual ou menor que o raio de Bohr (CHAVES, 2006). O raio de Bohr ( $r$ ) é uma característica de qualquer material e pode ser descrito na equação 3.4.

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty\hbar}{m_0e^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (3.4)$$

Onde:  $\epsilon_0$  é constante dielétrica no vácuo,  $\epsilon_\infty$  é constante dielétrica no meio,  $m_0$  massa de repouso do elétron,  $m_e^*$  massa efetiva de elétrons e  $m_h^*$  massa efetiva de buracos.

O valor da massa efetiva de elétrons e o valor da massa efetiva de buracos são tabelados de acordo com a característica do QD e a tabela 3.2 mostra esses valores. Energia de gap e raio de Bohr.

**Tabela 3.2-** Parâmetros para os semicondutores (CHAVES, 2006).

Semicondutor	Band Gap (eV)	Massa Efetiva de Elétrons $m_e/m_0$	Massa Efetiva de Buracos $m_h/m_0$	Raio de Bohr $r$ (nm)
<b>CdS</b>	2,583	0,22	0,7	1,7
		0,14	0,51	2,6
<b>CdSe</b>	1,84	0,13	0,45	4,9
<b>ZnS</b>	3,7	0,34	0,5	1,5
<b>ZnSe</b>	2,82	0,15	0,8	3,8

Na equação 3.5 mostra-se o efeito de confinamento quântico, baseado na aproximação das massas efetivas.

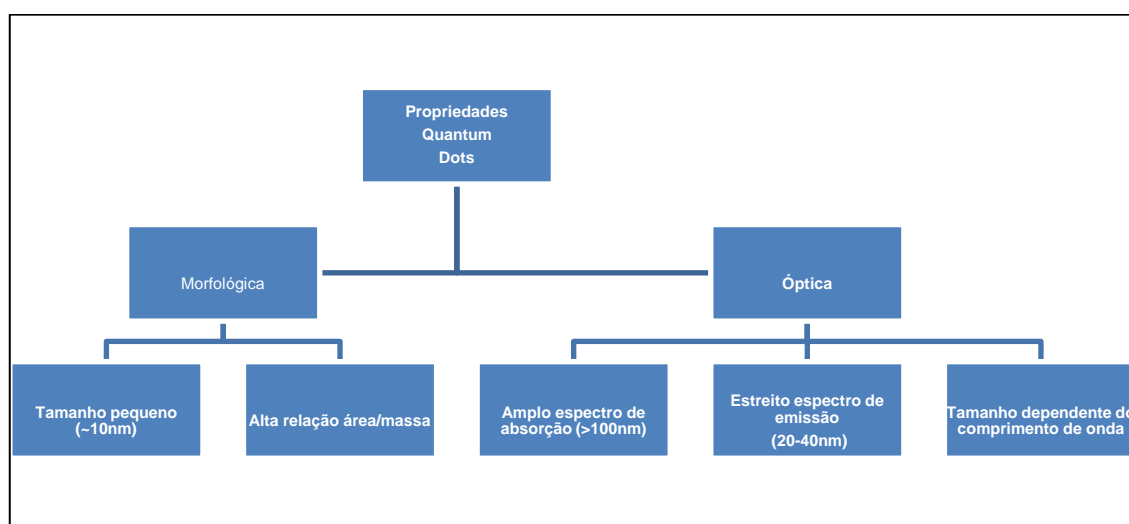
$$E_{QD} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2 m_0} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty R} \quad (3.5)$$

Onde:  $E_{QD}$  é a energia da banda proibida do QD,  $R$  é o Raio da nanopartícula,  $E_g$  energia da banda proibida do material tipo *bulk*,  $\epsilon_0$  constante dielétrica no vácuo,  $\epsilon_\infty$  constante dielétrica no meio,  $m_0$  massa de repouso do elétron,  $m_e^*$  massa efetiva de elétrons,  $m_h^*$  massa efetiva de buracos.

Nota-se que através da equação 3.5 a energia da banda proibida do QD está inversamente ligada ao raio da partícula ao quadrado, o que mostra que se houver um

aumento significativo neste raio, as duas partes da equação que estão na dependência do raio tenderão a valores muito pequenos e o valor de energia da banda proibida do QD tenderá e ficar próximo ao do *bulk*. Esta expressão descreve um limite para o confinamento quântico do material. Isso também explica o aumento da energia da banda proibida de um material semiconductor em escala nanométrica, em relação ao material tipo *bulk*.

Os Pontos Quânticos, por possuírem dimensões nanométricas, apresentam propriedades importantes, distribuídas em propriedade óptica e propriedade morfológica, como exemplificadas na Figura 3.5.



**Figura 3.5** - Diagrama das propriedades do Quantum Dots, distribuídas entre propriedades Óptica e Morfológica.

Estes pontos quânticos podem ser de CaS, CaSe, CdTe, GaAs, GaSb, HgSe, InAs, InP, InSb, PbS, PbSe, PbTe, ZnS, ZnSe, ZnTe. Também podem ser divididos em semicondutores tipo II – VI e III – V, que é uma forma de classificação (REISS *et al.*, 2009), cada qual com suas propriedades ópticas distintas.

### 3.2.1. Aplicações Tecnológicas dos Pontos Quânticos

Em poucos anos, os pesquisadores na área de nanotecnologia têm centrado grande parte do seu interesse na fabricação de nanomateriais de diversas formas, como nanofios, pontos quânticos, nanotubos ou nanofilmes (WANG *et al.*,2009). Isso se faz realidade pelas promissoras aplicações destas nanopartículas junto com suas propriedades em diversos campos extremamente importantes, por exemplo, na catálise, revestimentos, tecidos, armazenamentos de dados, biotecnologia, saúde, biomedicina e indústrias farmacêuticas. Assim, devido a este grande panorama, se fazem necessários o estudo e a pesquisa destes nanocristais semicondutores.

Há também utilizações tecnológicas destes nanocristais, como sondas fluorescentes para aplicações biomédicas. Os pontos quânticos (QDs) parecem mostrar a maior promessa como rótulos para etiquetas e imagem em sistemas biológicos, devido à sua impressionante fotoestabilidade, que permite em longo prazo observação de biomoléculas. O uso de QDs em aplicações práticas começou apenas recentemente, portanto, a investigação sobre QDs é extremamente importante a fim de proporcionar segurança e eficácia na exploração de materiais para a medicina. A Figura 3.6 mostra a emissão de luz de nanopartículas de seleneto de cádmio (CdSe) em solução aquosa em diversas cores (DRBOHLAVOVA *et. al*, 2009).



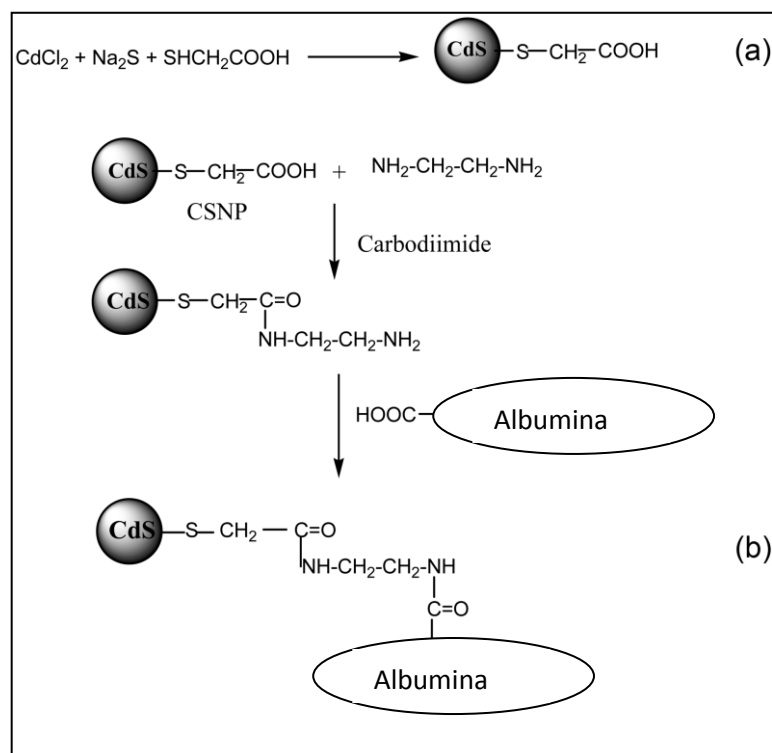
**Figura 3.6-** Soluções de nanopartículas coloidais (CdSe), sob iluminação ultravioleta

### 3.2.2. Nanopartículas Híbridas

Nanopartículas híbridas são nanopartículas semicondutoras estabilizadas, das quais se escolhe um estabilizante polar para que em seguida possa ocorrer uma bioconjugação com alguma molécula biológica. A real função da pesquisa de nanopartículas híbridas com semicondutores é mais direcionada para aplicações biomédicas e na medicina.

Pontos Quânticos podem ser funcionalizados com a adesão de ligantes hidrofílicos em sua superfície, com isso eles podem anexar biomoléculas (proteínas, DNA) - (15-20 moléculas podem ser anexados a um Ponto Quântico de 6 nm). Assim o Ponto Quântico torna-se uma nanopartícula multifuncional. (GAO, CHUNG e NIE, 2004).

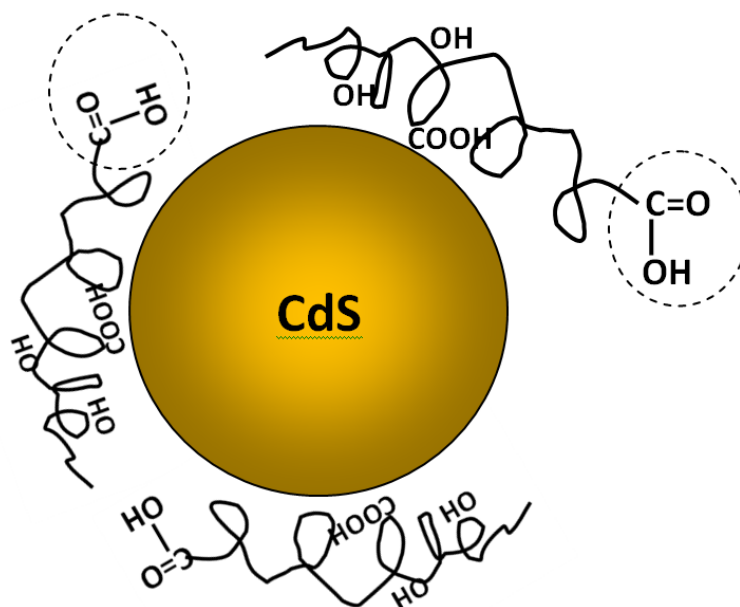
Com a modificação química da superfície do QD, um revestimento solúvel em água como ligante orgânico é necessário para ajudar na biocompatibilidade do QD. A BSA (Albumina Sérica Bovina) é uma proteína de revestimento adequado para a conjugação com QDs para melhorar a biocompatibilidade, bem como a intensidade de fluorescência. Além disso, a BSA conjugada na superfície do QD serve a um duplo objetivo: estabilização do QD para evitar aglomeração em solução aquosa e introdução de funcionalidades biocompatíveis no QD. (SELIM, KANG e GUO, 2009). Isso ajudaria a diminuir a resposta do sistema imunológico quando este for usado em aplicações biomédicas. Na Figura 3.7 esse processo de funcionalização pode ser visto.



**Figura 3.7** – Esquema de ligação da albumina/QDs de Sulfeto de Cádmio (SELIM, KANG e GUO, 2009)

Mais trabalhos sobre estas nanopartículas semicondutoras híbridas são relatados como a síntese e a caracterização de nanopartículas de CdS, utilizando poli (álcool vinílico) carboxílico funcionalizado (PVA-COOH) como ligantes por via aquosa coloidal em temperatura ambiente. Diferentes concentrações molares de PVA-carboxílicos são investigadas com o objetivo de produzir sistemas de nanopartículas estáveis com o auxílio deste polímero (MANSUR e MANSUR, 2010).

Assim a escolha do PVA-COOH seria uma alternativa promissora para bioconjugação posterior. Mais especificamente, o quantum dot-polímero (CdS-PVA) pode ser conjugado com moléculas biológicas, principalmente através dos grupos carboxílicos, tais como peptídeos, proteínas, enzimas e anticorpos (MANSUR e MANSUR, 2010).



**Figura 3.8** – Estrutura do QD junto com sua fonte de reação (grupo carboxílico) com moléculas biológicas. (MANSUR e MANSUR, 2010).

Para obter um QD viável para o uso nos sistemas biológicos, ele precisa ser biocompatível, e esta condição é conseguida através da funcionalização de sua superfície com compostos orgânicos. Este processo, chamado de funcionalização, resulta em um nanomaterial híbrido orgânico-inorgânico. A funcionalização (também conhecida como nivelamento orgânico e conjugação) refere-se às alterações químicas da superfície do QD, que tem por finalidade a obtenção de um sistema biocompatível viável para a ligação com biomoléculas, com isso os QDs podem ser empregados em locais específicos nos sistemas biológicos. (FARIAS, SANTOS e FONTES, 2009).

Deste modo, as nanopartículas híbridas são de grande grau de relevância. Neste contexto uma forma de configuração é estudada para aprimorar a propriedade óptica dos QDs, que são as estruturas tipo “*Core-Shell*” (núcleo/casca).

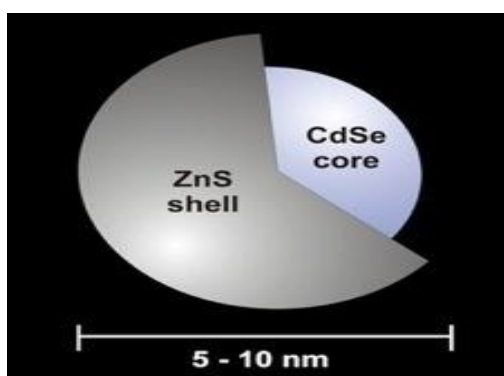
### 3.2.3. Nanopartículas Tipo Núcleo/casca

As nanopartículas semicondutoras do tipo núcleo/casca são formadas por uma combinação de dois semicondutores distintos, em que um deles constitui o núcleo “*core*”, que é recoberto por uma camada externa contendo outro tipo de semicondutor

chamada de casca “*shell*”. Nesses sistemas, além de se elevar o rendimento quântico de fotoluminescência, tem-se também um ganho de estabilidade dos nanocristais (SILVA, *et al.*, 2010). Além disso, a escolha adequada dos materiais da casca permite estender a emissão desses nanomateriais para uma ampla faixa de comprimentos de onda do espectro eletromagnético (HINES e SIONNEST, 1998).

Estes pontos quânticos também se apresentam como cristais esféricos em escala nanométrica. Podem ser feitos de quase todos os metais, por exemplo, semicondutores (CdS, CdSe, CdTe, ZnS, PbS), as ligas e outros metais (por exemplo, Au) também podem ser usados (ALIVISATOS, GU e LARABELL, 2005).

Geralmente, são constituídos de um núcleo de um semicondutor, revestido por uma casca de outro semicondutor diferente (por exemplo, ZnS e CdSe) que tem por finalidade melhorar a propriedade óptica do QD. Podem ser também sintetizados em meio aquoso. Na Figura 3.9 está relacionado o núcleo com a casca.



**Figura 3.9** - Configuração de uma partícula de QD. *Núcleo/casca*.

### 3.3. Coloides

Em um sistema de partículas, os coloides podem ser definidos como um conjunto de  $n$  partículas cujas dimensões podem estar entre 1nm e 1 $\mu$ m. (SCHMID e 2004).

A síntese coloidal ocorre em meio aquoso, também conhecida como síntese de precipitação. Nela ocorrem três processos distintos: nucleação, crescimento e aglomeração (BERNI, 2010).

Durante a síntese, as nanopartículas tendem a se aglomerar e crescer para que, assim, ocorra diminuição na energia total do sistema. A energia necessária para

decomposição dos precursores é fornecida pelo líquido na reação, que pode ser por colisões térmicas ou por uma reação química entre o meio líquido e os precursores, ou por uma combinação dos dois processos (MURRAY *et al.*, 1993). O precursor é uma molécula que contém os propósitos de crescimento do nanocristal através de um ou mais átomos.

O parâmetro chave no controle do crescimento dos QDs é a adição do surfactante<sup>2</sup> na reação, este pode adsorver dinamicamente à superfície do QD, sendo capaz de fornecer uma superfície aceitadora de monômeros, ocorrendo assim o crescimento controlado dos nanocristais. O surfactante também deve impedir a agregação dos mesmos.

Murray *et al.* 1993 propuseram um novo método de síntese de pontos quânticos. Eles sintetizaram nanopartículas de CdE (E=S, Se, Te) através da rápida injeção de precursores organometálicos, como o dimetilcádmio,  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ , em um solvente, como óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO), a temperaturas elevadas. Com isso, os autores conseguiram obter nanocristais de CdS, CdSe e CdTe com uma faixa de tamanhos entre 1,2 nm e 11,5 nm.

Sendo assim, as condições de preparo de uma solução coloidal devem ser bem controladas para evitar a aglomeração entre as partículas. Podem ser utilizados basicamente dois mecanismos de estabilização que permitem a produção de nanopartículas não aglomeradas:

- a) Repulsão por cargas elétricas;
- b) Adição de um material estabilizante.

No primeiro caso as partículas se repelem por apresentarem a superfície eletricamente carregada e no segundo caso as partículas não se agregam por possuírem, na sua superfície, um agente protetor conhecido como passivante. O passivante impede a aglomeração das partículas.

Dentre os materiais usados como passivantes estão surfactantes, moléculas orgânicas com grupos polares e polímeros (ZANCHET 2000).

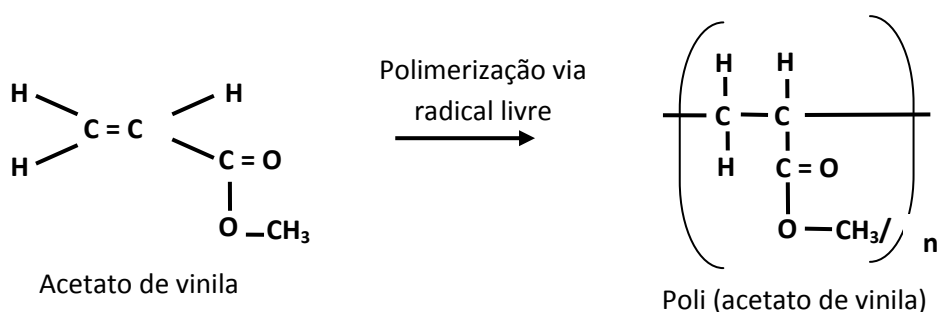
---

<sup>2</sup> Moléculas nas quais uma das extremidades se comporta com propriedade polar a contra posto na outra extremidade há propriedades apolares.

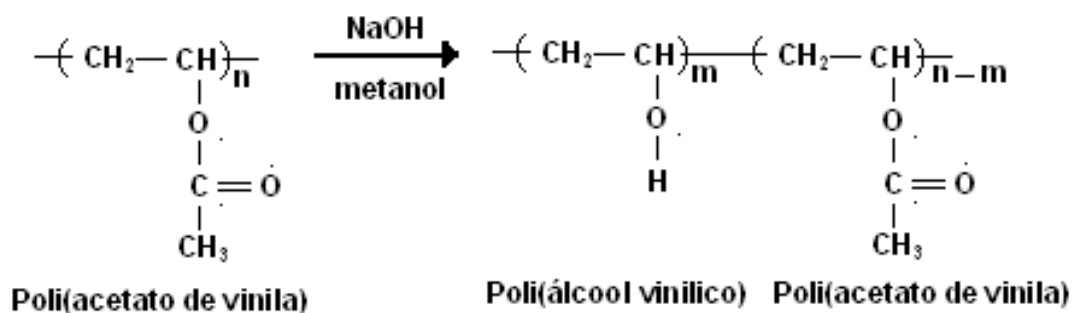
### 3.4. Poli (álcool vinílico) PVA

O polímero poli (álcool vinílico) ou poli (1-hidroxi-etileno) (PVA) apresenta uma estrutura química relativamente simples, pertencendo à classe dos vinílicos com a hidroxila (-OH) como grupo lateral (MANSUR e MANSUR, 2011). Este monômero, no entanto, é instável. O PVA é, então, produzido a partir de polimerização por polimerização via radical livre do monômero acetato de vinila formando poli (acetato de vinila) (PVAc), como pode ser visto na Figura 3.10. O número de unidades (n) de VAc unidas representa o grau de polimerização, sendo diretamente relacionada com massa molar (MM) do polímero (MANSUR, 2007). Após a polimerização do poli (acetato de vinila) segue-se a reação de hidrólise deste polímero utilizando hidróxido de sódio. Nesta etapa, os radicais ácido acético do PVAc são substituídos pelas hidroxilas formando o copolímero poli (álcool vinílico-co-acetato de vinila). O percentual molar de hidroxilas em relação ao número total inicial de radicais de ácido acético representa o grau de hidrólise (GD) do polímero (MANSUR, 2007). Estes parâmetros, MM e GH, influenciam diretamente as propriedades do PVA (MANSUR e MANSUR, 2011). Como pode ser visto na Figura 3.11.

Pesquisas sobre o PVA se aproveitam das suas características de baixo custo, versatilidade promovida pelos diferentes GD e MM, reatividade, biocompatibilidade e biodegradabilidade, em utilizações em nanoestruturas, como estabilizantes de nanocristais semicondutores.

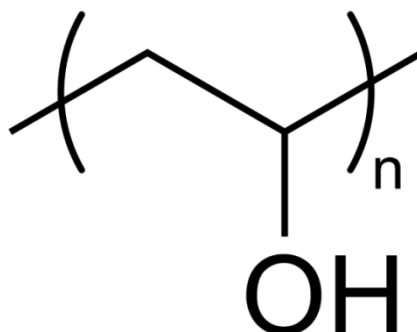


**Figura3.10** - Polimerização do poliacetato de vinila.



**Figura 3. 11** - Síntese do PVA através da hidrólise do PVAc

Após a polimerização do poli (acetato de vinila) segue-se a reação de saponificação ou hidrólise deste polímero utilizando hidróxido de sódio. Nesta etapa, os grupos acetato do PVAc são substituídos pelas hidroxilas formando o copolímero poli (álcool vinílico-co-acetato de vinila). O percentual molar de hidroxilas em relação ao número total inicial de grupos acetato representa o grau de hidrólise do polímero (MANSUR, 2007). Na Figura 3.12 é mostrada a estrutura química do PVA.



**Figura 3.12** – Estrutura química do PVA

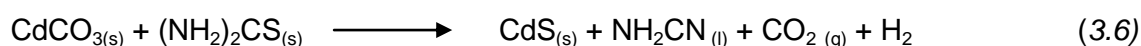
### 3.5. Caracterização e Síntese dos Quantum Dots.

#### 3.5.1. Síntese de Quantum Dots

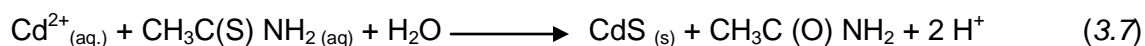
Dois principais métodos de síntese para a obtenção de nanopartículas semicondutoras podem ser utilizados: os métodos químicos e os físicos. Os métodos físicos são

também conhecidos como *top down*, e são aqueles em que se manipula o material em escala macro e através de processos físicos faz-se a diminuição das partículas até que estas fiquem em escala nanométrica. A moagem é um exemplo deste método de preparação. Porém, o controle, a eficiência e a obtenção de partículas abaixo de 1 µm de diâmetro em processos unitários de diminuição ainda é um desafio tecnológico, especialmente para a produção em larga escala e de baixo custo. Os métodos químicos, conhecidos como *bottom up*, são os mais usados por se tratarem de métodos mais simples e eficazes, além de possibilitarem um maior controle sobre o processo. Tais métodos são baseados em reações químicas e utilizam precursores moleculares ou atômicos para a obtenção das nanopartículas desejadas (BRYDSON e HAMMOND 2005).

A síntese do QD de sulfeto de cádmio é uma síntese do modelo *bottom up* (método químico) e pode ser obtida a partir da equação 3.6.



Ou através de outra rota (MANSUR e MANSUR, 2010), por rota coloidal em meio aquoso, como mostrado na equação 3.7.

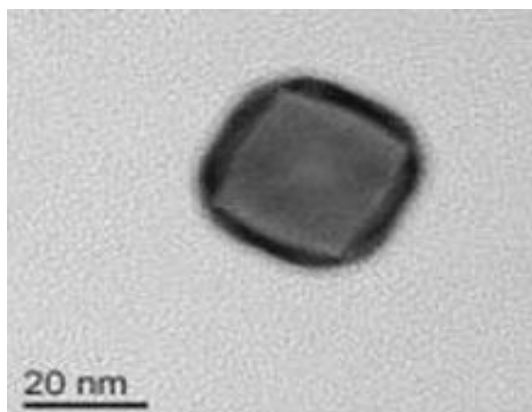


### 3.5.2. Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica, basicamente, ocorre pela visualização do objeto de estudo através de técnicas de microscopia. Uma caracterização desejável envolve a determinação da estrutura cristalina, composição química, quantidade, tamanho, forma e distribuição das fases. A determinação da natureza, quantidade (densidade) e distribuição dos defeitos cristalinos também é, em muitos casos, necessária. Além disso, a orientação preferencial das fases e a diferença de orientação entre elas também tem estreita relação com o comportamento dos materiais. (PADILHA, 2010). Para se fazer realidade, essas técnicas são intimamente agregadas a equipamentos de microscopia como é o caso da Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

### 3.5.2.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) possui sistemas de iluminação e vácuo que produz feixes de elétrons de alta energia (energia cinética), que ao incidir sobre uma amostra de tecido ultrafina (na espessura de nanômetro) fornece imagens planas, imensamente ampliadas, possuindo a capacidade de aumento útil de até um milhão de vezes e assim permitindo a visualização de moléculas orgânicas, como o DNA, RNA, nanopartículas semicondutoras, algumas proteínas etc. O sistema de vácuo remove o ar e outras moléculas de gás da coluna do microscópio, evitando assim que ocorra erosão do filamento e propiciando a formação de uma imagem com excelente qualidade e contraste. A imagem é projetada em um anteparo fluorescente, que poderá ser redirecionado para uma chapa fotográfica para registro, ou ainda a imagem pode ser captada por um sistema computadorizado de captação de imagens e armazenada em CD-ROM para futura análise. Como pode ser visto na Figura 3.13. Esta descrição foi realizada pelo laboratório de neurofisiologia de Unifesp. Esta técnica é de grande importância para a caracterização dos pontos quânticos de CdS e CdS/CdSe, para a determinação e comparação dos diâmetros destes nanocristais de CdS e do núcleo/casca de CdS/CdSe.

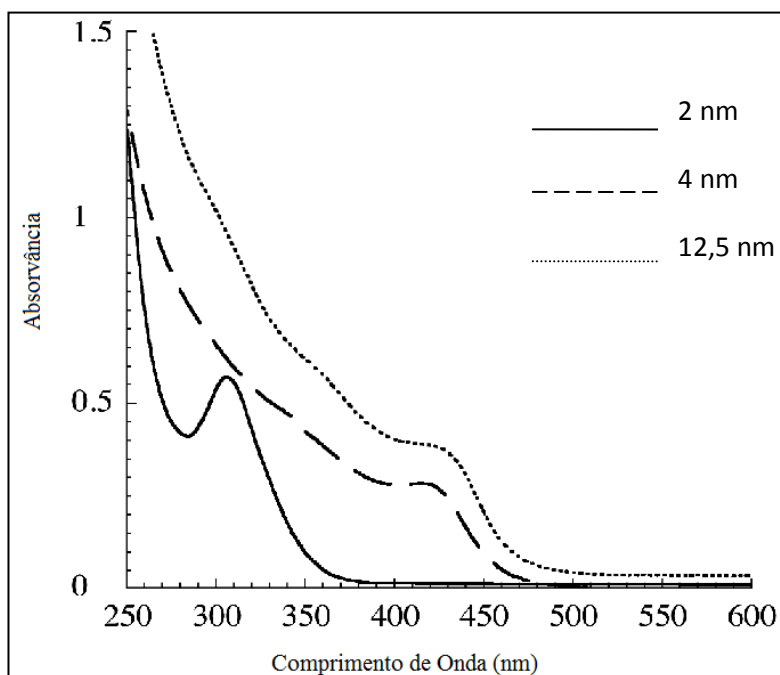


**Figura 3.13** – Imagem de um nanocristal feita pelo microscópio eletrônico de transmissão (PADILHA, 2010).

### 3.5.3. Caracterização Espectroscópica

#### 3.5.3.1. Ultravioleta Visível (UV-Vis)

A absorção de Ultravioleta-visível é uma técnica de espectroscopia eficiente para monitorar as propriedades ópticas de soluções coloidais. (PRABHU e KHADAR, 2005). O espectro de absorção das nanopartículas de CdS em solução coloidal pode ser visto na Figura 3.14.



**Figura 3.14** - Espectro de absorção UV-Vis para QDs de CdS com diferentes diâmetros em solução aquosa (MURPHY e COFFER, 2002).

Nota-se que os diâmetros se encontram entre 2 nm e 12,5 nm. Com a diminuição do tamanho das partículas, o espectro tende a comprimentos de onda menores (faixa do azul).

