

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 Estrutura tipo “Núcleo/Casca”
CdSe/CdS obtidas por Rota Coloidal Aquosa

Autor: Fábio Pereira Ramanery
Orientador: Prof. Herman Sander Mansur
Co-orientadora: Dra. Alexandra Anselmo P. Mansur

Janeiro/2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Fábio Pereira Ramanery

Síntese e Caracterização de Nanopartículas Semicondutoras com Estrutura
tipo “Núcleo/Casca” CdSe/CdS obtidas por Rota Coloidal Aquosa

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Minas.

Área de Concentração: Ciência e Eng. Materiais.

Orientador: Prof. Herman Sander Mansur.

Co-orientadora: Dra. Alexandra Anselmo P. Mansur

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
2012

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas oportunidades a mim concedidas durante minha vida, em especial no período de trabalho neste projeto. A Deus devemos pedir disposição, energia e saúde para vencer os obstáculos da vida. Agradeço por encontrar forças para continuar a luta pelos objetivos.

Ao meu orientador, Professor Dr. Herman Sander Mansur, pela confiança e oportunidade de trabalhar neste projeto, com tema de tal relevância.

À Dr. Alexandra Mansur, gerente do Laboratório LASMAT, pela coorientação neste trabalho. Muito obrigado por conduzir e participar diretamente dos resultados e discussões deste trabalho.

A minha esposa Nélia, pelo incentivo ao longo desta trajetória. Por ser compreensiva pela minha dedicação ao trabalho em busca melhor futuro a nossa família.

Aos meus filhos João Pedro e Sarah, por compreender as faltas inevitáveis e saber aguardar por períodos melhores.

Em memória ao meu Pai João Batista Ramanery pela dedicação e responsabilidade a família ao longo de sua vida.

.

A minha Mãe Daura R. P. Ramanery que esteve ao lado dos filhos, na orientação às dificuldades da vida. Pela ajuda e orientação aos netos ao longo deste trabalho.

A todos os companheiros e amigos mestrando do grupo LASMAT, pelo apoio e orientações técnicas ao longo deste curso, em especial a mestrande Vanessa Schatkoski no apoio e discussões ao longo de todo percurso, na busca de melhores resultados.

Ao Prof. do Dep. de Física da UFMG, Juan Gonzalez pelas medidas de fotoluminescência

A CAPES, CNPq, FAPEMIG, pelo apoio financeiro ao projeto.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	VIII
RESUMO	X
ABSTRACT	XI
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivos específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Nanotecnologia	4
Aplicações em biomateriais	5
3.2. Semicondutores	5
3.2.1. Física dos nanocristais	9
3.2.2. Modelos de Bandas de Energia	10
3.2.3. Bandas com E_g Direto e Indireto	12
3.2.4. Modelo de Bandas para Pontos Quânticos	14
3.2.5. Confinamento Quântico	17
3.3. Pontos Quânticos (PQs)	18
3.3.1. Semicondutores Nanocristalinos com estrutura núcleo/casca (NC)	21
3.3.2. Classificação dos Sistemas Núcleo/casca	22
3.4. Síntese de Pontos Quânticos Semicondutores	23
3.4.1. Sistemas Coloidais	24
3.4.2. Síntese por Rota Coloidal	25
3.4.3. Sistema de crescimento	29
3.4.4. Efeito dos Parâmetros de Processo na Síntese de Pontos Quânticos	31
3.4.5. Síntese de Nanocristais Semicondutores com estrutura núcleo/casca (NC)	32
3.5. Caracterização de Nanocristais Semicondutores Tipo NC	34
3.5.1. Técnica de Fotoluminescência (PL)	36
3.5.2. Espectroscopia na Região do Ultravioleta e visível (UV-vis)	39
3.5.3. Microscopia eletrônica de Transmissão (TEM) e Difração de Raio-X (DRX)	45
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	46
4.1. MATERIAIS	48
4.2. MÉTODOS	50
4.2.1. Síntese dos Pontos Quânticos de CdS em diferentes frações molares dos precursores- ETAPA I	50
4.2.2. Síntese de Pontos Quânticos com estrutura NC de CdSe/CdS ETAPA II	50
4.3. Caracterização das nanopartículas	60
4.3.1. Caracterização espectroscópica	60
4.3.2. Caracterização morfológica	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62

5.1. ETAPA I – Caracterização de Pontos Quânticos de CdS em diferentes frações molares dos precursores	62
5.1.1. Caracterização espectroscópica de UV-vis	62
5.1.2. Fotoluminescência	66
5.2. ETAPA II (ROTA I) – Síntese e Caracterização das nanopartículas com estrutura núcleo/casca de CdSe/CdS obtidas a temperatura ambiente	69
5.2.1. Caracterização por UV-Vis dos núcleos de CdSe na proporção 2:1.....	69
5.2.2. Caracterização por UV-Vis da casca de CdS	73
5.2.3. Fotoluminescência núcleo de CdSe e nanopartículas com estrutura NC de CdSe/CdS	75
5.2.4. Análise dos núcleos de CdSe e nanopartículas com estrutura Núcleo/Casca de CdSe/CdS por TEM	78
5.3. ETAPA II (ROTA II) – Síntese e Caracterização das nanopartículas com estrutura núcleo/casca de CdSe/CdS com duas monocamadas estáveis a temperatura de 5°C.....	83
5.3.1. UV-Vis.....	83
5.3.2. TEM	85
5.3.3. Fotoluminescência	92
6. CONCLUSÕES	96
6.1. Conclusão Geral	96
6.2. Conclusões específicas	96
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	97
8. CONTRIBUIÇÕES PARA LITERATURA	98
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
ANEXO	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Fronteiras de oportunidades nas interações dos setores (adaptação ABDI).	4
Figura 3.2 - Estruturas (a) zinco-blenda, (b) wurtzita e (c) cúbica de face Centrada. - (http://www.webelements.com/webelements/compounds 07/12/2002).	6
Figura 3.3 - Grupos de Semicondutores da Tabela Periódica	8
Figura 3.4 - Representação dos tipos de confinamento quântico e respectivas densidades de estados que portadores podem apresentar. (GAPONENKO, 1998). ...	9
Figura 3.5 - Transformação dos estados discretos de átomos em bandas de energia	11
Figura 3.6 - Representação idealizada da configuração de bandas de condução, banda de valência e Energia de gap: (a) para um isolante, (b) um condutor, (c) e um semicondutor. Os índices E_g e E_f significam energia do gap e energia de Fermi, respectivamente (SANTOS, <i>et al.</i> , 2009).....	12
Figura 3.7 -Transições eletrônicas em semicondutores para materiais com gap: (a) diretos, (b) e gap indiretos. (MURPHY e COFFER, 2002).	14
Figura 3.8 - Redução do tamanho de partículas semicondutoras dentro do regime de confinamento quântico. (SANTOS, 2004).....	16
Figura 3.9 – Evolução dos estados eletrônicos passando de um átomo para um semicondutor. (ALIVISATOS, 1997).	16
Figura 3.10. - Bandas de condução e Valência para (a) nanopartícula de semicondutor CdS (b) ponto quântico e (c) Sistema de semicondutores do tipo núcleo/casca. (MANSUR, 2010).	17
Figura 3.11 – Representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento devido ao efeito de tamanho	18
Figura 3.12- Correspondência entre os valores da banda proibida e comprimento de onda λ para vários semicondutores (FERREIRA, 2007).	20
Figura 3.13 - Espectros de FL das amostras A (nanopartícula com monocamada de ZnO), B(nanopartículas com estruturas intermediárias ZnO/S (B) e partículas com estrutura núcleo/casca (C) (adaptada da referência LI, et al.,2008).	22
Figura 3.14 - Representação Esquemática do alinhamento de energia-nível em diferentes sistemas nanocristalinos de semicondutores do tipo núcleo/casca (REISS, PROTIERE, LI, 2009).....	23
Figura 3.15 - Amostras de PQ produzidas por dispersões de PQ com diferentes cores	

de emissão (modificado de MANSUR, 2010).	27
Figura 3.16 - Espectro de Fotoluminescência de PVA-CdSe ($\lambda_{exc} = .465$ nm).	29
Figura 3.17 – Efeito da redução estrutural do cristal sobre estrutura de bandas.	30
Figura 3.18 - Espectro de PL de amostras de nanocristais de CdTe/CdS com diferentes razões do NC. (FEI, JIA, WANG, 2010).	33
Figura 3.19- Fotografia de amostras de CdSe/CdS CS com tamanho variável e QYs de 60-80% (PAN, et al., 2005).	34
Figura 3.20 - Técnicas usadas na caracterização de nanomateriais	35
Figura 3.21 - Topo - Imagens de TEM nanocristais do tipo núcleo/casca de ZnSe/CdSe As imagens apresentam diferentes espessuras (expresso em monocamadas de CdSe). Na parte inferior são apresentados os espectros de PL (esquerda) e de absorção correspondente (à direita) ZnSe/CdSe CS NCs com diferentes número de monocamadas de CdSe shell: a) 0; b) 0,1; c) 0,2; d) 0,5; e) 1; f) 2; g) 4; h) 6 (REISS, PROTIERE e LI, 2009).	36
Figura 3.22- (a) Estrutura de bandas na representação de eletrônica usual. (b) Estrutura de bandas modificada com a interação Coulombiana entre o elétron e o buraco.	37
Figura 3.23 - Comportamento óptico de nanopartículas associado com seu tamanho (MANSUR, 2010).	38
Figura 3.24 - Espectro de absorção UV-Vis para PQ de CdS com diferentes diâmetros em solução aquosa (MURPHY e COFFER, 2002).	40
Figura 3.25 - Relação entre $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ para as partículas de CdS (MANSUR e MANSUR, 2010).	41
Figura 3.26 - Curvas derivadas da simulação dos modelos empíricas de W. W. Yu e Yu Bacherikov informadas para validar a correlação diâmetro das nanopartículas de CdSe e os valores de onset de absorbância: (a) (Yu, 2003) e (b) (Bacherikow, 2006).	43
Figura 3.27 – Espectro de UV-Vis para amostra de pontos quânticos de CdSe com comprimento de onda referente ao éxciton ($\lambda_{exc.}$) e resultados dos diâmetros médios obtidos pela simulação dos modelos empíricos de W. W. Yu e Bacherikov	44
Figura 3.28 - (A) Espectro de difração de Raio-X e (B) Microscopia (TEM) (YANG, XIANG, 2005).	45
Figura 4.1 – Fluxograma geral dos processos de sínteses de nanopartículas de CdS e CdSe/CdS.	47
Figura 4.2 – Núcleo/casca de CdSe/CdS-PVA-COOH	48

Figura 4.3 - Fluxograma Geral da síntese de PQ de CdSe.....	52
Figura 4.4 - Desenho da representação do processo experimental para o sistema coloidal CdSe-PVA-COOH sistemas coloidais; (a) modelo de estruturas PQ e moleculares do polímero PVA-COOH.	53
Figura 4.5 - Fluxograma processo de produção de CS Se/CdS com estrutura do tipo Núcleo/casca CdSe ₂ :1/CdS ₁ :1.	55
Figura 4.6 - Desenho da representação do processo experimental para o sistema coloidal (a) Núcleo CdSe-PVA-COOH; (b) e Estrutura núcleo/casca CdSe/CdS-PVA-COOH.	56
Figura 5.1- Espectros de UV-Vis para soluções com proporções de CdS nas frações sendo : (a) para CdS ₁₁ - 50% Cd ⁺² , (b) CdS ₁₂ - 33% Cd ⁺² , (c) CdS ₂₁ - 67% Cd ⁺² , (d) CdS ₁₃ - 25% Cd ⁺² , (e) CdS ₃ :1 -75% Cd ⁺²	62
Figura 5.2 - (a) Relação entre $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ para a solução coloidal de PQ de CdS proporção 1:1-50% Cd.	63
Figura 5.3 - Análise da variação da energia da banda proibida e do tamanho dos PQ de CdS em função da variação da %Cd.....	64
Figura 5.4 - Espectros de UV-vis para amostra de CdS na proporção de Cd:S-1:1 correspondente a 50% Cd.....	66
Figura 5.5 - Espectros de fotoluminescência das soluções de CdS nas diferentes situações de estudo.	67
Figura 5.6 - Intensidade da emissão (subtraída do espectro da cubeta vazia) em função do percentual de Cd ⁺² de síntese.....	68
Figura 5.7 (a) – Diagrama de correlação dos estados eletrônicos, (b) Emissões de duas nanopartículas de CdS. Adaptação Mathew <i>et al.</i> (2011).	69
Figura 5.8 - (a) Detalhes dos espectros de absorção óptica UV-vis das soluções PVA-COOH amostras A, B, C, D e E na fase final de formação de CdSe; (b) solução coloidal dos núcleos de CdSe da amostra A, com resultado do efeito do tamanho no confinamento quântico causado por nucleação e crescimento de nanopartículas.	70
Figura 5.9 - Espectros de UV-Vis para as amostras de CdSe para a amostra A de nanopartículas de CdSe ₂₁ após 3 dias de síntese.....	71
Figura 5.10 - Espectro de absorção óptica das partículas de CdSe da amostra A em PVA-COOH solução [1,0 mol L ⁻¹] usando a Relação entre $(\alpha h\nu)^2$ e $h\nu$ após 3 dias de síntese em destaque.	72
Figura 5.11 - (A) Detalhes dos espectros de absorção óptica UV-vis das amostras de soluções PVA-COOH: (a) núcleos de CdSe, (b) núcleo/casca de CdSe/CdS; (B)	

solução coloidal: (a) núcleos de CdSe, (b) CS CdSe/CdS, com resultado do efeito do tamanho no confinamento quântico causado por nucleação e crescimento de nanopartículas.....	74
Figura 5.12 - Espectro de absorção óptica das amostras: (a) núcleo de CdSe21 após 3 dias de síntese, (b) estrutura núcleo/casca de CdSe/CdS após 4 dias de síntese em PVA–COOH solução [1.0mol L^{-1}].....	74
Figura 5.13 - Espectros de fotoluminescência e imagens de fluorescência para (a) amostra PQ núcleo de CdSe e (b) nanopartículas de CdSe/CdS CS.	76
Figura 5.14 - Imagens das amostras sintetizadas: (a).nanopartículas de PQ de CdSe, (b) nanopartículas de CS de CdSe/CdS	77
Figura 5.15- Imagens de fluorescência com Lâmpada de λ de 254nm: (a).nanopartículas de PQ de CdSe, (b) nanopartículas de CS de CdSe/CdS.	77
Figura 5.16 - (a) Espectro de absorção e (b) espectro de emissão para nanopartículas de CdSe.	78
Figura 5.17 - (a) Imagem de TEM e o parâmetro de rede; (b) EDS das nanopartículas do núcleo de CdSe.....	79
Figura 5.18 - (a) Imagem de TEM, (b) parâmetro de rede e (c) EDS das nanopartículas com estrutura CS de CdSe/CdS.....	80
Figura 5.19 – (a) Imagem de TEM para amostra de núcleos CdSe e (b) histograma de distribuição de tamanho para núcleos de CdSe.	82
Figura 5.20 - (a) Imagem de TEM para amostra nanopartículas CS CdSe/CdS e (b) histograma de distribuição de diâmetros para a amostra CS	82
Figura 5.21 – (A) Espectros de UV-vis para as amostras de CdSe e CdSe/CdS com uma e duas monocamadas. (B) Espectros deslocados em λ para facilitar a visualização.....	84
Figura 5.22 - Imagens de TEM para amostra dos núcleos de CdSe.....	86
Figura 5.23 - (a)- Imagem de TEM, (b) parâmetro de rede Imagens de TEM para amostra dos núcleos de CdSe e (c) histograma de distribuição de diâmetros para a amostra núcleos de CdSe. Diâmetro médio encontrado de $(2,9\pm0,4)\text{nm}$	87
Figura 5.24 - EDS dos núcleos de nanopartículas de CdSe	88
Figura 5.25 - (a,b e c) Imagens de TEM para amostra dos núcleos de CdSe e (d) histograma de distribuição de diâmetros para a amostra núcleos de CdSe. Diâmetro médio encontrado de $(2,9\pm0,4)\text{nm}$	89
Figura 5.26 - Imagem de TEM Amostra de CS de CdSe/CdS com medida de parâmetro de rede e histograma de distribuição de diâmetros para a amostra CS	

CdSe/CdS. Diâmetro médio ($3,2 \pm 0,4$)nm.	90
Figura 5.27 - Imagem de TEM Amostra de CS de CdSe/CdS com duas monocamada de CdS.	90
Figura 5.28- Imagem de TEM Amostra de CS de CdSe/CdS com duas monocamada de CdS e histograma de distribuição de diâmetros para a amostra CS CdSe/CdS. diâmetro médio ($4,2 \pm 0,4$)nm.	91
Figura 5.29 - EDS nanopartículas núcleo/casca de CdSe/CdS com duas monocamadas.	91
Figura 5.30 – Esquema do modelo de potenciais (linhas contínuas) para núcleo e núcleo/casca e eletrônicos níveis de energia (linhas tracejadas), descrito por um modelo molecular modelo (a, b) e um modelo de partículas em uma caixa(c, d). (a, c) representam um núcleo, enquanto (b, d) representam nanopartículas com estrutura núcleo/casca nanocristais. "X" representa o início de absorção de um núcleo CdSe de 3,4nm de diâmetro e "y" casca de CdS com espessura de 0,9nm.(adaptação PENG <i>et al</i> , 1997).	92
Figura 5.31 – Espectro de fotoluminescência para (a) CdSe, (b) CdSe/CdS com 1monocamada e (c) CdSe/CdS com 2 monocamadas. No detalhe, uma representação esquemática da estrutura de bandas para uma nanopartícula de CdSe/CdS.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Condutividade para vários tipos de materiais. (KITTEL, 1986).....	7
Tabela 3.2 - Valores de D_f e D_c para diferentes Sistemas (HARRISON <i>et al.</i> ; 2000). ..	10
Tabela 3.3 - Valor de energia da banda proibida e tipo de banda com gap direto(D) e indireto(I) para vários semicondutores (FERREIRA, 2007).....	20
Tabela 4.1 - Amostras de PQ de CdS_{xy}	50
Tabela 4.2 - Matriz de experimento amostras de Núcleo de PQ CdSe.	51
Tabela 4.3 - Matriz de experimento amostras de núcleo/casca de CdSe/CdS.....	54
Tabela 4.4 - Volume de precursores adicionados.....	59
Tabela 5.1 - Cálculo do diâmetro médio pelo $\lambda_{exciton}$ do espectro de UV-Vis e Dispersão HWHM	65
Tabela 5.2 - Cálculo do diâmetro dos núcleos DQs de CdSe usando valores de λ_{onset} obtidos das curvas absorção	73
Tabela 5.3 - Parâmetros dos materiais selecionados para síntese de NC de CdSe/CdS	78
Tabela 5.4 - Resumo dos resultados obtidos pelos espectros de UV-Vis	85

LISTA DE ABREVIATURAS

$\hbar$	razão entre a constante de Planck e 2π
α	coeficiente de absorção
ν	frequência de radiação
λ_{PQ}	comprimento de onda de absorção de pontos quânticos
BC	banda de condução
Bulk	sólido estendido
BV	banda de valência
CS	Estrutura core/ Shell
DRX	difração de raios X
E_{gb}	energia de banda proibida do sólido estendido
$E_{g,PQ}$	energia de banda proibida do ponto quântico
eV	elétron volt
h	constante de Planck
h+	buracos na cama de valência (portadores de carga)
m_0	massa do elétron em repouso.
m_e	massa do elétron
m_h	massa do buraco no semicondutor.
NC	Estrutura núcleo casca
PL	fotoluminescência
PVA	Poli (álcool vinílico)
PVA-COOH	Poli (álcool vinílico carboxílico)
PQs	Pontos Quânticos
QDs	Quantum Dots
TEM	microscopia eletrônica de transmissão
UV-vis	espectroscopia no ultravioleta visível
ϵ_0	constante dielétrica no vácuo.
ϵ_∞	constante dielétrica do meio.
K_{ps}	constante do produto de solubilidade
S	grau de supersaturação de nanocristais
R*	raio crítico de equilíbrio
OM	Orbital molecular
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior
LUMO	Orbital Molecular de Menor Energia

RESUMO

Nanopartículas de materiais semicondutores dos com diâmetros inferiores a 10nm são partículas designadas por pontos quânticos (PQ's, do inglês, *quantum dots*, QD's) e apresentam peculiares propriedades ópticas dependentes do tamanho. Os PQs apresentam dimensões intermediárias entre as moléculas e os macro-cristais e as suas propriedades ópticas, físicas e químicas são distintos das apresentadas pelo material na forma de sólido estendido. O efeito do confinamento nos pontos quânticos permite diversas aplicações em várias áreas de interesse tecnológico como dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos e marcadores biológicos na área biomédica.

A síntese de nanopartículas com estrutura do tipo núcleo/casca (NC, do inglês core/shell, CS) de semicondutores, em particular semicondutores de seleneto de cádmio (CdSe) e sulfeto de cádmio (CdS), além de outros, têm sido preparados por diferentes métodos, sendo a rota coloidal aquosa promissora por não utilizar precursores tóxicos em condições normais de temperatura e pressão e compatíveis com sistemas biológicos.

Neste trabalho foram sintetizados núcleos de pontos quânticos com estrutura do tipo NC de semicondutores de núcleo de CdSe e CdS, por rota coloidal aquosa utilizando poli(álcool vinílico) como agente estabilizante. Foram investigadas as alterações nas propriedades ópticas dos PQs de CdSe pela formação de diferentes espessuras de casca de CdS.

A propriedade de luminescência, formação e avaliação da dispersão de tamanho das partículas foram avalizadas por fotoluminescência (PL) e caracterizadas por espectroscopia de na região do ultravioleta-visível (UV-vis). As características morfológicas foram investigadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a avaliação química das partículas com estrutura núcleo/casca foi avaliada por EDS.

ABSTRACT

Nanoparticles of semiconductor materials with diameters of less than 10nm are particles called quantum dots (PQ's, English, quantum dots, QD's) and have unique size-dependent optical properties. The present FPs dimensions intermediate between the macro-molecules and the crystals and their optical properties, physical and chemical properties are distinct from the material presented in the form of extended solid. The effect of confinement in quantum dots allows for diverse applications in several areas of technological interest as optoelectronic devices, photovoltaic and biological markers in the biomedical area.

The synthesis of nanoparticles with structure type core / shell (CS) for semiconductors, particularly semiconductor cadmium selenide (CdSe) and cadmium sulfide (CdS), among others, have been prepared by different methods, with an aqueous colloidal promising route to not use toxic precursors in normal temperature and pressure compatible with biological systems.

In this study were synthesized cores quantum dots with a structure NC-type semiconductor core CdSe and CdS aqueous colloidal route by using poly (vinyl alcohol) as a stabilizer. We investigated the changes in optical properties of CdSe PQs for the formation of different thicknesses of CdS shell.

The property of luminescence, formation and evaluation of the dispersion particle size was backed by photoluminescence (PL) and characterized by spectroscopy ultraviolet-visible (UV-vis). The morphological characteristics were investigated by transmission electron microscopy (TEM) and chemical evaluation of the particles with core / shell structure was analyzed by EDS.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais com níveis organizacionais intermediários entre moléculas individuais e grupos de aproximadamente 100 nanômetros são classificados como nanomateriais. Os nanomateriais apresentam propriedades físicas e químicas únicas que os diferenciam do material sólido estendido (do inglês, “*bulk*”). Esta possibilidade de manipular partículas em dimensões nanométricas torna a nanociência fundamental para o desenvolvimento tecnológico.

Os Centros de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação avançam suas pesquisas em materiais com dimensões nanométricas. A Nanotecnologia e Nanociências marcam presença em quase todas as revistas científicas da atualidade (TOMA, 2005a). Essa mudança universal atinge várias áreas de Física, Química e Biologia devido às grandes mudanças das propriedades em escala nanométrica dos nanomateriais com promissoras aplicações nas áreas de Engenharia e Biomateriais. A tecnologia atual caminha definitivamente para a escala nanométrica, tanto através da miniaturização na eletrônica (sentido descendente, “*topdown*”), como através da montagem nanoestrutural a partir de átomos e moléculas (sentido ascendente, “*bottomup*”). A união de conhecimentos de Engenharia e Ciências dos Materiais, Física e Química, buscam desenvolver nanomateriais, que envolvem conhecimentos integrados de processos biológicos e materiais, para aprimorar as técnicas de diagnósticos aplicadas às áreas biomédicas, menos invasivas e mais precisas, bem como o desenvolvimento de novos biomateriais.

Dentre os nanomateriais, destacam-se os nanocristais de semicondutores coloidais, chamados de “*Quantum Dots*” (QD’s), também denominados na literatura por pontos quânticos (PQ’s). Os pontos quânticos com dimensões compatíveis ao raio do éxciton de Bohr (a_{ex}), que é a distância média entre o elétron e o buraco, o éxciton não é mais livre para mover e, devido ao seu caráter ondulatório, apresentam confinamento segundo as três direções. Este efeito é chamado de confinamento quântico (MANSUR, 2010). O confinamento quântico dos pares de elétrons e buracos leva a um aumento da energia entre a banda de valência e a banda de condução (*band gap*) do material em função da diminuição do tamanho das partículas (WOGGON, 1996). A dependência das propriedades ópticas com o tamanho das partículas, possibilitam a caracterização das nanopartículas por técnicas de espectroscopia na região do

ultravioleta-visível (UV-Vis) (PENG, et al, 2003) e fotoluminescência (PL) (LEE, et al, 1998). Sínteses de PQs de semicondutores de grupos II-IV da tabela periódica, em destaque para PQs de seleneto de cádmio (CdSe) e sulfeto de cádmio (CdS), devido as propriedades ópticas e eletrônicas distintas em função das dimensões permite inúmeras aplicações em várias áreas de interesse como marcadores biológicos (JAMIELSON, *et al.*, 2007) e na detecção de drogas em diagnósticos médicos (DUCAN, 2006).

A síntese de coloidais de PQs de semicondutores tem contribuído significativamente para o desenvolvimento e aplicação em áreas biomédicas, por serem menos tóxicos que os processos via rotas de organometálicos, ou métodos trietilfosfina/óxido de trietilfosfina (TOP/TOPO). Outra grande vantagem em relação aos métodos TOP/TOPO, trata-se da solubilidade em meio aquoso, que proporciona sua utilização em aplicações biológicas, portanto biocompatíveis (QIAN e REN, 2005)..

A combinação de dois semicondutores nanocristalinos distintos em sistemas com estrutura do tipo núcleo/casca (NC, do inglês, “*core/shell*”,CS) é destaque em grupos de pesquisas de PQs. O recobrimento do núcleo com outra camada externa (casca) de outro semicondutor promove a elevação do rendimento quântico, aumenta a estabilidade e luminescência dos nanocristais decorrente da diminuição dos defeitos de superfície (PAN, et al, 2005).

Diante das inúmeras aplicações dos sistemas CS com diferentes semicondutores de grupos da tabela periódica, em destaque ao grupo II-VI, vem sendo bastante estudado para fins biomédicos.

Este trabalho teve com objetivo a síntese por rota aquosa e caracterização de pontos quânticos de CdSe e CdSe/CdS, com estrutura NC estáveis por estabilizante polimérico biodegradável poli(álcool vinílico) (PVA), com perspectivas de aplicações na área biomédica.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi sintetizar e caracterizar nanopartículas semicondutoras com nanoestrutura tipo núcleo/casca de CdSe/CdS por rota coloidal aquosa utilizando o poli(álcool vinílico) modificado com grupos carboxílico (PVA-COOH) como agente estabilizante.

2.1. Objetivos específicos

- Síntese de nanopartículas semicondutoras de CdS utilizando poli(álcool vinílico, PVA) como agentes estabilizantes via rota coloidal aquosa em diferentes frações molares dos precursores.
- Síntese de nanopartículas semicondutoras de CdSe utilizando polímero Poli(álcool vinílico) modificado com grupos carboxílicos (PVA-COOH) como agentes estabilizantes via rota coloidal aquosa.
- Caracterização espectroscópica, morfológica e estrutural das nanopartículas de PQs de CdS e CdSe.
- Síntese de estruturas núcleo/casca CdSe/CdS estabilizadas por polímero PVA-COOH por rota coloidal aquosa.
- Caracterização espectroscópica, morfológica e estrutural das nanopartículas tipo núcleo/casca de CdSe/CdS .

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Nanotecnologia

Uma das características marcantes da nanotecnologia é sua multidisciplinaridade. Trata-se de um encontro da química, física, engenharia e biologia. As diferentes interfaces são relevantes problemas científicos e oportunidades de gerar novas tecnologias.

Quanto aos aspectos tecnológicos, também é possível observar extensas fronteiras de oportunidades nas interações dos setores de biofarma, tecnologia da informação e nanotecnologia, alimentadas pelas grandes áreas do conhecimento (figura 3.1).

Outro aspecto bastante peculiar da nanotecnologia, que alguns autores têm chamado atenção, está na quebra de um paradigma que permaneceu durante muito tempo: *a separação no tempo entre a pesquisa fundamental e a aplicação - hoje com um intervalo bem menor.*

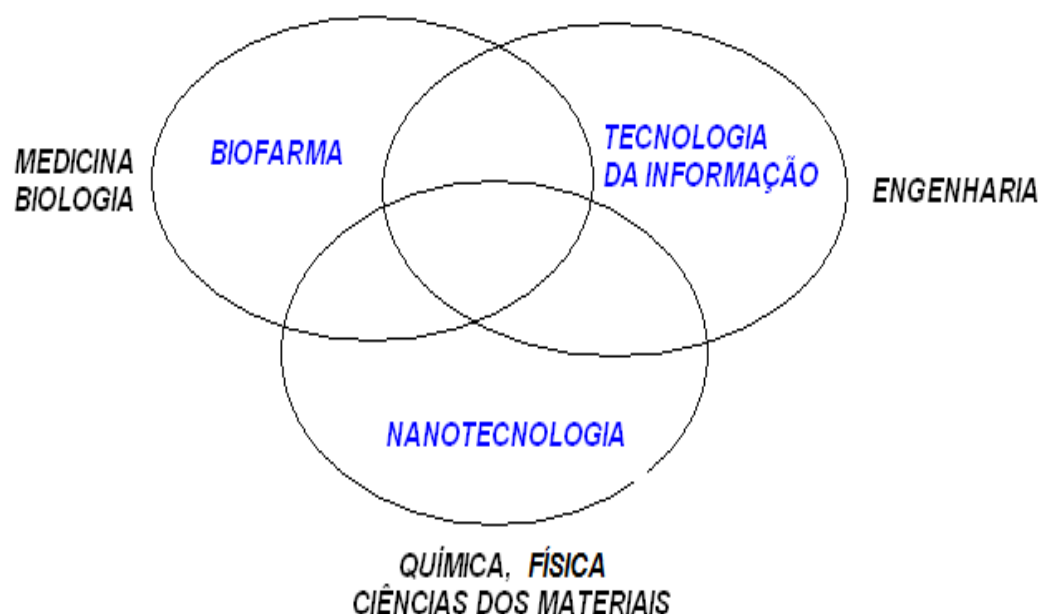


Figura 3.1 - Fronteiras de oportunidades nas interações dos setores. Fonte: (adaptação ABDI).

Aplicações dos biomateriais

Aplicações em nanomedicina, na busca pelo diagnóstico mais preciso e a administração controlada de fármacos configura como objetivos relevantes a busca por novas tecnologias para a prevenção e tratamento de doenças oncológicas. Neste sentido, uma classe de novos materiais, na qual se destacam os pontos quânticos de sulfeto de cádmio luminescentes (ZHANG, et al., 2006), tem sido alvo de estudos que levam à compreensão da correlação entre sua estrutura e energia (FARIAS, et al., 2005), sendo altamente estáveis para identificar antígenos em células vermelhas do sangue. Pontos quânticos de CdTe/CdS também têm aplicação na fotônica (FARIAS, et al., 2005), nas áreas de microeletrônica e biomarcadores fluorescentes, que possibilitam a liberação controlada de fármacos durante o tratamento clínico, melhorando o controle e a administração de drogas.

Os nanotubos e nanofulerenos, por apresentarem espaços internos vazios, também vêm sendo investigados como transportadores de fármacos. Além dos nanotubos constituídos por carbono, também são empregadas estruturas nanotubulares compostas por nitreto de boro e óxidos metálicos como o TiO_2 (JITIANU, et al., 2004). Estas estruturas podem ser preenchidas por combinações químicas, enzimas e metais nobres, proporcionando a estes materiais aplicações como marcadores biológicos (MANSUR, 2011). Assim, a liberação de nanofármacos no ambiente pode ocorrer pela excreção dos pacientes que usaram tais medicamentos ou pelo processo de manufatura dos mesmos.

3.2. Semicondutores

De uma maneira geral os materiais podem ser divididos em três classes de acordo com suas propriedades elétricas: Isolantes, semicondutores condutores. De acordo com sua estrutura, os materiais sólidos podem ser divididos em classes principais, conforme a distribuição atômica da estrutura: cristais, policristalinos e amorfos.

Semicondutores binários como CdS e CdSe são objetos de estudo neste trabalho. A figura 3.2 mostra as estruturas Zincoblenda e Wurtzita, assumidas pelos cristais de semicondutores do grupo II-VI, em estudo, bem como a estrutura cúbica de fase centrada do semicondutor PbS.

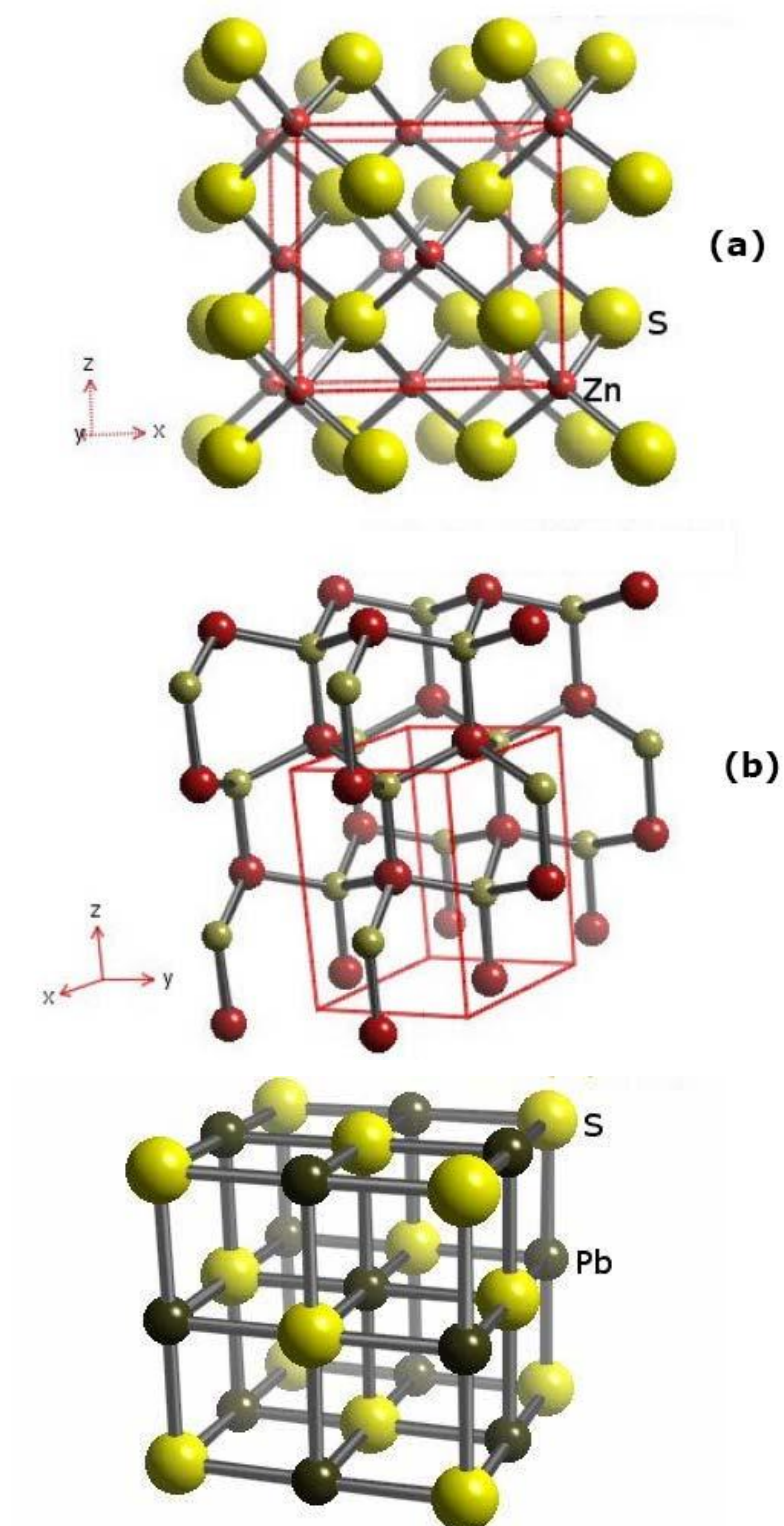


Figura 3.2 - Estruturas (a) zinco-blenda, (b) wurtzita e (c) cúbica de face Centrada.
Fonte: (<http://www.webelements.com/webelements/compounds> 07/12/2002).

A teoria do orbital molecular também pode ser utilizada na explicação das propriedades dos metais e semicondutores. Em ambos os casos, a corrente é transportada através do material pelos elétrons deslocados, exemplos de condutores eletrônicos. Um condutor metálico é um condutor eletrônico no qual a condutividade elétrica *diminui* com o *aumento* da temperatura. Um semicondutor é uma substância na qual a condutividade elétrica *aumenta* com o *aumento* da temperatura. Na maioria dos casos, um condutor metálico tem uma condutividade elétrica muito maior que a de um semicondutor, mas é a dependência da condutividade com a temperatura que irá distinguir os dois tipos de condutor. Um isolante não conduz eletricidade. Um supercondutor é um sólido com resistência zero à corrente elétrica. Alguns metais tornam-se supercondutores em temperaturas muito baixas, aproximadamente 20K ou menos, enquanto que alguns compostos também apresentam características supercondutoras. “Supercondutores de alta temperatura” (“*high-temperature superconductors*” - HTSC), como o $\text{YBa}_2\text{CuO}_{9-x}$, se tornam HTSC a temperatura de 100K (ATKINS, 2001). Na Tabela 3.1 são apresentadas, de forma simplificada, algumas características associadas à condutividade e que permitem estabelecer uma classificação mais precisa de vários tipos de materiais (KITTEL, 1986).

Tabela 3.1 – Condutividade para vários tipos de materiais. (KITTEL, 1986).

Material	Condutividade (S/m)	Dependência com a Temperatura	Tipo de portadores de carga
Condutor	$10^5 - 10^8$	Diminui	Elétrons
Semicondutor	$10^{-8} - 10^6$	Aumenta	Elétrons e buracos
Isolante	$10^{-16} - 10^{-7}$	Aumenta	Íons e elétrons

A figura 3.3 destaca os elementos mais importantes presentes em pontos quânticos de semicondutores. Os semicondutores compostos binários mais importantes são obtidos por combinação de elementos do grupo IV da Tabela Periódica, SiC e SiGe, elementos dos grupos III-V, InP, ou elementos dos grupos II-VI, tais como ZnS, CdS e CdSe.

Os semicondutores pertencem a uma das classes de materiais de grande importância tecnológica e integram partes de dispositivos eletrônicos, como transistores, células fotovoltaicas, sensores, fotocatalisadores, biomateriais, etc. O grande interesse no desenvolvimento de semicondutores está relacionado, principalmente, às propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas desses materiais o que lhes permitem tais aplicações (JUNGWIRTH *et al.*, 2006).

Legenda

Nome: Boro
Nº atômico: 5
Símbolo: B
Constante de rede (Å): 8,73
Temperatura de fusão (K): 2600
Configuração Eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^1$
Rede cristalina: TET
Massa específica (g/cm³): 2,34

Grupos de Semicondutores: 3A, 4A, 5A, 6A, 7A

1B		2B		3A		4A		5A		6A		7A		Gases Raros	
Cobre Cu 3,61 8,96 1356 CFC [Ar]3d ¹⁰ 4p ¹	Zinco Zn 2,66 7,14 693 HEX [Ar]3d ¹⁰ 4s ²	Boro B 8,73 2,34 2600 TET 1s ² 2s ² 2p ¹	Alumínio Al 4,05 2,70 933 CFC [Ne]3s ² 3p ¹	Carbono C 3,57 2,26 4300 DIA 1s ² 2s ² 2p ²	Silício Si 5,43 2,33 1683 DIA [Ne]3s ² 3p ²	Azoto N 4,039 1,03 63,3 HEX 1s ² 2s ² 2p ³	Fósforo P 7,17 1,82 317,3 CUB [Ne]3s ² 3p ³	Oxigênio O 6,83 1,43 54,7 CUB 1s ² 2s ² 2p ⁴	Enxofre S 10,47 2,07 386 ORT [Ne]3s ² 3p ⁴	Fluor F 53,5 1,97 MCL 1s ² 2s ² 2p ⁵	Cloro Cl 6,24 2,09 172,2 ORT [Ne]3s ² 3p ⁵	Íodo I 7,27 4,94 387 ORT [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	Brômo Br 6,67 4,10 266 ORT [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	Helio He 3,57 0,179 1/26atm HEX 1s ²	Néon Ne 4,43 1,56 24,5 CFC 1s ² 2s ² 2p ⁶
Prata Ag 4,09 10,5 1234 CFC [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	Cádmio Cd 2,96 8,65 594 HEX [Kr]4d ¹⁰ 5s ²	Gálio Ga 4,51 5,91 303 ORT [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	Índio In 4,59 7,31 429,8 TET [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	Germânio Ge 5,66 5,32 1211 DIA [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	Estanho Sn 5,82 7,30 505 TET [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	Arsênio As 4,13 5,72 1090 ROM [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	Antimônio Sb 4,51 6,62 904 ROM [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	Selênio Se 4,36 4,79 490 HEX [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	Telúrio Te 4,45 6,24 723 HEX [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	Íodo I 7,27 4,94 387 ORT [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	Xenon Xe 6,20 3,77 161,3 CFC [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	Kriptônio Kr 5,72 3,07 116,5 CFC [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	Radônio Rn (4,4) (202) CFC [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶		
Ouro Au 4,06 19,3 1337 CFC [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	Mercúrio Hg 2,99 13,6 234,3 RBD [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	Tálio Tl 3,46 11,85 577 HEX [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	Chumbo Pb 4,95 11,4 601 CFC [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	Bismuto Bi 4,75 9,8 544,5 ROM [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	Polônio Po 3,75 9,4 527 CUB [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	Astato At (575) (575) [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵									

Figura 3.3 - Grupos de Semicondutores da Tabela Periódica. Fonte: (www.webelements.com/).

3.2.1. Física dos nanocristais

Sistemas com dimensionalidade comparável ao comprimento de onda de “*De Broglie*” produzem confinamento de elétrons (ou Buracos), causando mudanças no espectro energético e nas propriedades dinâmicas dos portadores. A dimensionalidade dos sistemas refere-se ao número de graus de liberdade do movimento do elétron. Por exemplo, se o elétron tem dimensão 2D, diz-se que o sistema comporta-se como poços quânticos. Reduzindo a dimensão do elétron para 1D e depois para 0D, serão obtidos os fios quânticos e os pontos quânticos. Ao apresentar barreiras de potenciais com limitação de movimento de portadores em duas ou em três dimensões serão obtidos sistemas unidimensionais (fios quânticos) e zero-dimensionais (pontos quânticos) respectivamente (CHIQUITO, 2001). As diferentes possibilidades de “discretização”, de acordo com os vários tipos de confinamentos, são mostradas qualitativamente na figura 3.4. Chamando-se o número de graus de liberdade dos movimentos dos portadores de D_f e o número de direções de confinamento de D_c (HARRISON *et al.*, 2000) tem-se a equação 3.1 :

$$D_f + D_c = 3 \quad (3.1)$$

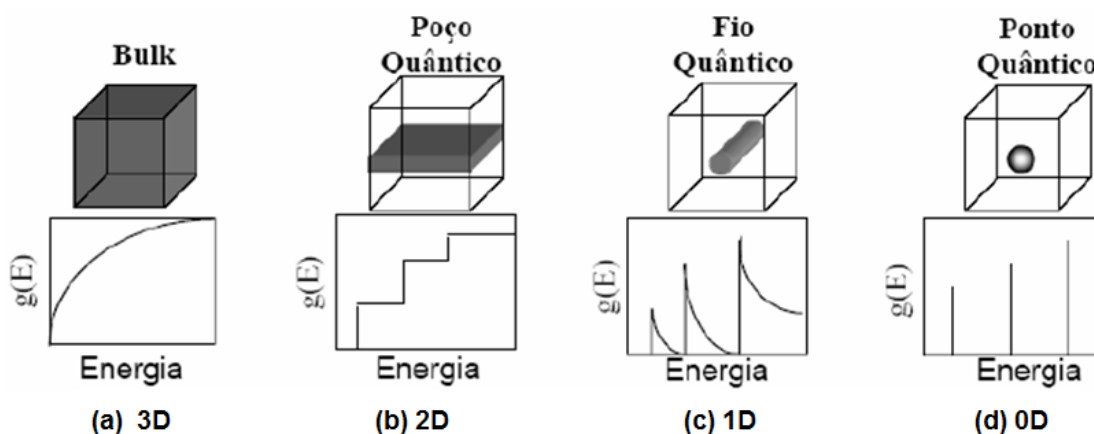


Figura 3.4 - Representação dos tipos de confinamento quântico e respectivas densidades de estados que portadores podem apresentar. (GAPONENKO, 1998).

A tabela 3.2 apresenta o número de graus de liberdade dos movimentos dos portadores D_f , junto ao confinamento D_c .

Tabela 3.2 - Valores de D_f e D_c para diferentes Sistemas (HARRISON *et al.*; 2000).