A partir do valor do comprimento de onda da absorção é possível determinar o tamanho médio da nanopartícula utilizando o modelo empírico de Henglein, que relaciona o diâmetro ( $2R$ ) do CdS com  $\lambda_{onset}$  na Equação 3.8. (WAN *et al.* 2009). Também é possível calcular o valor da Energia da banda proibida  $E_{QD}$  de CdS através da equação 3.9.

$$2R_{Cds} (nm) = \frac{0,1}{0,1338 - 0,0002345 \cdot \lambda_{onset}} \quad (3.8)$$

$$E_{QD} = \frac{1240}{\lambda_{onset}} \quad (eV) \quad (3.9)$$

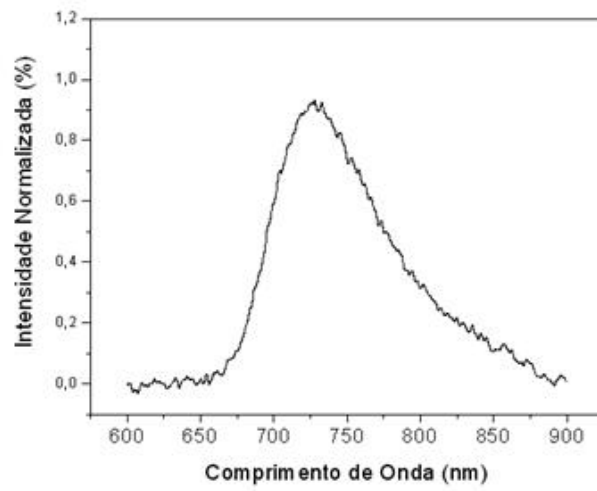
Foram feitas curvas  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$ , onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção nos comprimentos de onda correspondentes, fazendo assim intersecção das retas tangentes às curvas com o eixo das abscissas,  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência da radiação e  $B$  é parâmetro de forma da banda, que se baseia na relação de Tauc (*apud* Mansur, 2010) mostrada na equação 3.10 (MANSUR *et al.*, 2011). Como o CdS é um semiconductor de banda proibida direta, então  $n=0,5$ .

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_{QD})^n \quad (3.10)$$

A distribuição de tamanho das partículas pode ser avaliada através da “largura a meia altura” (HWHM – *Half Width at Half Maximum*) do pico no espectro de absorção no lado correspondente à menor energia (DAI *et al.*, 2006) e (WELLER *et al.*, 1986).

### 3.5.3.2. Fotoluminescência (PL)

As técnicas de medidas ópticas são amplamente utilizadas nos estudos de materiais semicondutores. As medidas com essas técnicas fornecem informações espectrais e também estruturais do sistema de forma não destrutiva. A Figura 3.15 ilustra uma curva de fotoluminescência que mostra a intensidade em porcentagem em relação ao comprimento de onda (PEDRO *et al.*, 2006).

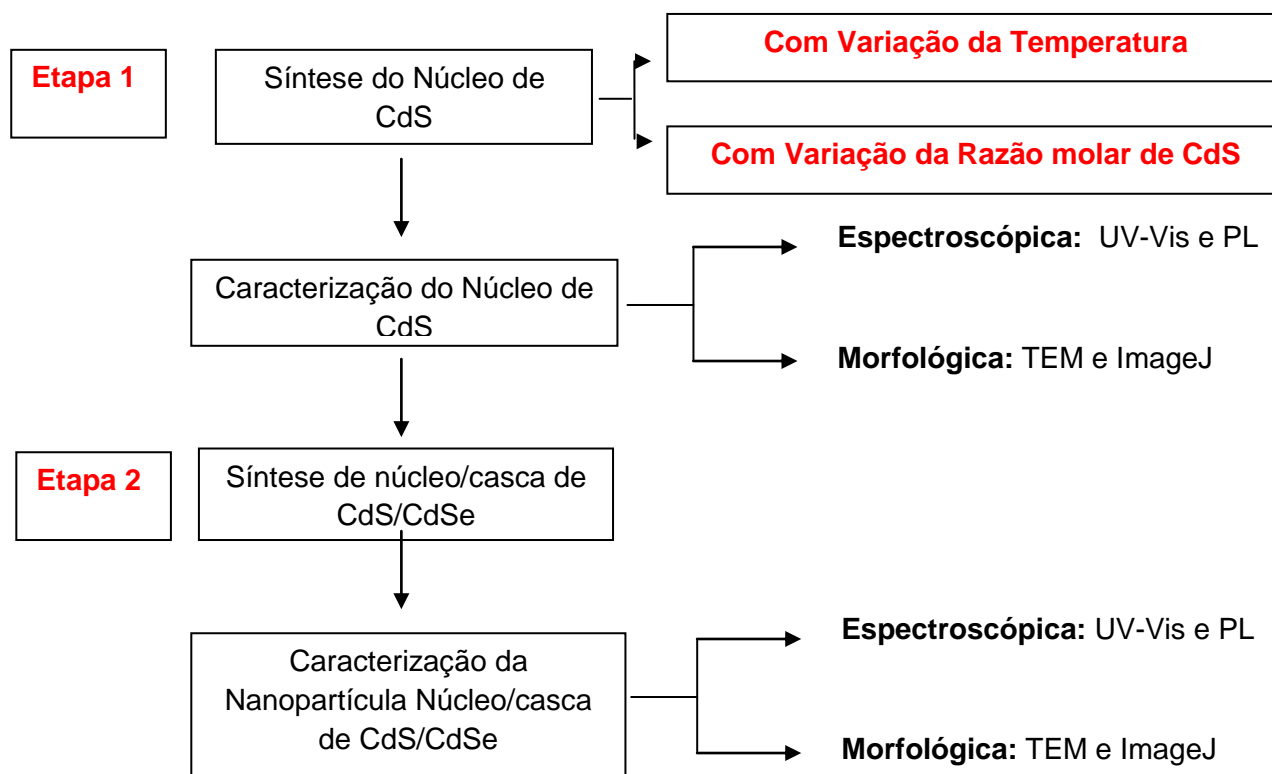


**Figura 3.15** – Curva característica do espectro da fotoluminescência.

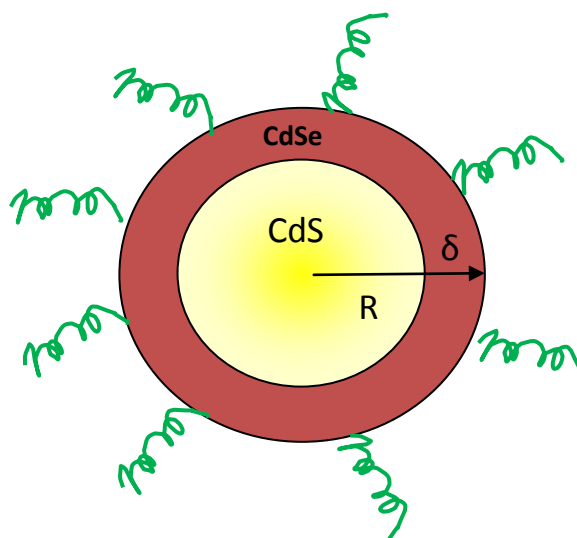
## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. Fluxograma Geral

O procedimento experimental foi conduzido de acordo com o fluxograma mostrado na Figura 4.1. Com o objetivo de chegar a uma configuração núcleo/casca, é mostrada a Figura 4.2. Este procedimento será dividido em duas etapas.



**Figura 4.1** – Fluxograma geral do procedimento experimental.



**Figura 4.2** – Nanopartícula com estrutura núcleo/casca objeto deste estudo.

## 4.2. Procedimento Experimental Para a Obtenção do Núcleo de CdS

### 4.2.1. Reagentes

- Tioacetamida (Sigma-Aldrich, Cat # 163678), > 99%);
- Perclorato de cádmio hidratado (Aldrich, Cat # 401374,  $\text{CdClO}_4 \cdot 6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ );
- Hidróxido de sódio (Merck, Cat # 1.06498.1000),  $\geq 99\%$ );
- Poli (vinil álcool) com grau de hidrólise > 99,3% e MM= 85.000-124.000 g/mol (Aldrich, Cat # 363146);
- Água deionizada (água DI, Millipore Simplicidade <sup>TM</sup>) com resistividade de 18 M $\Omega$ .cm.

### 4.2.2. Métodos de Preparação das Soluções Precursoras

**4.2.2.1.** *Preparação da solução de tioacetamida em duas concentrações diferentes, a  $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  e outra a  $2,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$*

Aproximadamente 0,0601 g e 0,1802 g de  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  foram adicionados a 75 mL de água deionizada (DI) num béquer de 200 mL e homogeneizados sob moderada agitação manual por 10-15 min. Em seguida, o volume foi completado a 100 mL com água deionizada em um balão volumétrico. Esta solução foi chamada de SOL-A.

**4.2.2.2.** *Preparação da solução de perclorato de cádmio em duas concentrações diferentes, a  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  e outra a  $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$*

Cerca de 0,4193 g e 0,4699 g de Cd (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O foram adicionados a 75 mL de água deionizada num béquer de 200 mL e homogeneizados sob moderada agitação manual por 10-15 min. Em seguida, o volume foi completado a 100 mL com água DI em um balão volumétrico. Esta solução foi chamada de SOL-B.

**4.2.2.3.** *Preparação da solução de Poli (álcool vinílico) a  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$*

Cerca de 4,4 g foram adicionados (PVA unidade molar de 44,0 g / mol) a 80 mL de água deionizada num béquer de 200 mL. Em seguida, a mistura foi aquecida a  $(85 \pm 5)^\circ \text{C}$  sob vigorosa agitação magnética mantendo por 4h. Esta solução foi chamada de SOL-C. A solução de Poli (álcool vinílico) será referida como PVA.

### **4.2.3. Síntese de Nanopartículas de CdS em soluções de PVA com influência da temperatura**

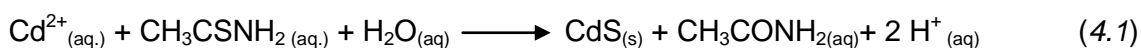
Com as soluções precursoras de Cd<sup>+2</sup>, (**SOL A**), S<sup>-2</sup> (**SOL B**) e PVA (**SOL C**) o seguinte procedimento foi adotado:

Primeiramente 4 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH), Merck,  $\geq 99\%$  a  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  foram adicionados a 50 mL de tioacetamida (CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>) Sigma-Aldrich,  $> 99\%$  a  $8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (**SOL A**) sob agitação magnética durante 48 horas, em seguida foram monitorados os valores de pHs da (**SOL A**) com um phmetro. Esta solução foi estocada e chamada de (**SOL-A1**). Em seguida 2 mL de PVA (hidrólise  $> 99,3\%$  e MM= 85.000-124.000 g.mol<sup>-1</sup> Aldrich), a  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (**SOL C**) foram adicionados a 45 mL de água deionizada em um béquer de vidro de 100mL. Sob agitação magnética desta solução, foram adicionados 4 mL da solução de perclorato de cádmio (Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) Aldrich, CdClO<sub>4</sub>.6.H<sub>2</sub>O a  $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  (**SOL B**) na solução de PVA com mais 2,5 mL

da solução **SOL-A1**. Foi deixada sob agitação magnética por 15 minutos. Este procedimento foi adotado para temperaturas de 25°C, 60°C e 95°C.

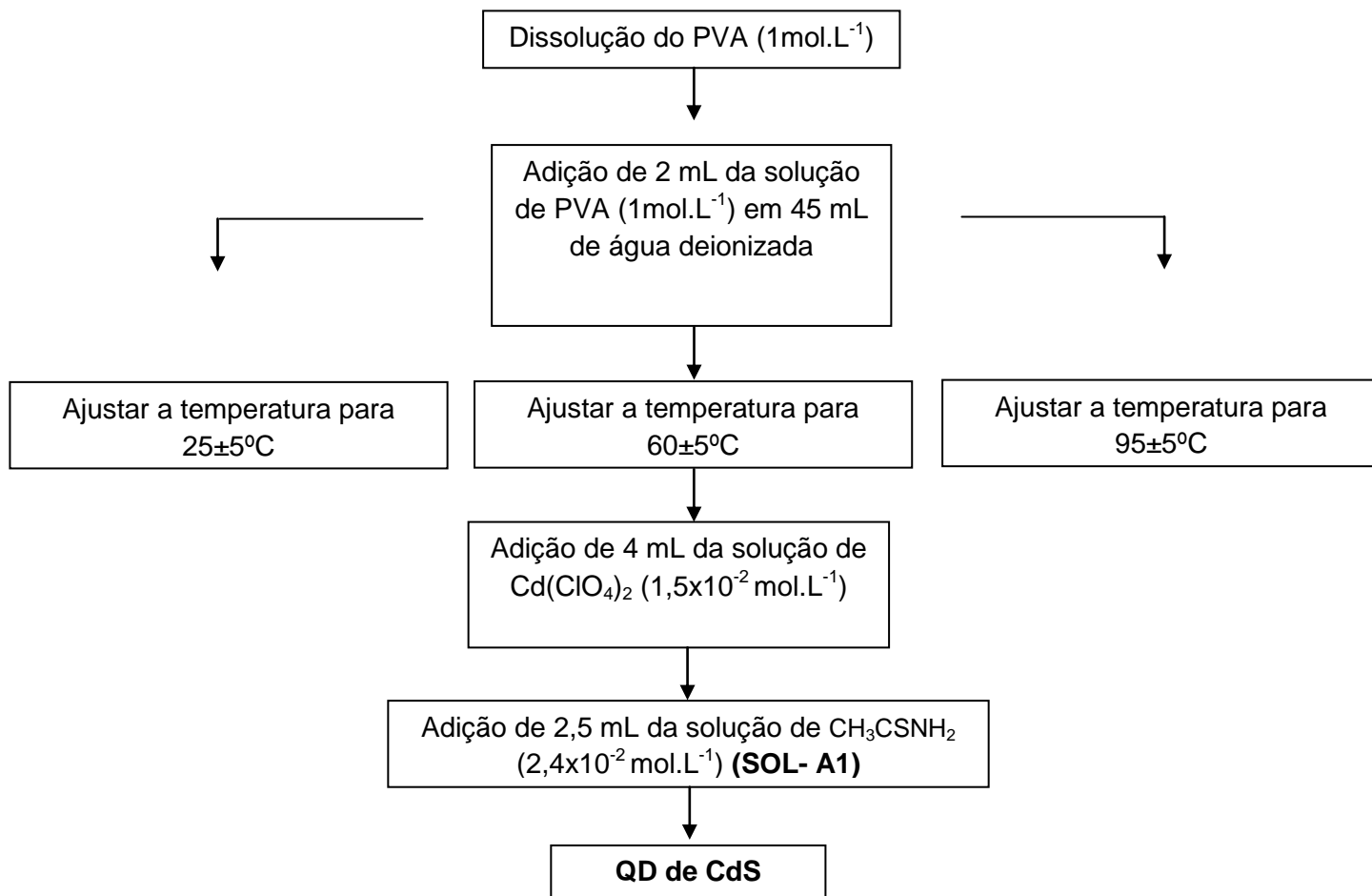
#### 4.2.4. Síntese de Nanopartículas de CdS em solução de PVA com variação da razão molar de Cd<sup>2+</sup>/S<sup>2-</sup>

Foram sintetizadas nanopartículas de CdS por via aquosa num balão de reacional, utilizando as soluções de ações, conforme detalhado na seção anterior, precursores de Cd<sup>2+</sup> e enxofre, e PVA. A reação química do núcleo de CdS simplificada está representada na equação 4.1.

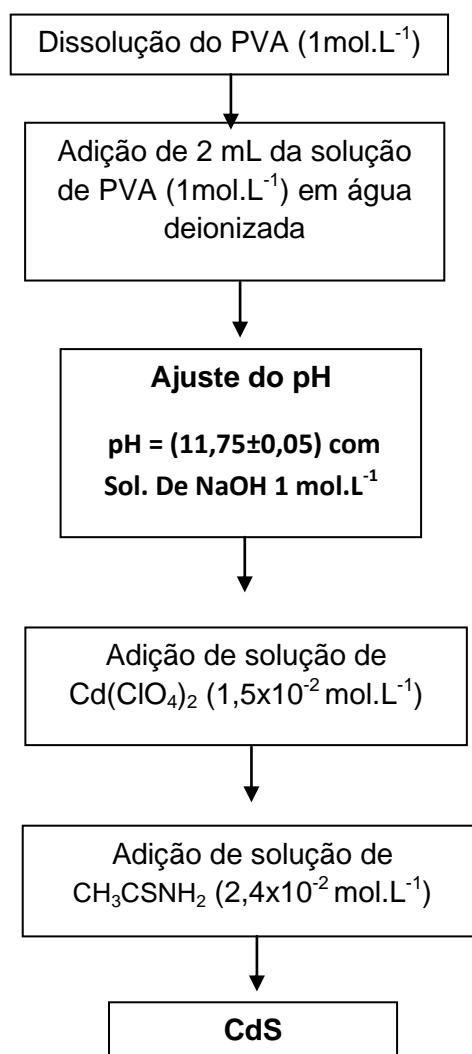


A síntese de QDs de CdS foi realizada da seguinte forma: 2 mL de solução de PVA (**SOL-C**) foram adicionados a um béquer de 200 mL misturados a 45 mL de água-DI. Sob magnética e moderada agitação, ajustou-se o pH para (11,75 ± 0,05) com NaOH (1,0 mol.L<sup>-1</sup>) (MANSUR e MANSUR, 2010). Em seguida, adicionaram-se ao béquer de 200 mL cerca de 1,33 mL, 2,66 mL e 4,00 mL de precursor de cádmio (Cd (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, **SOL-B**) e 0,83 mL de solução de fonte de enxofre (CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>, **SOL-A**). Para os três casos foi obedecida a proporção molar de CdS em 1:1, 2:1 e 3:1. As soluções foram mantidas sob agitação magnética moderada durante 10 minutos.

A Figuras 4.3 representa o fluxograma da síntese de CdS com a influência da temperatura. Já a Figura 4.4 representa o fluxograma da síntese de CdS com a variação da razão molar de CdS.



**Figura 4.3** – Fluxograma para a obtenção do núcleo de CdS variando a temperatura.



**Figura 4.4** – Fluxograma para a obtenção do núcleo de CdS variando a razão molar do Cd.

Na Tabela 4.1 estão representados os volumes de **SOL A** e **SOL B** e água-DI para a síntese de CdS com a variação molar de Cd.

**Tabela 4.1** – Relação dos volumes dos Precursores de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{S}^{2-}$  e água DI para síntese de CdS

Razão Molar de Cd:S	Volume de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ (mL)	Volume de $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ (mL)	Volume de água DI (mL)
1:1	1,33	0,83	49,34
2:1	2,66	0,83	48,01
3:1	4,00	0,83	46,67

### 4.3. Procedimento experimental para a obtenção da casca de CdSe

#### 4.3.1. Métodos de preparação da solução precursora

Sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) e Selênio foram utilizados para produção da solução de selêniosulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  205,01  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

##### 4.3.1.1. Preparo de 250mL de solução de sulfito de sódio 1,0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

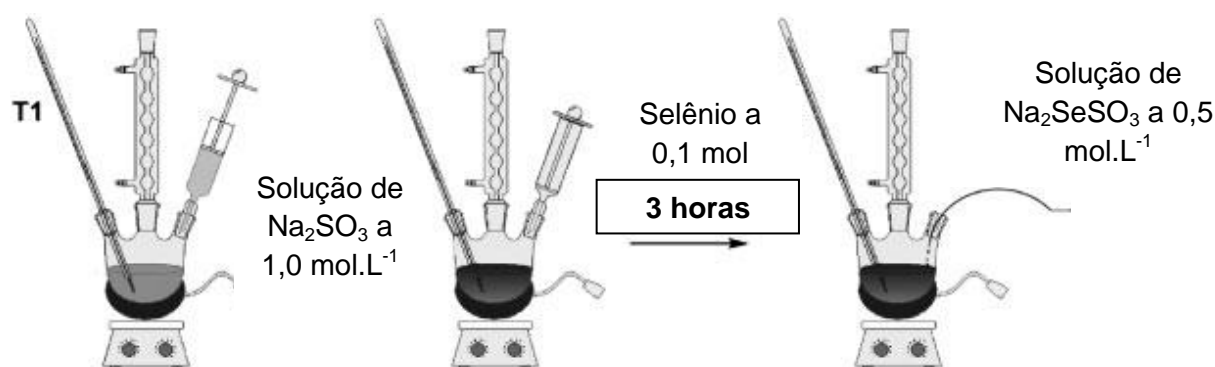
Pesou-se 32,1556 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (126,05 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) que foram adicionados em, aproximadamente, 150 mL de água deionizada (DI) em um béquer de 250mL. Em seguida agitou-se com bastão de vidro e por fim a solução foi transferida para um balão de 250mL e completada com esse volume de água DI.

##### 4.3.1.2. Reação de 200mL de $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 1.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , com 0,1mol de selênio

Pesou-se 7,9758g (0,1mol) de Selênio em pó (M.A. 78,96 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) que foi adicionado a 200 mL de solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  1,0  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  previamente preparada. A mistura foi mantida sob agitação magnética e refluxo ( $70 \pm 5$ ) $^\circ\text{C}$  por 3h. O balão de reação foi protegido com papel alumínio para evitar luz. A equação 4.2 mostra a reação química do sulfito de sódio com o selênio metálico para a formação do selênio sulfito de sódio.



Posteriormente filtrou-se a vácuo a solução de selênio sulfito de sódio, que foi armazenada no escuro à temperatura de  $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$  na estufa para evitar a decomposição devido à sua instabilidade à temperatura ambiente. A concentração desta solução foi aproximadamente de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . A Figura 4.5 mostra a montagem da síntese do precursor de selênio (MANSUR e MANSUR, 2011).



**Figura 4.5** – Aparato de preparação da solução de selênio sulfito de sódio.

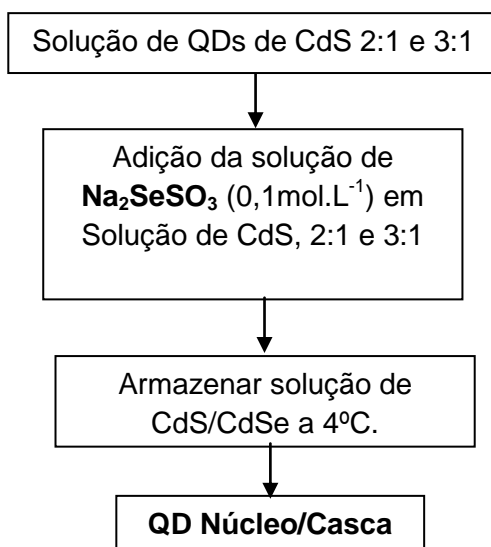
#### 4.3.1.3. Diluição solução de selênio sulfito de sódio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ para $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Adicionou-se  $2 \text{ mL}$  da solução de selênio sulfito de sódio  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  em uma proveta de  $10 \text{ mL}$ , completada com água DI. Esta solução foi estocada longe da luz.

#### 4.3.2. Síntese de nanopartículas de CdS/CdSe tipo núcleo casca

Após o preparo da solução do PVA e CdS em razões molares de Cd e S de 2:1 e 3:1 e da solução de selênio sulfito de sódio diluída para  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , a mistura foi realizada conforme a Figura 4.6, adicionando-se lentamente os reagentes sob agitação magnética constante. Assim,  $45 \text{ mL}$  de solução de QDs de CdS 2:1 e 3:1 foram adicionados a um béquer de  $100 \text{ mL}$  e em seguida foram adicionados  $319 \mu\text{L}$  e  $641 \mu\text{L}$

de solução precursora de selênio para as razões molares respectivamente mencionadas. Os volumes dos precursores de selênio são para completar a razão molar do núcleo de 2:1 e 3:1.



**Figura 4.6** - Fluxograma de preparação do QDs de CdS/CdSe tipo núcleo/casca.

Os precursores foram calculados pelo número de mols de cádmio em excesso do núcleo de CdS, levando em consideração que o número de mols do precursor de selênio tem que ser igual ou maior ao número de mols de excesso de cádmio (Tabela 4.2).

**Tabela 4.2** – Relação dos volumes de QDs de CdS e selênio sulfito de sódio para síntese de CdS/CdSe núcleo/casca.

Razão Molar de Cd:S:Se	Volume de Solução de CdS (mL)	Volume de Solução de Na <sub>2</sub> SeSO <sub>3</sub> (μL)
2:1:1	45	319
3:1:2	45	641

#### **4.4. Caracterização espectroscópica**

##### **4.4.1. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)**

Para a espectroscopia UV-Vis utilizou-se o equipamento Perkin-Elmer (Lambda EZ-210), com comprimento de onda que varia entre 700 nm e 190 nm, em modo de transmissão, utilizou-se cubeta de quartzo. Os espectros de absorção foram utilizados para monitorar a reação para a formação de QDs de CdS e CdS/CdSe, sua relativa estabilidade coloidal no meio, dispersão e diâmetro. Além disso, com base no comprimento de onda de absorção da curva, foi possível calcular o tamanho médio das nanopartículas e sua propriedade óptica.

Foram monitorados valores de *onset* (começo da absorção no espectro de UV-Vis) e do *éxciton* das amostras de CdS com variação da temperatura e com variação da razão molar de CdS. Foram também avaliados os valores de *onset* e *éxciton* de CdS/CdSe núcleo/casca.

##### **4.4.2. Espectroscopia de fotoluminescência (PL)**

As medidas de fotoluminescência foram feitas em um equipamento existente no Departamento de Física da UFMG (Prof. Juan Gonzales). Estas medidas foram realizadas através da incidência de um laser de comprimento de onda menor que o da amostra.

O equipamento usado foi um *Ocean Optics* USB4000 VIS-NIR espectrofotômetro e um Laser de Hélio-cádmio (He:Cd) com comprimento de onda de 442 nm (violeta-azul, 15 mW de potencial).

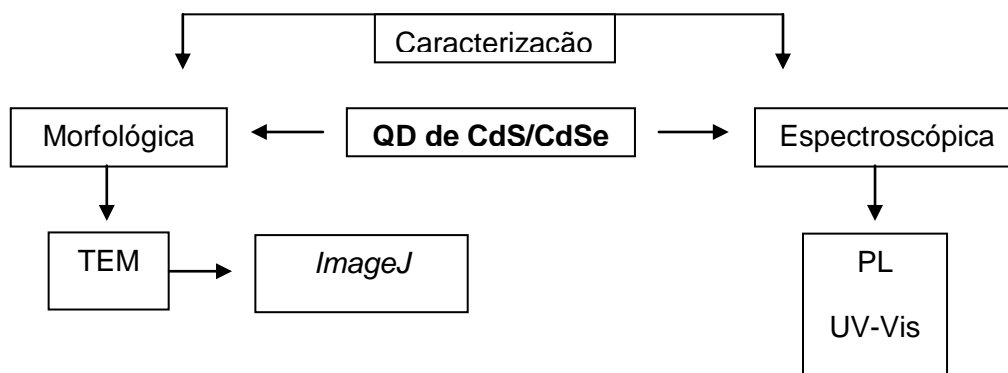
Foram feitas imagens de emissão de fluorescência em gabinete de observação do LASMAT, com lâmpadas de comprimentos de onda UVA (365nm e 256nm). O objetivo foi avaliar a intensidade de luminescência das amostras do núcleo de CdS e amostras de CdS/CdSe com estrutura núcleo/casca.

## 4.5. Caracterização Morfológica

### 4.5.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A caracterização Morfológica foi realizada pelo Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai – G2-20-FEI 2006 com diferença de potencial de 200kV (variável até 100 kV) com aumento: 25X a 1.100.000X. Este equipamento se encontra no centro de microscopia da UFMG.

As amostras foram preparadas por centrifugação lavagem com água deionizada. Posteriormente mantidas em ultrassom por duas horas, diluídas na fração 1:5 e depositadas sobre o filme de carbono. Em seguida foi aproveitado o PVA como formador de filmes na ordem de 100 nm, e uma gota dos QDs diluídos foi colocada em um *grid* de cobre de 400 *mesh*. Este procedimento foi feito para as soluções de CdS e CdS/CdSe. As imagens obtidas por TEM foram utilizadas para medir a distribuição de tamanho (diâmetro) e o parâmetro de rede dos sistemas cristalinos das nanopartículas. Foi utilizado o programa de análise de imagens *ImageJ* versão 1.43u. Ver Figura 4.7.



**Figura 4.7** – Fluxograma para a caracterização da partícula de CdS e CdS/CdSe.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Influência da temperatura na síntese de nanocristais de CdS

#### 5.1.1. Hidrólise da Tioacetamida (Precursor de S<sup>2-</sup>)

A tioacetamida reage com as hidroxilas da solução aquosa de NaOH sob agitação, fazendo com que o pH da solução diminua com o tempo. Na tabela 5.1 estão representados os valores dos pHs e o tempo decorrido até a estabilização do pH da solução de tioacetamida e NaOH.

**Tabela 5.1-** Relação do pH da **SOL-A1** com o tempo.

Tempo (h)	pH
0	11,71±0,05
2	11,34±0,05
4	10,73±0,05
20	10,70±0,05

Para a síntese dos Pontos Quânticos uma solução de tioacetamida com hidróxido de sódio foi preparada, e o monitoramento do pH foi necessário, para com ele saber se a reação da tioacetamida com o Hidróxido de Sódio foi realizada. (BUTLER *et. al.*, 1958).

A partir dos valores de estabilização do pH, calculam-se as concentrações de [OH<sup>-</sup>] e de [H<sup>+</sup>] dos pHs inicial e final pela equação 5.1.

$$[H^+] \times [OH^-] = 10^{-14} = K_w \quad (5.1)$$

Estes valores estão expressos na tabela 5.2. Há um consumo de hidroxilas fazendo com que o valor final do pH seja menor que o valor inicial, por esse motivo o módulo se fez necessário por convenção.