Sistema	D_f	D_c
Sólido estendido	3	0
Poço quântico	1	2
Fio Quântico	2	1
Nanocristal	0	3

Nos nanocristais, os portadores estão confinados nas três direções espaciais, reduzindo assim o grau de liberdade para zero, onde o confinamento dos portadores é devido a um potencial criado artificialmente: eletrodos externos, heteroestruturas, e vácuo

3.2.2. Modelos de Bandas de Energia

Os semicondutores, geralmente sólidos, são formados por estruturas cristalinas ou cristais com uma grande quantidade de átomos. Portanto, para uma correta interpretação das características destes materiais, é necessário compreender como os átomos interagem entre si.

Um elétron num átomo isolado tem seus estados quânticos caracterizado por possuir níveis de energia discretos e quantizados. Por outro lado, em um cristal com um grande número de átomos, os elétrons estão sujeitos à interação com os átomos vizinhos. Ao se considerar, inicialmente, um sistema composto por dois átomos separados por uma distância muito maior que o raio de cada um deles, pode-se afirmar que nesse sistema todos os níveis eletrônicos são duplamente degenerados, pois, para cada nível de energia há duas funções de onda distintas, ou seja, pode haver dois elétrons com níveis de energia idênticos. Quando esses átomos estão muito próximos, de tal forma que haja sobreposição de suas funções de onda, a interação entre eles não mais poderá ser desprezada. Segundo o modelo de Feynman, ocorrerá um acoplamento das funções de onda dos elétrons dos dois átomos, resultando numa divisão em dois estados ligeiramente diferentes (para cada nível de energia) que correspondem às funções de onda simétrica e antissimétrica. Esse raciocínio pode ser estendido para um sistema composto por n átomos. Nesse

caso, para cada nível discreto dos n átomos, surgem n níveis de energia ligeiramente diferentes (REZENDE, 1996).

Em um cristal, com uma grande quantidade de átomos muito próximos, da ordem de 10^{22} , os níveis discretos dos vários átomos sofrem acoplamentos, resultando em faixas ou bandas de energias de estados permitidos praticamente contínuas, conforme ilustrado na figura 3.5.

Essas bandas correspondem às soluções possíveis para a equação de Schrödinger para diferentes distâncias entre átomos.

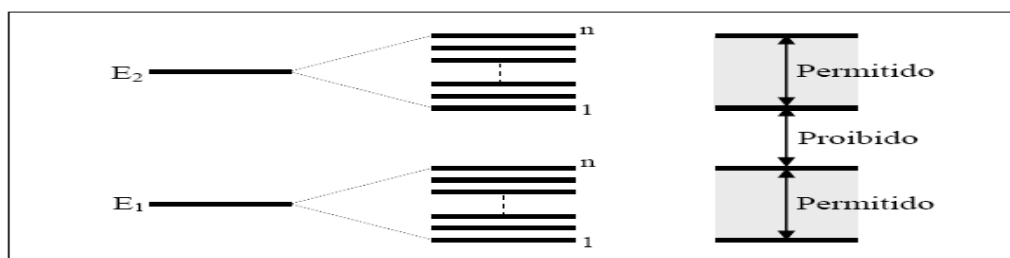


Figura 3.5 - Transformação dos estados discretos de átomos em bandas de energia

Fonte: (JUZENAS, et al.; 2008)

Ao descrever materiais sólidos através da Mecânica Quântica, devido ao caráter probabilístico que este assume, chega-se a um modelo de bandas de energia, o qual descreve a estrutura cristalina do material através de banda de valência (B_V) e de banda de condução (B_C), separadas por uma região de energias “proibidas” (band gap). A energia mínima necessária para o elétron atravessar a banda proibida, ou seja, passar da banda de valência para a banda de condução é denominada “*gap*” de energia (E_g). O tipo de preenchimento das bandas e o tamanho do gap permitem classificar os sólidos em isolante, semicondutor e condutor, conforme figura 3.6.

Portanto, os semicondutores podem ser caracterizados de acordo com o E_g . Além dos elementos silício e germano, muitos compostos químicos apresentam semicondutividade, como, por exemplo, óxidos (TiO_2 , ZnO , MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , SnO_2 , Ag_2O , Fe_2O_3 ,), sulfetos (ZnS , CdS , MoS_2 , PbS , Ag_2S), selenetos (CdSe , PbSe , HgSe) e iodetos (AgI) (PAL, CHAKHAVOTY, 2005). O foco desse trabalho são os semicondutores CdSe e CdS com estruturas CS. Para os semicondutores como CdS , CdSe e ZnSe , bem como um grande número de compostos III-V, a banda de

condução é formada a partir dos orbitais “s” dos cátions metálicos, enquanto a banda de valência se desenvolve a partir dos orbitais “p” do S, Se, ou outros elementos do grupo VI ou do grupo V (GOMES, 2004).

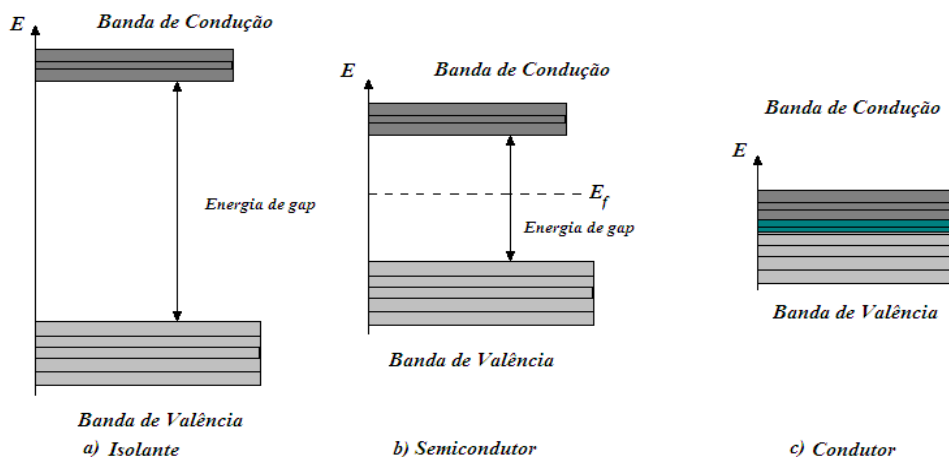


Figura 3.6 - Representação idealizada da configuração de bandas de condução, banda de valência e Energia de gap: (a) para um isolante, (b) um condutor, (c) e um semicondutor. Os índices E_g e E_f significam energia do gap e energia de Fermi, respectivamente (SANTOS, *et al.*, 2009).

Os semicondutores são considerados “isolantes” no zero absoluto, pois sua banda de valência está cheia e a banda de condução totalmente vazia. Porém, os semicondutores têm tipicamente uma Banda proibida inferior a 2eV, bem menor que a dos isolantes. À temperatura ambiente, o número de estados disponíveis na banda de condução é elevado e a excitação térmica da banda de valência para banda de condução ocorre para um número significativo de elétrons. Assim, a condutividade de um semicondutor cresce rapidamente com a temperatura. A condutividade dos semicondutores provenientes de excitações térmicas é denominada de condutividade intrínseca. Além disso, existem outras maneiras de aumentar a condutividade, como, por exemplo, por foto excitação, dopagem, etc.

3.2.3. Bandas com E_g Direto e Indireto

Quando uma determinada forma de transferência de energia, como, por exemplo, a injeção eletrônica ou radiação eletromagnética é suficiente para excitar um

semicondutor além da sua energia de gap, a absorção dessa energia faz com que os elétrons da banda de valência sejam promovidos para a banda de condução. Esse processo pode gerar um par elétron-buraco, o qual pode passar para um estado ligado, também conhecido por *éxciton*. Depois de um determinado tempo de relaxação, geralmente da ordem de nano a micro segundos, esses elétrons decaem para os níveis de valência gerando uma recombinação do par. Para materiais que têm *gaps diretos*, a excitação pode ser somente devido à fonte externa ao material e após a recombinação existe a emissão de um fóton por parte do semicondutor, com energia igual à energia da banda de gap característica desse semicondutor. Contudo, para materiais com *gaps indiretos*, como é o caso do silício e do germânio, isto é, medidos a partir de uma quantidade espessa desse material, além da energia de gap, a energia do fóton deve ser acrescentada à energia de uma vibração intrínseca da rede do material. Por isso, materiais com gap indireto possuem menor probabilidade de recombinação com emissão de um fóton característico do semicondutor. A figura 3.7 exemplifica essa diferença entre o processo de gap direto e indireto, mostrando os dois possíveis modos de transição de elétrons entre as bandas. Semicondutores com gap direto, figura 3.7(a), têm a região de maior energia da banda de valência no mesmo ponto do espaço recíproco K, que é a região de menor energia da banda de condução. Como essa diferença é a menor possível, a probabilidade do elétron que está na banda de condução recombinar com o buraco deixado na banda de valência é máxima e a energia do fóton emitido é fornecida pela equação 3.2.

$$E_g = \hbar \cdot \omega \quad (3.2)$$

Onde:

E_g é a energia de gap do semicondutor

$\hbar$ é a constante de Planck

ω é a frequência angular do fóton emitido.

Para um semicondutor com gap indireto, Fig. 3.7(b), a probabilidade de emissão de radiação no momento da recombinação é menor, pois, para que seja possível a emissão de um fóton, além da energia de gap, ainda existe a necessidade de que seja absorvido pelo cristal um fônon com vetor de onda $\mathbf{q}$ de modo a suprir a diferença em momento. A energia de gap desse material é expressa pela equação 3.3.

$$E_g = \hbar.\omega + \hbar.\omega_{(q)} \quad (3.3)$$

Onde:

E_g é a energia de gap do semiconductor

$\hbar$ é a constante de Planck

ω é a frequência angular da radiação incidente

ω_q é frequência angular do fóton da rede cristalina do semiconductor.

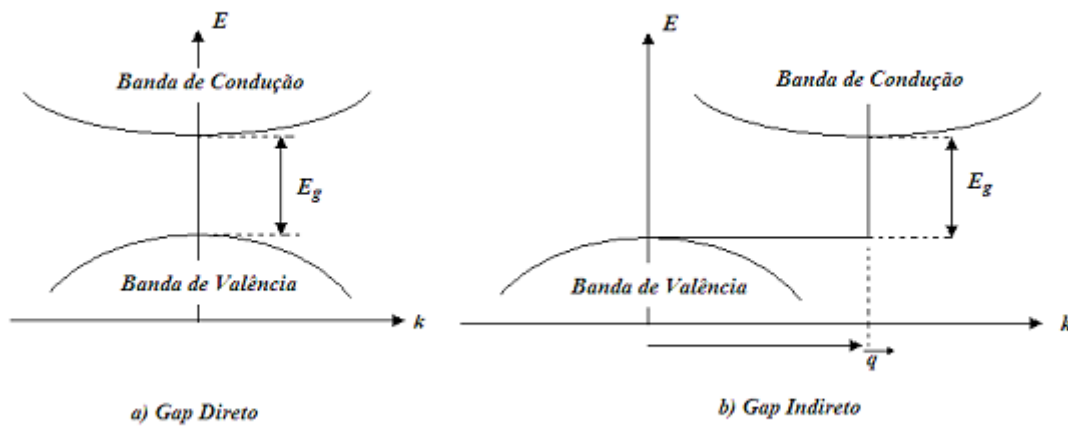


Figura 3.7 -Transições eletrônicas em semicondutores para materiais com gap: (a) diretos, (b) e gap indiretos. (MURPHY e COFFER, 2002).

3.2.4. Modelo de Bandas para Pontos Quânticos

Os vazios deixados pelos elétrons que formam a banda de valência, na excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução de um semiconductor, denominado buracos (h^+), podem interagir com os elétrons excitados através de interações fracas denominadas de forças coulombianas. O par elétron-buraco se comporta como um conjunto de níveis de energia dos semicondutores e um raio de

Bohr (A_b) característico, descrito pela equação 3.4:

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty h}{m_0 e^2} X \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (3.4)$$

Onde

ϵ_0 é a constante dielétrica no vácuo.

ϵ_∞ é a constante dielétrica do meio.

m_e^* é a massa do elétron e

m_h^* massas do buraco no semiconductor.

m_0 é a massa do elétron em repouso.

O estado excitado do par elétron-buraco é chamado de *éxciton* e tem sido precursor no desenvolvimento de estudos que relacionam o tamanho da partícula com a energia de band gap de pontos quânticos semicondutores. A equação 3.5 apresenta um modelo de massa que mostra a relação entre o tamanho da partícula e a energia de band gap para um ponto quântico de um semiconductor qualquer (MANSUR, 2010).

$$E_{gPQ} = E_{gb} + \left(\frac{h^2}{8R^2} \right) \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \left(\frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R} \right) \quad (3.5)$$

Onde:

E_{gb} e E_{gPQ} são, respectivamente, a energia de band gap (energia de banda proibida) para o sólido estendido (*bulk*) e para o ponto quântico (PQ).

R é o raio do ponto quântico.

m_e é a massa efetiva do elétron no sólido.

e é a carga elementar do elétron.

m_h é a massa efetiva do buraco no sólido.

A redução do tamanho do PQ resulta numa variação sistemática da densidade de ocupação dos níveis de energia eletrônicos. As dimensões da partícula tornam-se compatíveis ao comprimento de onda de Fermi dos elétrons. Os portadores de cargas gerados pela absorção da radiação e que se movem livremente no material macroscópico são afetados pelas paredes das nanopartículas. O confinamento quântico descreve sua mudança de níveis de energia superpostos para um conjunto de níveis discretos, com a diminuição das dimensões das partículas, conforme figura 3.6.

Em semicondutores, a excitação dos elétrons da banda de valência para banda de condução, separados pelo E_g , resulta em largas bandas no espectro de absorção. A medida que as partículas diminuem de tamanho, o E_g aumenta, Fig. 3.8 e 3.9, alterando as propriedades óptico-eletrônicas do material.

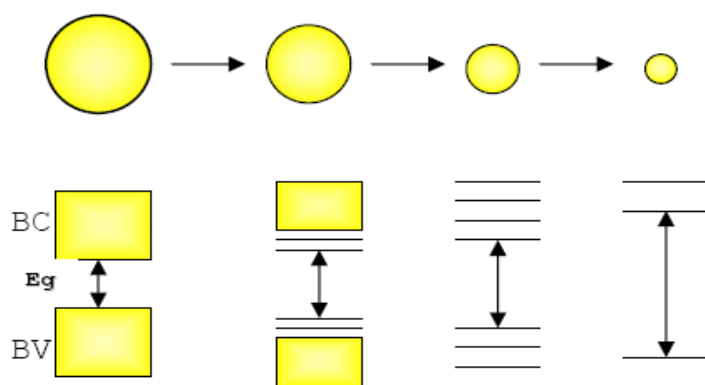


Figura 3.8 - Redução do tamanho de partículas semicondutoras dentro do regime de confinamento quântico. (SANTOS, 2004).

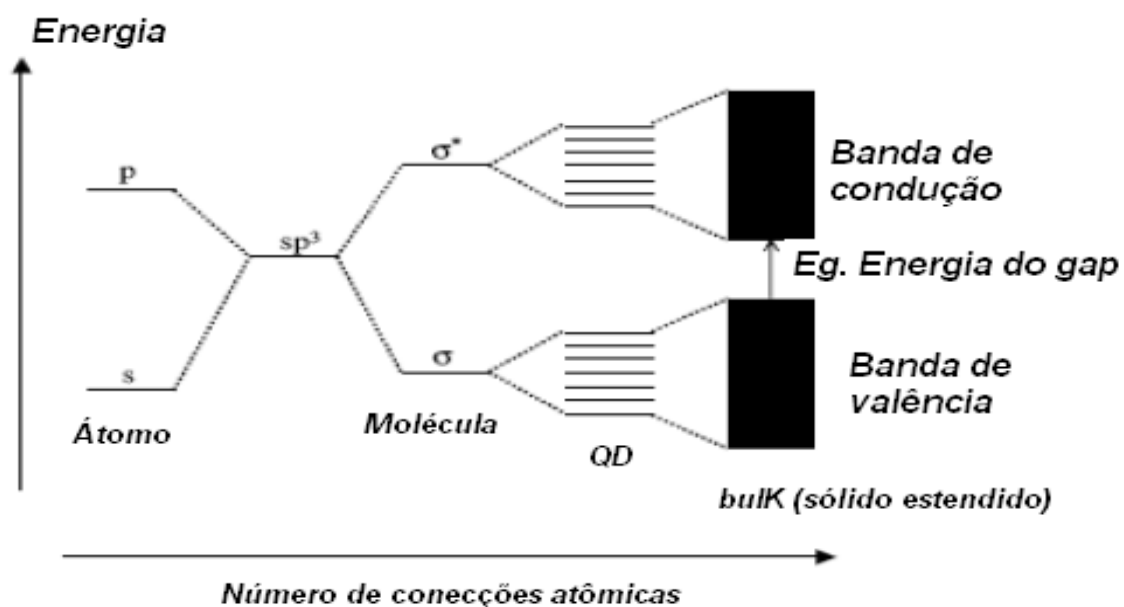


Figura 3.9 – Evolução dos estados eletrônicos passando de um átomo para um semicondutor. (ALIVISATOS, 1997).

A representação da dependência do tamanho do ponto quântico com a energia de transmissão entre a banda de valência e a banda de condução pode ser observada na figura 3.10.

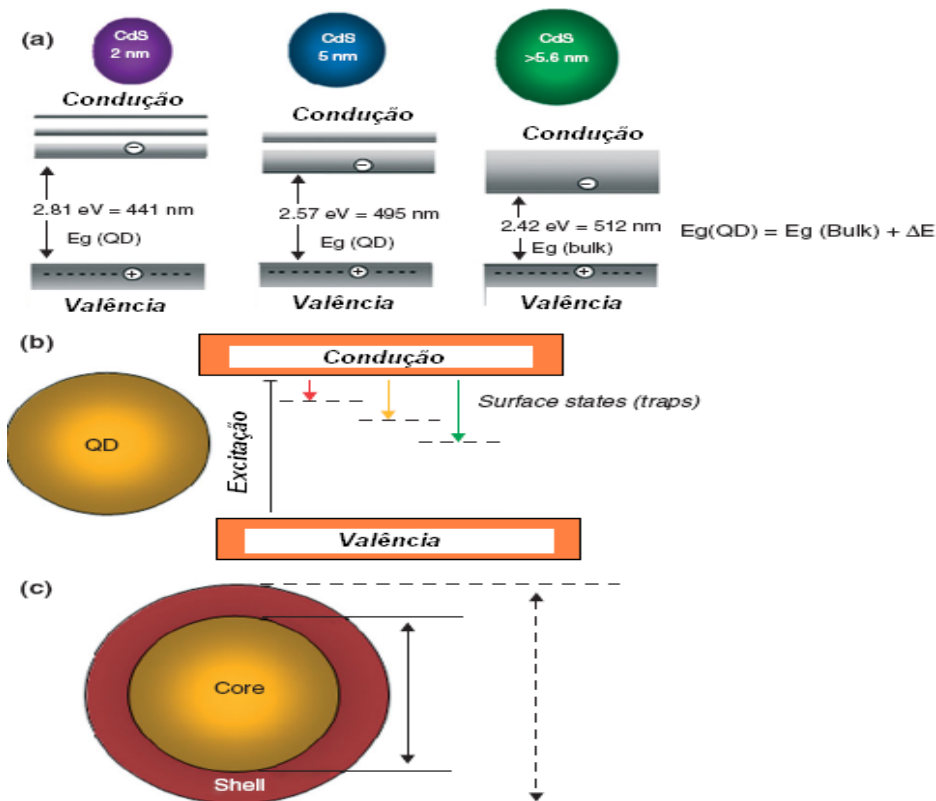


Figura 3.10. - Bandas de condução e Valência para (a) nanopartícula de semiconductor CdS (b) ponto quântico e (c) Sistema de semicondutores do tipo núcleo/casca. (MANSUR, 2010).

3.2.5. Confinamento Quântico

Em 1982 Efros & Efros apresentaram o primeiro modelo de confinamento quântico tridimensional, assumindo um modelo de bandas parabólicas com massas efetivas m_i ($i = e^-, h^+$, par elétrons e buracos) e uma simetria esférica, para um ponto quântico de raio R , utilizando a aproximação de função envelope, figura 3.11.

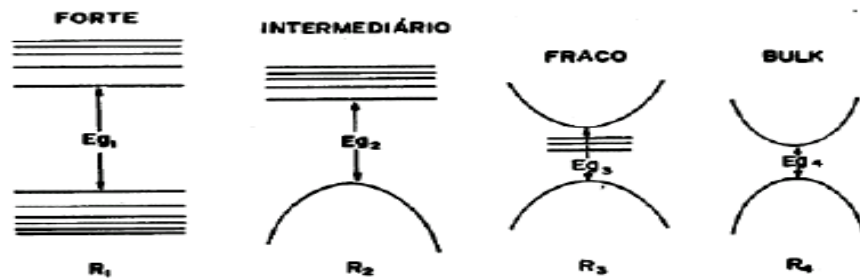


Figura 3.11 – Representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento devido ao efeito de tamanho

Este modelo apresenta três casos de confinamento quântico, comparando-se o raio de Bohr do éxciton (a_B) do material semiconductor *bulk* com o raio do ponto quântico:

- 1 **Confinamento fraco**, quando o raio R do ponto quântico é maior que raio de Bohr do elétron e do buraco. ($R \gg a_{Be^-}$, $R \gg a_{Bh^+}$);
- 2 **Confinamento médio**, quando o raio R do ponto quântico é maior que o raio de Bohr do elétron e menor que do buraco. ($a_{Be^-} \ll R \ll a_{Bh^+}$);
- 3 **Confinamento forte**, quando o raio R do ponto quântico é menor que o raio de Bohr do elétron e do buraco. ($R \ll a_{Be^-}$, $R \ll a_{Bh^+}$).

3.3. Pontos Quânticos (PQs)

Desde 1947, após a demonstração do efeito transistor por J. Bardeen e W. Brattain em um cristal de germânio (CHIQUITO, 1998), os materiais semicondutores têm sido os responsáveis por inúmeros avanços, seja no desenvolvimento de novas tecnologias ou na área de pesquisa científica básica. Muitos desses avanços ocorreram a partir do aparecimento de estruturas híbridas por volta de 1970, as chamadas heteroestruturas (WILEY, 1981). Um exemplo delas são os chamados pontos quânticos, nos quais os elétrons estão confinados nas três direções espaciais e devido a essa característica, muitas vezes refere-se a eles como átomos gigantes (KASTNER, 2000).

Como mencionado na sessão 3.2.1, a presença de um ponto quântico define um potencial tridimensional e o movimento eletrônico fica limitado nas três direções espaciais x , y e z . A palavra “ponto” sugere uma quantidade muito pequena a ser ocupada no espaço; apesar disso, um ponto quântico possui milhões de átomos reais

e elétrons associados. A maior parte dos elétrons está fortemente ligada aos átomos que formam a estrutura do ponto quântico e somente algumas centenas deles estão livres. Os PQs são geralmente nanocristais inorgânicos compostos de íons dos átomos de diferentes grupos da tabela periódica:

- II-VI [CdSe ($E_g = 1,75 \text{ eV}$), CdS ($E_g = 2,583 \text{ eV}$), $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$];
- I-VII [CuCl , CuBr]
- III-V [GaAs , $\text{GaAs}_{1-x}\text{Al}_x$]

Os efeitos de quantização são fundamentais para modificar as propriedades físicas, químicas, eletrônicas e ópticas dos PQs. Uma nanopartícula, no qual os elétrons estão confinados nas três direções espaciais, a diferença entre os valores de energia da banda de valência e a banda de condução, E_g , é próxima ou menor que as dimensões do raio de Bohr do seu éxciton.

Os processos de produção de nanocristais semicondutores têm sido constantemente modificados, a fim de se obterem procedimentos experimentais cada vez mais simples e capazes de produzirem nanopartículas com excelentes propriedades ópticas, principalmente pela exploração da larga faixa de comprimentos de onda para excitação, picos de fluorescência simétricos e um comprimento de fluorescência variável com o raio das partículas PQs (BRUCHEZ et al., 1998)

A altura da banda proibida determina o comprimento de onda da radiação emitida e traduz a energia mínima dos fótons que são absorvidos. A figura 3.12 mostra a correspondência entre E_g e o comprimento de onda, λ , para vários semicondutores e compara-se este valor com o espectro da radiação visível. A tabela 3.4 mostram-se aos valores correspondentes da banda proibida a 0 e a 300K e o tipo de banda para vários semicondutores.

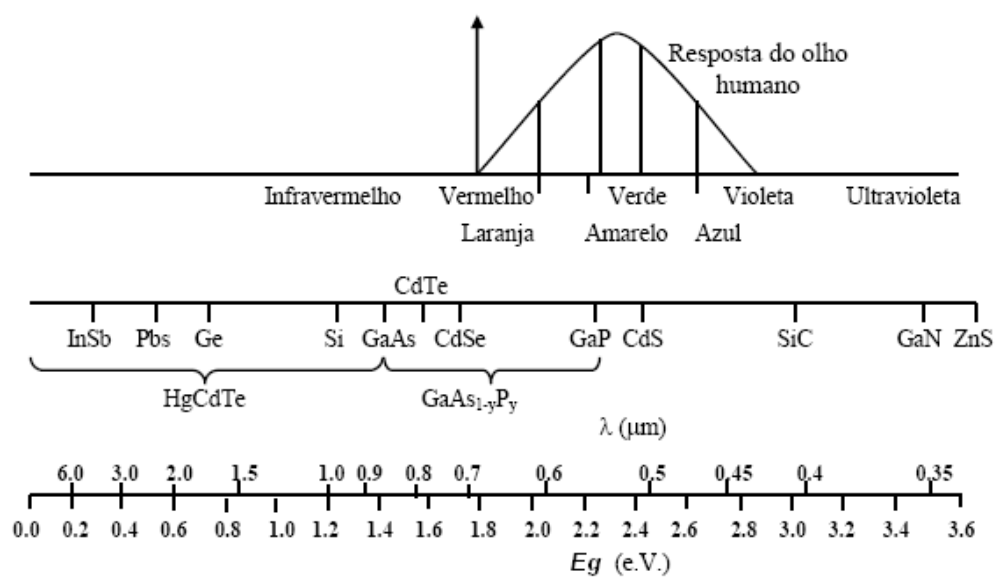


Figura 3.12- Correspondência entre os valores da banda proibida e comprimento de onda λ para vários semicondutores (FERREIRA, 2007).

Tabela 3.3 - Valor de energia da banda proibida e tipo de banda com gap direto(D) e indireto(I) para vários semicondutores (FERREIRA, 2007).

Semicondutor		Altura da banda proibida (e.V.)		Banda
		300 K	0 K	
Elemento	C	5.47	5.48	I
	Si	1.12	1.17	I
	Ge	0.66	0.74	I
	Sn		0.082	D
IV-IV	α -SiC	2.996	3.03	I
III-V	AlSb	1.58	1.68	I
	BN	~7.5		I
	BP	2.0		
	GaN	3.36	3.50	
	GaSb	0.72	0.81	D
	GaAs	1.42	1.52	D
	GaP	2.26	2.34	I
	InSb	0.17	0.23	D
	InAs	0.36	0.42	D
	InP	1.35	1.42	D
II-VI	CdS	2.42	2.56	D
	CdSe	1.70	1.85	D
	CdTe	1.56		D
	ZnO	3.35	3.42	D
	ZnS	3.68	3.84	D
IV-VI	PbS	0.41	0.286	I
	PbTe	0.31	0.19	I

3.3.1. Semicondutores Nanocristalinos com estrutura núcleo/casca (NC).

Os sistemas de nanopartículas semicondutoras com estrutura do tipo núcleo/casca apresentam núcleo (termo em Inglês, *Core*) com cerca de alguns cem mil átomos, cercados por uma casca externa (do Inglês, *Shell*) que contém um número inferior de átomos.

Os átomos da superfície de pontos quânticos não são totalmente coordenados devido a elevada razão entre a área superficial e o volume das nanopartículas. As nanopartículas com elevada razão superfície/volume podem apresentar defeitos de superfície altamente ativos, denominados “*trapped states*” (DENG, 2006). Para remover essas áreas ativas na superfície de nanopartículas do grupo II-IV são sintetizadas camadas de semicondutores para passivar a superfície com crescimento epitaxial de uma casca de material inorgânico com maior energia de banda proibida (ROGACH, 2002 e REISS, 1999). CdS tem pequena incompatibilidade de rede (3,9%) em comparação com CdSe (PENG, 1997), portanto material ideal para casca para nanopartículas de CdSe.

O tamanho nanométrico do NC resulta em um confinamento quântico observável, definido por um E_g crescente acompanhado pela quantização da energia (REISS, PROTIERE, LI, 2009). Esse efeito é acompanhado por uma exata interação de Coulomb entre os portadores de carga. Para a maioria dos semicondutores, essa observação regularmente acontece quando o tamanho de partícula é reduzido a alguns nanômetros.

No processo de formação da estrutura NC ocorre a passivação da camada superior com o crescimento da casca um segundo semicondutor. Desta maneira, a eficiência de fluorescência e estabilidade dos vários tipos de semicondutores PQ's é significativamente melhorada. Além disso, pela escolha apropriada dos semicondutores do núcleo e materiais de casca, é possível a harmonia do comprimento de onda de emissão em uma janela espectral maior que com ambos os materiais isolados (REISS, PROTIERE, LI, 2009).

Li e colaboradores produziram com monocamada de ZnO e estruturas CS de ZnO/ZnS (C). Também produziram estruturas intermediárias de ZnO/S. A caracterização das

partículas confirmou a melhoria na fotoluminescência da partícula ZnO pela deposição da monocamada de ZnS. A figura 3.13 apresenta os espectros de fotoluminescência (FL) dos materiais.

Portanto, a combinação de diferentes semicondutores pode contribuir para um melhor desempenho quando comparado com os PQs de semicondutores individuais. Esses sistemas podem ser formados pela deposição de uma ou mais camadas de semicondutor sobre a superfície de um semicondutor núcleo conforme publicação de por Miyauchi e colaboradores (MIYAUCHI, *et al.*, 2002)

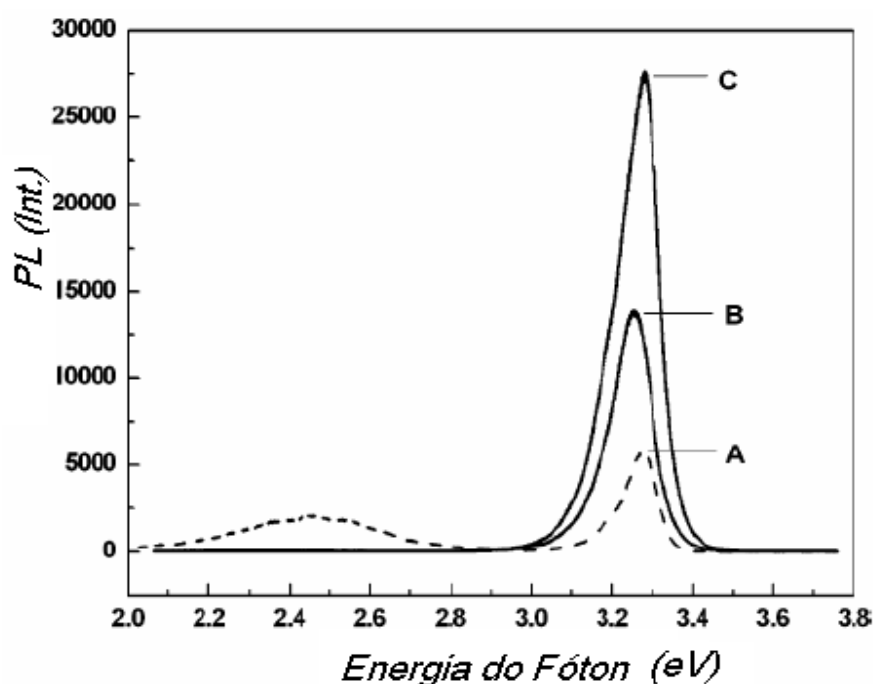


Figura 3.13 - Espectros de FL das amostras A (nanopartícula com monocamada de ZnO), B(nanopartículas com estruturas intermediárias ZnO/S (B) e partículas com estrutura núcleo/casca (C) (adaptada da referência LI, *et al.*,2008).

3.3.2. Classificação dos Sistemas Núcleo/casca

Dependendo do E_g e da posição relativa do nível de energia eletrônica dos semicondutores envolvidos, a casca pode ter funções diferentes em semicondutores com estrutura do tipo núcleo/casca. Há três casos distintos de núcleo/casca, de acordo com o alinhamento da banda de energia (REISS, PROTIERE, LI, 2009), como mostra

a figura 3.14. No tipo-II, o bandgap do material da casca é maior que o material do núcleo, e ambos são limitados por par elétrons/buraco no núcleo. No segundo, Tipo-I, o bandgap do material da casca é maior que do material do núcleo e, dependendo da espessura da casca, o par buraco/elétron é parcialmente ou completamente limitado na casca. Nos sistemas do Tipo-I, a casca é usada para passivar a superfície do núcleo com a meta de melhorar suas propriedades ópticas. Na figura 3.13, as extremidades superiores e mais baixas dos retângulos correspondem às posições da banda de condução e banda de valência do núcleo e materiais de casca, respectivamente (REISS, PROTIERE, LI, 2009).

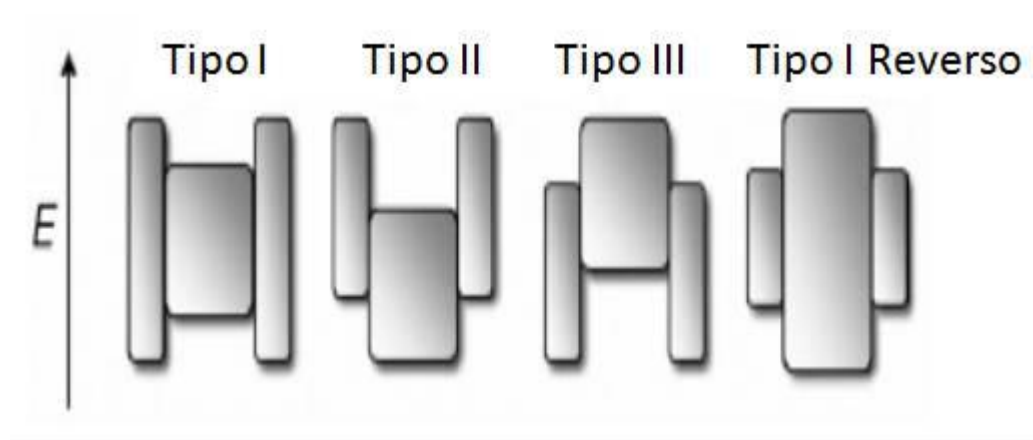


Figura 3.14 - Representação Esquemática do alinhamento de energia-nível em diferentes sistemas nanocristalinos de semicondutores do tipo núcleo/casca (REISS, PROTIERE, LI, 2009).

Nos nanocristais sintetizados com estrutura núcleo/casca do tipo I, o núcleo apresenta semicondutor com menor energia de banda proibida. Neste sistema o elétron fica confinado no núcleo de menor energia pela blindagem com casca de material com maior energia de banda proibida. (REISS, 2009).

3.4. Síntese de Pontos Quânticos Semicondutores

De forma geral pontos quânticos nanocristalinos de semicondutores podem apresentar-se de três por três processos distintos:

- (a) - combinação dos elementos em altas temperaturas;

- (b) - reação de cátions metálicos com calcogenetos em solução aquosa;
- (c) - métodos de precursores moleculares.

O processo (a) requer um grande consumo de energia e não permite um bom controle de tamanho dos nanocristais. O produto resultante tipicamente se encontra fora da faixa nanométrica. A reação do cátion metálico (b) com os calcogenetos envolve borbulhar o gás do precursor (H_2E ; $E = S, Se \text{ e } Te$) em uma solução aquosa. Apesar de realizados à baixa temperatura, envolvem a manipulação dos gases H_2E altamente tóxicos.

O processo de obtenção de nanomateriais consta na literatura desde 1857, quando Faraday relatou a síntese do ouro coloidal. A partir desta época, e até os dias atuais, vários métodos de preparação de nanopartículas metálicas empregadas como catalisadores vêm sendo desenvolvidos. Em geral, estas rotas são conhecidas como método “*top-down*”, que utiliza técnicas físicas em que os nanocristais podem ser crescidos por litografia, e método “*bottom-up*”, que emprega técnicas de química coloidal. Por meio de técnicas físicas, é possível produzir uma grande quantidade de material. Rota química coloidal possibilita obter nanocristais com tamanhos relativamente uniformes, apesar de ser possível produzir apenas pequenas quantidades do material.

A síntese de PQ foi descrita primeiramente em 1982 por Efros e Ekimov que cresceram microcristais e nanocristais de semicondutores em matrizes de vidro. A partir dessa publicação, uma grande variedade de métodos tem sido relatada para a preparação de PQ em diferentes meios, incluindo a solução aquosa, de alta temperatura de solventes orgânicos e deposição de filmes moleculares em substratos sólidos (MANSUR et al., 1995).

3.4.1. Sistemas Coloidais

Sistemas coloidais são soluções de “grandes moléculas”. O colóide é grande se comparado com a molécula do solvente, mas pequeno o suficiente para exibir movimento Browniano. Os limites superiores e inferiores do tamanho não são tão bem definidos. De acordo com a terminologia da IUPAC (“International Union of Pure and

Applied Chemistry”), uma dispersão coloidal consiste em uma solução contendo partículas dispersas nas quais pelo menos uma das dimensões está entre $1\mu\text{m}$ e 1nm . Caso as partículas em dispersão sejam maiores do que $1\mu\text{m}$ o sistema é denominado de **suspensão coloidal**. O sistema que interessa é, com essa definição, uma dispersão coloidal.

Dispersões coloidais tendem a ser termodinamicamente instáveis devido à alta energia livre de superfície, além de ser um sistema irreversível, no sentido de que a dispersão não é facilmente reconstituída após a separação de fase. A dispersão coloidal é, portanto, um sistema de duas fases. Tem-se a fase dispersa, a fase que forma as partículas e a fase contínua, o meio onde as partículas estão distribuídas ou suspensas. Se a fase dispersa não é de natureza polimérica, a dispersão coloidal recebe o nome de **sol** e sua fase contínua é um líquido chamado de **liosol**. Um sol é denominado **monodisperso** quando todas as partículas têm o mesmo tamanho, ou uma dispersão de tamanhos pequenos, e polidispersos no caso contrário (ATKINS, P., 2001).

Este método utiliza-se de soluções precursoras, levando à obtenção de colóide, onde as nanopartículas formadas permanecem homoganeamente dispersas no solvente adequado.

Vantagens

- Versatilidade devida possibilidade de controle fino de vários parâmetros de síntese;
- Custo relativamente baixo.

A síntese por precipitação envolve processos:

Nucleação;
Crescimento;
Agregação (e/ou coersão) de partículas.

3.4.2. Síntese por Rota Coloidal

Os pontos quânticos têm sido obtidos, a partir da química coloidal, por meio de uma variedade de técnicas experimentais. Diversas rotas sintéticas têm sido propostas com o objetivo de aperfeiçoar e simplificar os métodos de síntese já existentes e, assim, tornar possível a obtenção de nanocristais com uma distribuição estreita de tamanhos,

alta cristalinidade e sem defeitos de superfície (ROGACH *et al*, 2002)

O primeiro método de síntese para obtenção de pontos quânticos, no sistema II-VI de CdTe (Telureto de cádmio) e CdSe (seleneto de cádmio), surgiu na década de 80, sendo baseado na imersão de certa quantidade de precursores metálicos e calcogenetos em um material vítreo (EKIMOV, ONUSCHENKO, 1982). No entanto, esse método produziu uma baixa densidade de nanocristais e, além disso, não possibilitou um controle efetivo no tamanho desses materiais. Posteriormente, o crescimento desses materiais foi realizado em matrizes sintetizadas pelo processo sol-gel. Neste caso, foram utilizados poros umedecidos com géis dentro dos quais reagentes podiam ser difundidos e precipitados, sendo que o tamanho dos poros controlava tanto o tamanho máximo como a distribuição dos nanocristais (ARAI *et al*, 1989).

Em 1996, micelas começaram a ser utilizadas como moldes ou nanorreatores para controlar o tamanho dos nanocristais. Nanopartículas de sulfeto e seleneto de cádmio (CdS e CdSe) foram os primeiros materiais a terem seus tamanhos controlados pelo uso de micelas (PLENI, 1997) e (GE, CHEN, LIU, 2006). Por meio desta técnica, Quinlan *et al*, conseguiram obter nanopartículas de calcogenetos de cádmio com tamanhos entre 3,4 e 4,0 nm, exibindo boas propriedades de emissão (QUINLAN, *et al*, 2000). Apesar de ser ainda bastante utilizado, este método de síntese produz nanopartículas com baixa cristalinidade, uma vez que as reações não são realizadas em altas temperaturas, gerando baixos valores de rendimentos quânticos de luminescência (MURRY, *et al*, 1993).

A Fig. 3.15 apresenta imagens de amostras de PQs produzidas por dispersões coloidais aquosas com diferentes cores de emissão, em função do tamanho das nanopartículas, bem como os espectros de absorção óptica UV-Vis e de fotoluminescência (PL).

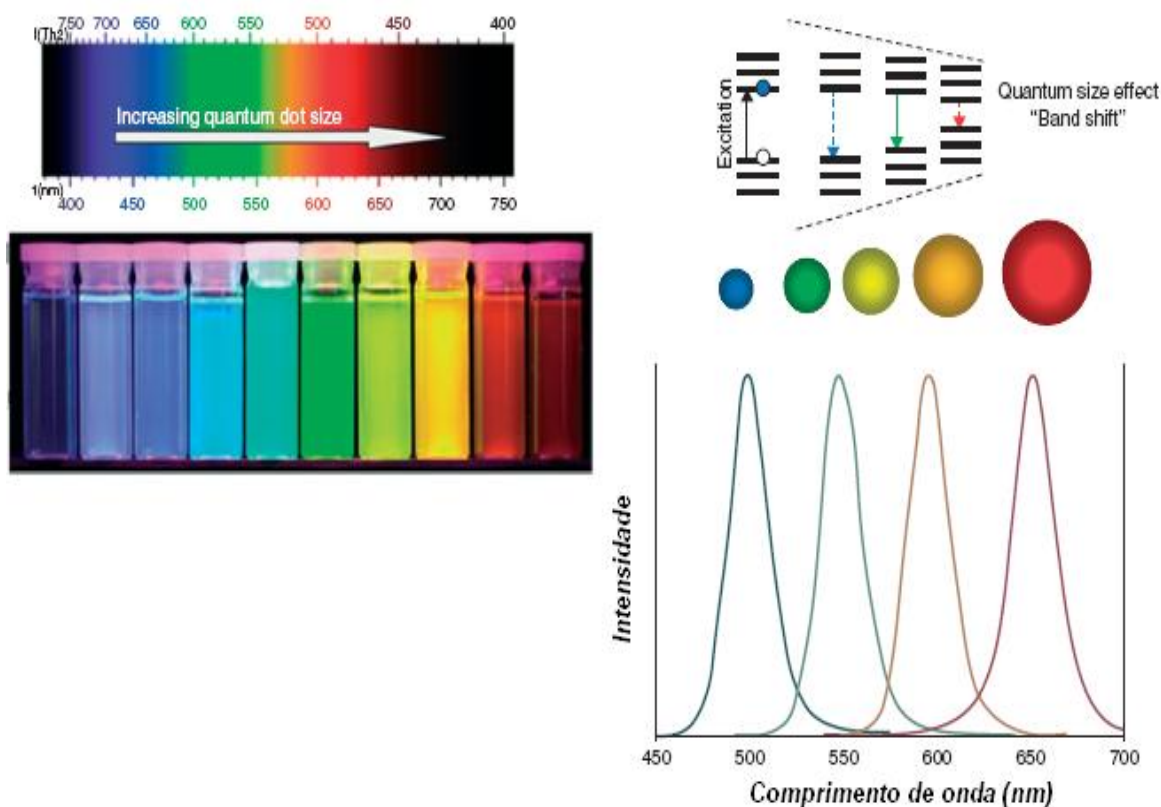


Figura 3.15 - Amostras de PQ produzidas por dispersões de PQ com diferentes cores de emissão (Adaptação de MANSUR, 2010).

Na década de 90, Murray *et al.* conseguiram obter nanocristais de CdS, CdSe e CdTe em uma faixa de tamanhos de 2 a 12nm usando precursores organometálicos, como o dimetilcádmio, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, em um solvente coordenante, como óxido de trioctilfosfina (TOPO) e trioctilfosfina (TOP), a temperaturas elevadas. Esse método permite obter amostras com uma distribuição estreita de tamanhos (dispersão entre 5 e 10%). Por meio do método organometálico é possível, também, produzir nanopartículas cristalinas com rendimentos quânticos de fluorescência (ϕ_f) de até 80%. No entanto, esse método de síntese conhecida como rota organometálica, ou método TOP/TOPO, utiliza precursores extremamente tóxicos, pirofóricos, de custo elevado e que necessitam de altas temperaturas de reação. Além disso, os nanocristais obtidos por essa rota sintética são praticamente insolúveis em meio aquoso e, portanto, incompatíveis com os sistemas biológicos, fator limitante para as aplicações em dispositivos biomédicos.

Nanopartículas de CdSe estabilizados por polímero poli(álcool vinílico) (PVA) foram preparadas com sucesso por uma técnica de crescimento em solução aquosa a temperatura ambiente e a pressão atmosférica. Difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de infravermelho e de fotoelétrons de raios-X foram utilizados para caracterizar o produto final. Os nanocristais de seleneto de cádmio apresentaram dispersão uniforme e o diâmetro das partículas foi confinado dentro de 8nm. Espectro de absorção ultravioleta-visível foram utilizadas para estudar o processo de crescimento de nanopartículas confinados PVA niveladas CdSe, como se observa na figura 3.16. A medida de fotoluminescência mostrou a luminescência da borda de banda do produto final (MA *et al.*, 2002).