**Tabela 5.2-** Relação dos valores finais, iniciais e módulo da variação do pH, concentração de H<sup>+</sup> e de OH<sup>-</sup>

	pH	[H <sup>+</sup> ] (mol/L)	[OH <sup>-</sup> ] (mol/L)
<b>Inicial</b>	11,71	1,95x10 <sup>-12</sup>	5,13x10 <sup>-3</sup>
<b>Final</b>	10,70	2,00x10 <sup>-11</sup>	5,01x10 <sup>-4</sup>
<b> Δ </b>	1,01	0,01	4,63x10 <sup>-3</sup>

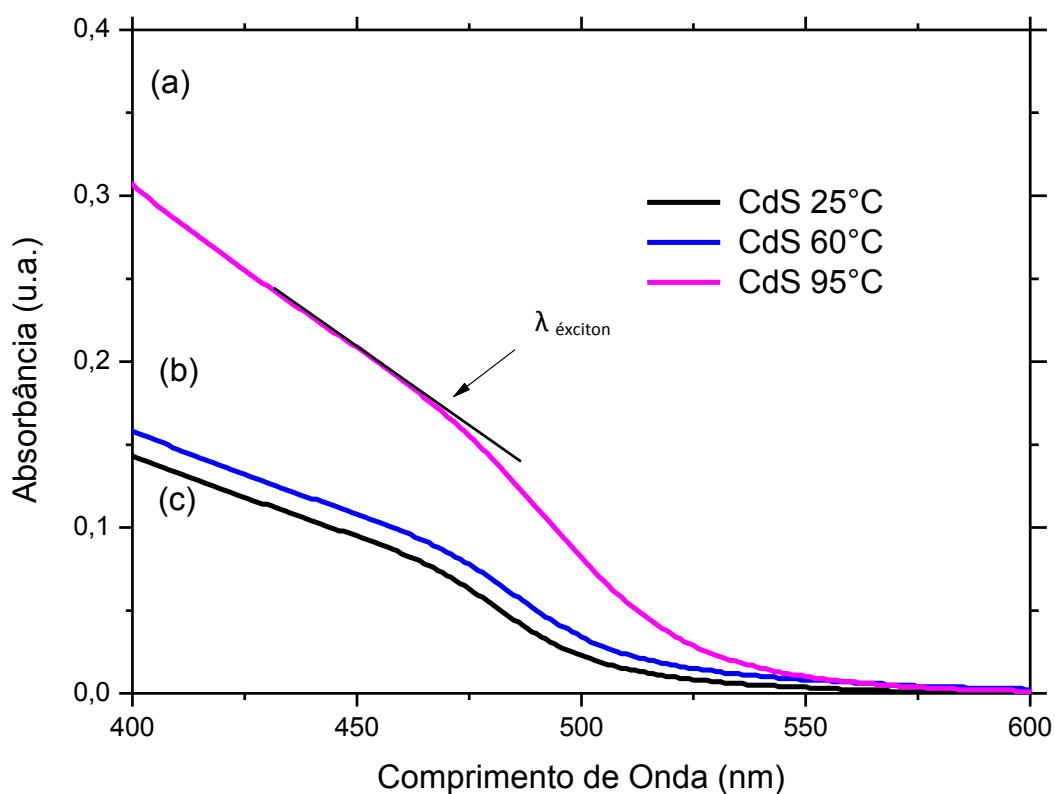
Em seguida foi calculada a porcentagem da concentração de OH<sup>-</sup> que foi consumida na reação, como é visto na equação 5.2.

$$OH^-_{\text{consumido}} = \frac{|\Delta[OH^-]| \times 100}{[OH^-]_{\text{final}}} \sim 90\% \quad (5.2)$$

Frente aos resultados obtidos, podemos afirmar que a maior parte da hidroxila foi consumida durante a reação (aproximadamente 90%). Esta condição permitiu a existência de íons sulfetos disponíveis para a síntese de Pontos Quânticos de CdS (EDWARD e WANG, 1961).

### 5.1.2. Análise do diâmetro, dispersão e concentração dos QDs de CdS estabilizados por PVA utilizando UV-Vis

Após a síntese dos pontos quânticos de CdS em três temperaturas de 25°C, 60°C e 95°C, eles foram analisados por espectroscopia de UV-Vis. Na Figura 5.1 nota-se o espectro característico à formação de QDs de CdS pela presença do *éxciton* da absorbância com seu comprimento de onda característico (MANSUR e MANSUR, 2011).



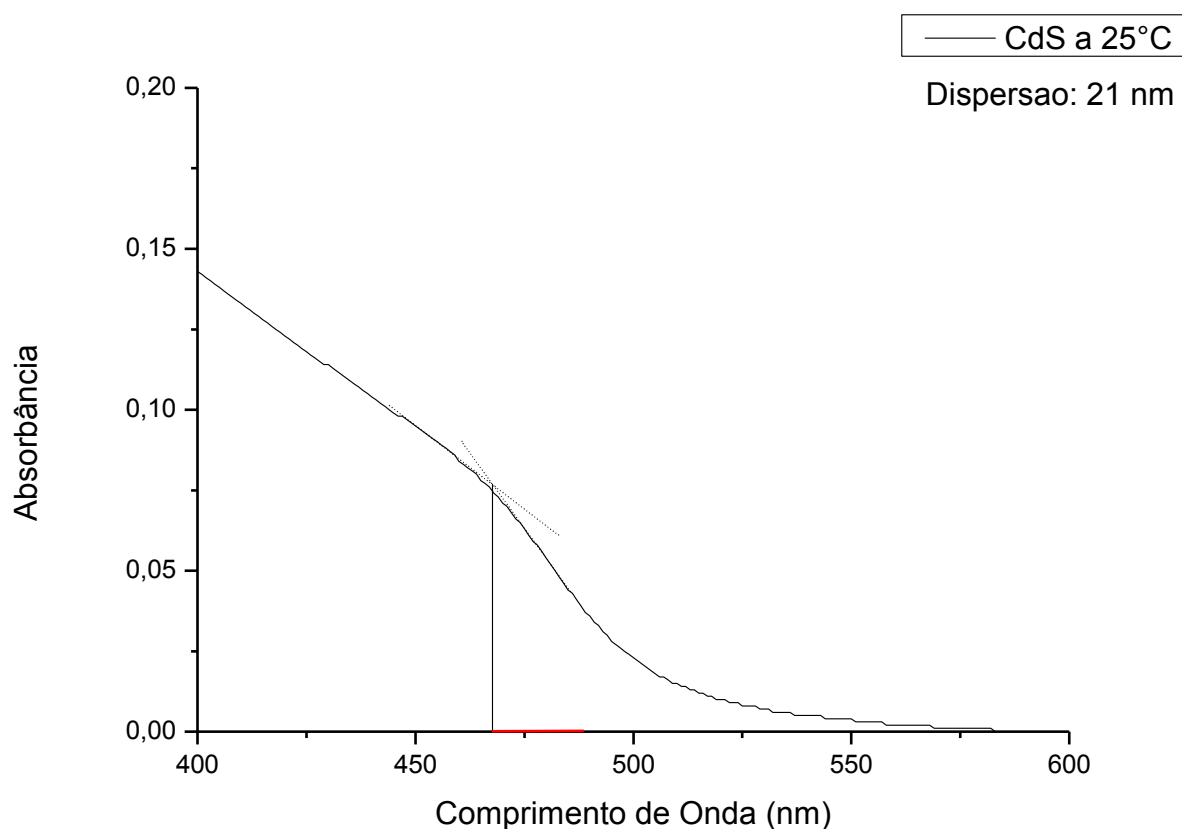
**Figura 5.1** - Espectro de UV-VIS para a solução de CdS. (a) 95°C, (b) 60°C (c) 25°C

Para a avaliação do tamanho médio das partículas foi utilizado o método de cálculo de intersecção da reta tangente à curva de UV-Vis a partir do valor do comprimento de onda de absorção do *éxciton* ( $\lambda_{\text{Éxciton}}$ ), espectro característico para a formação de QDs de CdS (Figura 5.1). Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3** – Relação da energia da banda proibida ( $E_{QD}$ ), comprimento de onda de absorção ( $\lambda_{Exciton}$ ), diâmetro das partículas de CdS e dispersão (HWHM).

Temperatura	$E_{QD}$ (eV)	$\lambda_{Exciton}$ (nm)	$2R_{CdS}$ (nm)	HWHM (nm)
25°C	2,67±0,05	464±5	4,0	21
60°C	2,66±0,05	466±5	4,1	25
95°C	2,67±0,05	464±5	4,0	28

A análise da dispersão do diâmetro das partículas de CdS foi obtida pelos espectros de UV-Vis pelo tamanho da meia altura do maior valor da curva, HWHM, valor projetado no eixo do comprimento de onda (DAI *et. al.*,2006), Figuras 5.2. Para as temperaturas de 60°C e 95°C o mesmo procedimento foi adotado.



**Figura 5.2** – Modo de Estimativa da dispersão (HWHM) dos QDs de CdS a 25°C.

Para o cálculo do diâmetro e energia da banda proibida dos pontos quânticos de CdS foram usadas as equações 5.3 e 5.4.

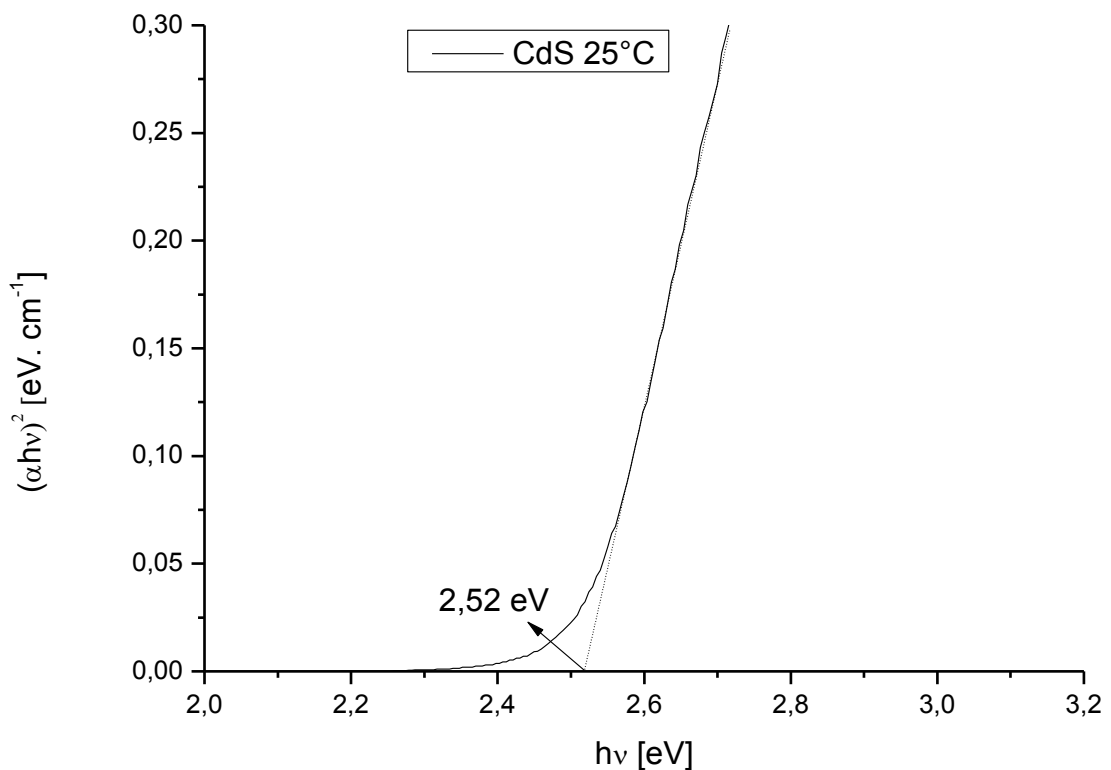
$$E_{QD} = \frac{1240}{\lambda_{\text{Exciton}}} \quad (eV) \quad (5.3)$$

$$2R_{CdS} (nm) = \frac{0,1}{0,1338 - 0,0002345 \cdot \lambda_{\text{Exciton}}} \quad (5.4)$$

Há também uma alternativa para calcular a energia da banda proibida dos pontos quânticos de CdS a partir do comprimento de onda do “onset”.

Para obtenção do tamanho (2R) e da energia da banda proibida dos QDs de CdS à temperatura de 25°C (Figura 5.3) foram feitas curvas  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$ , onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção nos comprimentos de onda correspondentes, calculado de acordo com a equação 5.5,  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência da radiação (SEOUDI *et al.*, 2010). As curvas para obtenção do comprimento de onda do onset nas temperaturas de 60°C e 95°C estão no Apêndice II.

$$\alpha = (2,303 \times \text{Absorbância} / \text{caminho óptico da cubeta}) \quad (5.5)$$



**Figura 5.3** – Relação entre  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  para solução de QDs de CdS na temperatura de 25°C.

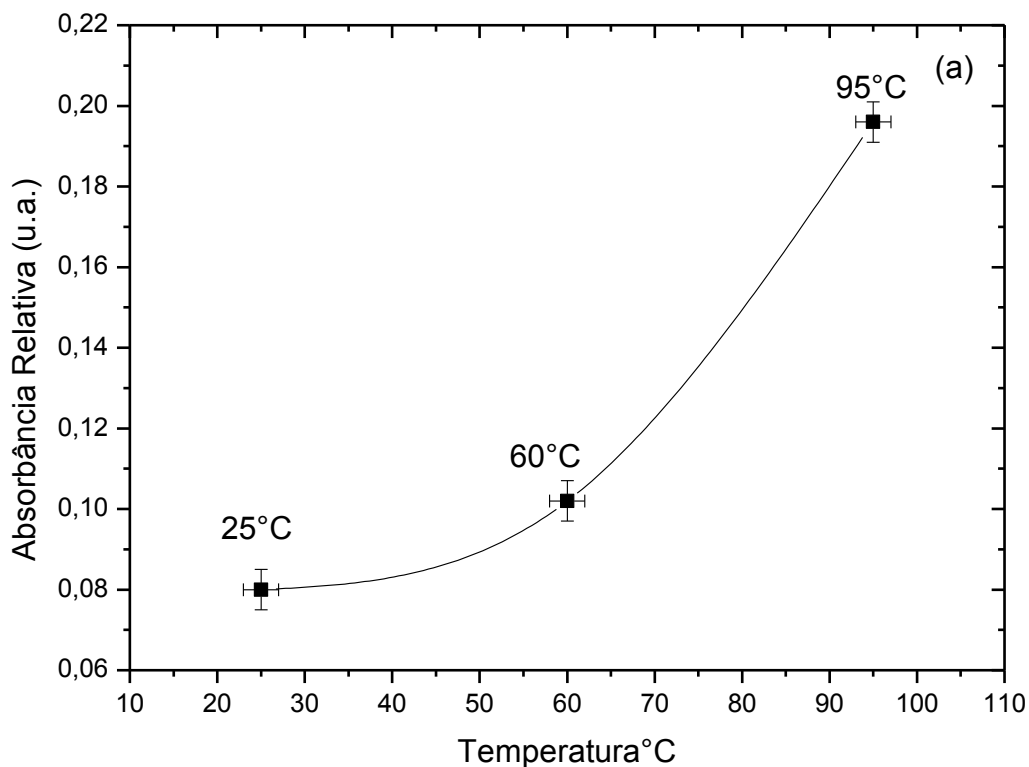
O valor do comprimento de onda da absorção para o *onset* foi então calculado através da equação 5.6. Para o cálculo do *Blue Shift* (deslocamento para o azul) utilizou-se o valor de referência da energia do “*bulk*” das nanopartículas de CdS igual a 2,43 eV (MANSUR, 2010).

$$\lambda = 1240 / E_{\text{QD}} \quad (5.6)$$

$$\text{Blue shift} = | E_{\text{bulk}} - E_{\text{QD}} |, = | 2,43 - 2,52 | = 0,07 \text{ eV}$$

A Figura 5.4 apresenta a absorvância relativa dos QDs. Há uma tendência de crescimento da absorvância dos QDs com a temperatura. Os valores de absorvância

relativa foram calculados pelo *Éxciton* do comprimento de onda da tabela 5.4, fazendo a projeção nos gráficos das três temperaturas da Figura 5.1.



**Figura 5.4** – Relação da temperatura com a absorbância relativa de CdS.

Pela lei de Beer-Lambert, quando a absorbância relativa aumenta pode sugerir que a concentração de QDs de CdS está aumentando na solução, como pode ser visto na equação 5.7 (RESS *et al.*, 2009).

$$A = \varepsilon \times c \times l \quad (5.7)$$

Onde:

$A$  é o valor de absorbância correspondente ao valor máximo da banda de absorção.

$\varepsilon$  é a absorvidade molar do material ( $\text{L.mol.cm}^{-1}$ ).

$c$  é a concentração de nanocristais presente na solução ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

$l$  é o caminho óptico da cubeta (cm). (1 cm).

Para o cálculo da absorvidade molar do material é usada a equação 5.8.(RESS *et al.*, 2009)

$$\varepsilon = 21536(D)^{2,3} \quad (5.8)$$

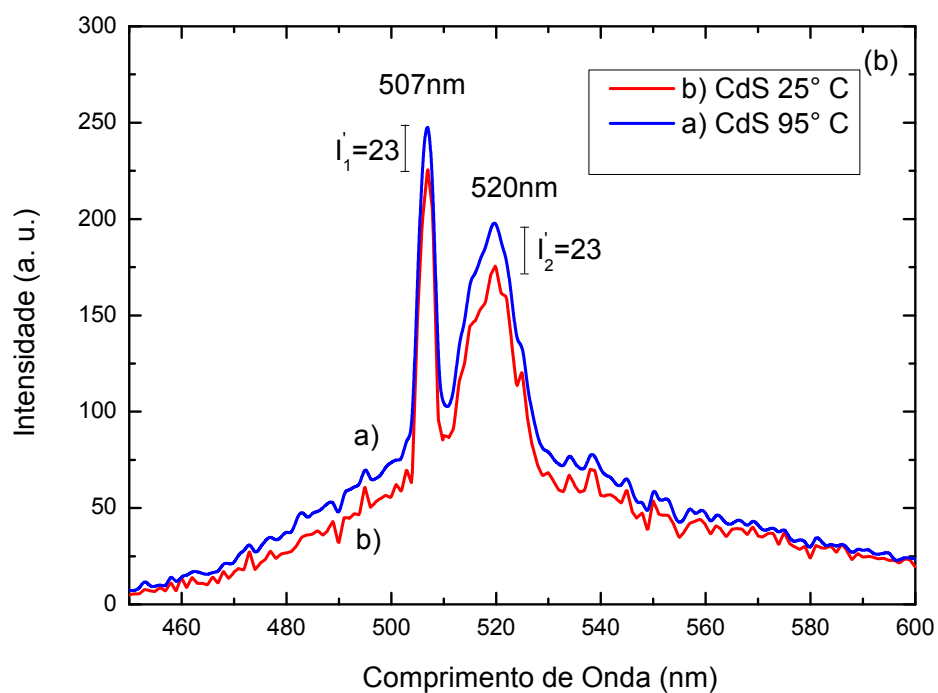
Quando há a síntese dos QDs de CdS elevando-se a temperatura, há um aumento da absorbância relativa e, conseqüentemente, um aumento da concentração de QDs de CdS. Na tabela 5.4 encontra-se descrito o cálculo destas concentrações de acordo com a temperatura.

**Tabela 5.4** – Relação da energia da banda proibida ( $E_{QD}$ ), comprimento de onda de absorção ( $\lambda_{Exciton}$ ), diâmetro das partículas de CdS, absorvidade ( $\varepsilon$ ), absorbância (A) e concentração das partículas de CdS (C).

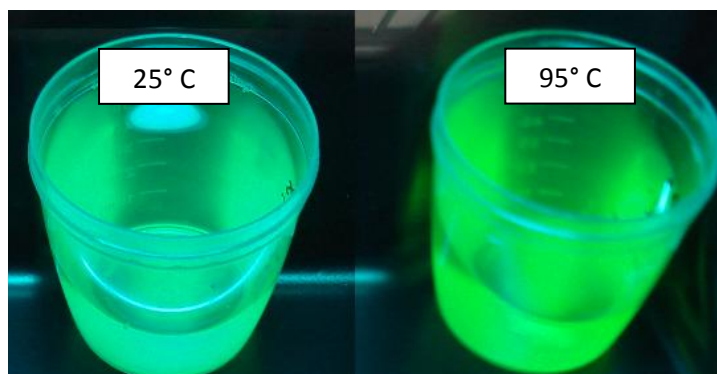
Temperatura(°C)	$E_{QD}$ (eV)	$\lambda_{QD}$ (nm)	D(nm)	$\varepsilon(\text{mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1})$	A	C(mol.L <sup>-1</sup> )
25	2,67±0,05	464±5	4,0±0,1	527427	0,08	1,5 x 10 <sup>-7</sup>
60	2,66±0,05	464±5	4,1±0,1	527427	0,1	1,9 x 10 <sup>-7</sup>
95	2,67±0,05	464±5	4,0±0,1	527427	0,2	3,8 x 10 <sup>-7</sup>

### 5.1.3. Análise de fotoluminescência QDs de CdS com a influência da temperatura

No espectro de fotoluminescência na Figura 5.5 há o aparecimento de dois picos: 507, que está associado aos estados de superfície (MATHER *et al.* 2011) e 520 nm. Estes picos são característicos da formação de QDs de CdS (MANSUR e MANSUR, 2010). A intensidade da fotoluminescência tem a tendência de aumentar com a temperatura, sendo  $I_1'$  e  $I_2'$  a intensidade relativa dos picos mostrados na Figura 5.5. Isto se dá pelo fato de que, pela lei de Beer-Lambert, a concentração de QDs de CdS é maior, como foi calculado na tabela 5.4. Assim há mais nanopartículas que vão contribuir para a fluorescência, que é comprovada pelo espectro representado na Figura 5.5 e pela fluorescência mostrada na Figura 5.6

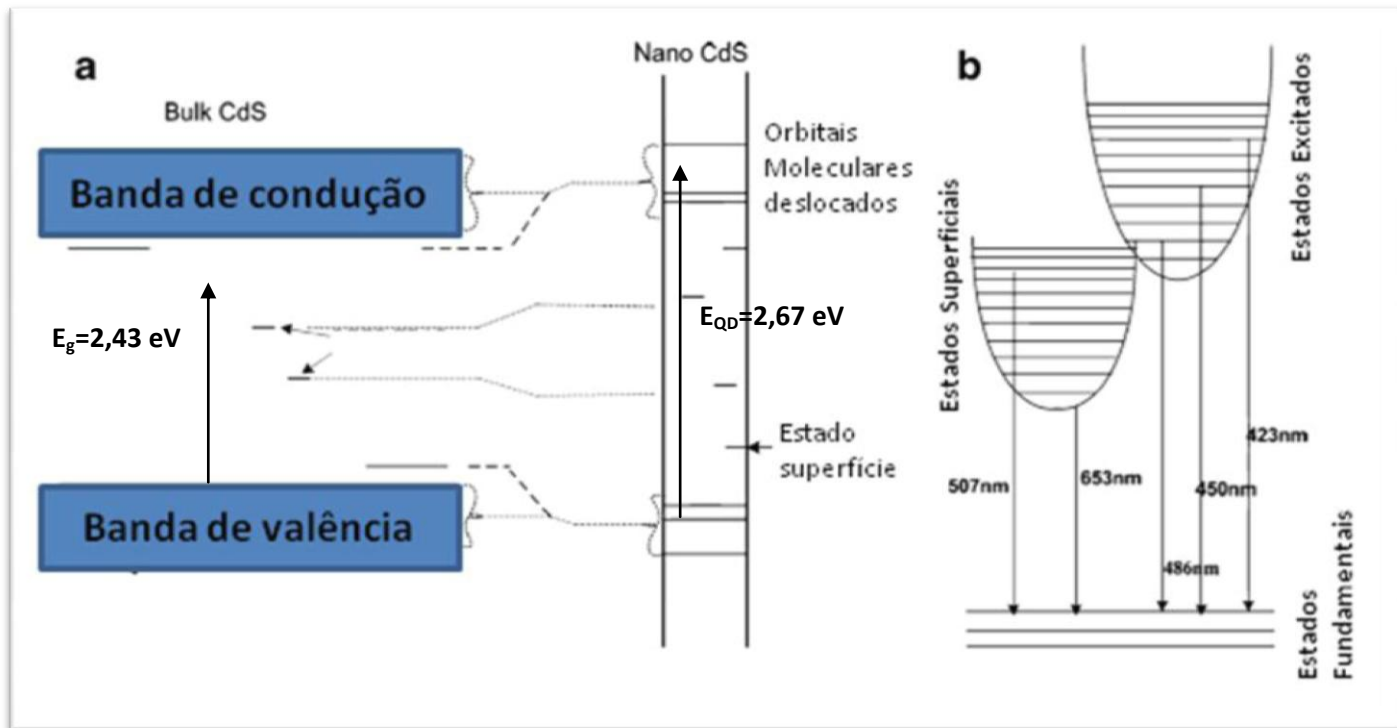


**Figura 5.5** – Espectro de fotoluminescência nas temperaturas de 25°C e 95°C.



**Figura 5.6** – Luminescência de CdS nas temperaturas com  $\lambda_{\text{excitação}} = 256 \text{ nm}$ .

Na Figura 5.7 estão representadas as estruturas de bandas do cristal tipo *bulk* e também dos QDs de CdS. Observa-se o distanciamento das bandas pela diferença de energia da banda proibida de CdS tipo *bulk* para o do QDs.

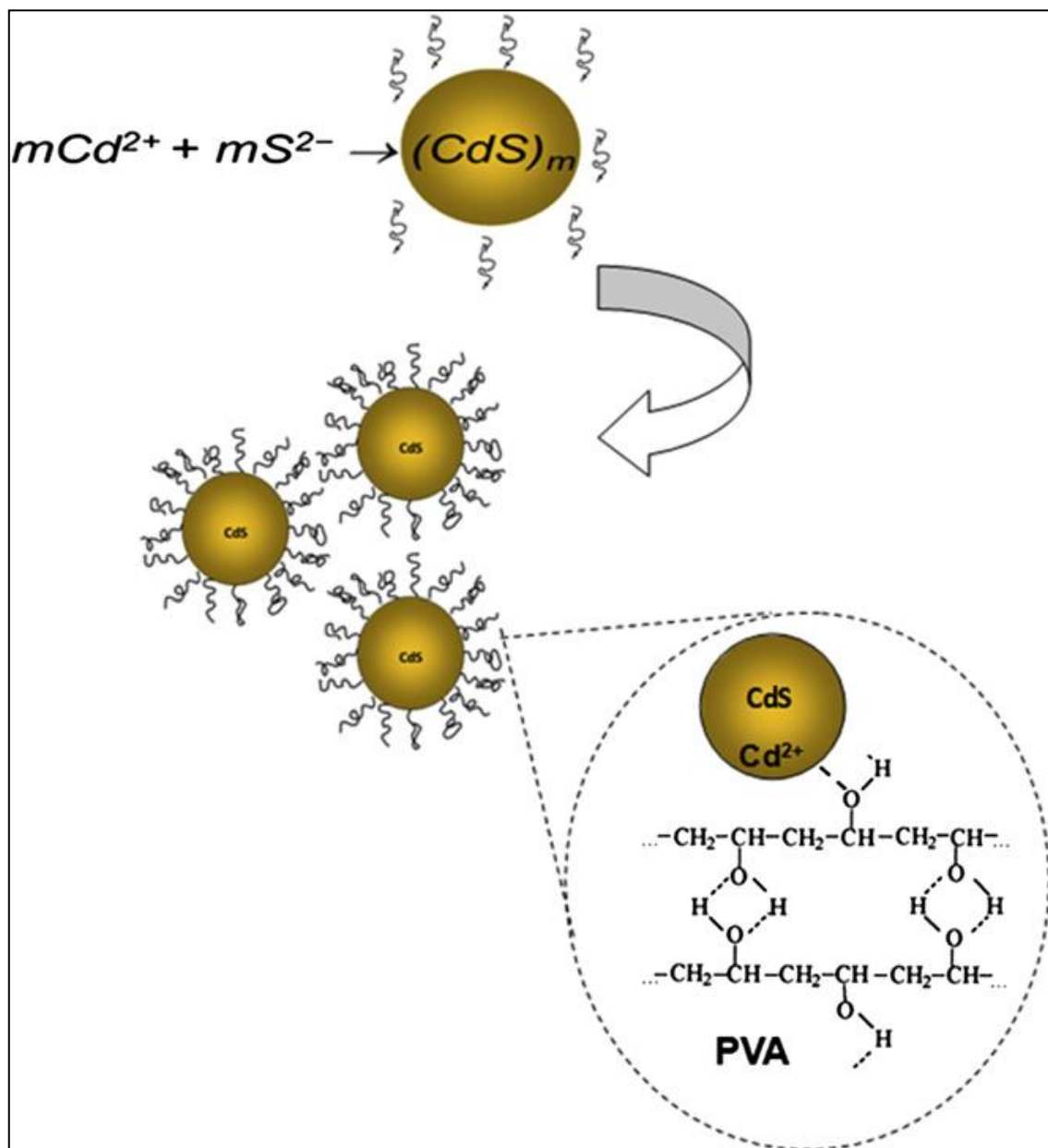


**Figura 5.7** – Estrutura de bandas de CdS tipo bulk e QDs para o espectro de CdS (MATHER *et al.* 2011).

O deslocamento do pico do espectro de fotoluminescência em relação ao pico do espectro de absorção é chamado de deslocamento Stokes. Isto ocorre devido à energia emitida pelo elétron, ao voltar ao seu estado fundamental, não ser necessariamente a mesma que a do fóton absorvido. Adicionalmente, pontos quânticos possuem níveis de impurezas entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, como é visto na Figura 5.7. Durante o processo de emissão, o elétron sofre interferência de fônons da rede, emitindo energia de forma não radioativa, o que torna a luminescência menor que a absorção recebida. Sendo assim, pode-se dizer que o deslocamento de Stokes diminui à medida que aumenta o tamanho da partícula (NETO, 2009)

Para a avaliação do tamanho, inicialmente se considera que os pontos quânticos de CdS foram efetivamente estabilizados por um efeito de funcionalização do polímero na

superfície do QD, ocorrendo assim uma limitação no crescimento da partícula (MANSUR e MANSUR, 2011). A Figura 5.8 ilustra a formação dos pontos quânticos de CdS por este processo.



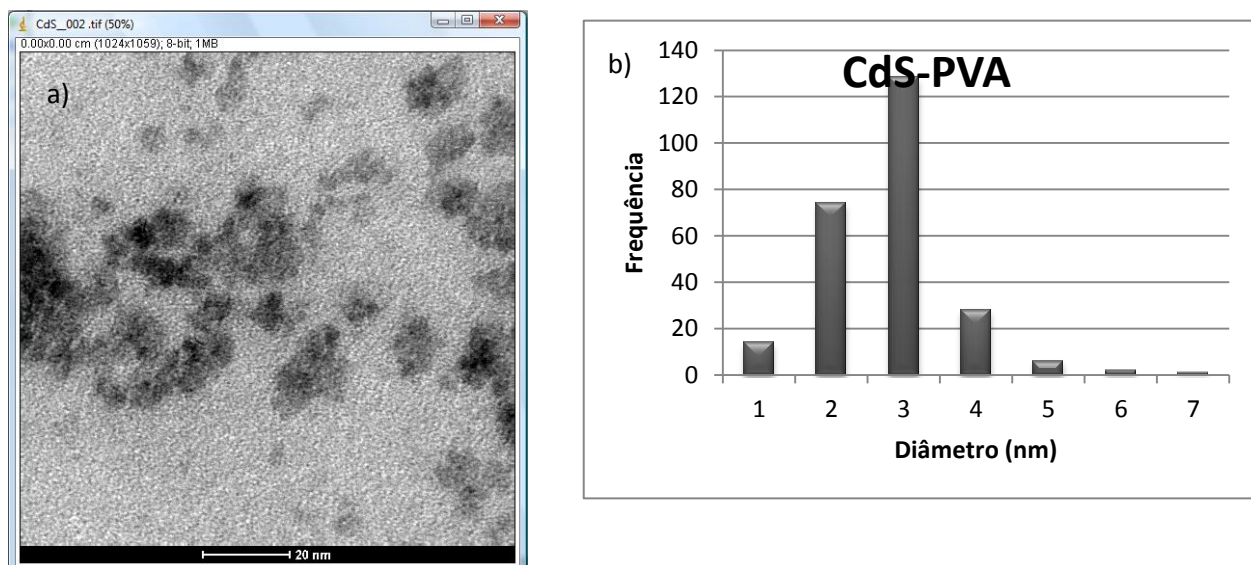
**Figura 5.8** - Representação esquemática do mecanismo de estabilização: interação com os grupos hidroxilas das cadeias de PVA (MANSUR *et al.*, 2011).