Devido principalmente a toxicidade dos precursores no método TOP/TOPO e a incompatibilidades dos nanocristais com sistema biológico pela baixa solubilidade em meio aquoso, pesquisas atuais têm proposto a modificação de superfície dos pontos quânticos para que os mesmos se tornem solúveis em meio aquoso. Peng, *et al.* propuseram a substituição de $\text{Cd}(\text{OH})_3$ por CdO . Entretanto, essa modificação é geralmente acompanhada por um decréscimo do rendimento quântico de fotoluminescência dos nanocristais (PENG e PENG, 2001). Portanto, a síntese de colóides em fase aquosa é uma rota alternativa para preparação de PQs. Comparados com a rota Coloidal (TOPO/TOP), as rotas coloidais em meio aquoso permitem obter PQs de baixa toxicidade e de boa solubilidade em água, o que possibilita formar produtos compatíveis com dispositivos biomédicos.

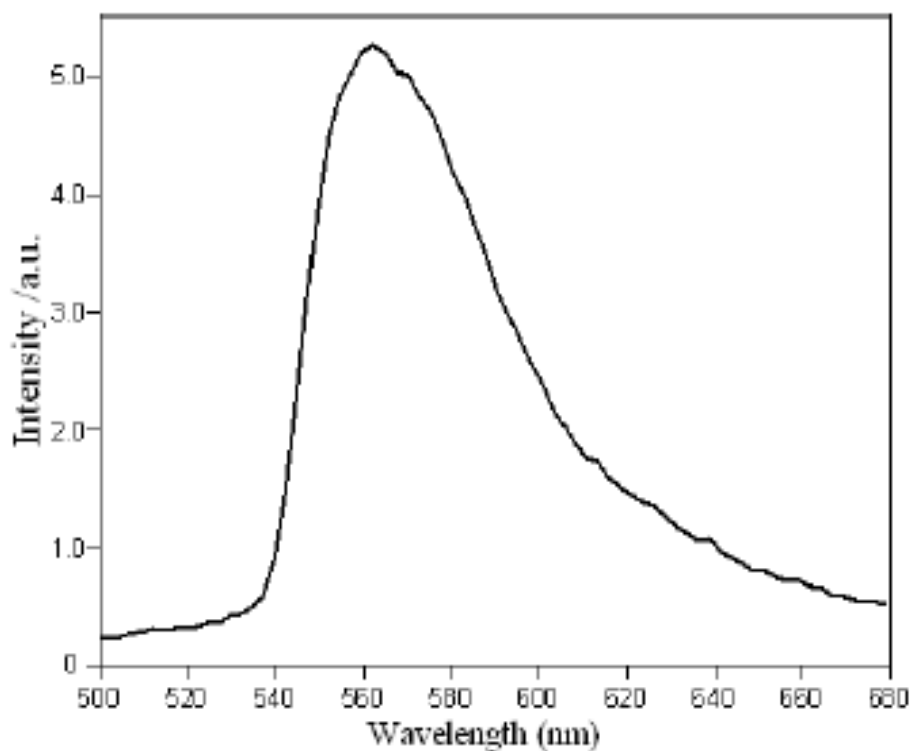


Figura 3.16 - Espectro de Fotoluminescência de PVA-CdSe ($\lambda_{\text{exc}} = .465 \text{ nm}$). (MA *et al.*, 2002).

3.4.3. Sistema de crescimento

Pesquisas mostram a revolucionária dependência das propriedades físicas (eletrônicas) e químicas dos semicondutores com a dimensionalidade dos cristais. A figura 3.17 ilustra o processo de mudança da densidade de estados eletrônicos em função da variação dimensional do cristal, desde o sólido estendido (*bulk*) ao nanocristal no qual o confinamento de portadores de carga se dá nos três eixos cristalinos

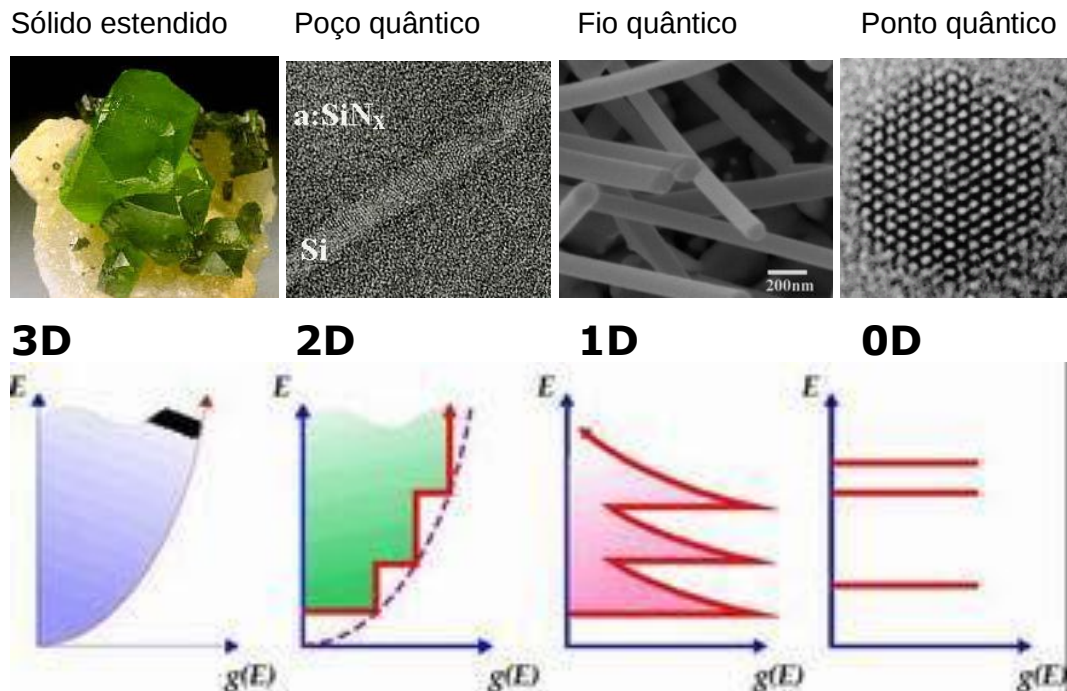


Figura 3.17 – Efeito da redução estrutural do cristal sobre estrutura de bandas.
 Fonte: (adaptado de www.imperial.ac.uk/research/exss/research/semiconductor/qd/images/density.jpg).

Basicamente, a formação do material coloidal envolve ou a degradação de um material na forma de “bulk” ou a agregação do material a nível molecular, método que utilizamos. Dessa forma, os métodos de agregação envolvem uma transição de fase a partir de soluções moleculares dispersas supersaturadas, da qual o colóide se forma como um precipitado na fase sólida ou líquida. A formação da nova fase durante a precipitação envolve dois estágios distintos, a *nucleação* (formação dos centros cristalinos) e o *crescimento* do cristal ou de um agregado molecular. A nucleação pode ser dividida em duas categorias: *nucleação homogênea* e *nucleação heterogênea*. A nucleação homogênea ocorre na ausência de uma interface sólida enquanto a nucleação heterogênea ocorre na presença de uma interface sólida. Sem considerar a estabilidade, as taxas relativas de nucleação homogênea e crescimento, determinam o tamanho da partícula precipitada. A taxa de crescimento depende principalmente dos seguintes fatores: A quantidade dos reagentes disponível. A viscosidade do meio, a qual controla o coeficiente de difusão da solução, ou o fluxo de moléculas dispersas para a superfície da partícula. Adsorção de impurezas na superfície da partícula, que

agem como inibidoras de crescimento. Inclui-se a formação de cargas superficiais que podem retardar o crescimento. Agregação partícula-partícula..

3.4.4. Efeito dos Parâmetros de Processo na Síntese de Pontos Quânticos

Agente Estabilizante

O uso de polímeros como agentes estabilizantes nas rotas de síntese de nanopartículas de semicondutores deve-se a presença de grupos orgânicos (hidroxila, carbonila, carboxila, amina, tióis, etc.). A presença de grupos polares ao longo da cadeia polimérica pode promover a interação intermolecular com os defeitos superficiais da rede da cristalina das nanopartículas. As ligações intermoleculares entre grupos orgânicos presentes na cadeia polimérica e nanopartículas que, além de estabilizar termodinâmica e estericamente o seu crescimento, também promovem a sua passivação, (ALIVISATOS, 1996) que consiste na eliminação de níveis de energia na região do band gap do semicondutor por meio da ligação polímero/nanopartícula. Este processo de passivação é um importante mecanismo para elevar o rendimento quântico de fluorescência de nanopartículas.

Partes dos polímeros comercialmente disponíveis são solúveis em água, biocompatíveis, e têm sido amplamente utilizados na química de colóides como dispersantes, quelatos, surfactantes, ligantes e assim por diante. Entre vários polímeros solúveis em água, poli (álcool vinílico) (PVA) e seus produtos relacionados aparecem como uma escolha muito interessante para preparar suspensões coloidais, devido à sua biocompatibilidade e biodegradabilidade visando aplicações em biologia, medicina e farmacêutica (PEPPAS, 2004) PVA é um polímero semi-cristalino hidrofílico produzido por polimerização de acetato de vinil para poli (acetato de vinila) (PVAc), e sucessiva hidrólise. Esta reação é incompleta, resultando em polímero com diferentes graus de hidrólise (PEPPAS, 2000). Então, o PVA é um copolímero de poli (álcool vinílico) e poli (acetato de vinila) que se refere como poli (acetato de vinil álcool-co-vinil). PVA é comercialmente disponível nas classes altamente hidrolisadas (grau de hidrólise > 98,5%) e os parcialmente hidrolisados (grau de hidrólise de 80,0 para 98,5%). O grau de hidrólise (DH) ou o conteúdo molar grupos de acetato no PVA

afeta suas propriedades físico-químicas, tais como solubilidade, hidrofílica / hidrofóbica interações, a sensibilidade pH, viscosidade e outros (BRISCOE, 2000). Assim, os estímulos-resposta das estruturas com base em PVA podem ser alcançados durante a síntese (monômeros e precursores) ou por produtos químicos posteriores enxertia, por exemplo, com grupos carboxílicos (MORITANI, 1997).

3.4.5. Síntese de Nanocristais Semicondutores com estrutura núcleo/casca (NC).

Nanopartículas de semicondutores com estrutura do tipo núcleo/casca são formados por uma interação entre dois semicondutores distintos, em que um semicondutor constitui o núcleo (*core*), que é recoberto por uma camada externa contendo outro tipo de semicondutor casca (*Shell*). Este sistema núcleo/casca permite melhorar o rendimento quântico de fotoluminescência, pode-se ter também um ganho de estabilidade das nanopartículas do núcleo (SILVA, 2010).

Peng e colaboradores (2007), sintetizaram nanocristais de CdTe/CdS PQs com estrutura núcleo/casca em solução aquosa de tioacetamida como fonte de enxofre. Nesse trabalho foram obtidos NCs com estrutura NC com rendimentos quânticos de 58% (CLAPP *et al.*, 2005).

Mais recentemente, Yao *et al.*, (2008), demonstraram a síntese de CdTe/CdS/ZnS PQs na fase aquosa assistida por micro-ondas.

Fei e colaboradores (2010), sintetizaram nanocristais de CdTe/CdS com estrutura NC usando uma rota aquosa. Foram usados CdCl_2 e ácido Tioglicólico como precursores. Nesse experimento, investigaram a relação das propriedades ópticas com a relação molar do núcleo-concha e mostraram a relação entre o comprimento de onda de emissão com a alteração da fração molar do NC. A Figura 3.18 apresenta os resultados típicos do espectro de fotoluminescência com a variação molar do NC.

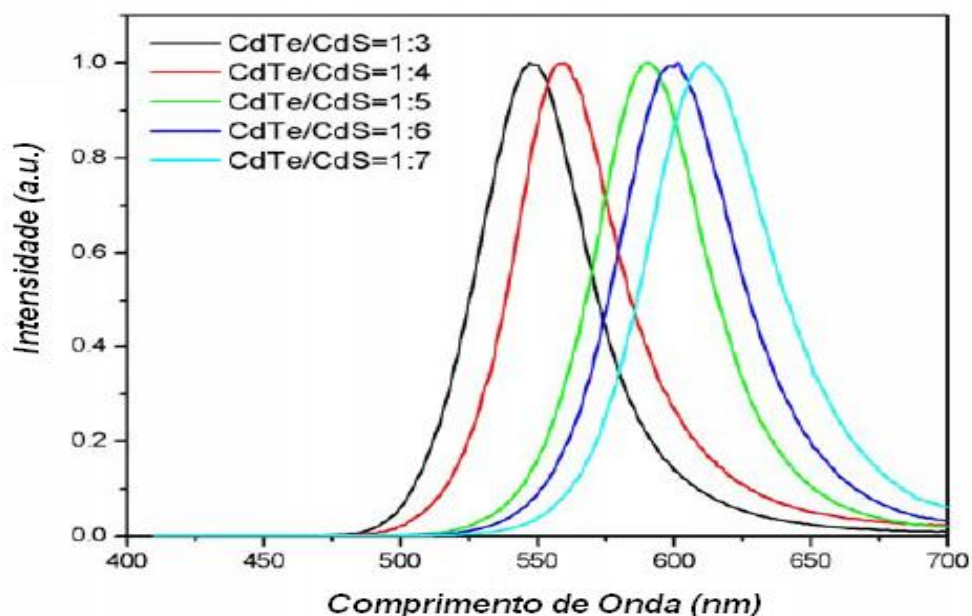


Figura 3.18 - Espectro de PL de amostras de nanocristais de CdTe/CdS com diferentes razões do NC. (FEI, JIA, WANG, 2010).

Li e colaboradores (2009), sintetizaram diversos sistemas de NC utilizando semicondutores com múltiplas camadas do grupo II-VI, IV-VI e III-V. Os sistemas CdSe/CdS e CdSe/ZnSe são NC com fotoluminescência abrangendo grande parte do espectro visível, desde o azul até o vermelho, com elevados valores de fluorescência Quântica (QY). A preparação do PQ's com estrutura NC com baixa dispersão de tamanho satisfaz as propriedades ópticas. Os autores conseguiram esse resultado ao sintetizar o núcleo das nanopartículas com diâmetros na faixa de 2,5 e 5nm.

Liu, et al, 2000, sintetizaram partículas nanoclusteres (nanopartículas agregadas) com estrutura núcleo/casca de CdSe/CdS com várias espessuras e estruturas com uma monocamada de CdS com soluções aquosas de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ácido tioglicólico. O pH ajustado para pH= 9 seguido pela adição de uma solução de Na_2SeSO_3 sob agitação vigorosa em atmosfera de N_2 . Posteriormente, aquecimento a 100°C durante 30min. Para a síntese da camada Shell CdS sobre a núcleo de CdSe soluções de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados lentamente, gota a gota, alternadamente em CdSe colóide em uma temperatura média de $40\text{-}50^\circ\text{C}$.

Qian (2005), sintetizaram uma liga de CdSe/CdS em soluções aquosas por irradiação

de micro-ondas. Primeiramente, os autores produziram as partículas de CdSe pela reação de NaHSe e Cd^{2+} . Após isso, a liga (CdSe/CdS) foi produzida rapidamente pela liberação de íons de sulfeto do ácido 3-mercaptopropiônico devido à irradiação das micro-ondas.

PQ's com estrutura NC de de CdSe/CdS com tamanho do núcleo no intervalo de 1,2-1,5 nm emitem fotoluminescência no intervalo de 445 a 517nm com eficiência quântica de 60-80%, conforme foi descrito por Pan et al. (2005), Figura 3.19. Tanto núcleo e casca foram sintetizados a temperatura de 180/140°C em autoclave com mistura de cádmio e selenouréia/tiouréia como precursores, como um estabilizador ácido em duas fases (tolueno/água).



Figura 3.19- Fotografia de amostras de CdSe/CdS CS com tamanho variável e QYs de 60-80% (PAN et al., 2005).

3.5. Caracterização de Nanocristais Semicondutores Tipo NC

Na caracterização e análise de nanocristais de semicondutores, predominam métodos de imagem e métodos espectroscópicos. Os principais métodos de imagem são:

- Microscopia eletrônica de transmissão e absorção (TEM, SEM);
- Microscopia de força atômica (AFM).

Os métodos de espectroscopia em destaque para semicondutores são:

- UV-vis
- Fotoluminescência.

A figura 3.20 apresenta, de forma simplificada, os principais resultados de acordo com cada método.

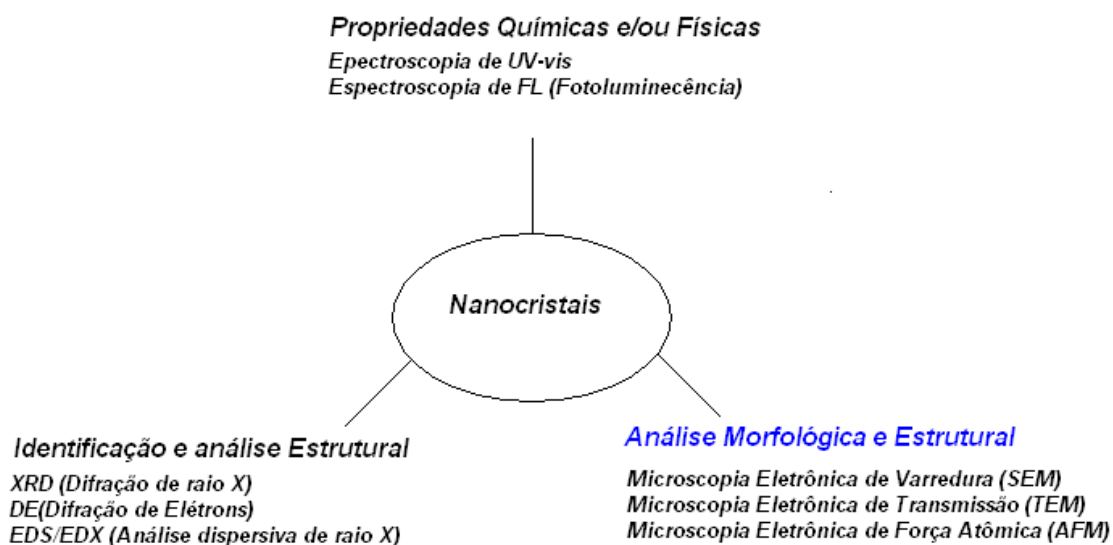


Figura 3.20 - Técnicas usadas na caracterização de nanomateriais

Uma das propriedades ópticas mais interessantes de nanocristais semicristalinos, do ponto de vista da aplicação tecnológica, é a forte intensidade de luminescência que apresentam, permitindo que sejam utilizados em dispositivos óptico eletrônicos, fotovoltaicos e biomédicos, dentre outros (PARK et al., 2007).

A figura 3.21 apresenta resultados de caracterização de nanopartículas de de CdSe/CdS tipo NC por TEM e Fotoluminescência. As imagens apresentam diferentes espessuras (expresso em monocamadas CdSe, ML) e, na parte inferior, espectros de PL (esquerda) e de absorção correspondente (à direita) NC de ZnSe/CdSe com diferentes número de monocamadas de CdSe casca: a) 0; b) 0,1; c) 0,2; d) 0,5; e) 1; f) 2; g) 4;h)6 (REISS, PROTIERE e LI, 2009).

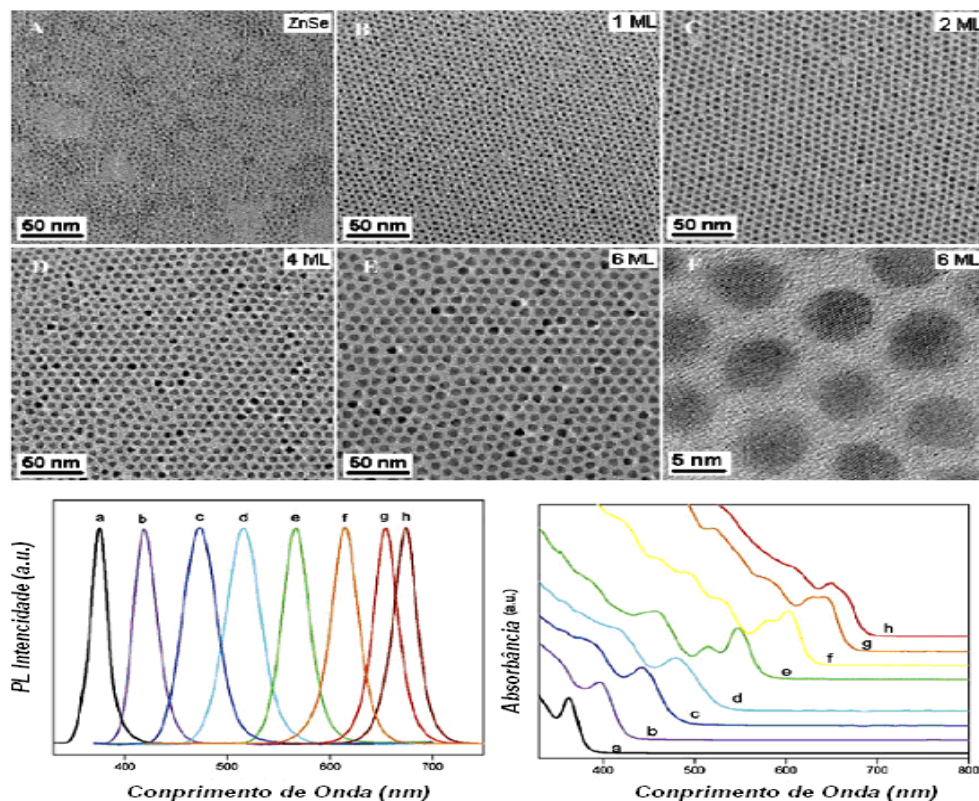


Figura 3.21 - Topo - Imagens de TEM nanocristais do tipo núcleo/casca de ZnSe/CdSe. As imagens apresentam diferentes espessuras (expresso em monocamadas de CdSe). Na parte inferior são apresentados os espectros de PL (esquerda) e de absorção correspondente (à direita) ZnSe/CdSe CS NCs com diferentes número de monocamadas de CdSe shell: a) 0; b) 0,1; c) 0,2; d) 0,5; e) 1; f) 2; g) 4; h) 6 (REISS, PROTIERE e LI, 2009).

3.5.1. Técnica de Fotoluminescência (PL)

A técnica de fotoluminescência (*Photoluminescence*, PL) consiste no estudo das propriedades ópticas de um material através da luz emitida por este quando estimulado por uma fonte luminosa monocromática. A luz emitida pela material traz consigo informações a respeito da energia de *gap* do mesmo e níveis de energia gerados por interações com impurezas, assim como estados criados na interface entre dois materiais. Uma das grandes vantagens da PL é a de ser uma técnica relativamente simples que fornece informações relevantes sem danificar a amostra.