#### 5.1.4. Análise do diâmetro dos QDs de CdS por TEM

Outra forma de se estimar o diâmetro dos pontos quânticos foi por análise de tratamento de imagem usando o programa *ImageJ* na imagem tirada por Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM). As imagens foram obtidas de uma síntese a QD de CdS a 25°C (MANSUR e MANSUR, 2010). Ver imagem 5.9.

Foram encontradas cerca de 280 na imagem (n) Note-se que os valores da análise de imagem com esse número de partículas pelo programa *ImageJ* estão muito próximos dos calculados pelo modelo de Henglein (HENGLEIN *et al.*, 1987).

A Figura 5.9 a) mostra uma imagem de CdS estabilizados por PVA e na Figura 5.9 b) está disposto um histograma de frequência por diâmetro das partículas. Nota-se que ele descreve uma função estatística normal, podendo assim aplicar a média e o desvio padrão. (VUOLO, 2001). Neste caso a média é de 3,6 nm e o desvio padrão é de cerca de 1,5 nm. Estes valores foram obtidos fazendo um tratamento da imagem pelo programa *ImageJ*.



**Figura 5.9** – a) Imagem feita por TEM das partículas de CdS. b) Histograma do diâmetro das partículas em nanômetros com a frequência.

### 5.1.5. Termodinâmica da reação de formação de Pontos Quânticos

Do ponto de vista dos estudos de coloides, os resultados obtidos podem ser primeiramente analisados e discutidos, assumindo que a termodinâmica associada à

formação de sulfeto de cádmio é muito favorável. Ou seja, a reação de  $\text{Cd}^{+2}$  com sulfetos em meio aquoso para a produção de cristais de CdS certamente provocará uma diminuição na energia livre ( $\Delta G < 0$ ), que é uma condição para que a reação de síntese dos QDs ocorra (MANSUR e MANSUR, 2010).

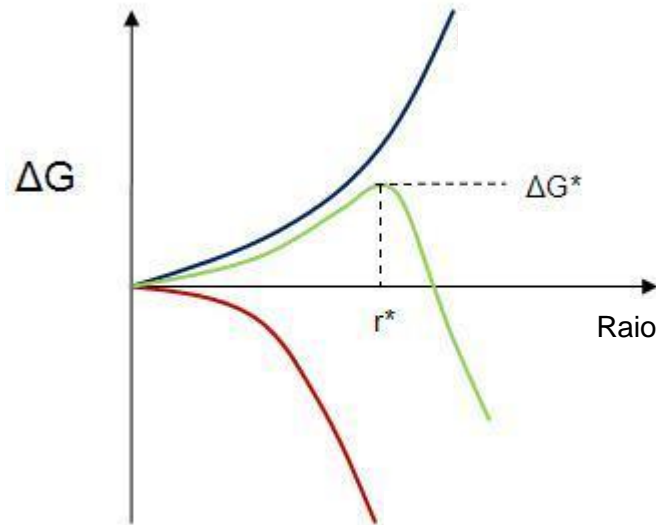
No entanto, depois de formado, haveria a nucleação destes cristais que tendem a crescer ou aglomerar, sobretudo, pela diminuição da energia de superfície, ou seja, a razão da área de superfície do QD pelo seu volume (MANSUR *et al.*, 2011). Como pode ser visto na equação 5.9:

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi R^2}{\frac{4\pi R^3}{3}} = \frac{3}{4R} \quad (5.9)$$

Pelos modelos de crescimento e nucleação, quanto mais negativamente for a Energia livre maior a probabilidade de formação, nucleação e crescimento dos pontos quânticos. A equação 5.10 mostra claramente a dependência da energia livre de Gibbs por molécula ( $\Delta G_{\text{sol}}$ ) de CdS com a temperatura. Quanto maior a temperatura em K (Kelvin), mais negativa será a Energia; assim percebe-se uma nítida influência da temperatura no sistema,  $k_b$  é a constante de Boltzmann e  $K_{\text{sp}}$  é o produto de solubilidade de CdS (YOREO e VEKILOV, 2003).

$$\Delta G_{\text{sol}} = k_B \cdot T \ln K_{\text{sp}} \quad (5.10)$$

Na Figura 5.10 encontra-se representado um diagrama da dependência do raio crítico de nucleação ( $r^*$ ) e a variação energia livre crítica ( $\Delta G^*$ ). A linha azul mostra a energia em relação à área superficial e a linha vermelha a relação da energia com o volume.



**Figura 5.10** – Diagrama representando a energia livre pelo raio crítico da formação e nucleação de nanopartículas

Pode-se notar que existe um valor crítico para o raio ( $r^*$ ) a partir do qual o termo relativo à energia de volume (negativo) passa a ser preponderante em relação ao termo relativo à energia de superfície (positivo), fazendo com que a energia livre do sistema ( $\Delta G$ ) diminua com a transformação. Abaixo desse valor crítico a energia do sistema aumenta com a continuidade da transformação (que implicaria em aumento do raio da partícula) já que o termo relativo à superfície é predominante. Assim, pode-se concluir que partículas que surgem com raio menor que o raio crítico não são estáveis e tendem a se redissolver no líquido, pois seu crescimento implicaria em um aumento da energia livre do sistema. Já as partículas que surgem com raio maior que o raio crítico são estáveis e tendem a crescer, pois seu crescimento provoca a diminuição da energia livre do sistema (SHACKELFORD, 2008).

As equações 5.11 e 5.12 mostram quando existe uma influência da temperatura no raio crítico  $r^*$  e na energia livre crítica  $\Delta G^*$ .

$$r^* = - \frac{2\gamma T_f}{\Delta H_v \Delta T} \quad (5.11)$$

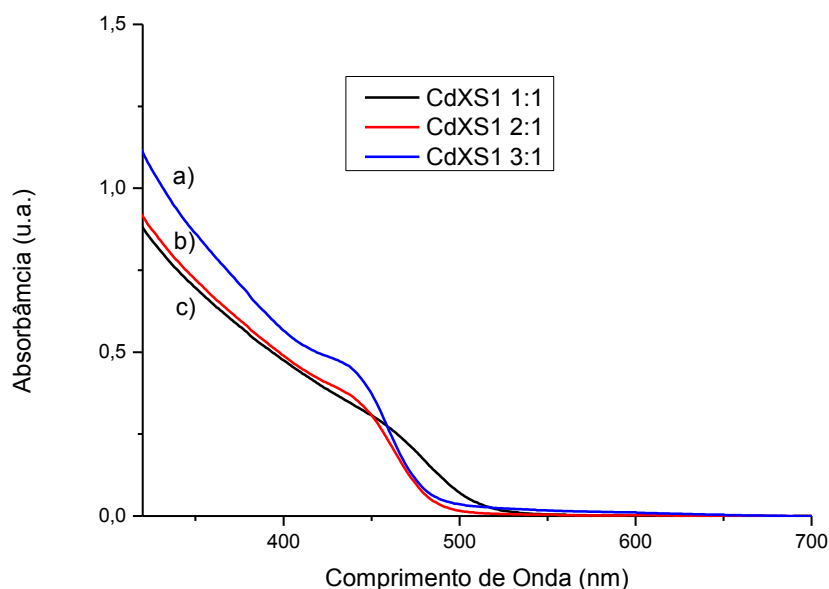
$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 T_f^2}{3\Delta H_v^2 \Delta T^2} \quad (5.12)$$

Onde  $T_f$  é a temperatura de fusão,  $\Delta H_v$  é o calor de fusão por unidade de volume,  $\gamma$  é um fator constante que não depende da temperatura e  $\Delta T$  é a diferença entre a temperatura de fusão e a temperatura variada.

No experimento de variação de temperatura dos QDs de CdS o  $r^*$  e  $\Delta G^*$  tenderam a subir com a aumento da temperatura, fazendo com que a termodinâmica do processo fosse mais favorável, mostrando que há maior probabilidade de choques entre os íons de cádmio e enxofre.

### 5.1.6. Análise do diâmetro dos QDs de CdS com variação da razão molar de CdS

Os espectros de absorção por UV-Vis deverão ser utilizados novamente para monitorar a formação de QDs de CdS estabilizados por PVA . Na Figura 5.11 estão apresentados os espectros de UV-Vis para razões molares de cádmio e enxofre, mantendo-se constante o enxofre a 1 mol e variando razão molar de cádmio de 1. 2 e 3 mols.



**Figura 5.11** - Espectro de UV-Vis para a solução de CdS/PVA: a) CdXS1 com razão molar de 3:1.b) razão molar 2:1 c) razão molar 1:1.

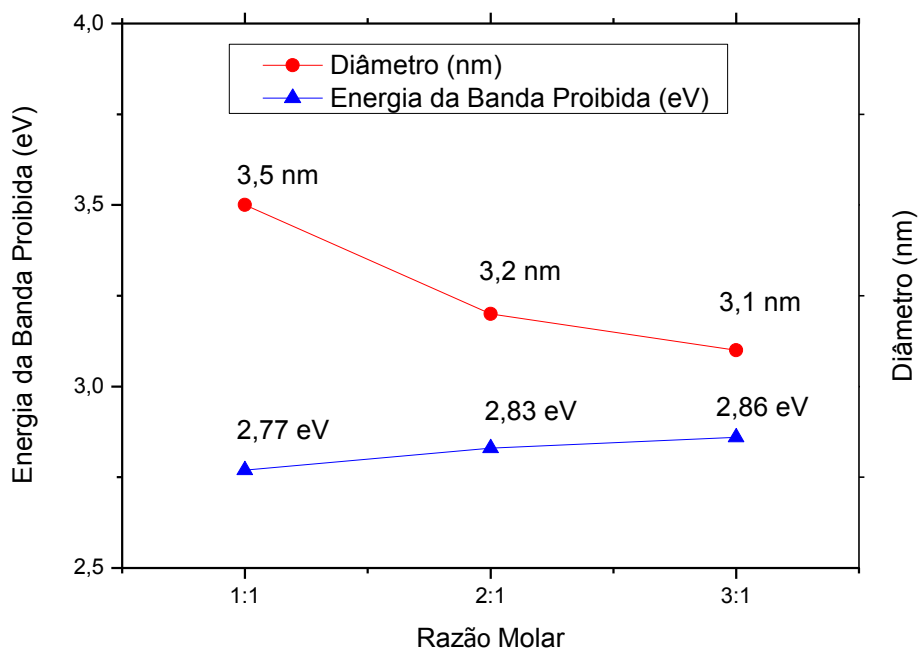
A partir dos espectros de UV-Vis (Figura 5.11) é possível calcular os parâmetros de diâmetro, energia da banda proibida, concentração HWHM e comprimento de onda, mesmos parâmetros adotado para a síntese de QDs de CdS com variação de temperatura a partir do comprimento de onda do éxciton (Tabela 5.5).

**Tabela 5.5** - Relação da energia da banda proibida ( $E_{\text{QD}}$ ), comprimento de onda de absorção ( $\lambda_{\text{Éxciton}}$ ), diâmetro das partículas de CdS, coeficiente de absorção ( $\epsilon$ ), concentração (C) e dispersão (HWHM).

Razão Molar Cd/S	$E_{\text{QD}}(\text{eV})$	$\lambda_{\text{Éxciton}}(\text{nm})$	$2R_{\text{CdS}}(\text{nm})$	$\epsilon$ ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	C ( $\text{mol.L}^{-1}$ ). $10^{-7}$	HWHM(nm)
1:1	2,77±0,05	448±5	3,5±0,1	376407	8,2	23
2:1	2,83±0,05	438±5	3,2±0,1	316351	10,1	19
3:1	2,85±0,05	435±5	3,1±0,1	310939	14,8	16

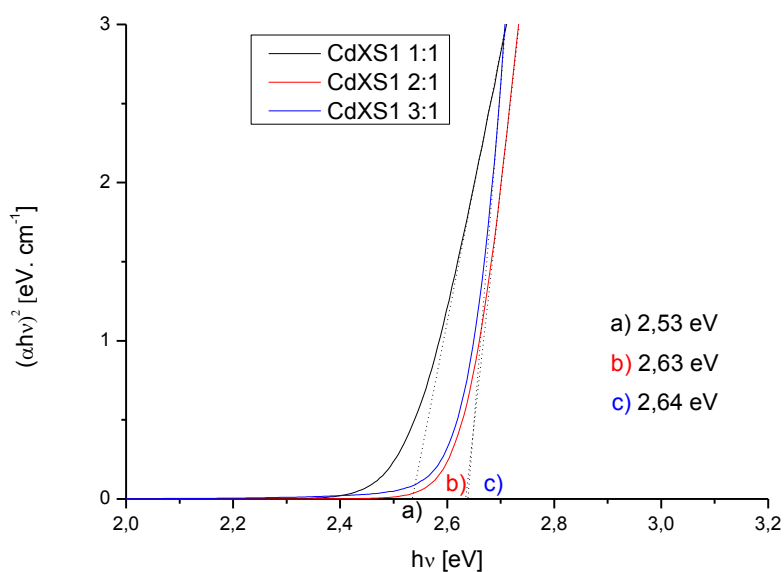
A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.5, percebe-se uma tendência de diminuição das nanopartículas com o aumento da razão molar de cádmio e também o aumento da concentração de QDs da solução. Isto é esperado, pois aumenta o número de sítio de cádmio para que ocorra a nucleação e o crescimento, pois este precursor é o primeiro a ser adicionado no processo de síntese dos QDs de CdS. O número de mols de enxofre permanece constante, assim cada nanocristal tem diâmetro diminuído, pois este maior número de sitio de cádmio irá consumir essa quantidade de mols constante do enxofre.

Como o raio é inversamente proporcional à energia da banda proibida, ocorre o aumento desta energia com a diminuição do tamanho dos nanocristais de CdS. Essa tendência é mostrada na Figura 5.12.



**Figura 5.12** – Gráfico de tendência de aumento da Energia da Banda proibida e diminuição do tamanho dos QDs de CdS em relação à razão molar.

Na Figura 5.13 encontram-se representados os gráficos curvas  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$ , onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção nos comprimentos de onda correspondentes, calculado de acordo com a equação 5.5, que relaciona a energia da banda proibida com o comprimento de onda do *onset*.



**Figura 5.13** - Relação entre  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  para solução de QDs de CdS: a) Razão molar de Cd:S de 1:1. b) Razão molar de Cd:S de 2:1. c) Razão molar de Cd:S de 3:1

Com o cálculo do *onset*, estimou-se o *Blue Shift* dos QDs de CdS com a variação molar. Utilizou-se o valor de referência da energia do “*bulk*” das nanopartículas de CdS igual a 2,43 eV (MANSUR, 2010). Os valores calculados estão na tabela 5.6.

$$\lambda = 1240/ E_{\text{QD}} \quad (5.6)$$

$$\text{Blue shift} = | E_{\text{bulk}} - E_{\text{QD}} |$$

**Tabela 5.6** – Valores da energia da banda proibida  $E_{\text{QD}}$ , comprimento de onda do *onset*  $\lambda_{\text{onset}}$  e *Blue-Shift* dos QDs de CdS com variação da razão molar de CdXS1.

Razão Molar de CdXS1	$E_{\text{QD}}$ (eV)	$\lambda_{\text{onset}}$ (nm)	Blue-Shift (eV)
1:1	2,53±0,05	490±5	0,10
2:1	2,63±0,05	471±5	0,20
3:1	2,64±0,05	469±5	0,21

## 5.2. Síntese da casca de CdS/CdSe

Para estimar a espessura da monocamada das cascas de CdSe foi utilizado o método de cálculo da molaridade de precursor de selênio (REISS *et al.*, 2009), admitindo que os nanocristais sejam nucleados como uma nanoesfera. Os cálculos foram feitos de acordo com as equações 5.13, 5.14 e 5.15.

$$V_{\text{CD}}(ML_x) = \frac{4\pi(r_{\text{AB}}+x*d)^3}{3} \quad (5.13)$$

$$n_{\text{CD}}(ML_x) = \frac{\rho_{\text{CD}} * V_{\text{CD}}(ML_x) * 10^{-27}}{m_{\text{CD}}} \quad (5.14)$$

$$n_{\text{CD}} = n_{\text{AB}} * n_{\text{CD}}(ML_x) \quad (5.15)$$

Onde:  $V_{CD}(ML_x)$  é o volume da calota da nanoesfera em ( $nm^3$ ),  $r_{AB}$ , o raio do núcleo de CdS em (nm),  $x$  é a quantidade de monocamadas,  $d$  é a espessura de cada monocamada em (nm), para o CdSe essa espessura vale 0,35 nm (BATTAGLIA *et al.*, 2007),  $n_{CD}(ML_x)$ , quantidade de monômeros de CdSe da casca,  $\rho_{CD}$  é a densidade do CdSe que tem valor de  $5,82 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $n_{AB}$ , o número de mols do núcleo de CdS em (mmol) e  $n_{CD}$  é o número de mols necessário para  $x$  monocamadas em (mmol).

Deste modo os cálculos da espessura da casca de CdSe foram feitos a partir do volume de 319  $\mu\text{L}$  da solução precursora de selênio com concentração de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  adicionado na solução de CdS com razão molar de Cd e S de 2:1 estabilizada em 7 dias. Da mesma forma com o cálculo da espessura da casca de CdSe para o volume de 641  $\mu\text{L}$  da solução precursora de selênio com concentração de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  adicionado na solução de CdS com razão molar de Cd e S de 3:1 estabilizada em 7 dias.

Na tabela 5.7 estão os valores de cada parâmetro mencionado no parágrafo anterior para os núcleos de CdS na razão molar 2:1 e 3:1 e na tabela 5.8 estão os parâmetros para a casca de CdSe.

**Tabela 5.7 -** Relação da energia da banda proibida ( $E_{QD}$ ), comprimento de onda de absorção ( $\lambda_{\text{Exciton}}$ ), diâmetro das partículas de CdS, coeficiente de absorção( $\epsilon$ ), absorbância dos QDs de CdS, concentração (C) e Raio do núcleos de CdS ( $r_{ab}$ ) com variação molar de CdXS1.

Núcleo de CdS							
Razão Molar de Cd:S	$E_{QD}$ (eV)	$\lambda_{\text{Exciton}}$ (nm)	$2R_{CdS}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	A (u.a)	C ( $\text{mol.L}^{-1} \cdot 10^{-7}$ )	$r_{ab}$ (nm)
2:1	$2,83 \pm 0,05$	$438 \pm 5$	3,2	316351	0,32	10,1	1,6
3:1	$2,85 \pm 0,05$	$435 \pm 5$	3,1	310939	0,46	14,8	1,5

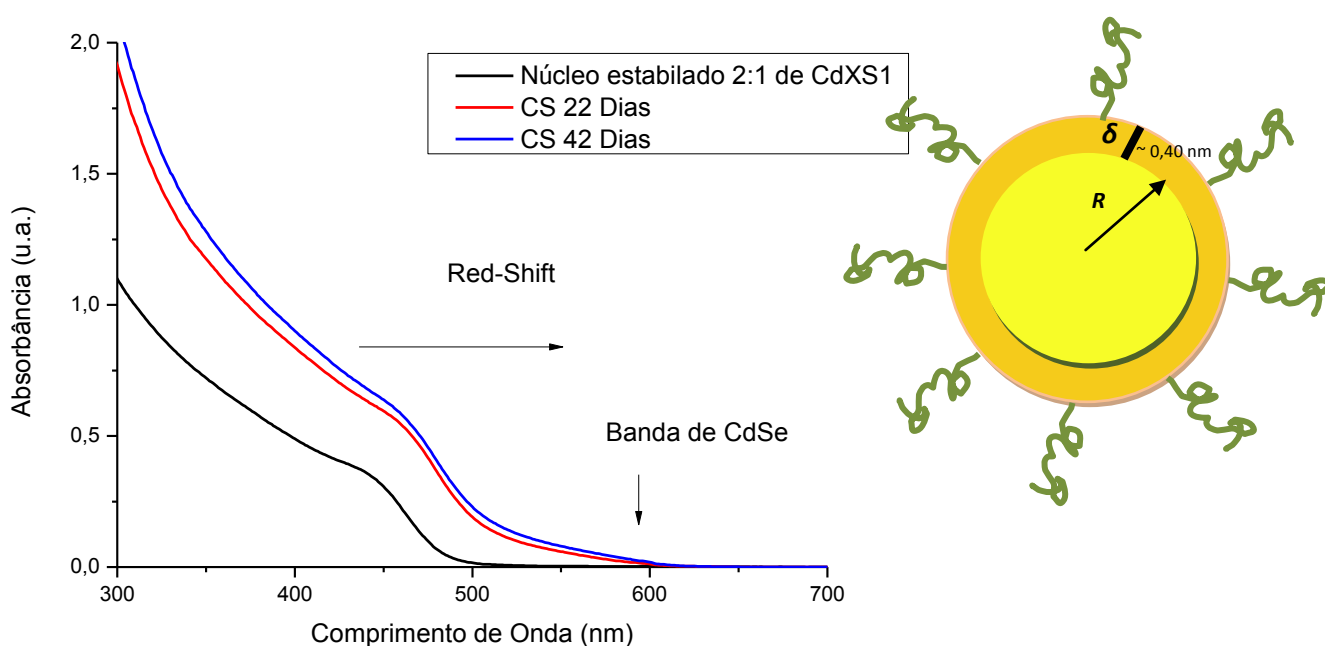
**Tabela 5.8** – Relação do volume da calota da nanoesfera  $V_{CD}(ML_x)$ , quantidades de monocamadas ( $x$ ), espessura de cada monocamada ( $d$ ), quantidades de monômeros de CdSe [ $n_{CD}(ML_x)$ ], número de mols necessário para  $x$  monocamadas ( $n_{CD}$ ) e volume do precursor de selênio.

Núcleo de CdS	Casca de CdSe						
	Razão Molar de Cd:S	X (monocamadas)	d(nm)	$V_{CD}(ML_x)$ ( $nm^3$ )	$n_{CD}(ML_x)$	$n_{CD}(mmol)$	Volume Solução de selênio ( $\mu L$ )
	2:1	1,2	0,40	20,2	370	0,017	319
	3:1	1,3	0,48	27,5	503	0,033	641

Os valores estimados para os diâmetros dos QDs de CdS/CdSe em razão molar de CdS de 2:1 foram de **4,0 nm** e para razão molar de CdS de 3:1 foram de **4,1 nm**.

### 5.2.1. Análise da estabilidade dos QDs de CdS/CdSe por UV-Vis

Depois da adição do volume de precursores necessários para a passivação de 1,2 monocamadas (tabela 5.8) da casca de CdSe nos núcleos de CdS em 2:1, os espectros de UV-Vis foram monitorados variando o tempo, estes apresentados na Figura 5.14.



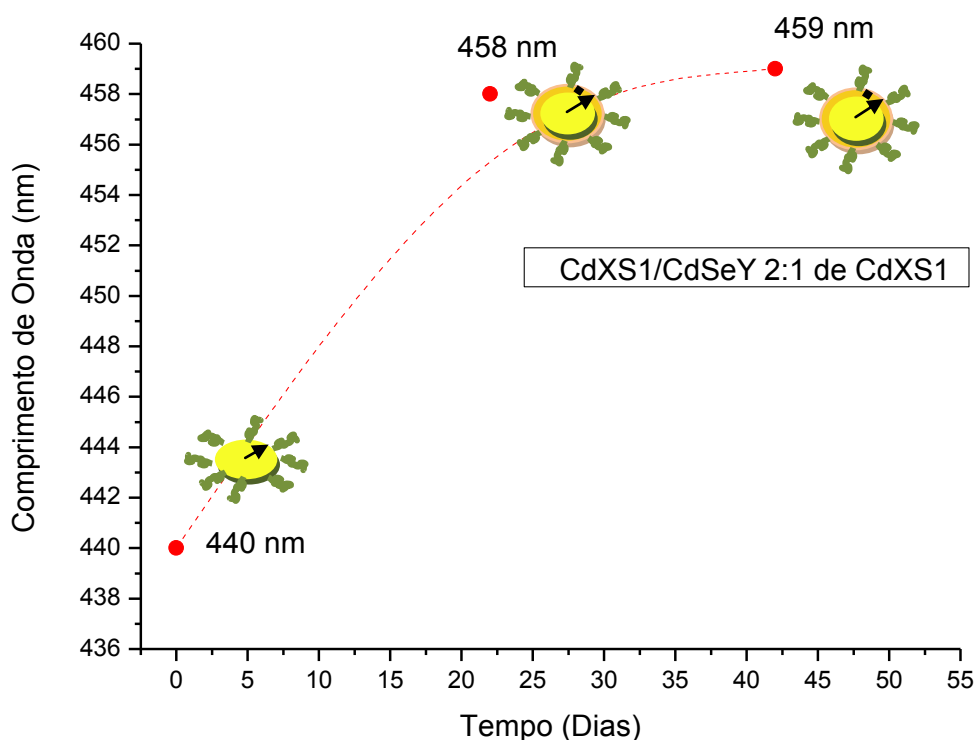
**Figura 5.14** – Espectro de UV-Vis de CdS/CdSe de razão molar de CdS em 2:1.

Os espectros das amostras do núcleo das partículas de CdS com estrutura núcleo/casca revelam *Red Shift* do primeiro éxciton do pico de absorção, no crescimento de 0,4 nm de espessura da monocamada da casca de CdSe. Os resultados de “*Red Shift*” encontrados estão de acordo com a literatura (BATTAGLIA *et al*, 2003). Onde o deslocamento para comprimentos de onda maiores é uma condição necessária para a formação de núcleo/casca.

Há também um começo de aparecimento de uma nova banda no espectro de UV-Vis na região entre 520-550 que está associada à formação de CdSe na superfície do

núcleo de CdS, confirmando a configuração núcleo/casca de CdS/CdSe (NING *et al*, 2010).

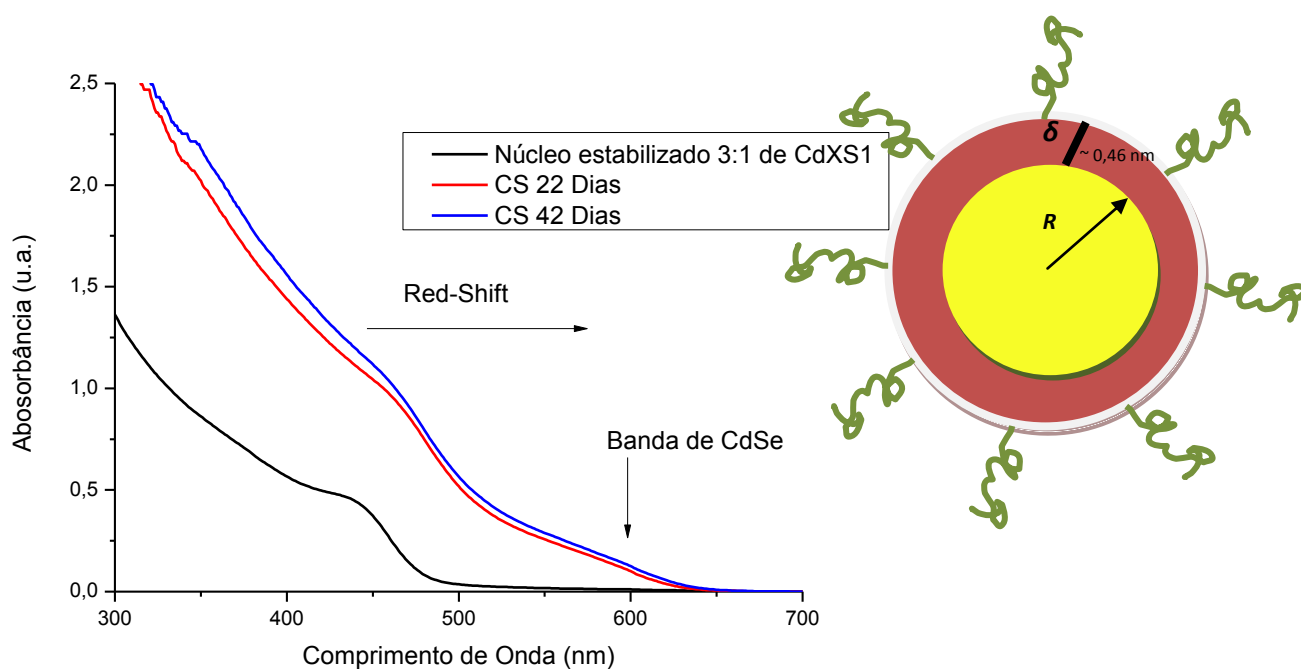
Para a avaliação da estabilidade coloidal das nanopartículas de CdS/CdSe um gráfico do tempo *versus* o comprimento de onda do éxciton foi obtido (Figura 5.15).



**Figura 5.15** – Evolução da estabilidade segundo o comprimento de onda do éxciton pelo tempo da razão molar de CdS em 2:1.

O comprimento de onda do núcleo de CdS é 440 nm depois de adicionado o volume do precursor de selênio e mantido em refrigeração a uma temperatura de 4°C, em seguida foi realizado UV-Vis em 22 dias, mais tarde realizado a 42 dias. A estabilidade coloidal é alcançada em aproximadamente 45 dias, mantendo o comprimento de onda em 459 nm. O comprimento de onda usado foi o comprimento de onda do éxciton.