A absorção de um fóton em uma transição entre bandas em um semiconductor ou isolante, cria um elétron na banda de condução e um buraco na banda de valência. Essa criação de partículas com cargas opostas pode levar a interação Coulombiana mútua entre elas. Esta interação atrativa aumenta a probabilidade de formação de um par elétron-buraco, conseqüentemente levando ao aumento da taxa de transição óptica. Quando certas condições satisfeitas, uma ligação ao par elétron/buraco é criada. Este par ligado neutro é chamado de *éxciton*. Em uma representação simples, podemos considerar um éxciton como um pequeno sistema do tipo átomo hidrogênio, semelhante ao átomo de positronium, com um elétron e um buraco orbitando um em torno do outro. A figura 3.22 representa a formação do par neutro, éxciton.

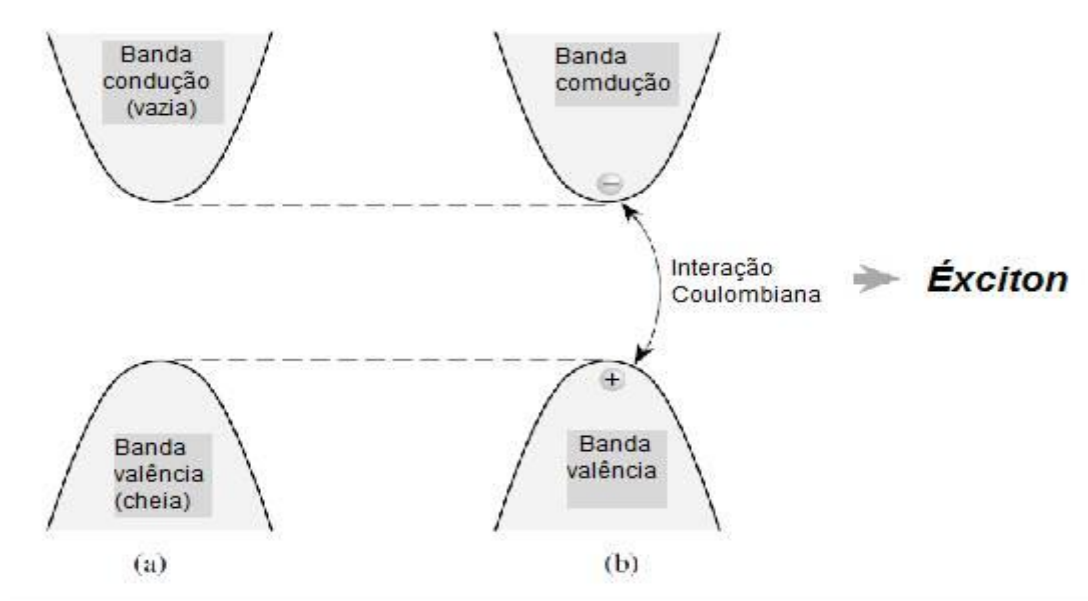


Figura 3.22- (a) Estrutura de bandas na representação de eletrônica usual. (b) Estrutura de bandas modificada com a interação Coulombiana entre o elétron e o buraco.

Ao coletar os fótons originados pela recombinação do par elétron-buraco do material através da luz espalhada pelo mesmo, pode-se estudar as diferentes emissões do material com o auxílio de um espectrômetro e obter os espectros de fotoluminescência da amostra. A figura 3.23 apresenta soluções coloidais de nanopartículas com diferentes cores de emissão em função do tamanho das nanopartículas, resultado de

espectros de fotoluminescência. Na figura fica evidente um deslocamento das bandas de emissão em direção a comprimentos de ondas maiores, de 500nm na primeira amostra para 650nm na última amostra, o que corresponde a uma variação nas cores de emissão, com o crescimento das dispersões coloidais de pontos quânticos. A técnica de caracterização por Espectroscopia por Fotoluminescência permite extrair um conjunto de informações sobre as propriedades ópticas e estruturais de PQs de soluções coloidais de semicondutores, bem como avaliar o crescimento de monocamadas de estruturas de pontos quânticos com núcleo/casca, pelo deslocamento de bandas de emissão.

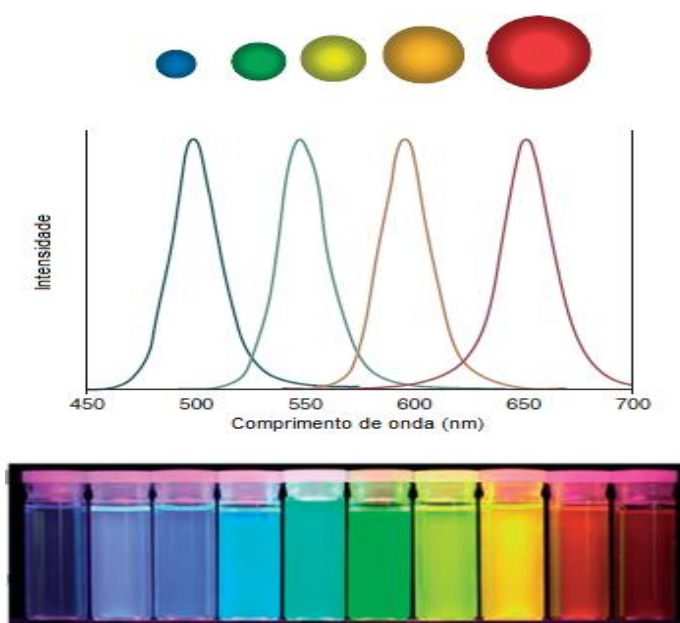


Figura 3.23 - Comportamento óptico de nanopartículas associado com seu tamanho (MANSUR, 2010).

Peng et al (1997), destacam duas características importantes da estrutura e composição de nanopartículas com estrutura núcleo/casca de semicondutores de CdSe/CdS, a acessibilidade eletrônica e estabilidade fotoquímica. Esses dois fenômenos são resultado do efeito do confinamento quântico dos materiais nanocristalinos com estrutura núcleo/casca. Os níveis eletrônicos dos nanocristais núcleo/casca são únicos para este tipo de nanocristais. Claramente, as propriedades ópticas das estruturas núcleo/casca não refletem uma superposição dos níveis eletrônicos dos semicondutores CdS e CdSe. Eles refletem mais uma perturbação do núcleo pela camada da casca que altera o efeito do confinamento e aumenta o

rendimento quântico comparado com o núcleo do material nanocristais. Isto resulta em perturbação dos níveis eletrônicos que se estendem por toda a estrutura. Desta forma observa-se o desvio “*red shift*” nos espectros de absorção das estruturas núcleo/casca em comparação com os espectros do material núcleo isolado. É possível discutir a evolução dos níveis eletrônicos da estrutura núcleo/casca em termos moleculares ou do ponto de vista das partículas confinadas em uma caixa. Ambos modelos explicam corretamente as propriedades observados experimentalmente.

3.5.2. Espectroscopia na Região do Ultravioleta e visível (UV-vis)

Pode-se estimar a energia de banda proibida (E_g) e estimar e avaliar o crescimento de nanopartículas de semicondutores em solução coloidais pela análise do pico de energia no espectro de absorção UV-Vis através da principal banda devida à transição eletrônica fundamental. Também é possível estimar a distribuição de tamanho das nanopartículas e sua posição dependente do tamanho. Peng e colaboradores 1997, foram os primeiros a citar a correlação, o comprimento de onda de absorção máximo (λ_{max}) da banda fundamental de pontos quânticos com seus tamanhos por equações polinomiais (PENG, et al, 2003). A figura 3.24 mostra as variações do espectro de absorção UV-Vis com o diâmetro das partículas. Os picos deslocam para comprimentos de ondas menores (*Blue shifts*) com a diminuição do diâmetro das partículas. (MURPHY e COFFER, 2002).

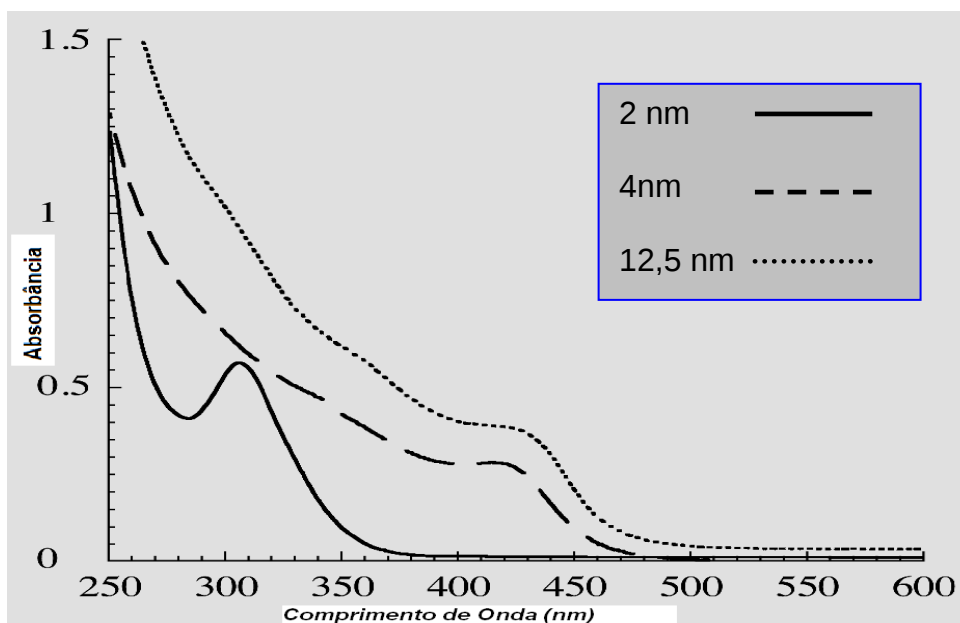


Figura 3.24 - Espectro de absorção UV-Vis para PQ de CdS com diferentes diâmetros em solução aquosa (MURPHY e COFFER, 2002).

A análise dos espectros de absorção UV-Vis permite calcular o diâmetro das partículas e a energia de banda proibida de nanopartículas pela construção de gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, conforme Fig. 3.25, onde α é o coeficiente de absorção calculado pela equação 3.6, para os respectivos comprimentos de onda, determinados pela equação 3.6, h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação.

$$\alpha = \frac{2,303 \times Ab}{C} \quad (3.6)$$

Onde:

α é o coeficiente de absorção

Ab é absorbância e

C é o caminho óptico da cubeta

A E_{gPQ} ser determinada pela interseção da reta tangente da curva da figura 3.24 com o eixo da abscissa.

O valor do comprimento de onda da absorção é calculado usando a equação 3.7.

$$\lambda = \frac{1240}{E_{gPQ}} \quad (3.7)$$

Onde:

λ é o comprimento de onda da absorção

E_{gPQ} é Energia de Band gap para o ponto quântico

A equação 3.7 permite calcular o comprimento de onda de absorção para pontos quânticos dos dois semicondutores abordados neste trabalho, CdS e CdSe.

O valor do “Blue Shift” característico das partículas de pontos quânticos, é expresso pela equação 3.8:

$$\text{“Blue Shift”} = |E_{g_b} - E_{g_{PQ}}| \quad (3.8)$$

Onde:

E_{gb} é aproximado do “bulk” original de CdS = 2,43eV e CdSe = 1,74eV,

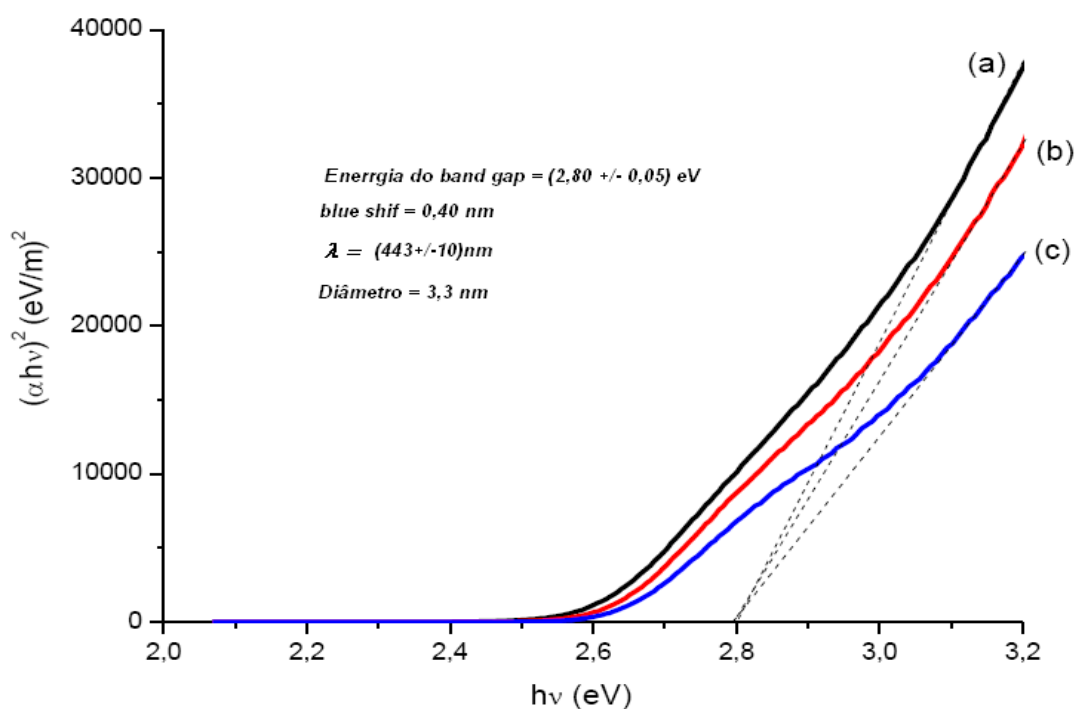


Figura 3.25 - Relação entre $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ para as partículas de CdS (MANSUR e MANSUR, 2010).

Seoudi et al. (2010) encontrou PQs com $E_{g,PQ}=2,7\text{eV}$. Valor superior à energia de band gap para o sólido estendido ($E_b=2,43\text{eV}$ para o CdS) indica o efeito de confinamento quântico.

A partir do valor do comprimento de onda da absorção é possível determinar o tamanho médio da nanopartícula utilizando o modelo empírico de Henglein et al, (1986), que relaciona o diâmetro (2R) do CdS com o valor do comprimento de onda da absorção:

$$2R_{CdS} (nm) = \frac{0,1}{0,1338 - 0,0002345 \times \lambda_{QDs}} \quad (3.9)$$

A distribuição de tamanho das partículas pode ser avaliada através da “metade da largura da altura máxima” (HWHM – half width at half maximum) do pico no espectro de absorção no lado correspondente a menor energia (WAN et al., 2009; DAI et al., 2006).

Herndry e colaboradores determinaram diâmetro de PQs de CdSe com base no modelo de massa efetivo teórica (EMA). O modelo de EMA é razoavelmente preciso para nanopartículas de CdSe com diâmetros médios superiores a 8 nm tamanho. Algumas equações empíricas foram propostas na literatura. Por exemplo, a fórmula empírica proposta por Yu colaboradores (YU, 2003) descreve relação entre diâmetro ($D = 2R$, nm) das partículas de CdSe e o comprimento de onda de éxciton (nm) do primeiro pico de absorção da curva UV-Vis, Equação 3.10.

$$D = (6122 \times 10^{-9}) \lambda^4 - (6575 \times 10^{-6}) \lambda^3 + (6242 \times 10^{-3}) \lambda^2 - (4,277 \times 10^{-1}) \lambda + 41,57 \quad (3.10)$$

Onde:

$D(nm)$ é o tamanho do CdSe do núcleo e $\lambda(nm)$ é o comprimento de onda do primeiro “onSet” de absorção óptico da amostra correspondente.

Também, outro modelo foi utilizado para comparar os resultados fundamentados em espectros de absorção UV-vis. Bacherikov e colaboradores determinaram relação de dependência linear, e poderia ser aproximado pelo método de quadrático (BACHERIKOV, 2006). E obter a relação empírica simples entre o diâmetro da nanopartículas de CdSe e posição de pico do exciton (nm) como mostrado na Equação 3.11:

$$D = 0,344 \exp\left(\frac{\lambda - 252,7}{129,3}\right) \quad (3.11)$$

Esta relação é válida para PQs com diâmetros máximo de 10 nm. Em resumo, todos os métodos previamente mostrados, podem ser relacionados diretamente à alteração do band gap alcançado pelo efeito do confinamento quântico. Essencialmente, nesse presente estudo, os tamanhos dos núcleos de PQ de CdSe foram determinados de ambos os modelos empíricos (Equações 3.10 e 3.11)

Mansur e Mansur (2011) sintetizaram nanopartículas de semicondutores de CdSe estabilizadas por polímero poli vinílico carboxílico com diâmetro médio de 2nm. O tamanho médio das nanopartículas de CdSe foram determinados pelas modelos empíricas propostas por Yu (2003) de Bacherikov (2006), equações 3.10 e 3.11, respectivamente.

A figura 3.26 apresenta curvas derivadas das formulas empíricas proposta.

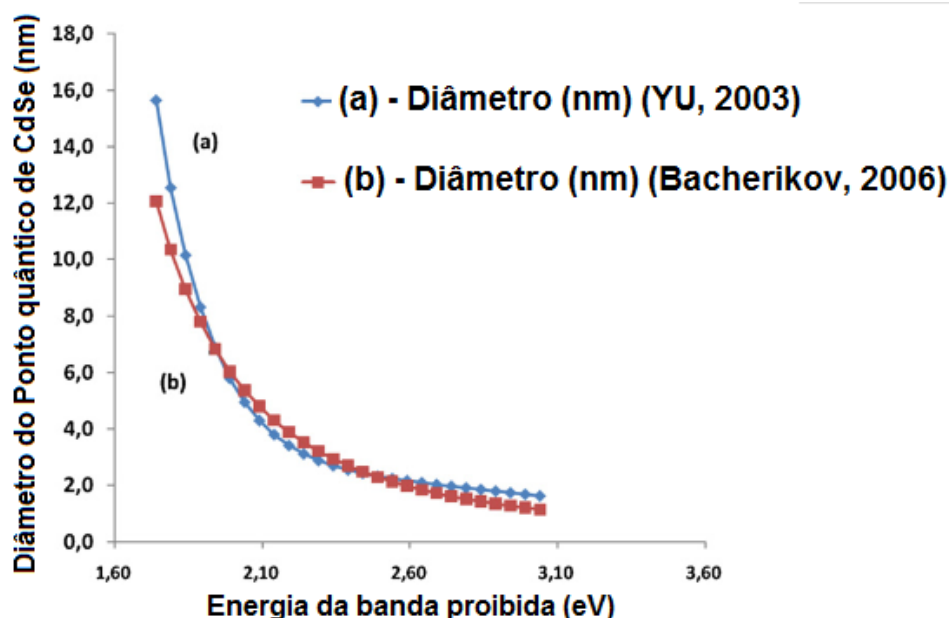


Figura 3.26 - Curvas derivadas da simulação dos modelos empíricas de W. W. Yu e Yu Bacherikov informadas para validar a correlação diâmetro das nanopartículas de CdSe e os valores de *onset* de absorbância: (a) (Yu, 2003) e (b) (Bacherikow, 2006).

Neste trabalho, foram determinados os valores dos diâmetros das nanopartículas utilizando as equações empíricas descritas neste capítulo. Para determinar o diâmetro médio das partículas, são usados os valores do comprimento de onda do primeiro pico do espectro de absorção UV-Vis, $\lambda(\text{nm})$ referente ao éxciton ($\lambda_{\text{exc.}}$) para os pontos quânticos de CdS e CdSe. Os valores do $\lambda_{\text{exc.}}$ são obtidos pela reta tangente ao primeiro pico do espectro de absorção UV-Vis e o intercepto à reta perpendicular eixo da abscissa, valor correspondente ao comprimento de onda em nm referente ao éxciton, conforme exemplifica a figura 3.27. No cálculo diâmetro máximo dos pontos quânticos de CdS e CdSe são utilizados os valores de comprimento de onda do “onset”, (λ_{onSet}) gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, conforme Fig. 3.25 e equação 3.7.

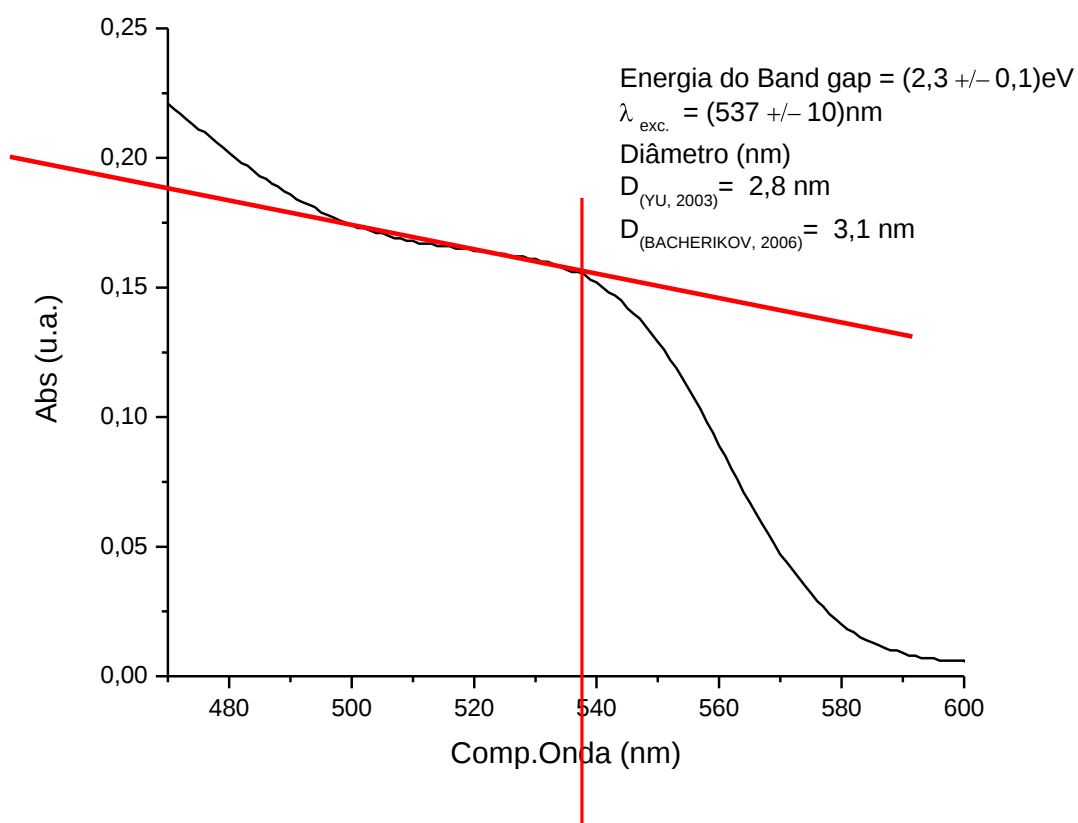


Figura 3.27 – Espectro de UV-Vis para amostra de pontos quânticos de CdSe com comprimento de onda referente ao éxciton ($\lambda_{\text{exc.}}$) e resultados dos diâmetros médios obtidos pela simulação dos modelos empíricos de W. W. Yu e Bacherikov .

3.5.3. Microscopia eletrônica de Transmissão (TEM).

O tamanho dos pontos quânticos pode ser bem determinado por TEM. Yang e Xinang, (2005), sintetizaram e caracterizaram nanocristais de CdSe por espectroscopia de UV-vis, espectroscopia de absorção UV-vis, espectroscopia de fotoluminescência, difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. A análise de raios-X mostrou o cristal de CdSe obtido com fase cúbica (esferolita) compatível com o padrão de referência, (MASTAI *et al.*, 1999), com picos de $2\theta = 25,5$ $42,4$ e $50,0$ correspondentes aos planos de reflexões do cristal cúbico de CdSe, (111), (220) e (311). O tamanho médio do cristal foi determinado a partir da meia largura da difração usando a equação de Debye-Scherrer, com valor aproximado de 3 nm de diâmetro. A figura 3.28 apresenta o espectro de Raio-X das amostras obtidas.

Estudos da morfologia das partículas dos nanocristais de CdSe foram realizados por TEM. A figura 3.28b indica a presença de nanopartículas CdSe esféricas praticamente monodispersas com tamanho médio da ordem de 3 nm.

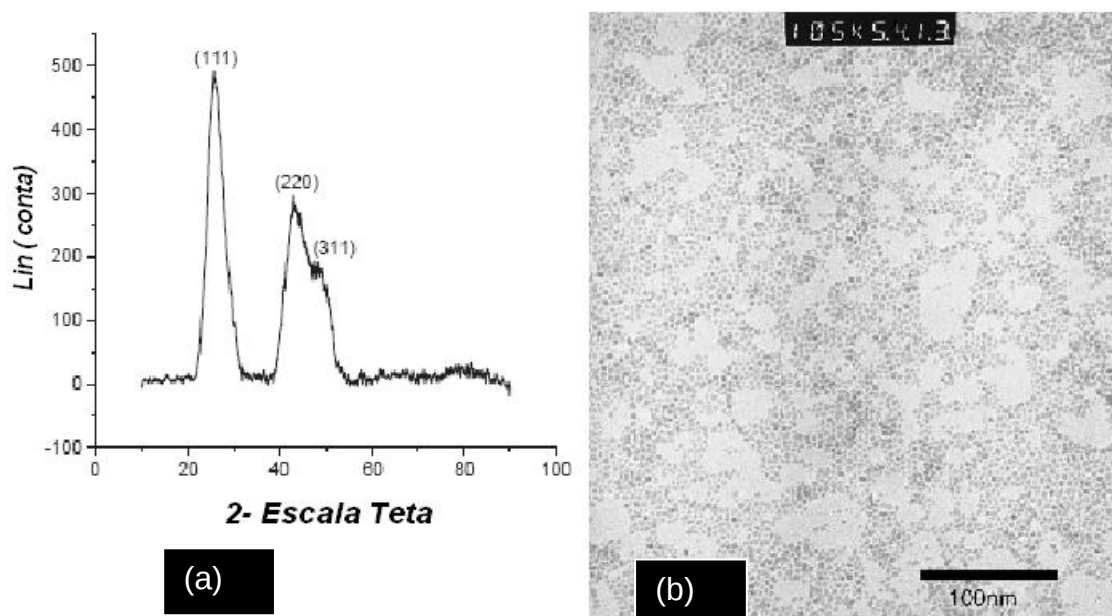


Figura 3.28 - (a) Espectro de difração de Raio-X e (b) Microscopia (TEM) (YANG, XIANG, 2005).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram realizados estudos para avaliação da variação de parâmetros na síntese das nanopartículas, bem como as técnicas de caracterização utilizadas. A contribuição deste trabalho está na elaboração de parâmetros adequados para rota aquosa na síntese de nanopartículas com estruturas NC de CdSe/CdS. Os procedimentos e protocolos utilizados nas sínteses foram divididos em três etapas:

Etapa 1 – Síntese dos Pontos Quânticos de CdS em diferentes frações molares dos precursores. Nesta etapa serão descritos os materiais e a metodologia utilizada para síntese dos pontos quânticos de CdS em diferentes frações molares dos precursores de íons de Cd^{2+} e S^{2-} .

Etapa 2 – Síntese das nanopartículas com estrutura núcleo/casca CdSe/CdS

- **Rota 1 – Síntese do núcleo de CdSe e das nanopartículas com estrutura núcleo/casca CdSe/CdS a temperatura ambiente.** Nesta etapa serão descritas as metodologias adotadas para a síntese dos núcleos de CdSe e crescimento da casca de CdS estabilizadas a temperatura ambiente.
- **Rota 2 – Síntese do núcleo de CdSe das nanopartículas com estrutura núcleo/casca de CdSe/CdS com duas monocamadas a baixa temperatura** Nesta etapa serão descritas as metodologias adotadas para a síntese monocamadas de CdS em núcleos de CdSe mantidas sobre refrigeração durante a fase de crescimento da primeira e segunda monocamada de CdS a temperatura de $(5 \pm 2)^\circ\text{C}$.

A partir do objetivo deste trabalho propõe-se o seguinte fluxograma geral das etapas das sínteses de nanopartículas por rota coloidal aquosa (Figura 4.1).

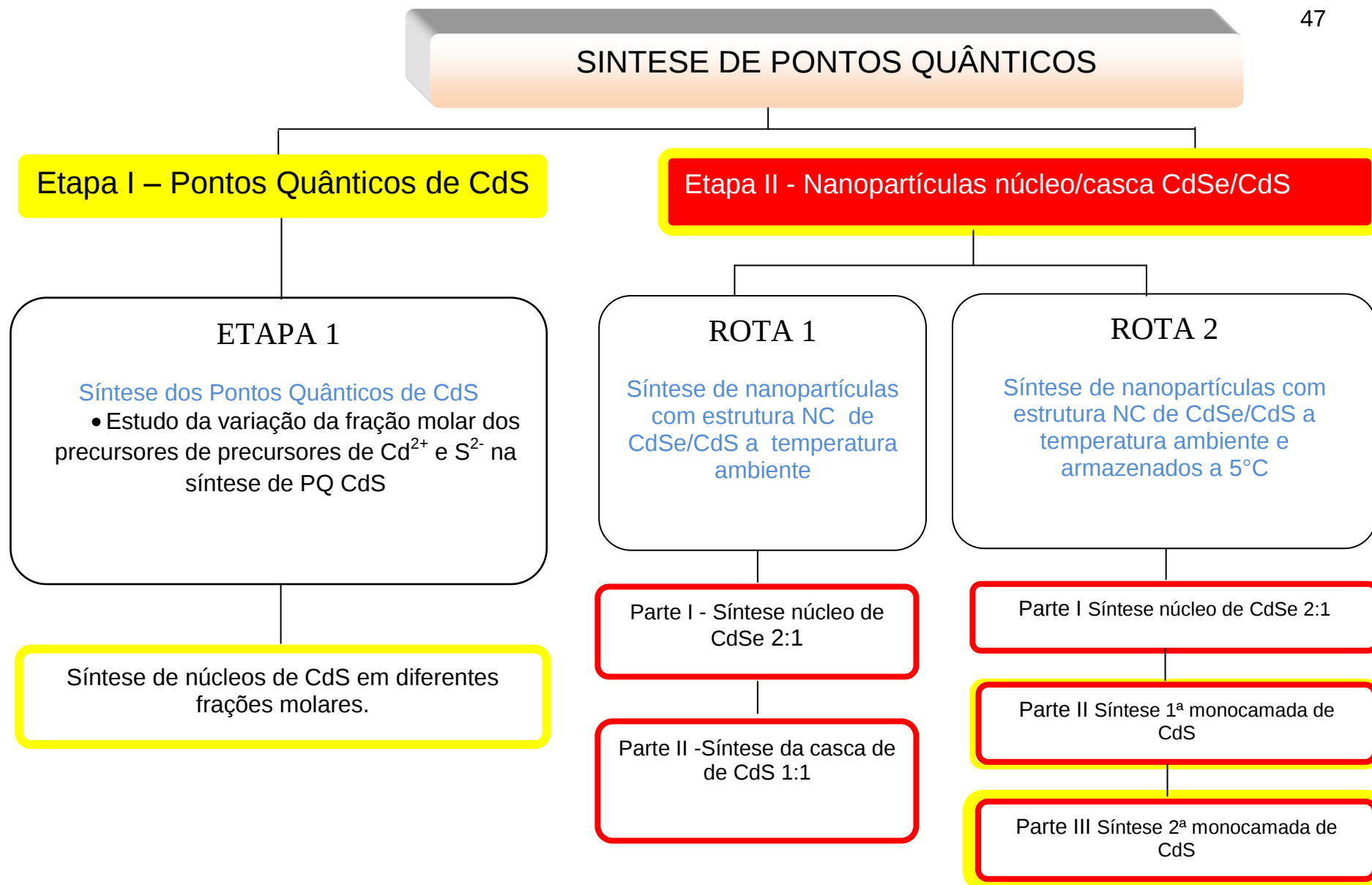


Figura 4.1 – Fluxograma geral dos processos de sínteses de nanopartículas de CdS e CdSe/CdS.

Um modelo do sistema nanopartículas com estrutura núcleo/casca de CdSe/CdS-PVA-COOH é mostrado na Figura 4.2.

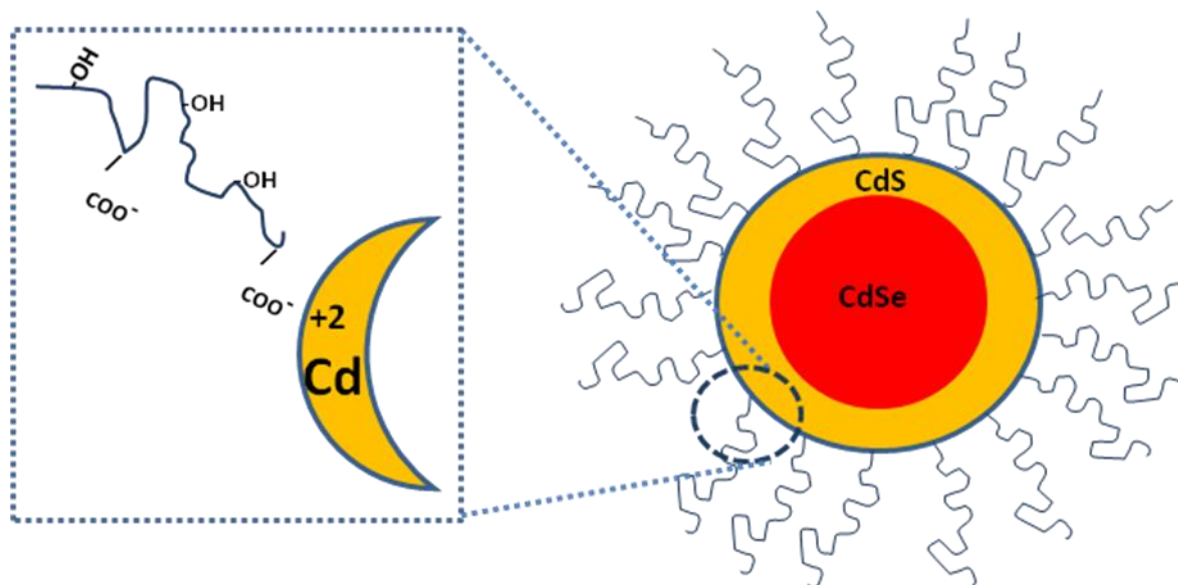


Figura 4.2 – Núcleo/casca de CdSe/CdS-PVA-COOH

4.1. MATERIAIS

Em cada etapa de síntese dos pontos quânticos foram utilizados os equipamentos e vidrarias listados abaixo:

- **Equipamentos/Vidrarias:**
 - béqueres de vidro de 250mL
 - Bastão de vidro
 - Balões volumétricos de vidro 100mL e 200mL
 - Erlenmeyer 250mL
 - Estufa de esterilização e secagem
 - termômetro de 100°C

- Barras magnéticas pequenas
- Recipientes para armazenamento das soluções produzidas
- Espectrofotômetro de UV-Vis-Lambda EZ210, Perkin Elmer
- Cubeta de quartzo
- Pissetas com água deionizada e destilada
- Peagâmetro de bancada calibrado
- Balança analítica digital
- Sistema de Refluxo e agitador orbital
- Funil de buchner e papel de filtro (2 μ m)
- Bomba de vácuo com frasco para vapores
- Balão redondo tritubulado com fundo chato

Foram preparados via rota coloidal aquosa pontos quânticos de nanopartículas de CdS em diferentes frações molares dos precursores íons de Cd²⁺ e S²⁻ similar ao protocolo descrito por por Mansur et al. (2011). Foram realizados estudos da influência da fração molar dos precursores de Cd²⁺ e S²⁻ na variação da energia de banda proibida e crescimento das nanopartículas de pontos quânticos de CdS.

Na síntese dos núcleos de CdSe utilizou-se soluções de baixas concentrações dos precursores dos íons em meio aquoso dos reagentes de alto grau de pureza. Foram usados como fonte íons cádmio (Cd²⁺) perclorato de cádmio (Cd(ClO₄)₂), fonte de íons de selênio (Se²⁻) solução diluída de selênio sulfito de sódio (Na₂SeSO₃) após reação de selênio em pó com sulfito de sódio (Na₂SO₃) em sistema de refluxo a (75 $\pm$ 5)°C. A solução de hidróxido de amônia NH₄OH e o poli(álcool vinílico carboxilato) (PVA-COOH) como agente estabilizante. Na síntese da casca (camada Shell) de semicondutores de CdS utilizou-se solução diluída de tioacetamida (CH₃CSNH₂). Foram preparadas amostras de pontos quânticos na proporção 2mols de íons de Cd²⁺ para 1 mol de íons de Se²⁻ na síntese dos núcleos, utilizados nas rotas de sínteses de CdSe/CdS com estrutura núcleo/casca de CdSe/CdS.

Em anexo apresenta o protocolo de preparo das soluções altamente diluídas dos precursores utilizados nas sínteses das nanopartículas de CdSe e CdS.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Síntese dos Pontos Quânticos de CdS em diferentes frações molares dos precursores- ETAPA I

Foram sintetizadas amostras de PQs CdSXY, utilizando o PVA como agente estabilizante, onde X e Y correspondem às frações molares dos precursores dos íons de Cd^{+2} e S^{-2} respectivamente, conforme dados da Tabela 1. A seleção de matérias-primas, preparação das soluções dos precursores e a síntese das nanopartículas foram realizadas conforme descrito por Mansur e Mansur (2011). Na síntese dos PQ foram preparadas soluções estoque dos precursores dos íons, utilizando perclorato de cádmio ($\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$) e tiocetamida (CH_3CSNH_2) nas concentrações de $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ e $2,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente. As soluções foram diluídas durante a síntese dos PQs para obtenção das diferentes frações molares especificadas, mantendo-se o volume de reação constante.

Tabela 4.1 - Amostras de PQ de CdS_{XY} .

Nº	Amostras CdSXY	Fração molar $\text{Cd}^{+2}:\text{S}^{-2}$	Razão Molar $\text{Cd}^{+2}/\text{S}^{-2}$	% Cd^{+2}
A	CdS13	1:3	0,3	25
B	CdS12	1:2	0,5	33
C	CdS11	1:1	1,0	50
D	CdS21	2:1	2,0	67
E	CdS31	3:1	3,0	75

4.2.2. Síntese de Pontos Quânticos com estrutura NC de CdSe/CdS ETAPA II

Foram adotadas duas rotas de síntese de nanopartículas de CdSe/CdS com estrutura NC:

- **ROTA I - Síntese das nanopartículas com estrutura NC de CdSe/CdS a temperatura ambiente**
- **ROTA II - Síntese dos nanopartículas com estrutura NC de CdSe/CdS com duas monocamadas a temperatura de $(5 \pm 2)^\circ\text{C}$.**

ROTA 1 - Síntese das nanopartículas com estrutura NC de CdSe/CdS a temperatura ambiente

A metodologia utilizada na rota I foi dividida em duas partes. Preparo dos núcleos de CdSe na fração molar de 2:1 dos íons de Cd^{2+} e Se^{2-} , respectivamente, a temperatura ambiente. Posteriormente o crescimento da casca de CdS com volumes de precursores suficientes para atingir espessura de uma monocamada de casca.

• Parte I – Síntese dos núcleos de CdSe 2:1

As sínteses de nanopartículas dos núcleos de semicondutores de CdSe foram realizadas em meio coloidal aquoso. A obtenção de PQ de CdSe utilizando PVA-COOH como agente estabilizante foi conduzida a partir de soluções precursoras altamente diluídas, contendo íons de Se^{2-} e Cd^{2+} , provenientes dos reagentes de sulfito seleneto de sódio Na_2SeSO_3 [$0,1 \text{ mol.L}^{-1}$] e perclorato de cádmio ($\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$) [$0,01 \text{ mol.L}^{-1}$] conforme fluxograma mostrado na Figura 4.3. Utilizou-se a razão molar de $\text{Cd}^{2+}:\text{Se}^{2-}$ de 2:1, respectivamente. No processo adotou-se o ajuste do pH em ($10 \pm 0,1$) com solução de hidróxido de amônio, NH_4OH [$0,5 \text{ mol.L}^{-1}$]. A Tabela 4.2 apresenta a matriz de experimentos realizada na etapa de síntese das amostras dos núcleos de nanopartículas CdSe, com avaliações do pH ao longo da síntese, conforme descrito por Mansur e Mansur (2010) .

Tabela 4.2 – Parâmetros da síntese dos Núcleo de PQ CdSe.

Parâmetros	Amostras de PQ de CdSe preparadas				
	A	B	C	D	E
pH _{inicial}	7,0 $\pm$ 0,1	7,0 $\pm$ 0,1	7,0 $\pm$ 0,1	7,0 $\pm$ 0,1	6,9 $\pm$ 0,1
Volume (μL) NH_4OH	42	40	40	42	40
pH _{reação}	10,1 $\pm$ 0,1	10,1 $\pm$ 0,1	10,1 $\pm$ 0,1	10,1 $\pm$ 0,1	10,1 $\pm$ 0,1

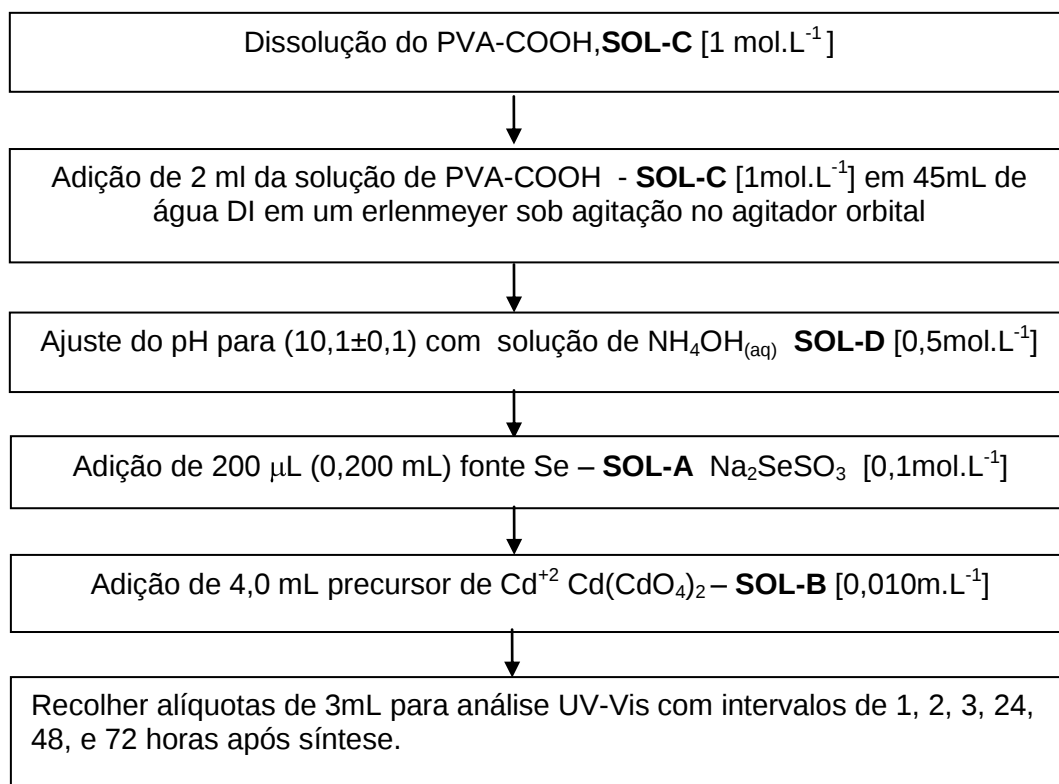


Figura 4.3 - Fluxograma Geral da síntese de PQ de CdSe.

Na síntese das nanopartículas dos núcleos de CdSe, inicialmente foram dissolvidos 2mL de solução de PVA-COOH [1,0mol.L⁻¹] em 45mL de água deionizada. O pH do sistema foi ajustado para 10,5 pelo gotejamento de solução de hidróxido de amônia NH₄OH [0,5mol.L⁻¹]. Após ajuste do pH o sistema foi mantido sobre agitação em rotação de 150rpm e temperatura ambiente. Sequencialmente foram adicionados 2µL de solução diluída de selênio sulfito de sódio, Na₂SeSO₃ [0,1mol.L⁻¹] e 4 mL de solução de perclorato de cádmio, Cd(ClO₄)₂ [1,0 x 10⁻² mol.L⁻¹]. Nesta síntese foram obtidos núcleos de semicondutores de CdSe na fração molar de 2:1, sendo 4,0x10⁻⁵ mol de íons de Cd⁺² e 2,0x10⁻⁵mol de íons de Se⁻², respectivamente.

Após síntese do Núcleo de PQ de CdSe, as amostras foram mantidas três dias sobre agitação por equipamento “*Agitador Orbital*” com 150 rotações por minuto, para atingir a estabilidade das nanopartículas. A Figura 4.4, apresenta esquema simplificado do procedimento adotado.