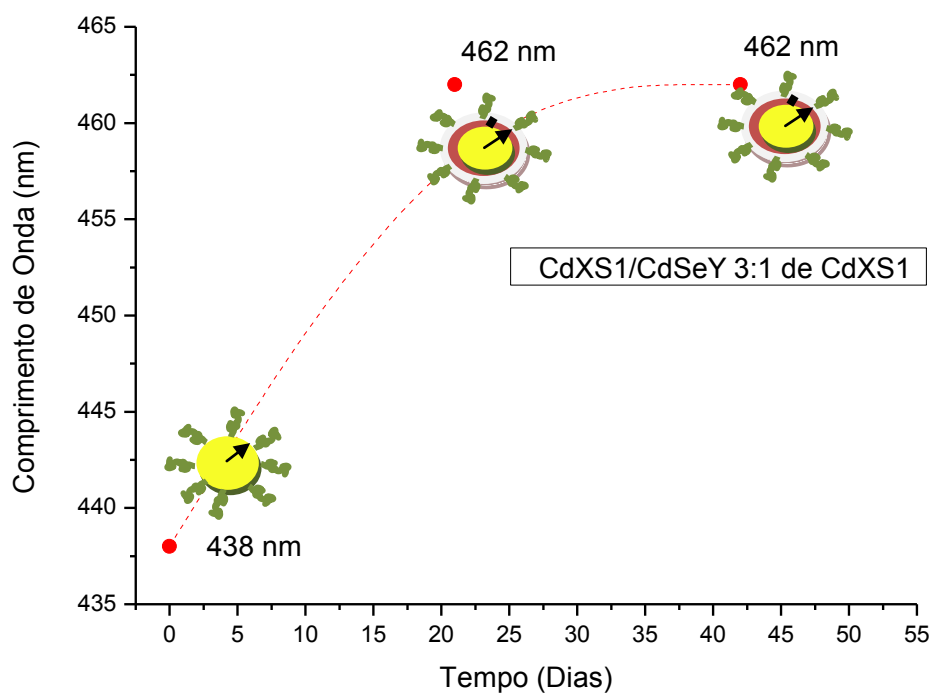
Depois da adição do volume de precursores necessários para a passivação de 1,3 monocamadas (tabela 5.8) da casca de CdSe nos núcleos de CdS em 3:1, os espectros de UV-Vis foram monitorados variando o tempo (Figura 5.16).



**Figura 5.16** - Espectro de UV-Vis de CdS/CdSe de razão molar de CdS em 3:1

Nota-se também na Figura 5.16 o aparecimento do *Red-shift* (BATTAGLIA *et al*, 2003) e de uma banda entre 520-550 nm (NING *et al*, 2010) mais pronunciada em relação ao espectro do CdXS1 em uma razão molar de 2:1. Isto acontece devido ao volume maior do precursor de selênio na síntese do núcleo/casca de CdS/CdSe. Como consequência, ocorre a formação de uma casca maior de CdSe com espessura de cerca de 0,46 nm.

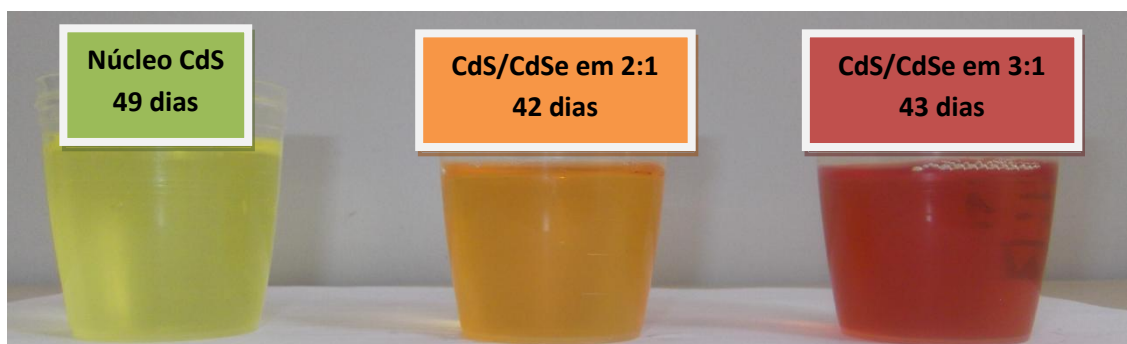
Para a avaliação da estabilidade coloidal das nanopartículas de CdS/CdSe um gráfico do tempo *versus* o comprimento de onda do éxciton foi obtido com razão molar de CdS do núcleo de 3:1 (Figura 5.17).



**Figura 5.17** – Evolução da estabilidade segundo o comprimento de onda pelo tempo da razão molar de CdS em 3:1.

O comprimento de onda do núcleo de CdS é 438 nm depois de adicionado o volume do precursor de selênio e mantido em refrigeração a uma temperatura de 4°C, depois foi feito UV-Vis em 22 dias e em seguida em 42 dias. A estabilidade coloidal é alcançada em aproximadamente 45 dias, mantendo o comprimento de onda do éxciton em 462 nm.

Na Figura 5.18 encontram-se apresentadas as fotografias dos QDs de CdS, CdS/CdSe em razão molar de CdS de 2:1 e CdS/CdSe em razão molar de CdS de 3:1.



**Figura 5.18** – Foto da amostra de CdS núcleo, CdS/CdSe núcleo/casca em solução.

Já na tabela 5.9 estão apresentados os valores do tempo em dias e do comprimento de onda do éxciton das nanopartículas de CdS/CdSe núcleo/casca com variação molar do núcleo de síntese de CdS de 2:1 e 3:1. Nota-se que com o passar do tempo o comprimento de onda aumenta, chegando ao seu máximo em aproximadamente 45 dias.

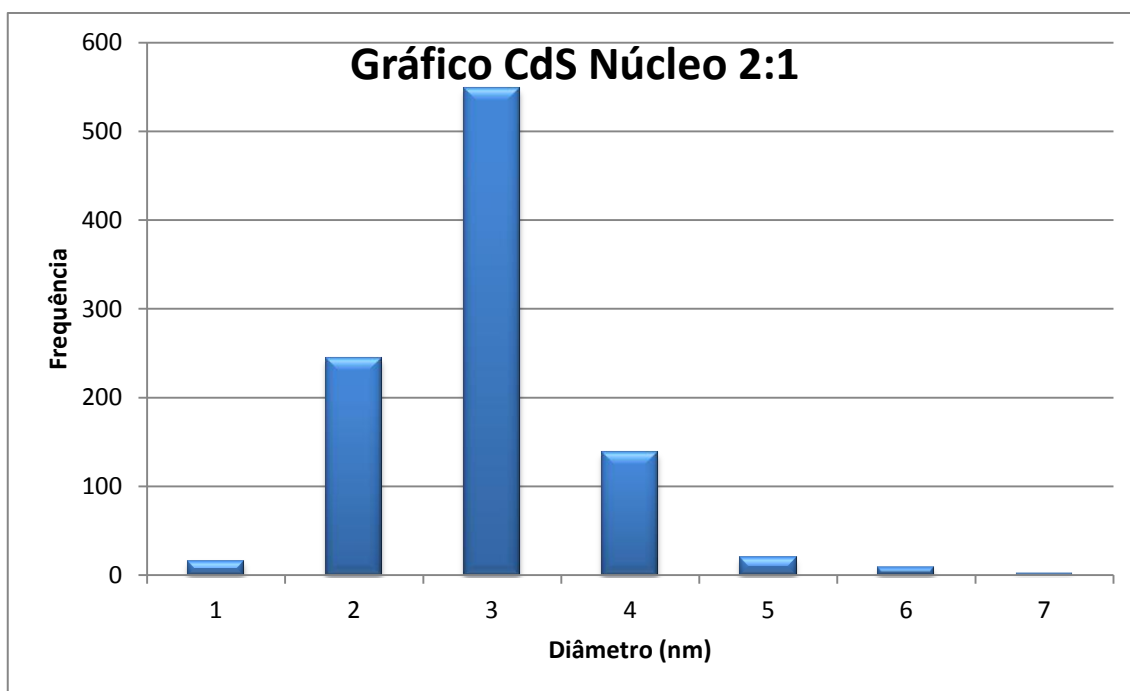
**Tabela 5.9** – Evolução da estabilidade dos QDs núcleo/casca

Razão Molar de Cd:S	Tempo (dias)	Comprimento de onda do éxciton (nm)
2:1	0	440
	22	458
	42	459
3:1	0	438
	23	462
	43	462

### 5.2.2. Análise do diâmetro das nanopartículas de CdS feitas por TEM e Analisados por *ImageJ*

Para a análise do diâmetro dos pontos quânticos de CdS e CdSe/CdSe foram feitas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) dos núcleos de CdS e dos QDs de CdS/CdSe núcleo/casca.

Na Figura 5.19 está representado um histograma das nanopartículas de CdS em razão molar de CdS de 2:1 estabilizados por PVA.



**Figura 5.19** – Histograma da distribuição do diâmetro das partículas em relação à frequência de todos os pontos analisadas

Para tanto, foram obtidas três imagens por meio da TEM. As imagens foram analisadas pelo *software ImageJ* onde foram encontradas 968 partículas e o valor do diâmetro de cada nanopartícula de CdS (vide Apêndice I). Com estes valores do diâmetro foram calculados o valor médio de acordo com a equação 5.16 e o desvio padrão de acordo com a equação 5.17.

$$\bar{D} = \frac{\sum D_i}{n}, \quad i = 1, 2, 3 \dots n \quad (5.16)$$

n= Número de dados

$$\sigma = \frac{\sqrt{\sum (D_i - \bar{D})^2}}{n-1}, \quad i = 1, 2, 3 \dots n \quad (5.17)$$

Em seguida foram calculados o Limite do Erro Estatístico pela equação 5.18 (LEE), o Limite do Erro Sistemático pela equação 5.19 (LES) e a Incerteza das medidas ( $\Delta D_{QD}$ ) (VUOLO, 2001).

$$LEE = \frac{3\sigma}{\sqrt{n}} \quad (5.18)$$

$$LES = \mu \quad (5.19)$$

Onde  $\sigma$  é o desvio padrão das medidas,  $n$  é o número de partículas,  $\mu$  o menor incremento nas medidas das partículas em nm. Neste caso  $\mu = 0,1$  nm e  $\Delta D_{QD}$  é o erro do diâmetro das partículas de QDs pela equação 5.20 (VUOLO, 2001).

$$\Delta D_{QD} = LEE + LES \quad (5.20)$$

Após determinar os valores em questão, é possível calcular a incerteza da medida pela equação 5.20. Os valores da média mais ou menos a sua incerteza estão demonstrados na tabela 5.10.

**Tabela 5.10** – Valores da média do diâmetro dos QDs de CdS em razão molar de 2:1, o desvio padrão ( $\sigma$ ), limite do erro estatístico (LEE), limite do erro sistemático (LES) e incerteza ( $\Delta D_{QD}$ ).

	Média	Desvio Padrão ( $\sigma$ )	LEE	LES	Incerteza ( $\Delta D_{QD}$ )	
<b>CdS (Diâmetro) 2:1</b>	3,4 nm	0,7 nm	0,1 nm	0,1 nm	0,3 nm	<b>(3,4±0,2) nm</b>

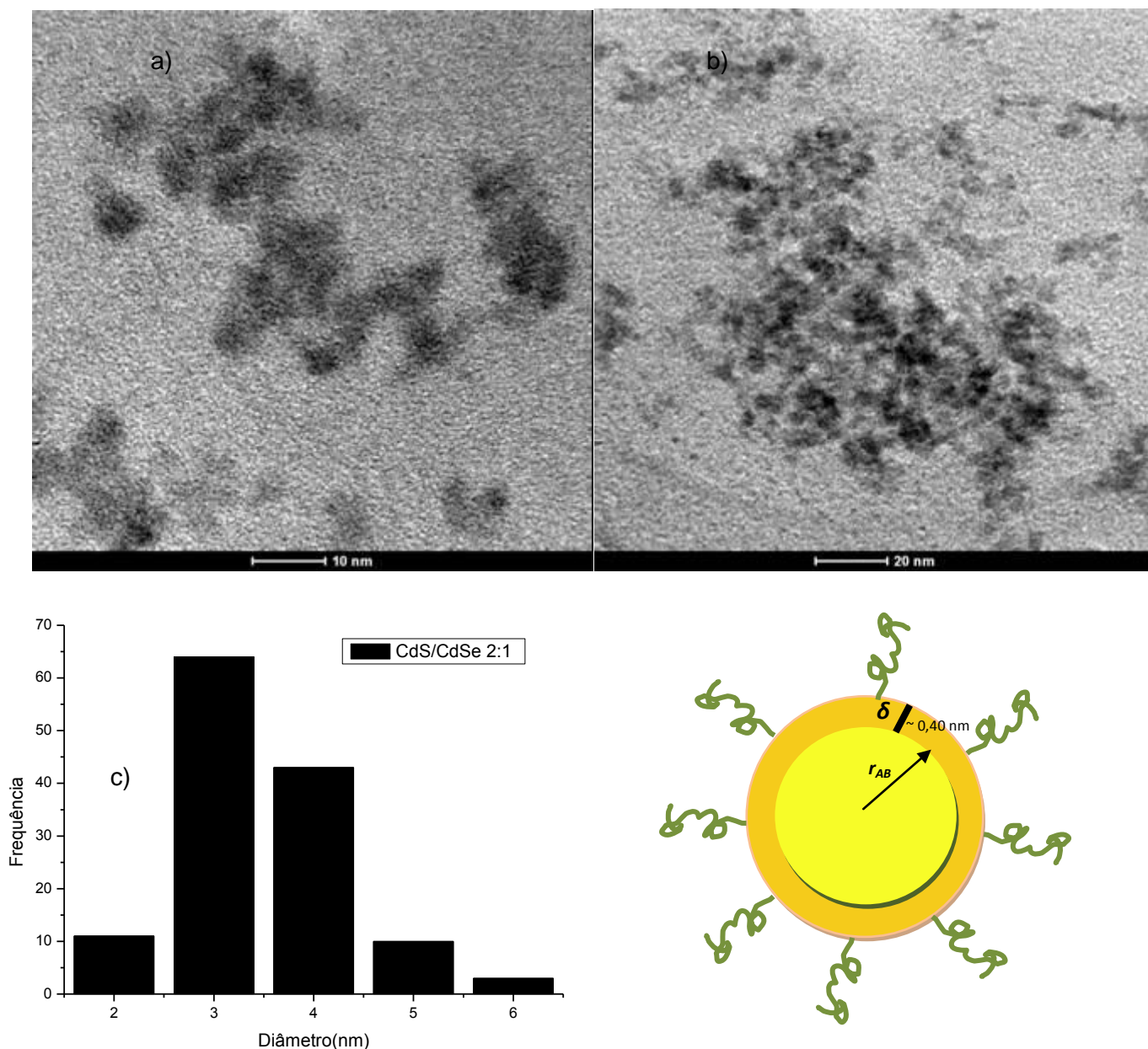
Nos cálculos do LEE e do LES e da Incerteza foram considerados 2 algarismos significativos, mas quando expressos em forma de intervalo a incerteza total deverá ser com apenas uma casa decimal, pois o programa pode fornecer uma confiança de 0,1 nm para as análises uma a uma das partículas, se as imagens fornecessem uma imagem direta (sem ruído de fundo) seria possível obter uma confiabilidade ainda maior.

Frente aos resultados descritos na Tabela 5.10, foi calculado o erro da incerteza em relação ao valor médio. Desta forma, é possível saber que a incerteza é de cerca de 6% do valor médio. Isso também mostra que com um grande número de dados é possível reduzir esse valor para valores desejados. Quando a incerteza tende a zero, o percentual de erro vai tendendo a zero.

$$\% \Delta D_{QD} = \frac{0,2 \times 100}{3,4} \sim 6\% \quad (5.21)$$

### 5.2.3. Análise do Diâmetro do Núcleo/Casca de CdS/CdSe em Razão Molar de 2:1

Os resultados das análises das duas imagens de CdS/CdSe em configuração núcleo/casca em razão molar de 2:1 de CdS estão especificadas nas Figuras 5.20.



**Figura 5.20** – a) Imagem de CdS/CdSe feitas por TEM em escala de 10nm. b) Imagem de CdS/CdSe feitas por TEM em escala de 20nm c) Histograma da distribuição do diâmetro das partículas em relação à frequência com  $n=131$ .

Foram encontradas 131 nanopartículas (n=131) nas duas imagens da Figura 5.20 pelo programa *ImageJ* e o tratamento da imagem pode ser visto no Apêndice I.

De posse destes valores, foram calculados o Limite do Erro Estatístico (LEE), o Limite do Erro Sistemático (LES) e a Incerteza das medidas ( $\Delta D_{QD}$ ).

$$LEE = \frac{3\sigma}{\sqrt{n}} \quad \text{e} \quad LES = \mu \quad (5.22) \text{ e } (5.23)$$

Onde  $\sigma$  é o desvio padrão das medidas,  $n$  é o número de partículas,  $\mu$  o menor incremento nas medidas das partículas em nm. Pode-se assumir  $\mu = 0,1$  nm (VUOLO, 2001).

$$LEE = \frac{3 \times 0,804}{\sqrt{131}} = \frac{2,412}{11,445} = 0,2 \quad \text{e} \quad LES = 0,1$$

$$\Delta D_{QD} = LEE + LES \quad (5.24)$$

Após a determinação dos valores em questão, é possível calcular a incerteza da medida pela equação 5.24. Os valores da média mais ou menos sua incerteza estão demonstrados na tabela 5.11.

**Tabela 5.11** – Valores médios do diâmetro dos QDs CdS/CdSe em razão molar 2:1 mais ou menos suas incertezas, respectivamente.

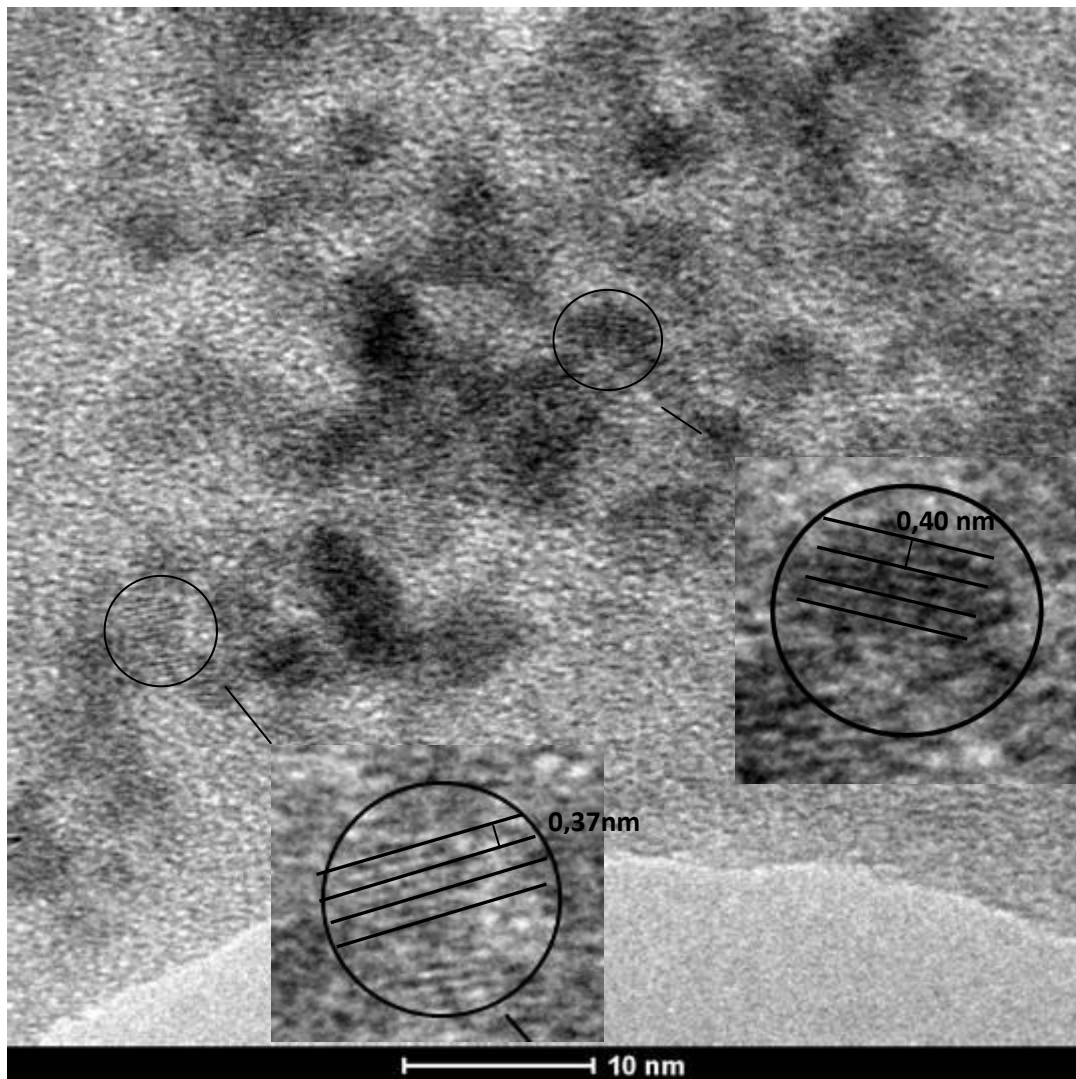
	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão (<math>\sigma</math>)</b>	<b>Incerteza (<math>\Delta D_{QD}</math>)</b>	
<b>CdS/CdSe (Diâmetro) 2:1</b>	3,9 nm	0,8 nm	0,3 nm	<b>(3,9±0,3) nm</b>

Com isso foi calculado o erro da incerteza em relação ao valor médio. Desta forma, é possível saber que a incerteza é de cerca de 8% do valor médio. Isso também mostra que com um grande número de dados é possível reduzir esse valor. Quando a incerteza vai tendendo a zero, o percentual de erro vai tendendo a zero, como foi visto para a análise do tamanho para o núcleo de CdS.

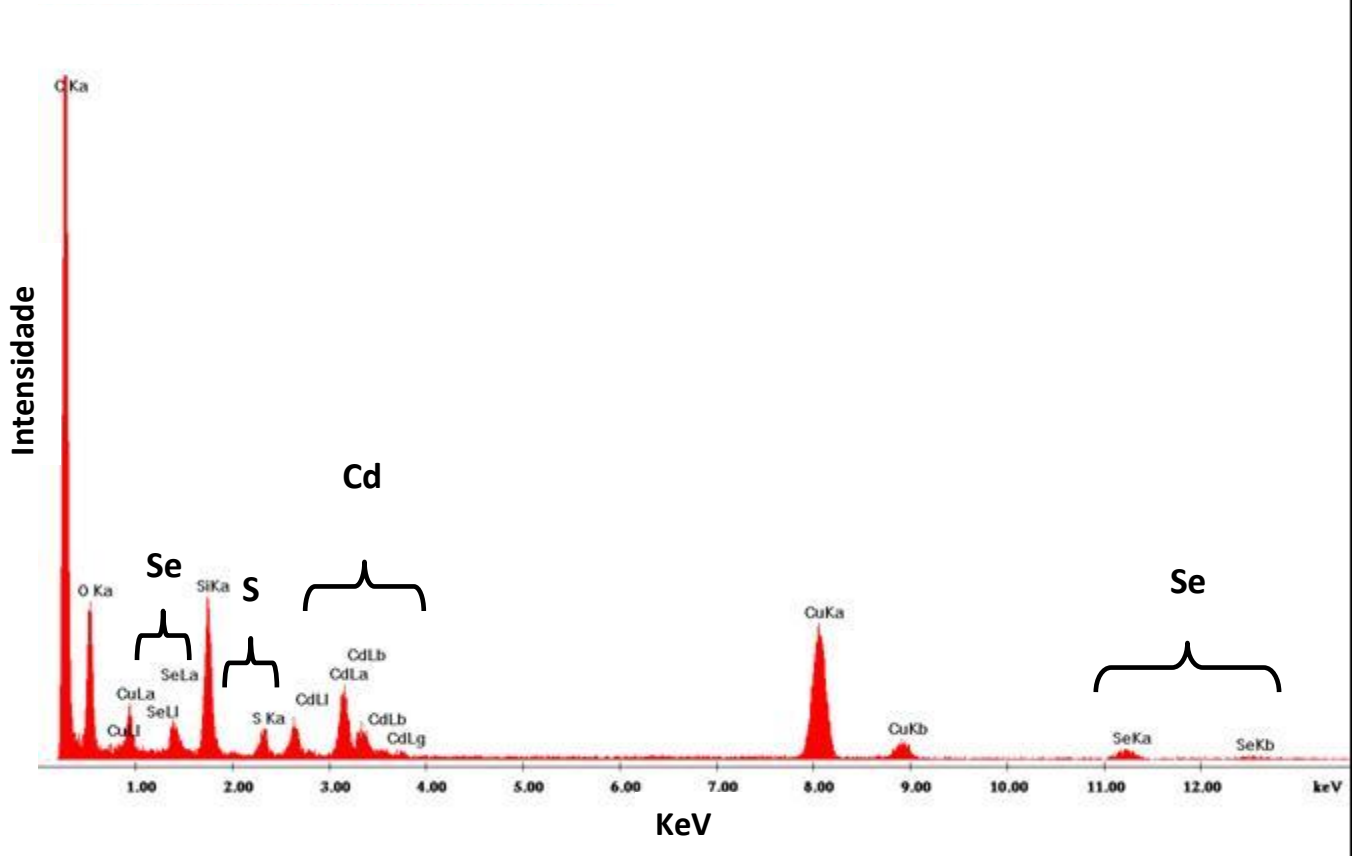
$$\% \Delta D_{QD} = \frac{0,3 \times 100}{3,9} \sim 8\% \quad (5.24)$$

#### **5.2.4. Análise do Parâmetro de Rede e de EDS das Nanopartículas de CdS/CdSe 2:1**

A Figura 5.21 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para nanopartículas de CdS/CdSe. Na Figura 5.22 observa-se o espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS) para a amostra de núcleo/casca de CdS/CdSe. O espectro mostra a presença dos elementos Cd, S e Se. Os picos de Cu e C são relativo ao material do suporte reticulado utilizado como na análise das nanopartículas. Em destaque na Figura 5.21 observam-se os parâmetros de rede com tamanho de  $(0,37 \pm 0,02)$  nm e outro com tamanho de  $(0,40 \pm 0,02)$  nm para nanopartículas de CdS/CdSe. Este valor encontra-se de acordo com resultados encontrados na literatura (MANSUR e MANSUR, 2010).



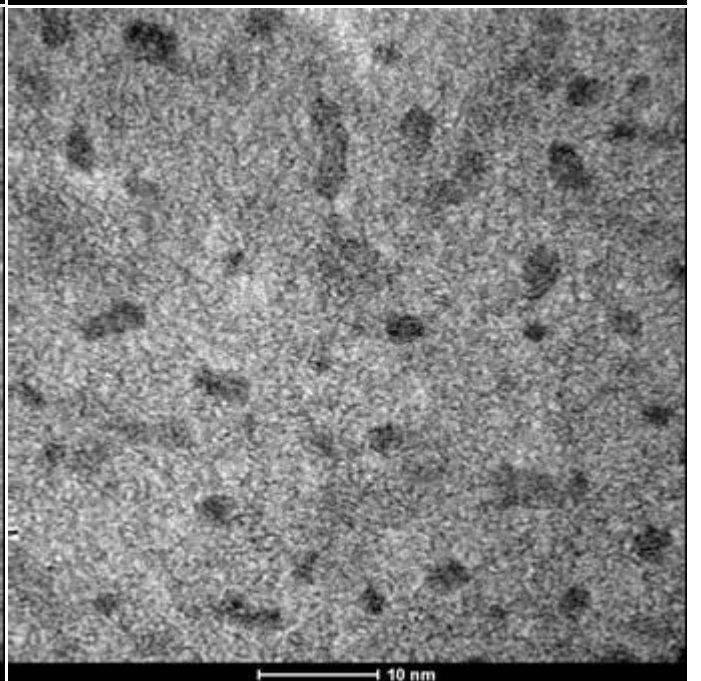
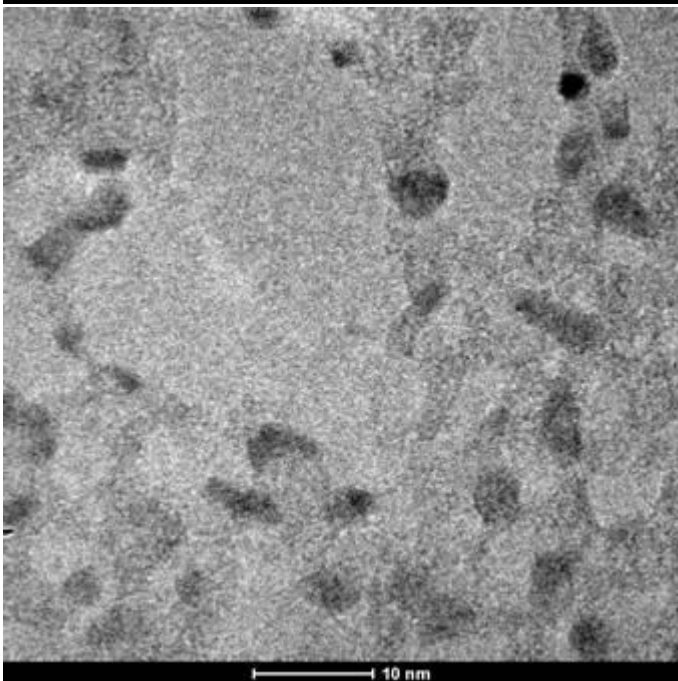
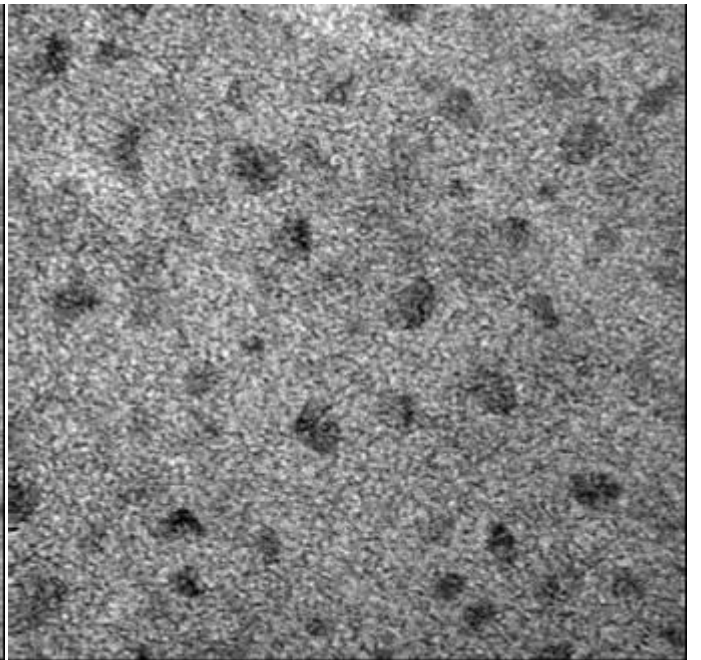
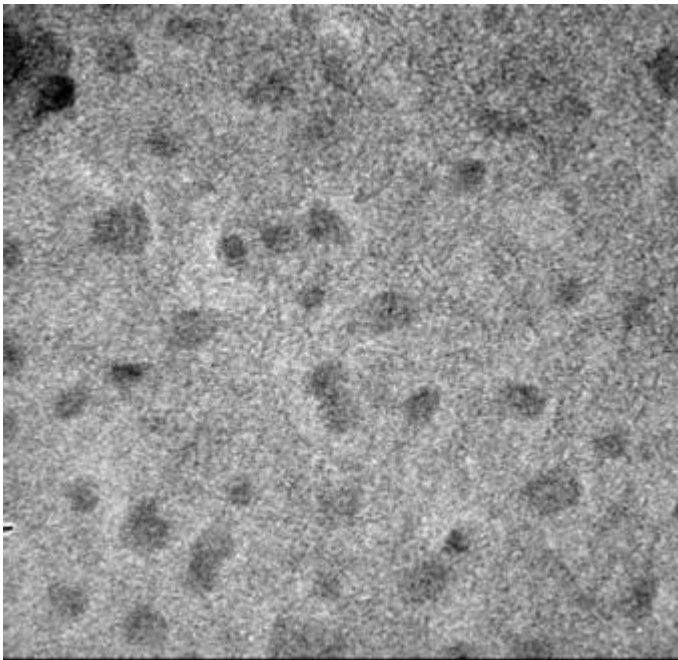
**Figura 5.21** – Imagem de TEM de CdS/CdSe mostrando os parâmetros de rede de razão molar de CdS em 2:1.

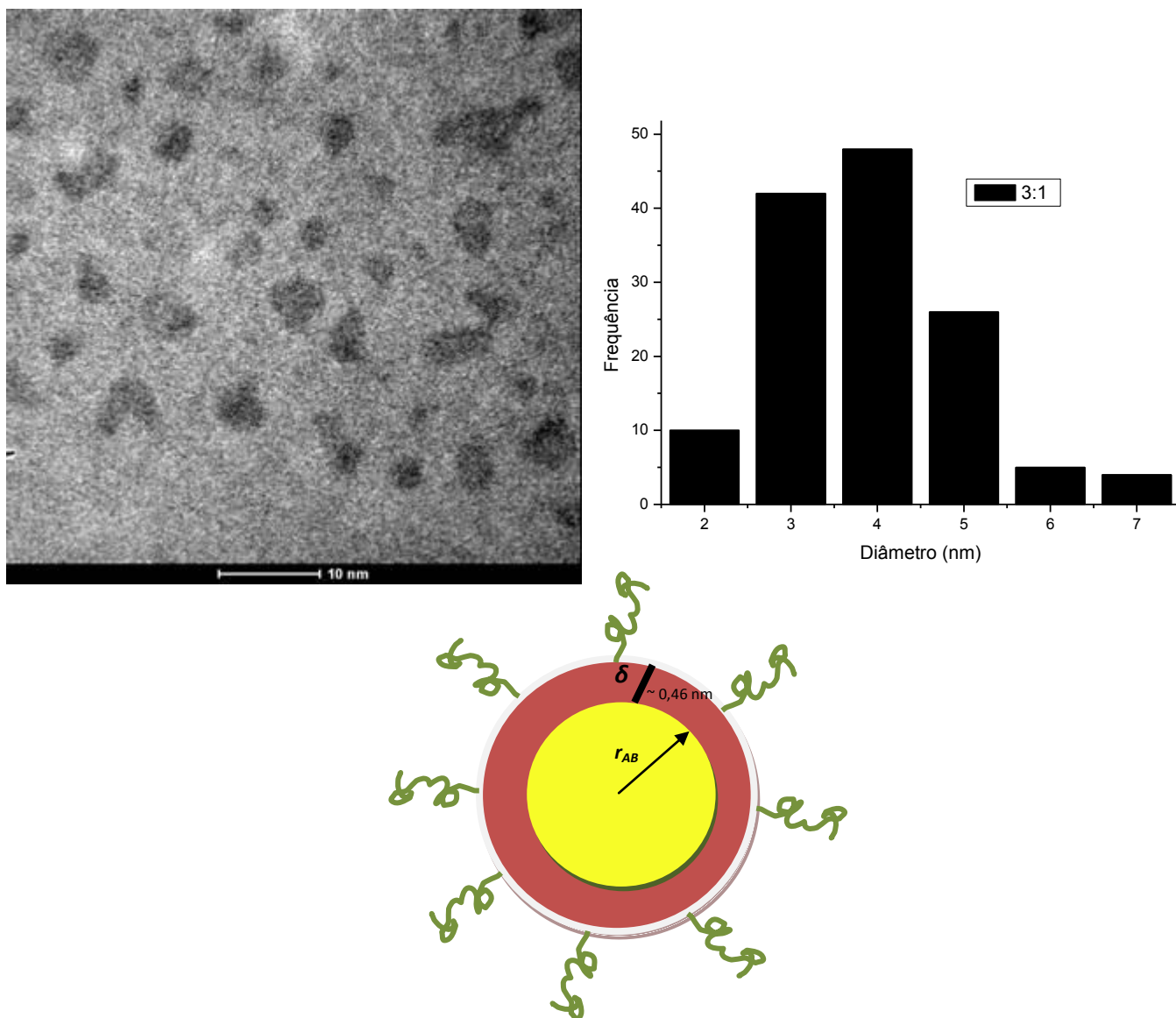


**Figura 5.22** – análise de EDS das imagens de CdS/CdSe feitas por TEM em 2:1.

### 5.2.5. Análise do Diâmetro do Núcleo/Casca de CdS/CdSe em razão molar de 3:1

Em seguida os resultados das análises das 5 imagens de CdS/CdSe em configuração núcleo/casca em razão molar de 3:1 de  $\text{Cd}^{+2}:\text{S}^{-2}$  estão especificados na Figura 5.23. Foram analisadas 136 nanopartículas (n) com o auxílio do programa *ImageJ* (vide Apêndice I).





**Figura 5.23** – Imagem de TEM de CdS/CdSe em razão molar 3:1 e histograma do diâmetro com a frequência com  $n=136$  partículas.

De posse dos valores da análise do diâmetro da imagem, foram calculados o Limite do Erro Estatístico (LEE), o Limite do Erro Sistemático (LES) e a Incerteza das medidas ( $\Delta D_{QD}$ ).

$$LEE = \frac{3 \times 1,057}{\sqrt{136}} = \frac{3,171}{11,662} = 0,3 \quad \text{e} \quad LES = 0,1$$

$$\Delta D_{QD} = LEE + LES \tag{5. 25}$$

Depois de determinados estes valores, é possível calcular a Incerteza da medida pela equação 5.25. Os valores da média mais ou menos sua incerteza estão demonstrados na tabela 5.12.

**Tabela 5.12** – Valores médios dos diâmetros dos QDs de CdS/CdSe em razão molar 3:1 mais ou menos suas incertezas, respectivamente.

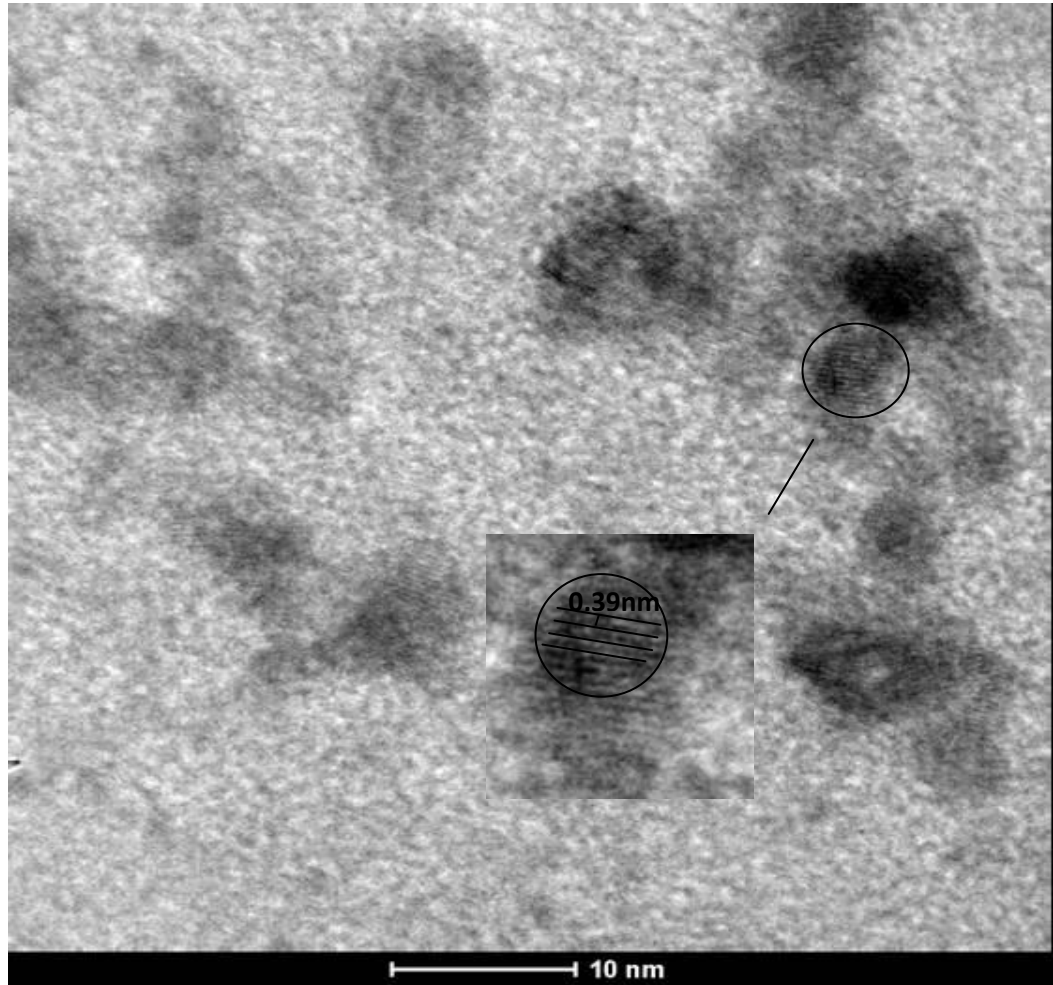
	Média	Desvio Padrão ( $\sigma$ )	Incerteza ( $\Delta D_{QD}$ )	
<b>CdS/CdSe (Diâmetro) 3:1</b>	4,4 nm	1,0 nm	0,4 nm	<b>(4,4±0,4) nm</b>

Com isso foi calculado o erro da incerteza em relação ao valor médio, sendo possível saber que a Incerteza é de cerca de 9% do valor médio. Esse valor pode ser considerado pequeno para o número de partículas estudadas. No caso CdS/CdSe em configuração núcleo/casca com razão molar de 3:1 de CdS.

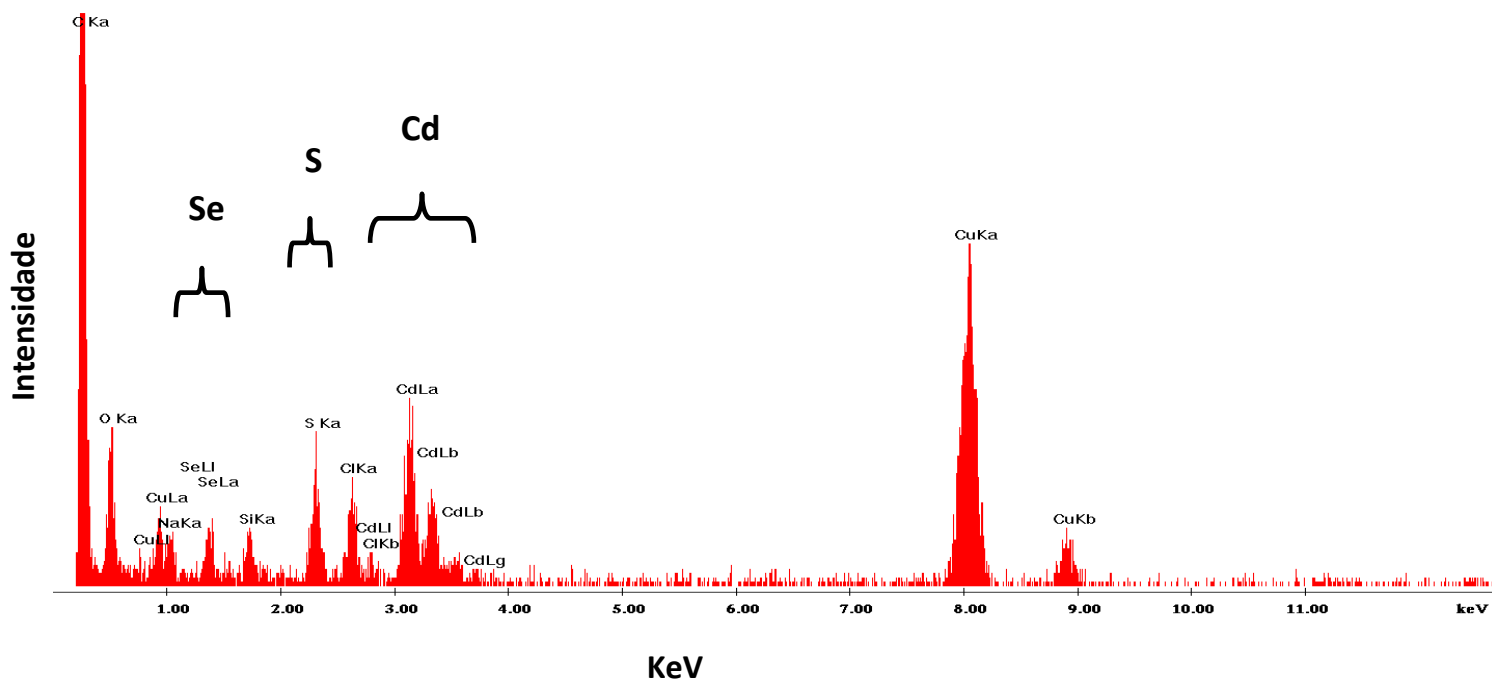
$$\% \Delta D_{QD} = \frac{0,4 \times 100}{4,4} \sim 9\% \quad (5.26)$$

### **5.2.6. Análise do Parâmetro de Rede e de EDS das Nanopartículas de CdS/CdSe 3:1**

A Figura 5.24 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para nanopartículas de CdS/CdSe. Na Figura 5.25 observa-se o espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS) para a amostra de núcleo/casca de CdS/CdSe. O espectro mostra a presença dos elementos Cd, S e Se. Os picos de Cu e C são relativo ao material do suporte reticulado utilizado como na análise das nanopartículas. Em destaque, na Figura 5.24 observam-se os parâmetros de rede com tamanho de (0,39±0,02) nm para nanopartículas de CdS/CdSe. Este valor encontra-se de acordo com resultados publicados na literatura (MANSUR, MANSUR, 2010).



**Figura 5.24** – Imagem de TEM de CdS/CdSe mostrando os parâmetros de rede de 3:1.

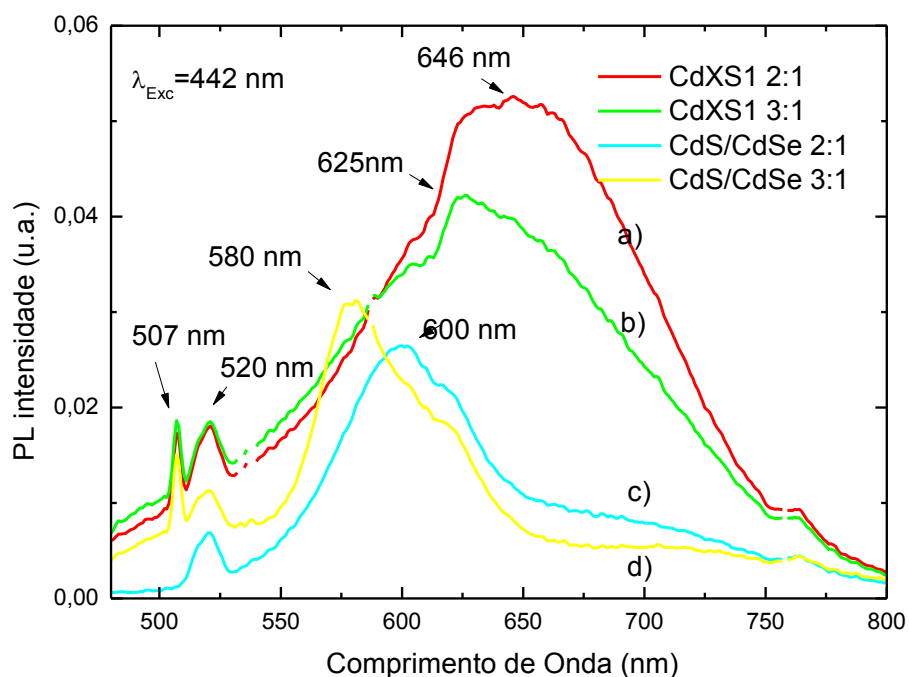


**Figura 5.25** – análise de EDS das imagens de CdS/CdSe feitas por TEM em 3:1.

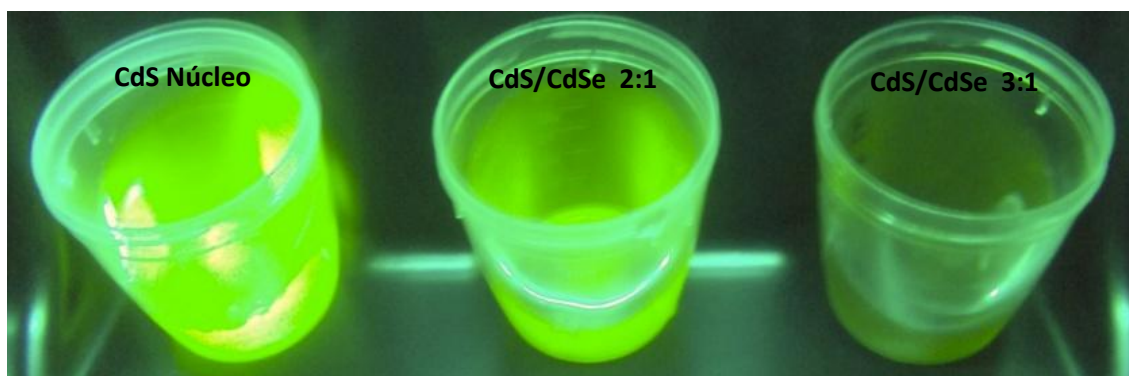
### **5.2.7. Análise de Fotoluminescência do núcleo de CdS e do núcleo casca de CdS/CdSe**

Nas análises de fotoluminescência sabe-se que um único cristal de CdS pode apresentar luminescência no azul, verde, vermelho e infravermelho das regiões de espectros (SMYNTYNA, SKOBEEVA e MALUSHIN, 2007).

As Figuras 5.26 e 5.27 apresentam os espectros e a fotografia de fotoluminescência dos Pontos Quânticos obtidos, respectivamente.



**Figura 5.26** – Espectro de Fotoluminescência dos núcleos de CdS e dos sistemas núcleo/casca de CdS/CdSe: a) Núcleo de CdS em razão molar 2:1 de  $\text{Cd}^{2+}:\text{S}^{2-}$ . b) Núcleo de CdS em razão molar 3:1 de  $\text{Cd}^{2+}:\text{S}^{2-}$ . c) Núcleo/casca de CdS/CdSe em razão molar 2:1 de  $\text{Cd}^{2+}:\text{S}^{2-}$ . d) Núcleo/casca de CdS/CdSe em razão molar 3:1 de  $\text{Cd}^{2+}:\text{S}^{2-}$ .

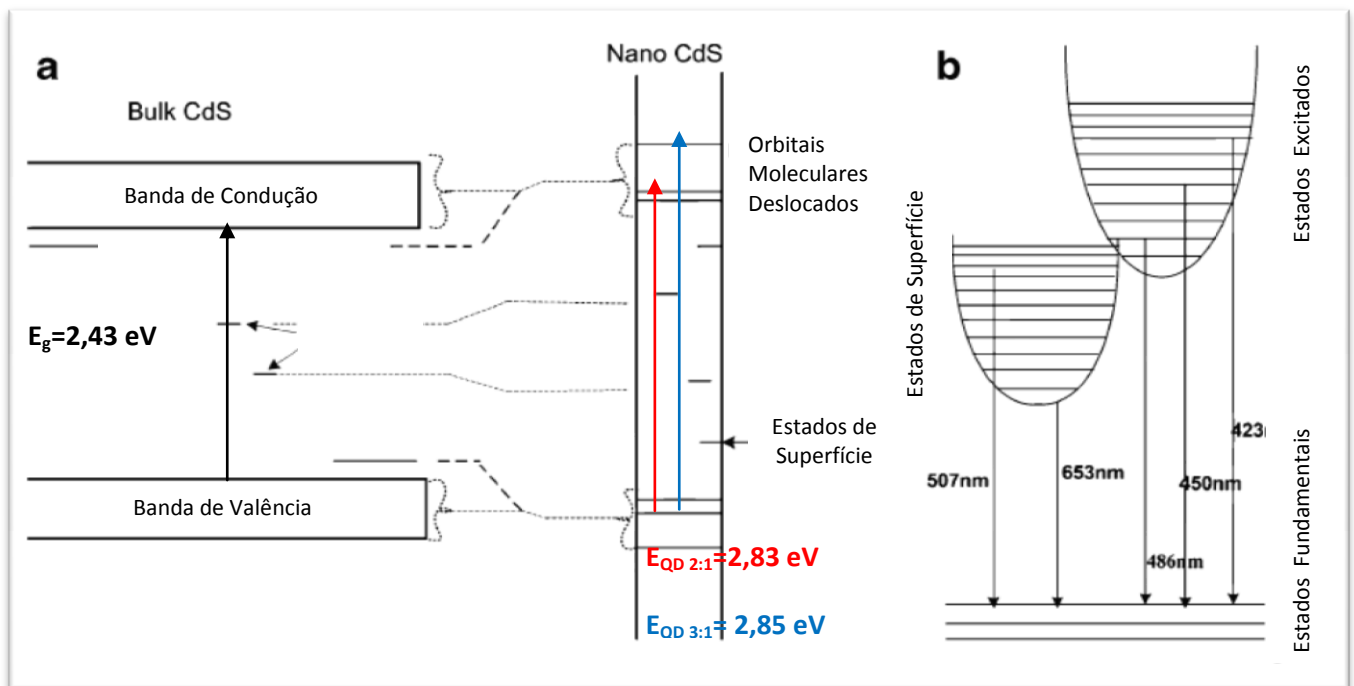


**Figura 5.27**– Luminescência dos QDs de CdS do núcleo, CdS/CdSe com razão molar de CdS 2:1 e razão molar CdS 3:1:  $\lambda_{\text{excitação}} = 256 \text{ nm}$ .

Na Figura 5.26 estão representados os picos de PL de 646 nm e 625 nm, que são os picos do núcleo de CdS. Estes picos devem-se aos defeitos de superfícies na síntese dos pontos quânticos. Uma evidência que pode comprovar a formação de núcleo casca é a diminuição destes picos pelo crescimento da casca de CdSe na superfície da nanoesfera de CdS.

Na região "verde" do espectro, uma banda de 519 nm é sempre detectada em ambas as razões molares de CdS do núcleo estabilizados por PVA. Segundo a literatura (GEORGOBIANY e SHAIKMAN 1986), este comportamento é favorecido pela síntese das nanopartículas sob a condição de excesso de átomos do metal de cádmio que entra na rede em locais intersticiais (LAKOWICZ et al, 2002). Esta hipótese é consistente com o procedimento experimental utilizado neste trabalho, em que os pontos quânticos de CdS foram sintetizados usando um molar de CdXS1 de 2:1 e 3:1 proporção de cátions para ânions, ou seja, um excesso de íons de metal. A luminescência na região do laranja (590-625 nm) é observada nos casos em que os átomos intersticiais de metal estão presentes na estrutura dos semicondutores. Então, é normalmente detectada em cristais com luminescência em cerca de 519 nm. Finalmente, a faixa vermelha do PL é tipicamente observada em nanopartículas que contêm uma determinada concentração de defeitos intrínsecos do tipo  $V_{Cd}-V_s$  (divacancias) (MANSUR, MANSUR e GONZÁLEZ, 2011).

A formação de CdSe na superfície de partículas de CdS resultou no aparecimento de uma emissão fraca por causa dessa passivação de CdSe. Esse fenômeno ocorre em função do aparecimento de defeitos de superfície na síntese de nanoestruturas tipo núcleo/casca de CdS/CdSe quando a energia da banda proibida do núcleo é maior que a energia da banda proibida da casca (TIAN *et al*, 1996). A adição de cátions de cádmio em excesso resulta em emissão máxima de aproximadamente 600 nm (TIAN *et al*, 1996). Esse fenômeno pode ser observado na Figura 5.27.



**Figura 5.28- a )** Diagrama das estruturas de bandas de CdS em razão molar CdS de 2:1 (Vermelho) e 3:1 (Azul). **b)** Emissão dos QDs de CdS (MATHER *et al.*, 2011).

Segundo estudos realizados por Mather *et al.*, (2011) nanopartículas de CdS podem apresentar um deslocamento no pico de fluorescência, em função do comprimento de onda de excitação. Estes deslocamentos nos picos de emissão ocorrem em comprimentos de onda maiores, com respeito à borda da banda de emissão e são atribuídos à recombinação na borda da banda de absorção. A recombinação destes defeitos é chamada de estado de superfície e é atribuída a defeitos de vacâncias de íons de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{S}^{2-}$ . A recombinação da banda de condução de tais estados presos resultaria em uma emissão fraca com um comprimento de onda de 700-760nm, como pode ser visto na Figura 5.26.

Como há excesso do metal cádmio de CdS 2:1 e 3:1, diminuem os estados de superfície e conseqüentemente os defeitos, assim há um aumento da energia de emissão que explica o *blue shift* no espectro da Figura 5.26.

### 5.2.8. Análise do confinamento quântico do núcleo casca de CdS/CdSe

A nanoestrutura de CdS/CdSe pode ser chamada de uma heteroestrutura, pois é uma junção de dois materiais semicondutores de energia de banda proibida diferentes, sendo a do núcleo maior que a da casca. Com essa junção em escala atômica há uma descontinuidade nas bandas de energia da estrutura resultante (CHIQUITO, 1999).

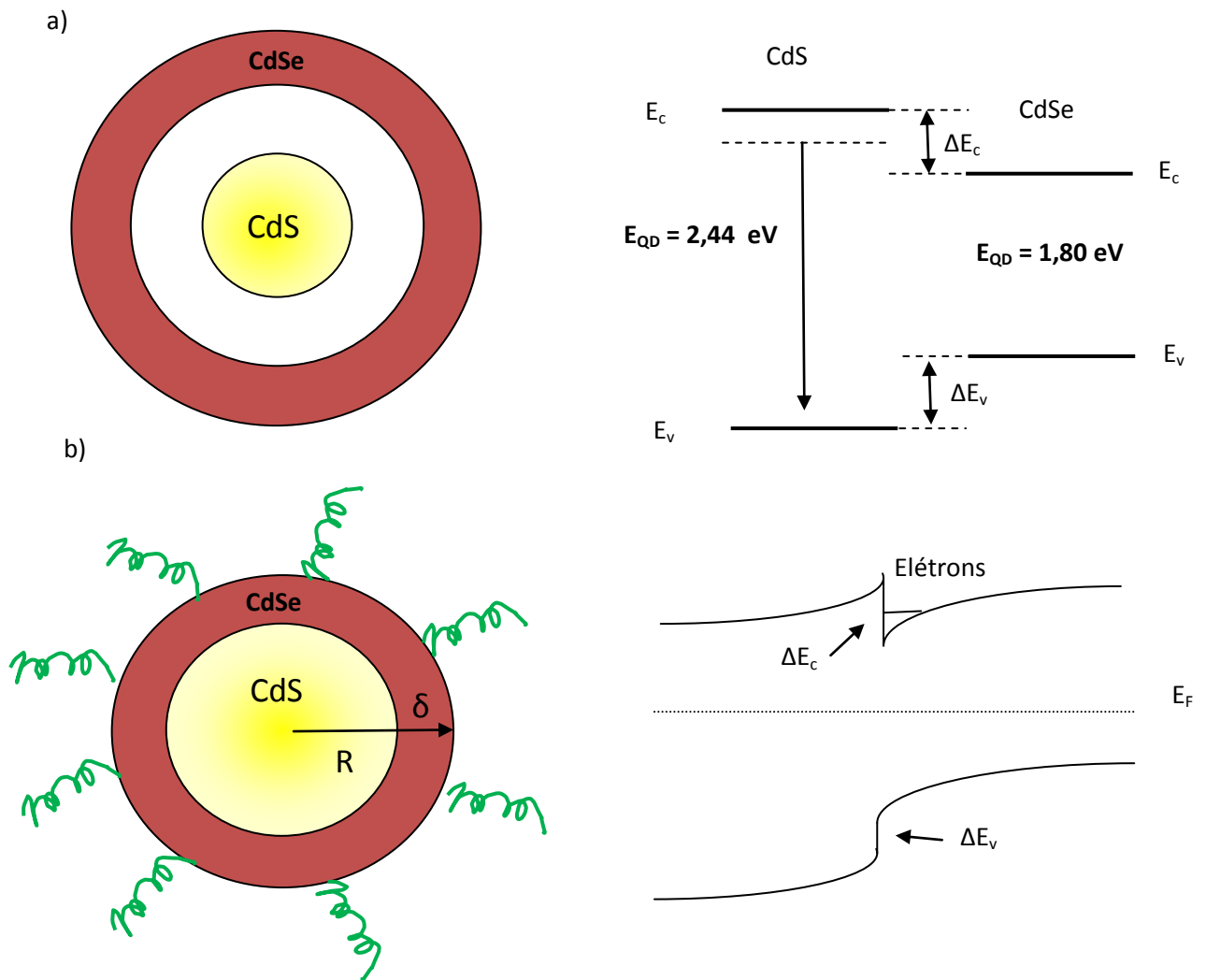
A energia de Fermi ( $E_F$ ) dos dois semicondutores de CdS e CdSe isolados é diferente, pois com o crescimento epitaxial da casca esférica há uma distorção das bandas na região da interface levando a uma energia de Fermi média entre CdS e CdSe. Quando as dimensões do sistema ficam compreendidas a comprimentos de onda comparáveis ao comprimento de onda de De Broglie, o movimento dos portadores torna-se quantizado. Isso implica em mudanças de emissão do espectro energético. (CHIQUITO, 2001).

Podemos descrever o comportamento de um elétron na estrutura núcleo casca pela equação de Schrödinger (equação 5.27).

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{m^*} \nabla^2 + V(z) \right] \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z) \quad (5.27)$$

$$V(z) = \Delta E_c + \phi(x, y, z) \quad (5.28)$$

Onde  $\Delta E_c$  é descontinuidade da banda de condução que depende apenas dos valores das energias de banda proibida de CdS e CdSe. “E” é a energia total do nível quantizado,  $\Psi(x,y,z)$  é a função de onda associada a “E” e  $\phi$  é o potencial devido à redistribuição de carga na interface entre CdS e CdSe, como é visto na Figura 5.29.



**Figura 5. 29**– Estrutura de bandas entre a banda de valência ( $E_v$ ) e a banda de condução ( $E_c$ ): **a)** dois semicondutores separadas CdS e CdSe, com suas respectivas energias da banda proibida ( $E_{QD}$ ). **b)** Distorção das bandas pelo crescimento da casca de CdSe.

Desta forma, pela solução da equação 5.25 temos uma energia completamente discretizada nas três direções.

$$E_{n_x n_y n_z} = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} [n_x^2 n_y^2 n_z^2] \quad (5.29)$$

Onde  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z = 0, 1, 2 \dots$ , assim percebe-se a configuração de confinamento quântico nas três dimensões dos pontos quânticos de CdS/CdSe, sugerindo que esta configuração seja uma nanoesfera. O termo  $L$  pode ser revertido em  $R$  (raio).

Esta função descreve o limite do confinamento quântico dos pontos quânticos em relação às suas dimensões, coincidindo com o modelo da literatura (MANSUR e MANSUR, 2010).

## 6. CONCLUSÃO

Provou-se ser possível a síntese de núcleos de CdS em três temperaturas com a constância no diâmetro das nanopartículas. Observamos também um aumento na concentração de CdS com a temperatura e conseqüentemente na intensidade da fotoluminescência.

Provou-se também que é possível a formação de QDs em configuração núcleo/casca de CdS/CdSe. Como foi constatado pelo aparecimento de uma nova banda de CdSe nos espectros de UV-Vis e também ocorrendo simultaneamente um deslocamento de comprimento de onda para o vermelho. Também se observou o aumento dos QDs pelo aumento médio do diâmetro que foi coerente com o calculado para fabricação das monocamadas de CdSe.

Nas análises de EDS constatou-se a presença de cádmio, enxofre e selênio nas amostras analisadas por microscopia eletrônica de transmissão. Observou-se assim que há a formação de núcleo/casca de CdS/CdSe estabilizados por PVA, por uma rota aquosa.

Nas análises das imagens dos nanopartículas feitas por TEM notou-se um aumento na média dos nanocristais com a formação de sua casca de CdSe.

Foi possível avaliar a estabilidade e a formação de CdS e CdS/CdSe por espectroscopia de UV-Vis e os espectros de emissão por PL.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

Com este trabalho de dissertação é possível ampliar a pesquisa em materiais semicondutores nanoestruturados.

- Síntese e caracterização de nanopartículas semicondutoras de CdS/CdSe em estrutura núcleo casca bioconjugada com enzimas;
- Síntese e caracterização de nanopartículas semicondutoras nanoestruturadas em configuração multicamadas;
- Síntese e caracterização de pontos quânticos em configuração multicamadas biofuncionalizado com enzimas;
- Influência do agente de estabilização na síntese de pontos quânticos tipo núcleo/casca.

## **8. CONTRIBUIÇÃO PARA A LITERATURA**

CARVALHO, A. L. B.; MANSUR A. A. P.; GONZÁLEZ, J.; MANSUR, H. S. **Influência da temperatura de pontos quânticos de sulfeto de cádmio estabilizados por poli (álcool vinílico) (PVA)**. In: 11 CBPOL, 2011, Campos de Jordão-SP.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIVISATOS, A. P., GU, W. and LARABELL, C. **Quantum dots as cellular probes.** *Annual Review of Biomedical Engineering* 7, 2005.

BATTAGLIA, D. LI J. J. WANG Y. PENG X. **Colloidal Two-Dimensional Systems: CdSe Quantum Shells and Wells,** *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 5035 –5039.

BERNI, E. A. **Desenvolvimento de nanobiocompósitos contendo nanopartículas de prata para aplicações bactericidas.** 2010, 112p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

BRYDSON, R. M.; HAMMOND, C., **Generic methodologies for nanotechnology: Classification and fabrication, In: Nanoscale Science and Technology,** Jhon Wiley & Sons, England, Chapter 1, 2005.

BUTLER, E. A., PETERS, D. G., SWIFT E. H., **Hydrolysis Reactions of Thioacetamide in Aqueous Solutions,** *California Institute of Technology, Pasadena, Calif,* 1958.

CHAVES, C. R. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Sulfeto de Cádmio: Aplicações Biomédicas.** 2006 111p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal de Pernambuco. 2006.

DAI, Q.; LI, D.; JIANG, S.; et al., **Synthesis of monodisperse CdSe nanocrystals directly open to air: Monomer reactivity tuned by the selenium ligand,** *Journal of Crystal Growth,* 2006.

DRBOHLAVOVA, J. ADAM, V. KIZEK, R. and, HUBALEK, J. **Characterization, Preparation and Usade in Biological Systems.** *International journal of Molecular Sciences,* 2009.

EDWAD, J. T., WANG I. C., **Ionization of Organic Compounds *Thioacetamide in Aqueous Sodium Hydroxide. The H- Acidity Function.*** *Canadian Journal of Chemistry,* 1961.

FARIAS P. M. A. SANTOS B. S. and FONTES A. **Semiconductor Fluorescent Quantum Dots: Efficient Biolabels in Cancer Diagnostics.** Methods in Molecular Biology. 2009

GAO, C. L. CHUNG and NIE, **In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots,** Nature Bio., 2004.

GEORGOBIANY, A.N.; SHAIKMAN, M.K. **Physics of A2B6 Compounds;** Nauka: Moscow, Russia, 1986.

LAKOWICZ, J.; GRZYCZYNSKI, I.; GREGORZ, P.; MURPHY, C. **Emission spectral properties of cadmium sulfide nanoparticles with multiphonon excitation.** *J. Phys. Chem. B* 2002.

HINES M. A. and SIONNEST P. G. **Bright UV-Blue Luminescent Colloidal ZnSe Nanocrystals.** James Franck Institute, University of Chicago, Chicago 1998

JUZENAS, P.; CHEN, W.; SUN, Y.; et al. **Quantum dots and nanoparticles for photodynamic and radiation therapies of cancer.** *Advanced Drug Delivery Reviews,* 2008.

KLUSON, P. DROBEK, M. BARTKOVA, H. BUDIL, I. **Welcome in nanoworld.** chem. Listy, 2007.

MANSUR, A. A. P. **Mecanismos Físico-Químicos de Aderência na Interface Argamassa Modificada com Polímeros/Cerâmica de Revestimento.** Tese de Doutorado, Departamento de Metalurgia e Materiais, UFMG, p. 55, 2007.

MANSUR H. S. MANSUR A. A. P. **Synthesis and UV-Vis Spectroscopy Characterization of CdS Quantum Dots with Carboxylic-functionalized Poly (vinyl alcohol).** 2010

MANSUR, H. S., **Quantum dots and nanocomposites,** WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology, 2010.

MANSUR, A., MANSUR H. GONZÁLEZ, J. **Enzyme-Polymers Conjugated to Quantum-Dots for Sensing Applications**, Open access, Sensors, 2011.

MATHEW, S. JOSEPH, S. A. RADHAKRISHNAN, P. NAMPOORI V. P. N. VALLABHAN C. P. G., **Shifting of Fluorescence Peak in CdS Nanoparticles by Excitation Wavelength Change**. *J Fluoresc*, 2011, 21:1479–1484.

MORRINSON, M. A., ESTLE T. L., LANE N.F. **Quantum States Of Atoms, Molecules and Solids**. Nova Jersey, Prentice-Hall, 1974

MURPHY, C. J.; COFFER, J. L., **Quantum Dots: A Primer**. *Applied Spectroscopy*, 2002.

MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. **Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor nanocrystallites**. *Journal of the American Chemical Society*, 1993.

NETO, E. S. F., **Síntese, Caracterização e Estudo de Pontos Quânticos de Calcogenetos de Cádmio**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, UFU, 2009, 195p.

NING, Z. TIAN, H. QIN, H. ZHANG, Q. ÅGREN, H. SUN, L. FU Y. **Wave-Function Engineering of CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dots for Enhanced Electron Transfer to a TiO<sub>2</sub> Substrate**. *J. Phys. Chem. C* 2010.

PADILHA, A. F. **Microscopia Eletrônica de Transmissão**. Disponível em [www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1\\_multipart\\_xF8FF\\_3\\_MET\\_PMI-2201.pdf](http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf). Acessado em 21 de Set. de 2010.

PAQUIM A. M. C. E BRETT A. M. O. **Microscopia de Força Atômica de moléculas de DNA adsorvidas na superfície de HOPG**. Disponível em [www1.ci.uc.pt/pessoal/anabrett/pdfs/PDF-2004/27OP%20-%20BSPQ-AFM.pdf](http://www1.ci.uc.pt/pessoal/anabrett/pdfs/PDF-2004/27OP%20-%20BSPQ-AFM.pdf). Acessado em 22 de Set. de 2010.

PEDRO, S. S. NAKAMURA, O. BARTHEM, R. B. SOSMAN L. P. **Propriedades Ópticas de Amostras Policristalinas LiGaSiO<sub>4</sub> Contendo Fe<sup>3+</sup> Como Impureza Substitucional.** Revista Matéria, 2006.

PRABHU, R. R. KHADAR, M. A. **Characterization of chemically synthesized CdS nanoparticles.** Journal of Physics c Indian Academy of Sciences, 2005.

RAHAM, S. **Applications of Quantum Dots in the Biological Sciences.** Simula, 2008.

REISS, P. PROTIÈRE, M. LI, L. **Core/Shell Semiconductor Nanocrystals.** WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2009.

SCHMID, G. **Nanoparticles: From Theory to Application.** WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2004.

SELIM K. M. K. and KANG I. K. and GUO H. **Albumin-conjugated Cadmium Sulfide Nanoparticles and their Interaction with KB Cells.** Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Daegu, Korea, 2009.

SILVA F. O. VIOL L. C. S. FERREIRA D. L. ALVES J. L. A. e SCHIAVON M. A. **O Estado da Arte da Síntese de Semicondutores Nanocristalinos Coloidais.** Química Nova, 2010

Site do Laboratório de Química Avançada. Unicamp. Disponível em [http://lges.iqm.unicamp.br/canal\\_cientifico/lges\\_news/lges\\_news\\_cit/lges\\_news\\_2006/lges\\_news\\_novidades\\_888.html](http://lges.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lges_news/lges_news_cit/lges_news_2006/lges_news_novidades_888.html), acessado em 10 de Set. de 2010.

SHACKELFORD, J. F. **Ciências dos Materiais,** Prentice Hall, 2008.

TIAN, Y.; NEWTON T.; KOTOV, N. A.; GULDI, D. M.; and FENDLER, J. H. **Coupled Composite CdS-CdSe and Core-Shell Types of (CdS)CdSe and (CdSe)CdS Nanoparticles.** Phys. Chem., 1996.

VALADARES, E. C.; CHAVES, A.; ALVES, E. G. **Aplicações da física quântica: do transistor à nanotecnologia.** São Paulo: Livraria da Física, 2005.

VUOLO, J. H., **Fundamento da Teoria de Erros**, 2ª Edição, Ed. Edgard Blucher, 2001.

WAN, Z.; YANG, H.; LUAN, W.; et al. **Facile Synthesis of Monodisperse CdS Nanocrystals via Microreaction**, *Nanoscale Research Letters*, 2009.

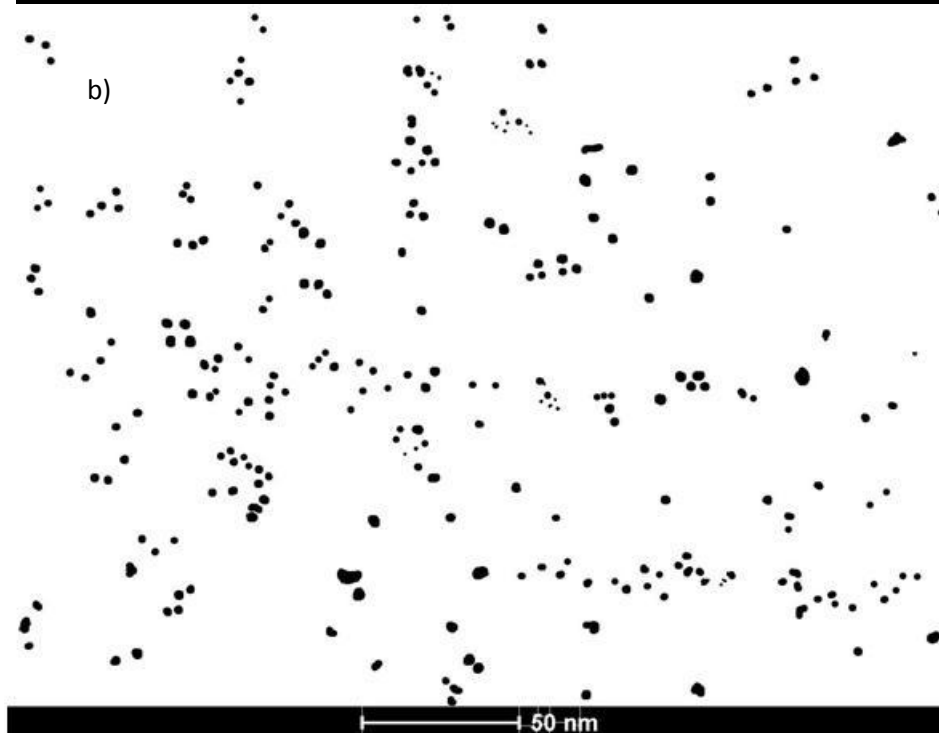
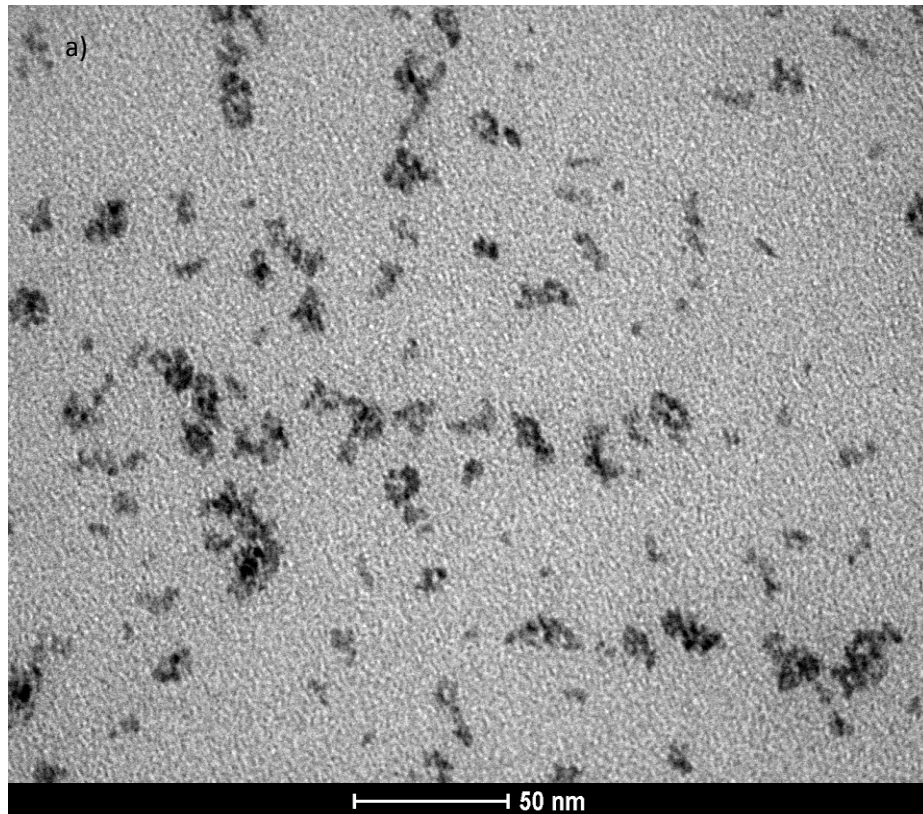
WANG, H., YANG, R., YANG, L. and TAM, W. **Nucleic acid conjugated nanomaterials for enhanced molecular recognition**. *ACS Nano* **3**, 2009.

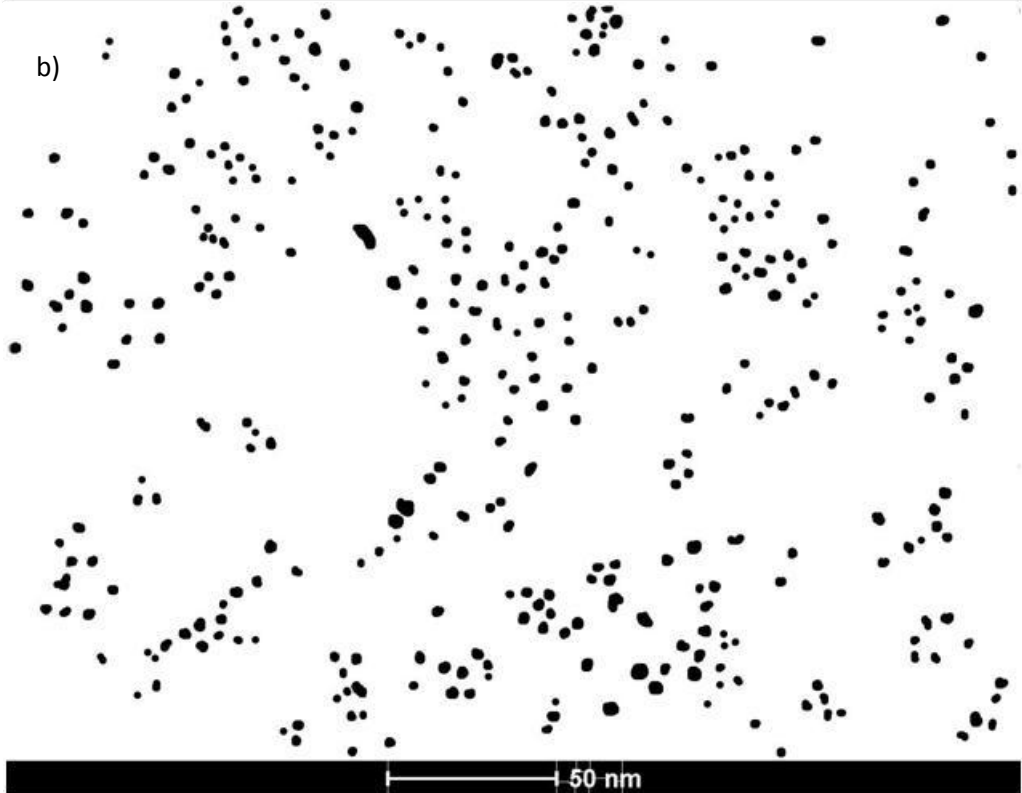
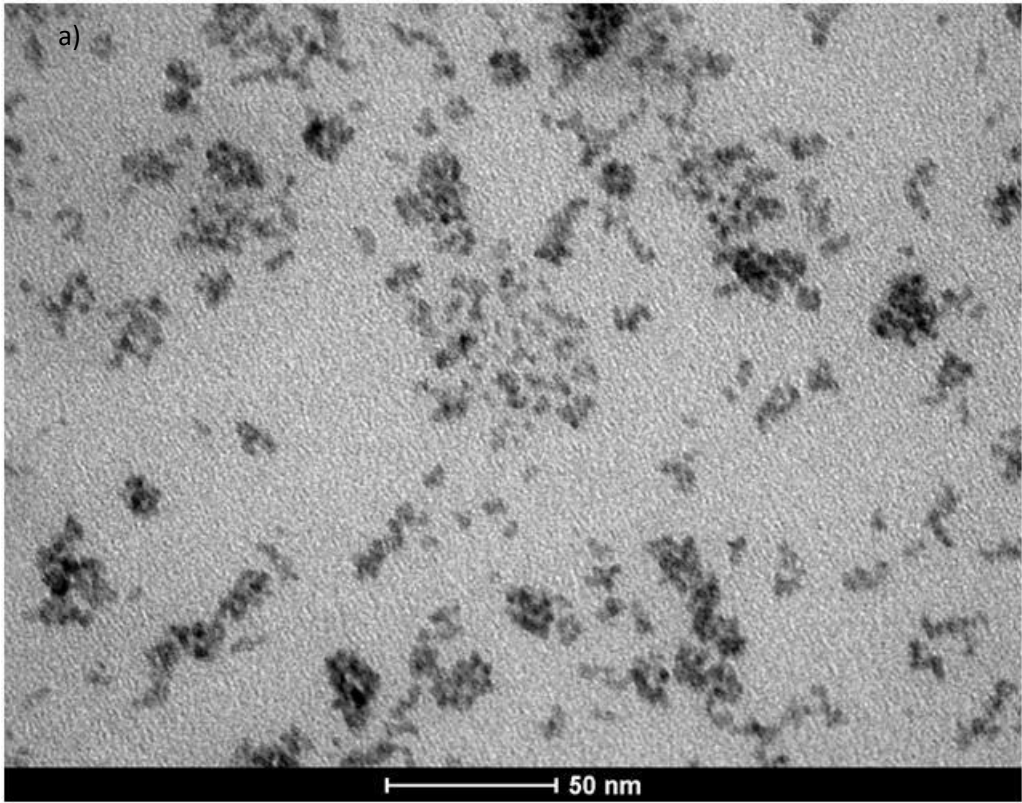
WELLER, H.; SCHIMIDT, H. M.; KOCH, U.; et al. **Photochemistry of colloidal semiconductors. Onset of light absorption as a function of size of extremely small CdS particles**. *Chemical Physics Letters*, 1986.

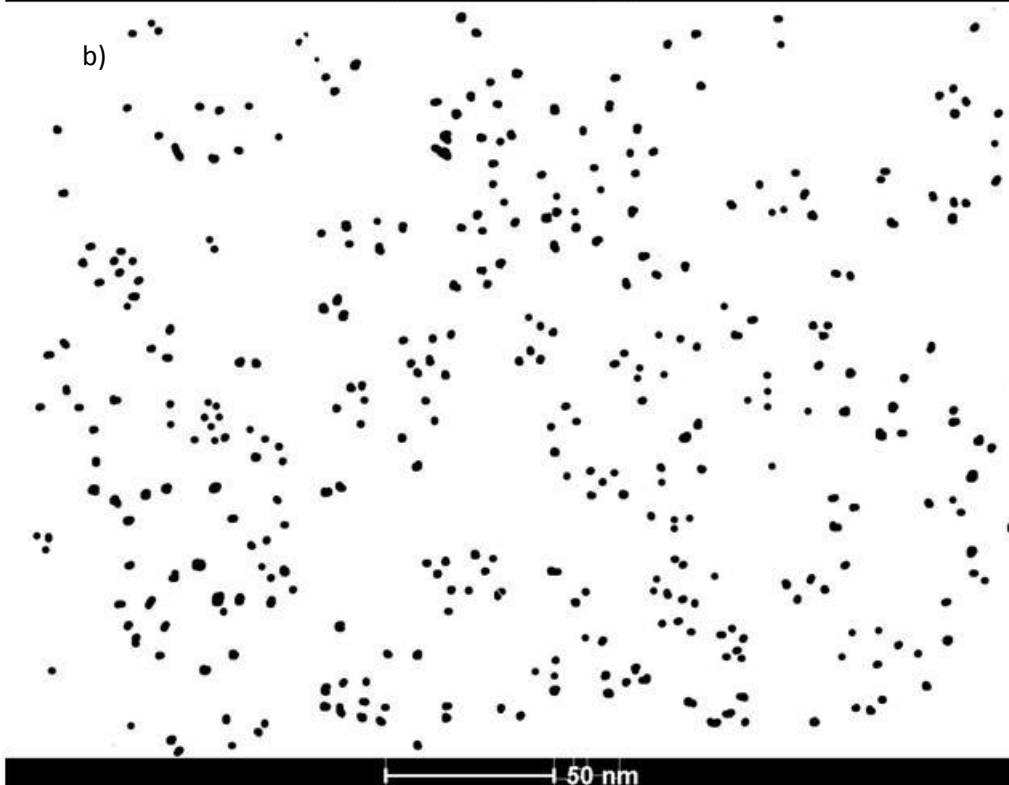
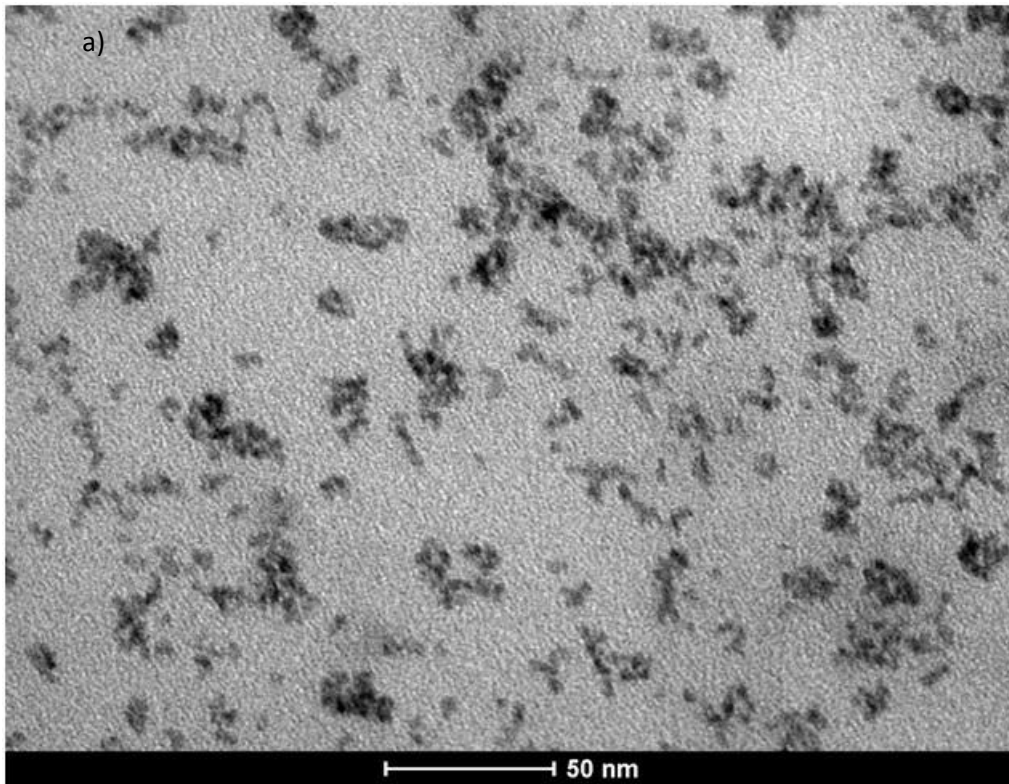
ZANCHET, D. **Nanopartículas de ouro coloidais: estudo de modificações estruturais e formação de supercristais auto-organizados**, 116p. 2000. Tese de doutorado, IFGW-Unicamp, 2000.

## Apêndice I

- a) Imagem tirada por microscópio eletrônico de transmissão; b) Tratamento feito pelo programa *ImageJ* do núcleo de CdS.







Cálculo dos limites dos erros estatísticos das imagens feitas por TEM e trabalhadas por *ImageJ* de CdS núcleo de 2:1.

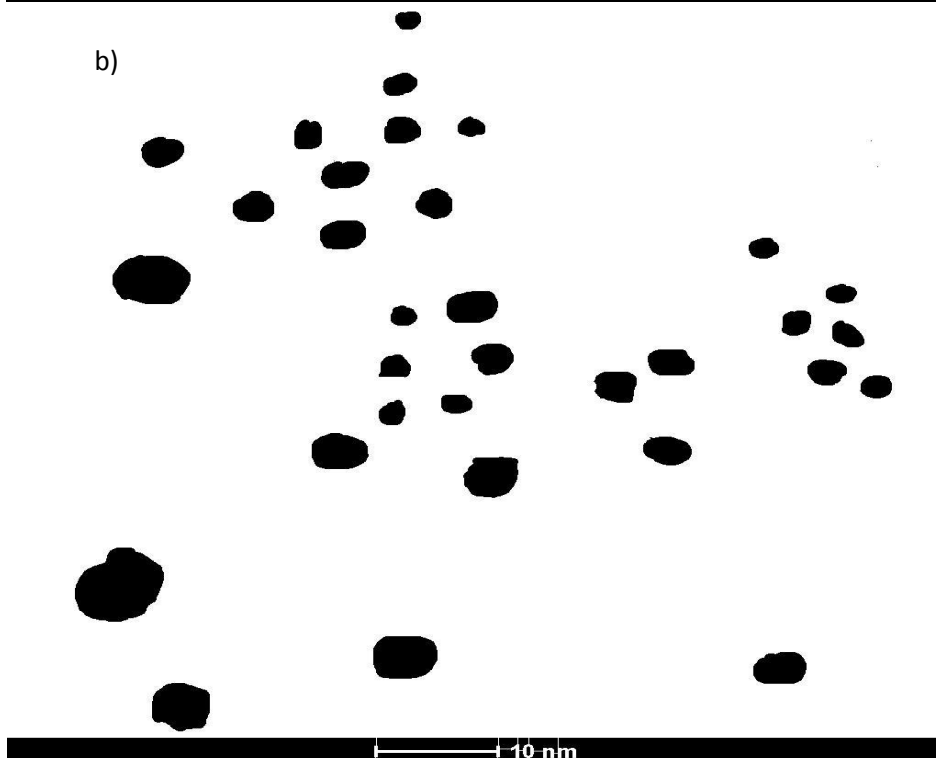
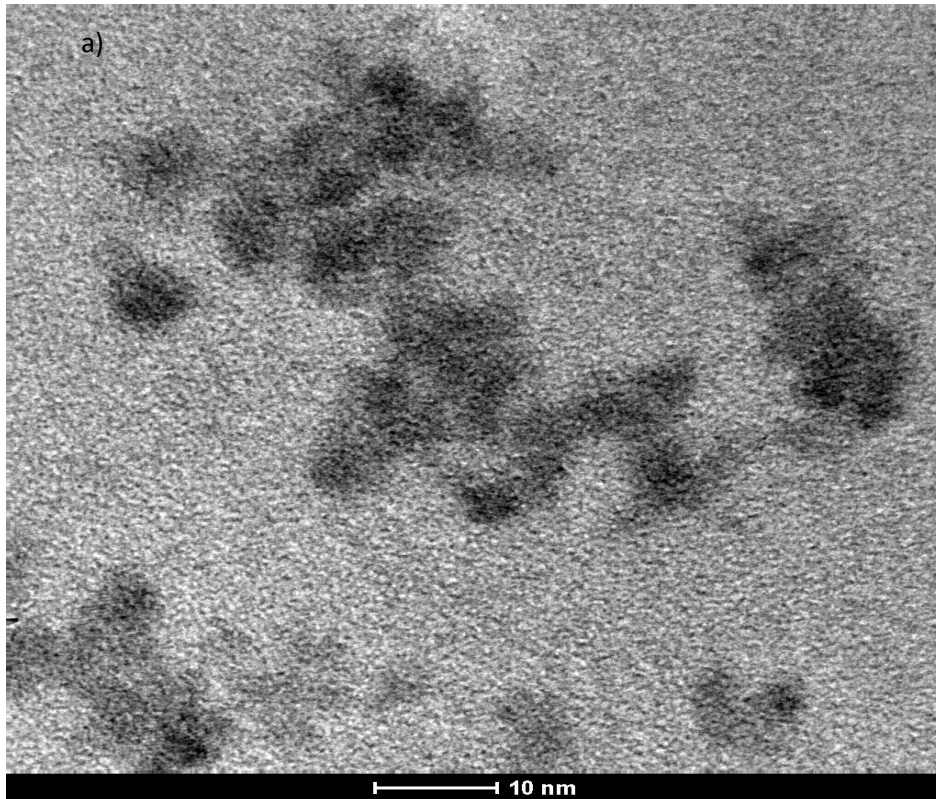
$$1^{\text{a}} \text{ Imagem: } LEE = \frac{3 \times 0,865}{\sqrt{253}} = \frac{2,595}{15,91} = 0,2 \quad \text{e} \quad LES = 0,1$$

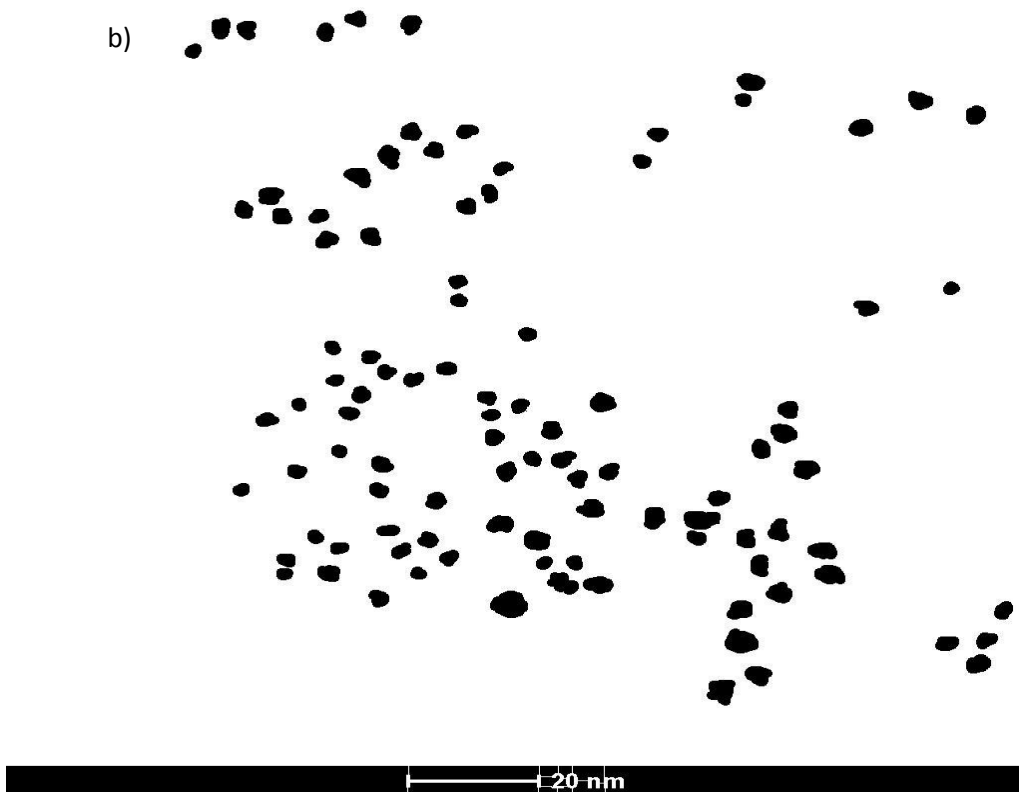
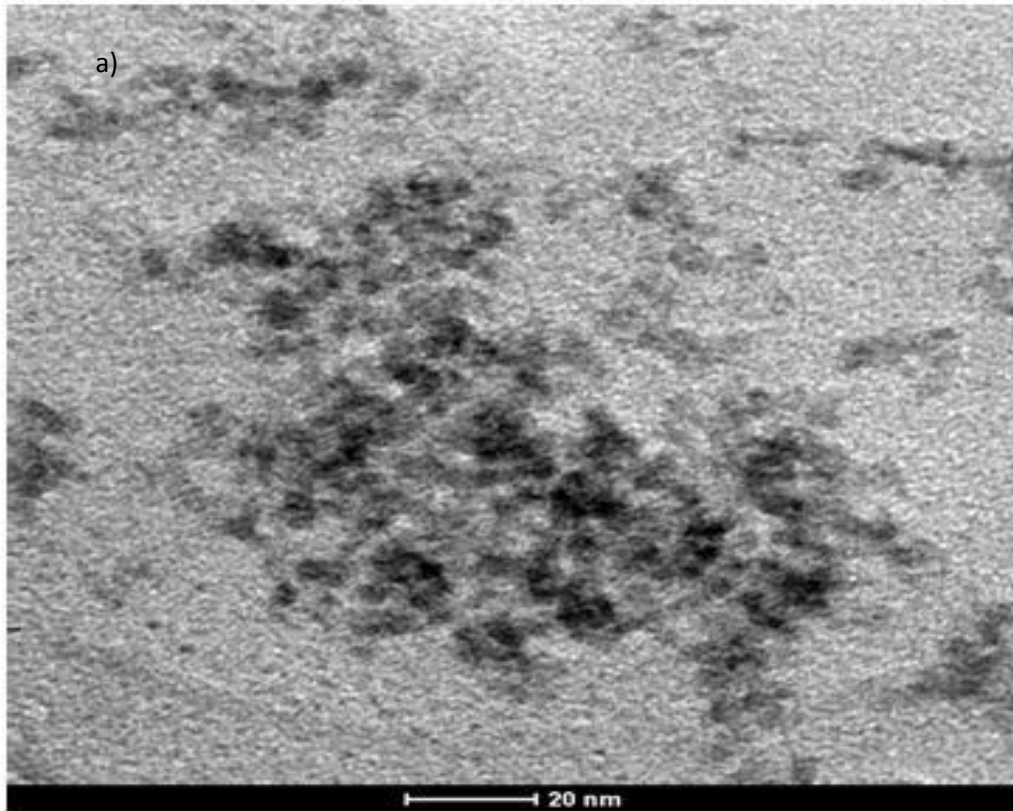
$$2^{\text{a}} \text{ Imagem: } LEE = \frac{3 \times 0,7293}{\sqrt{369}} = \frac{2,187}{19,20} = 0,1 \quad \text{e} \quad LES = 0,1$$

$$3^{\text{a}} \text{ Imagem: } LEE = \frac{3 \times 0,5915}{\sqrt{355}} = \frac{1,774}{18,84} = 0,1 \quad \text{e} \quad LES = 0,1$$

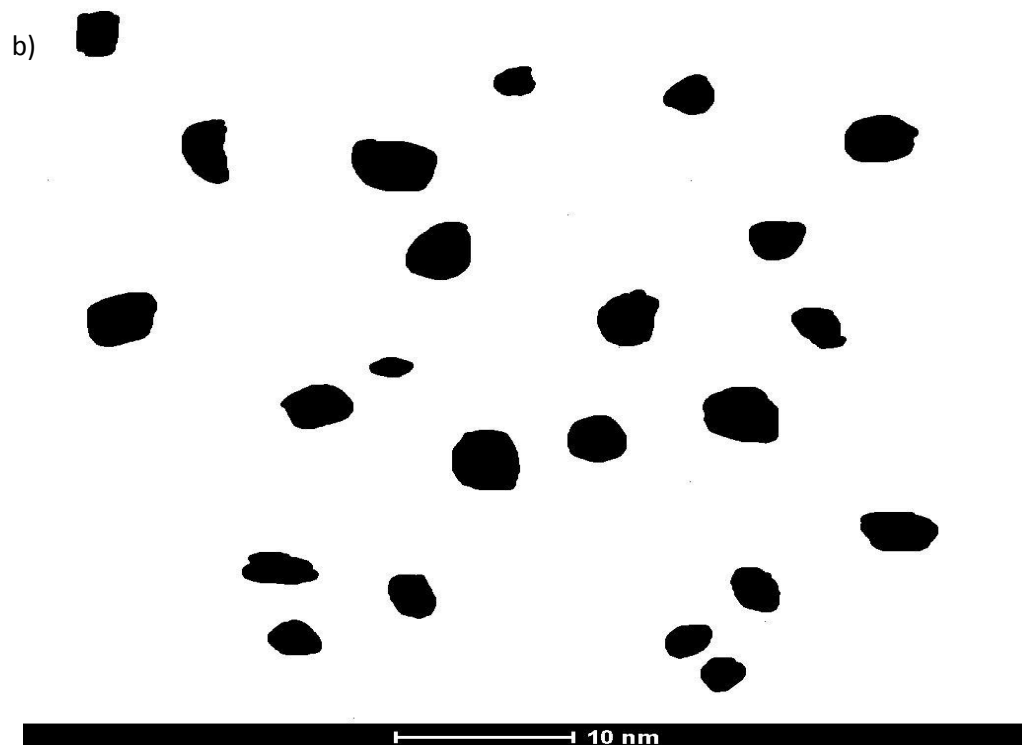
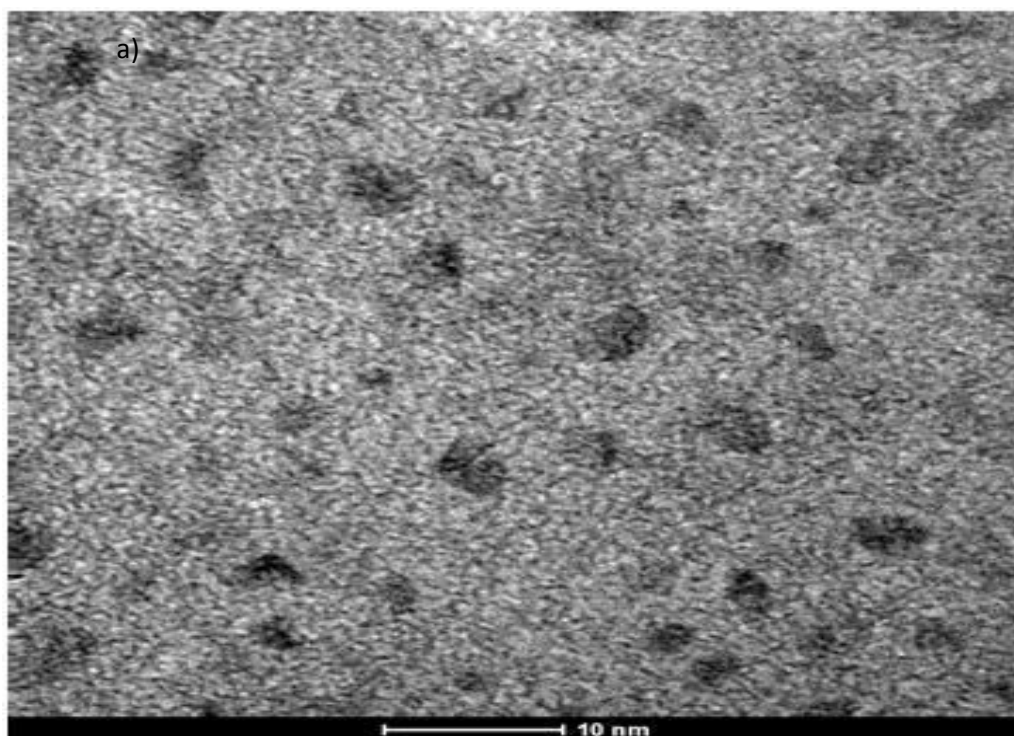
$$\text{Total } LEE = \frac{3 \times 0,7466}{\sqrt{979}} = \frac{2,240}{31,28} = 0,1 \quad \text{e} \quad LES = 0,1$$

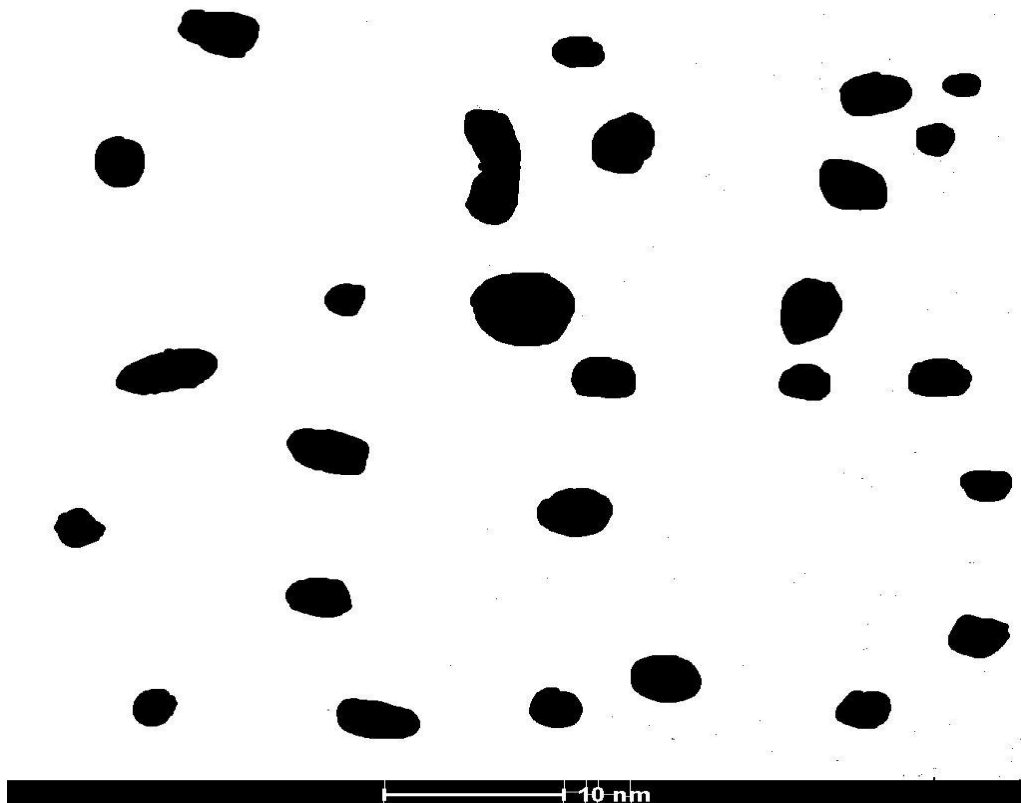
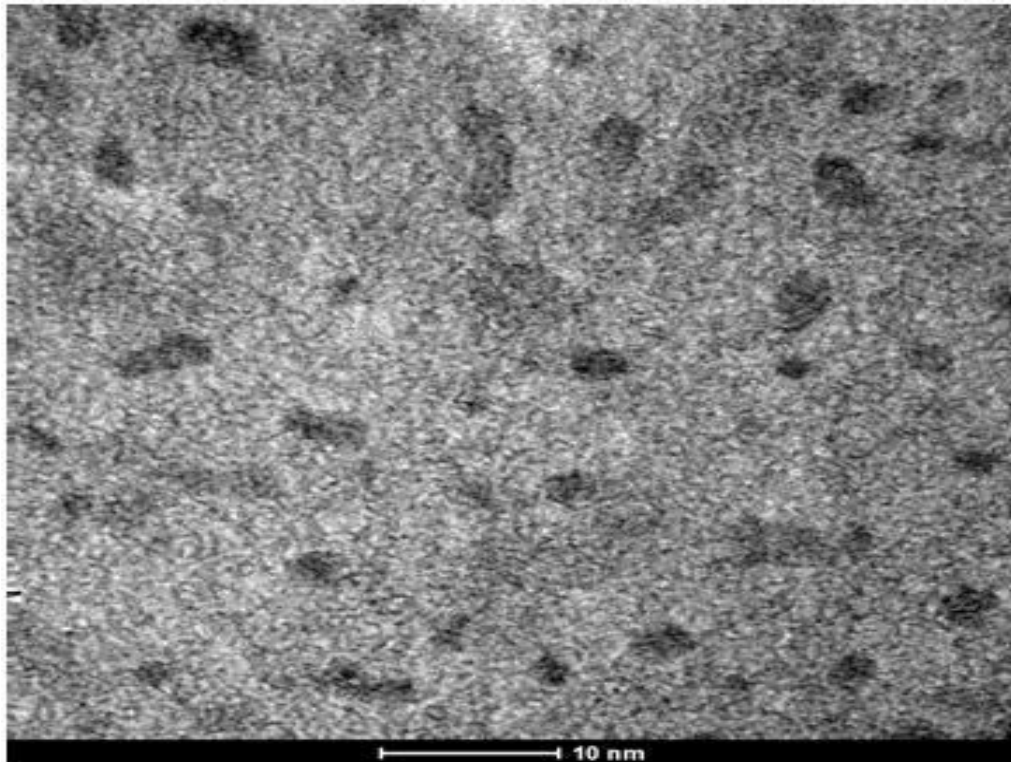
a) Imagem tirada por microscópio eletrônico de transmissão; b) Tratamento feito pelo programa *ImageJ* de CdS/CdSe 2:1.





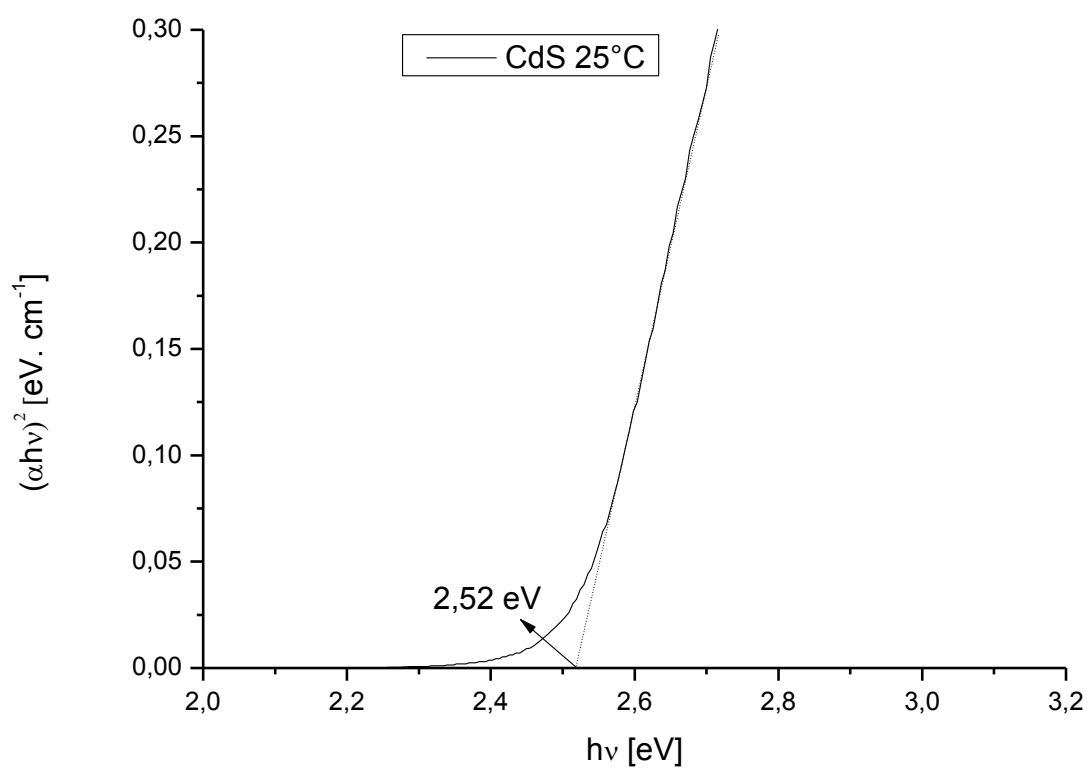
a) Imagem tirada por microscópio eletrônico de transmissão; b) Tratamento feito pelo programa *ImageJ* de CdS/CdSe 3:1.

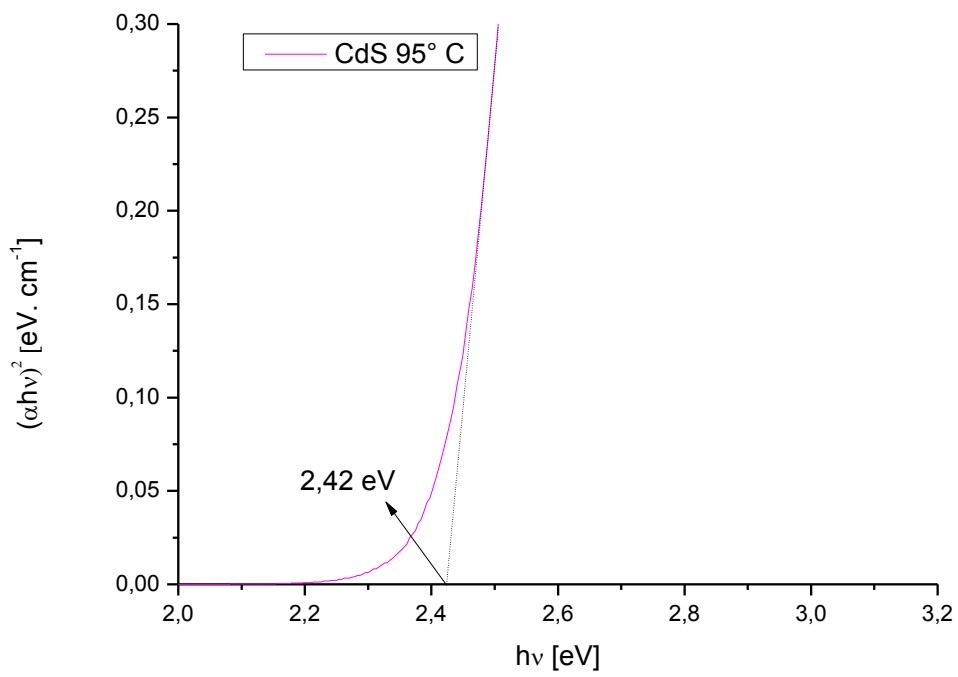
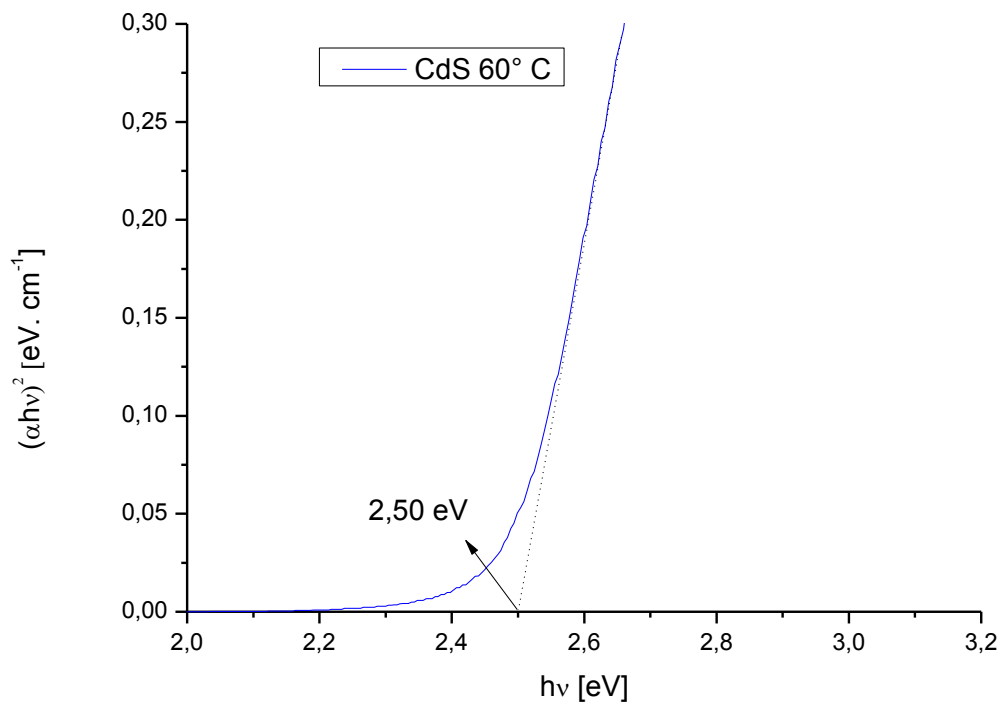




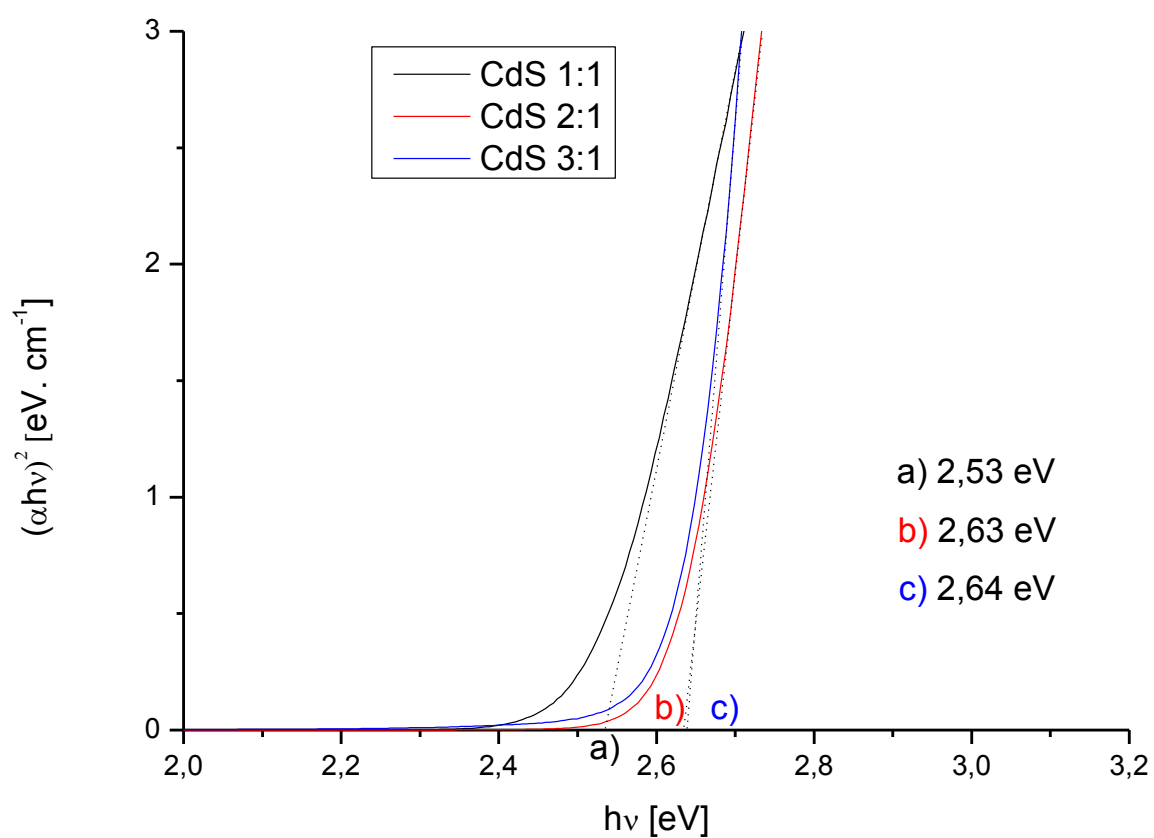
## Apêndice II

a) Gráficos da Interseção das Retas com o eixo da Energia da Banda Proibida nas três Temperaturas ( $\lambda_{\text{Onset}}$ ).





b) Gráficos da Interseção das Retas com o eixo da Energia da Banda Proibida nas três Razões Molares ( $\lambda_{Onset}$ ).



c) Gráficos da Interseção das Retas com o eixo da Energia da Banda Proibida na configuração núcleo/casca de CdS/CdSe ( $\lambda_{Onset}$ )