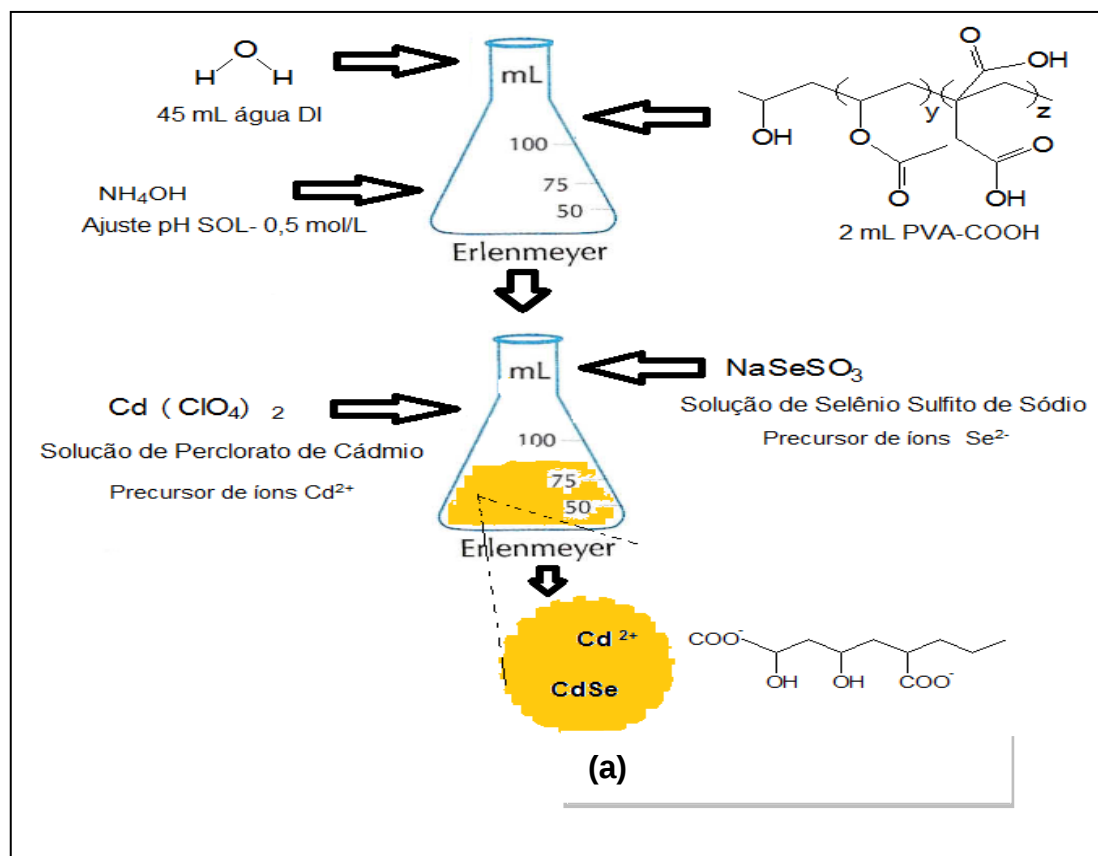


Figura 4.4 - Desenho da representação do processo experimental para o sistema coloidal CdSe-PVA-COOH sistemas coloidais; (a) modelo de estruturas PQ e moleculares do polímero PVA-COOH.

Parte – II -Síntese da casca de CdS sobre os núcleos de nanopartículas de CdSe 2:1 – (Precursores da casca de CdS para uma monocamada).

Como base na literatura, foram propostos protocolos de síntese de casca de CdS a temperatura ambiente durante o processo nucleação e crescimento das nanopartículas do núcleo e crescimento da casca. Na síntese amostras de 45mL de soluções contendo núcleos de CdSe 2:1 foram utilizados para o crescimento da casca de CdS. A estas foram adicionadas 2,5 mL Tioacetamida $8 \times 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$ após o ajuste

pH reacionário para 11 com solução de hidróxido de amônio $0,5\text{mol.L}^{-1}$. Nesta etapa não foi necessária a adição precursor de íons Cd^{2+} devido ao fato de, a solução com núcleos de CdSe ter sido sintetizada com excesso de íons de Cd^{2+} . O crescimento das partículas foi mantido ao abrigo de luz até a completa estabilidade das nanopartículas. O crescimento da casca foi monitorado por UV-Vis. A figura 4.5 apresenta o fluxograma com resumo das etapas de síntese do NC de CdSe/CdS adotado. A figura 4.6 apresenta o desenho esquemático da síntese de CdSe/CdS com estrutura núcleo/casca. Na segunda rota a etapa de ajuste do pH não foi adotada.

A Tabela 4.3 apresenta a matriz de experimentos da síntese da casca de CdS nas amostras de nanopartículas com estrutura NC de CdSe/CdS. Verificou-se a variação do pH antes da etapa síntese da camada Shell de CdS. Ajustou-se o pH nas amostras D e E com solução previamente preparada minutos antes da reação da síntese da casca de CdS.

Tabela 4.3 – Parâmetros da síntese das amostras de núcleo/casca de CdSe/CdS.

Parâmetros	Amostras de NC de CdSe/CdS preparadas				
	A	B	C	D	E
pH inicial	7,7	8,0	8,1	7,6	8,0
Volume (μL) Base NH_4OH	300	600	900	300	600
pH reação	9,8	10,1	10,3	10,8	10,3

Principais etapas do preparo de síntese da monocamada casca de CdS.

- Ajuste do pH das amostras de núcleos de CdSe em $10,1 \pm 0,1$ com adição de solução NH_4OH $0,5\text{mol.L}^{-1}$
- Adição de 2,5mL Tioacetamida $8 \times 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$

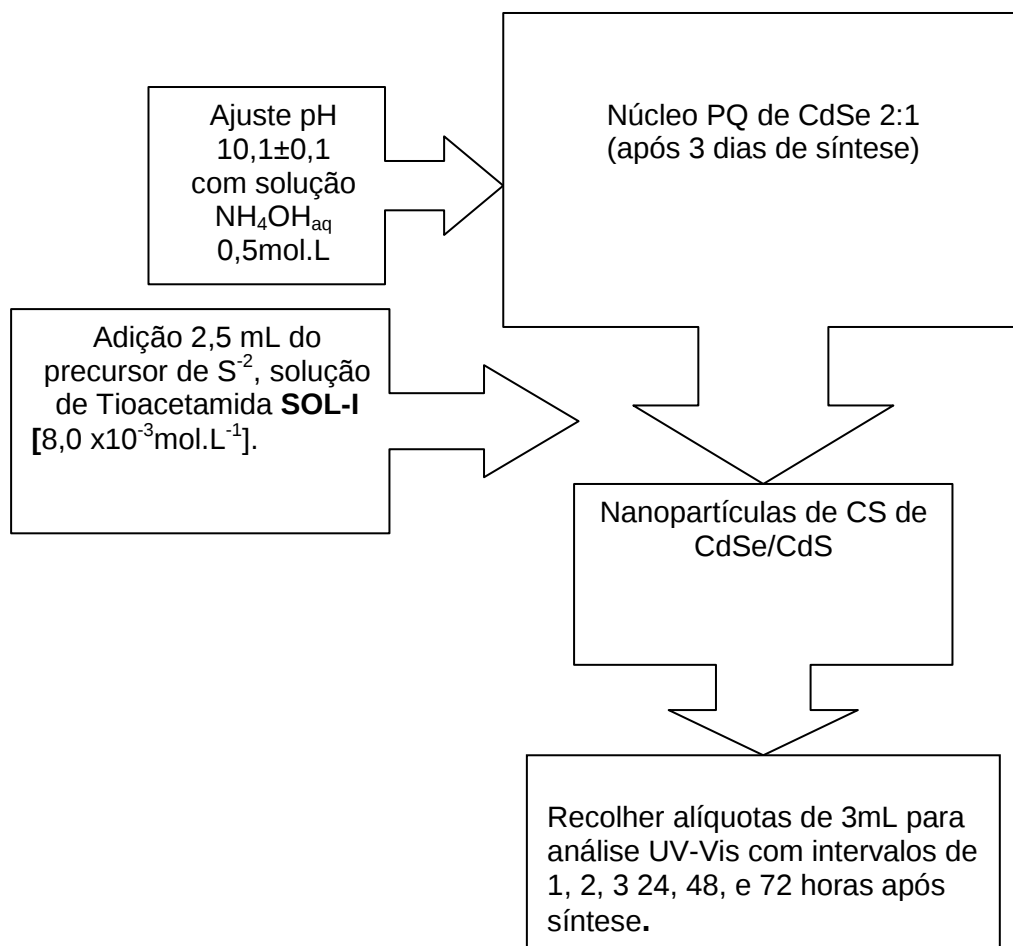


Figura 4.5 - Fluxograma processo de produção de CS Se/CdS com estrutura do tipo Núcleo/casca CdSe2:1/CdS1:1.

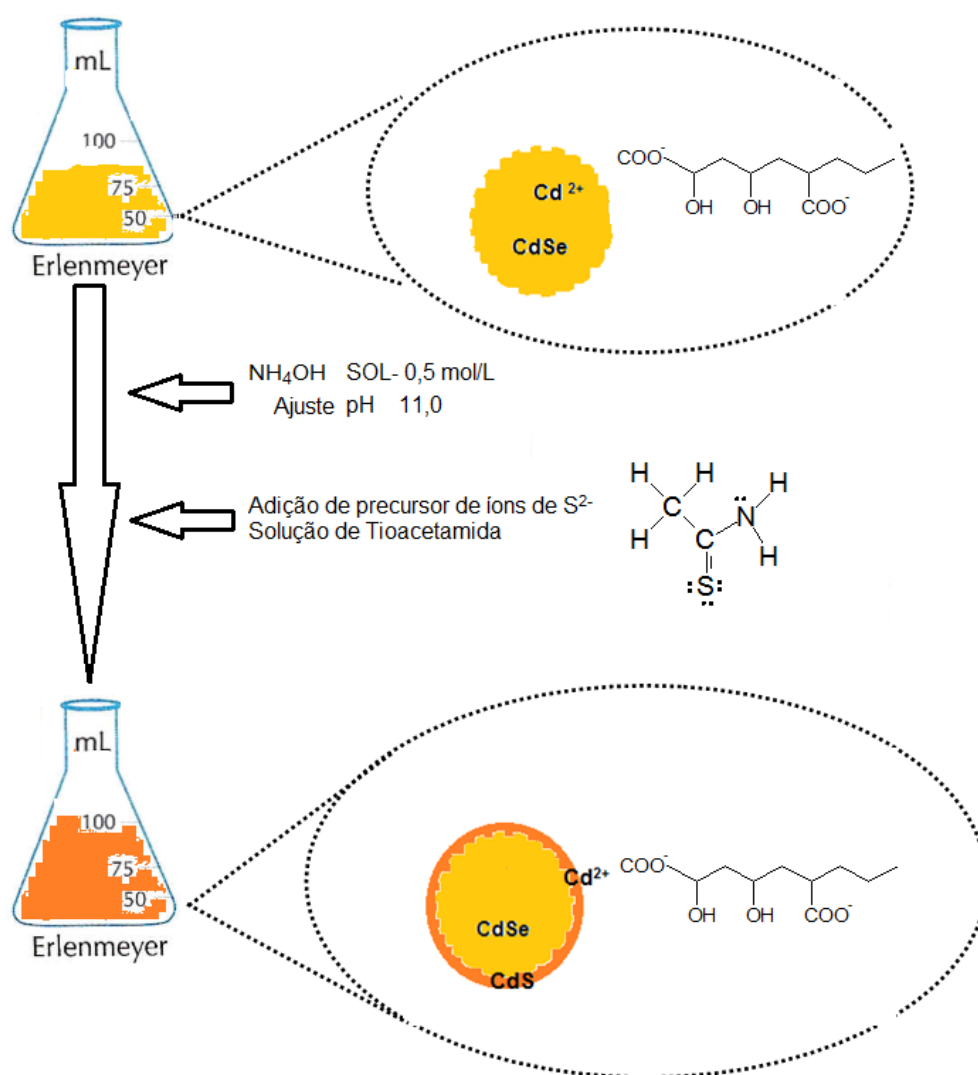


Figura 4.6 - Desenho da representação do processo experimental para o sistema coloidal (a) Núcleo CdSe-PVA-COOH; (b) e Estrutura núcleo/casca CdSe/CdS-PVA-COOH.

ROTA 2 - Síntese de nanopartículas com estrutura núcleo/casca de CdSe/CdS com duas monocamadas a temperatura de $(5 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Estudo de síntese de PQ com estrutura núcleo/casca mostra que a temperatura para o crescimento da casca sobre os núcleos geralmente é inferior à temperatura utilizada na síntese dos núcleos, (REISS et al, 2009). Com base nesta publicação, foi proposta uma rota para o crescimento de duas monocamadas de CdS sobre as nanopartículas de CdSe, onde as amostras durante a fase de crescimento foram mantidas sob baixa refrigeração de $(5 \pm 2)^\circ\text{C}$.

- **Parte I - Síntese dos Núcleos CdSe em temperatura de 5°C**

A metodologia utilizada na síntese de núcleos de CdSe na Rota II seguiu os mesmos parâmetros utilizados na Rota I, salvo de modificações posteriores ao processo de agitação das nanopartículas. de CdSe. Após agitação por duas horas as amostras dos núcleos de CdSe₂₁ foram mantidas por 4 dias a temperatura de (5±2)°C antes do processo de síntese da casca de CdS.

- **Parte II - Síntese da 1ª monocamada de CdS em temperatura de 5°C**

Conforme relatado por PENG (1997) a casca com espessura de 3,51Å, correspondente a medida do parâmetro *C* da estrutura hexagonal Wurtzita, assumida pelo cristal do semiconductor CdS segundo o plano ((002), 3,51Å), corresponde a uma monocamada de CdS (PENG *et al.*, 1997).

Nesta etapa, 45ml de solução contendo nanopartículas de CdSe após estabilidade por 4 dias, foram submetidas ao crescimento de casca com monocamada de 0,35nm de CdS, conforme descrito na literatura (PENG, 1997). A quantidade de precursor de sulfeto, S²⁻, necessária para o crescimento da primeira monocamada e posteriormente para a segunda camada de CdS foi calculada de acordo com a metodologia descrita por Reiss *et al.* (2009) baseada em Yu (2003). Desta forma, a quantidade necessária de precursores de Cd²⁺ e S²⁻, necessária para o crescimento de cada camada de CdS sobre a superfície das nanopartículas de CdSe, pode ser determinada com base na quantidade de átomos presentes na superfície dos núcleos com determinado tamanho. Para isso, é necessário também o conhecimento da concentração de núcleos de CdSe presentes na solução, a qual pode ser obtida através dos dados de UV-Vis aplicando-se a lei de Lambert-Beer descrita pela eq. 4.1.

$$A = \varepsilon \times c \times l \quad (4.1)$$

Onde:

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

ε é a absortividade molar do material (L.mol⁻¹.cm⁻¹).

c é a concentração de nanocristais presente na solução (mol.L⁻¹).

l é o caminho óptico da cubeta (cm).

Como o tamanho dos nanocristais está diretamente relacionada ao pico do éxciton presente no espectro de absorção, o coeficiente de extinção molar ε (que também depende do tamanho dos nanocristais) também pode ser determinado. Para nanocristais de CdSe a relação entre o tamanho do nanocristal e ε está descrita na equação 4.2 (YU, 2003).

$$\varepsilon = 5857 \times D^{2,65} \quad 4.2$$

Onde D é o diâmetro dos nanocristais, obtida pela equação .

Com o conhecimento do tamanho dos nanocristais que serão utilizados como núcleos e sua concentração na solução, a quantidade de precursor necessária para o crescimento de x monocamadas, previamente determinadas, sobre os núcleos formando uma casca com espessura desejada, pode ser calculada através das equações 4.3., 4.4 e 4.5 descritas a seguir:

$$V_{CD}(ML_x) = \frac{4}{3} \times \pi \times (r_{AB} + x \times d)^3 - r_{AB}^3 \quad (4.3)$$

$$n_{CD}(ML_x) = \rho_{CD} \times V_{CD}(ML_x) \times 10^{-27} / m_{CD} \quad (4.4)$$

$$n_{CD} = n_{AB} \times n_{CD}(ML_x) \quad (4.5)$$

Onde:

$V_{CD}(ML_x)$ é o volume da casca composta por x monocamadas (nm^3).

r_{AB} é o raio do núcleo (nm).

d é o número de unidades de monômeros de Cd-S por nanocristal contido em x monocamadas do material da casca.

x é a quantidade de monocamadas.

ρ_{CD} é a densidade do sólido estendido do material escolhido para a casca (kg.m^{-3}).

m_{CD} é a massa de uma unidade de monômero do material da casca (kg).

n_{CD} é a quantidade molar dos precursores da casca necessário para o crescimento de

x monocamadas de (mmol).

n_{AB} é a quantidade molar dos núcleos utilizados para a síntese do sistema núcleo/casca.

Tabela 4.4 - Volume de precursores adicionados.

	Núcleo de CdSe	CdS 1 ^a monocamada	CdS 2 ^a monocamada
Volume de síntese	53mL	45mL	35mL
Volume de Cd ²⁺	4mL	0mL	1,50mL
Volume de S ²⁻	2mL	1,8mL	3,5mL

A metodologia utilizada para produção de nanopartículas com estrutura núcleo/ casca de CdSe/CdS pode ser vista de forma reduzida no fluxograma da figura 4.2.

Na síntese da 1^a camada de CdS não adicionou-se precursor de Cd²⁺ apenas precursor de S²⁻ (lentamente). Os cálculos foram realizados com base nos resultados das informações (Eg, valores de absorbância e diâmetro do núcleo) obtidas dos gráficos de UV-vis após estabilidade dos núcleos de CdSe²¹. Após 5 horas de síntese as amostras foram mantidas sobre refrigeração (um dia) para próxima etapa (síntese da 2^a monocamada da casca de CdS).

- **Parte III - Síntese da 2^a monocamada de CdS em temperatura de 5°C**

Os volumes dos precursores dos íons de Cd²⁺ e S²⁻ foram realizados com base nos cálculos para obter a segunda monocamada de CdS com espessura de 0,35nm.

Após um dia de síntese da 1^a monocamada, foram feitas as adições lentamente dos íons de Se⁻² e posteriormente íons de Cd²⁺ sobre agitação. Após duas horas de agitação, as amostras foram mantidas sobre refrigeração a temperatura de (5±2)°C.

4.3. Caracterização das nanopartículas

4.3.1. Caracterização espectroscópica

- **Espectroscopia na Região do Ultravioleta e visível (UV-vis)**

Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foi utilizada para detecção da formação das nanopartículas e avaliação da influência da variação fração molar no crescimento das mesmas, aproximadamente 2 horas após a síntese

A técnica de Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foi utilizada para avaliar formação, tamanho de partículas, dispersão e estabilidade das nanopartículas das amostras dos núcleos de CdSe, além de avaliar a formação e estabilidade da casca de CdS nas amostras de CdSe/CdS com estruturas núcleo/casca e acompanhar a evolução do crescimento monocamada ao longo do processo. Os espectros de UV-vis foram obtidos através de um equipamento Perkin-Elmer (Lambda EZ-210) através da medida de transmitância abrangendo uma faixa de comprimentos de onda de 700nm a 190nm, utilizando cubeta de quartzo.

Foram monitorados os valores de “onset” nas amostras de núcleos de CdSe e nas amostras de nanopartículas com estrutura núcleo/casca de CdSe/CdS.

- **Fotoluminescência**

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

Medidas de fotoluminescência também foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas gerais. Os espectros foram obtidos com linha de 442nm de laser de He-Cd.

4.3.2. Caracterização morfológica

Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As análises de microscopia de transmissão serão realizadas no Centro de Microscopia da UFMG em um equipamento Tecnai – G2-20-FEI 2006 com diferença de potencial de 200kV (variável até 100kV) e com aumento de 25 a 1.100.000 vezes.

As amostras foram preparadas em por centrifugação lavagem com água deionizada Posteriormente mantidas em ultra-som por duas horas, diluído na fração 1:5 e depositado sobre um “grid” de cobre de 400mesh recoberto por filme fino de carbono.

Foram selecionadas quatro amostras após período de estabilidade para avaliar as imagens por TEM de nanopartículas de núcleos de CdS e CdSe. Também foram avaliadas quatro amostras de nanopartículas com estrutura núcleo/casca de CdSe/CdS obtidas por síntese a temperatura ambiente e temperatura de 5°C.

As imagens obtidas por TEM foram utilizadas para avaliar a distribuição de tamanho o parâmetro de rede dos sistemas cristalinos das nanopartículas. Foi utilizado o programa de análise de imagens “*Imagej*” versão 1.43u.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ETAPA I – Caracterização de Pontos Quânticos de CdS em diferentes frações molares dos precursores

5.1.1. Caracterização espectroscópica de UV-vis

As curvas de absorção das amostras sintetizadas podem ser vistas na figura 5.1. Nota-se que todas as soluções, independente da fração molar, apresentam curva característica da formação de PQ de CdS. Observa-se a absorção em comprimento de onda na faixa de 440nm a 460nm correspondente à transição óptica do primeiro estado excitado (MANSUR, 2011) e *bulk* CdS, 512nm.

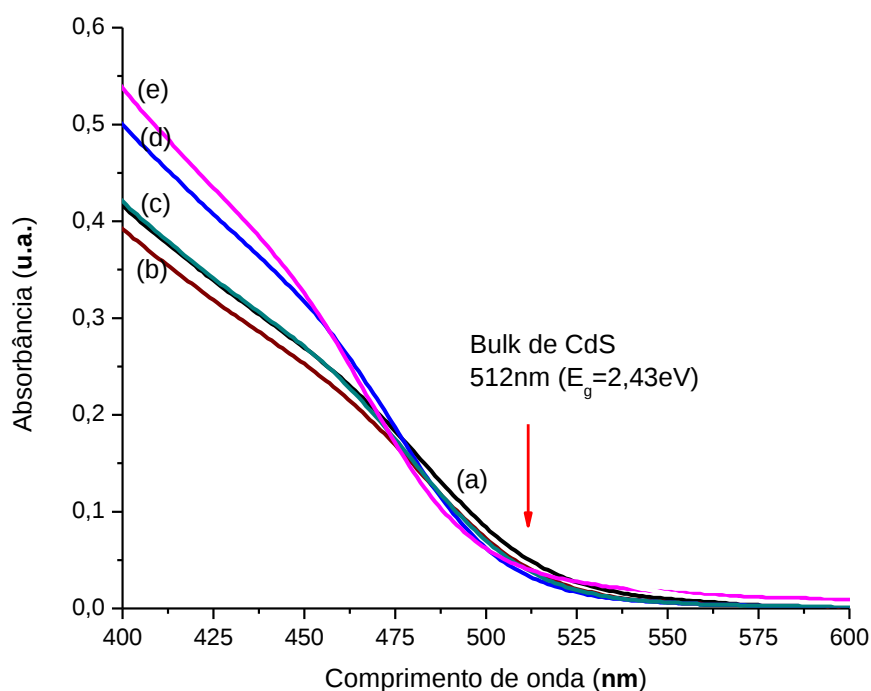


Figura 5.1- Espectros de UV-Vis para soluções com proporções de CdS nas frações sendo : (a) para CdS11- 50% Cd^{+2} , (b) CdS12 - 33% Cd^{+2} , (c) CdS21- 67% Cd^{+2} , (d) CdS13- 25% Cd^{+2} , (e) CdS3:1 - 75% Cd^{+2} .

Também, através dos espectros de absorção UV-Vis versus comprimento de onda foram determinados os diâmetros médios dos pontos quânticos de CdS nas frações analisadas. Para os cálculos foram utilizados os valores comprimento de onda do pico referente ao primeiro éxciton dos espectros de absorção.

Para obtenção do tamanho (2R) máximo e da energia da banda proibida dos PQs foram feitas curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, onde α é o coeficiente de absorção nos comprimentos de onda correspondentes, segundo o descrito na equação 3.6 (SEOUDI, et al, 2010).

Através do intercepto da reta tangente à curva com o eixo dos x pode-se obter os valores da energia da banda proibida referente ao “onset”, $E_{gPQ-onset}$. A figura 5.2 apresenta a curva $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ para a situação CdS11 ilustrando o método de obtenção de E_{PQ} .

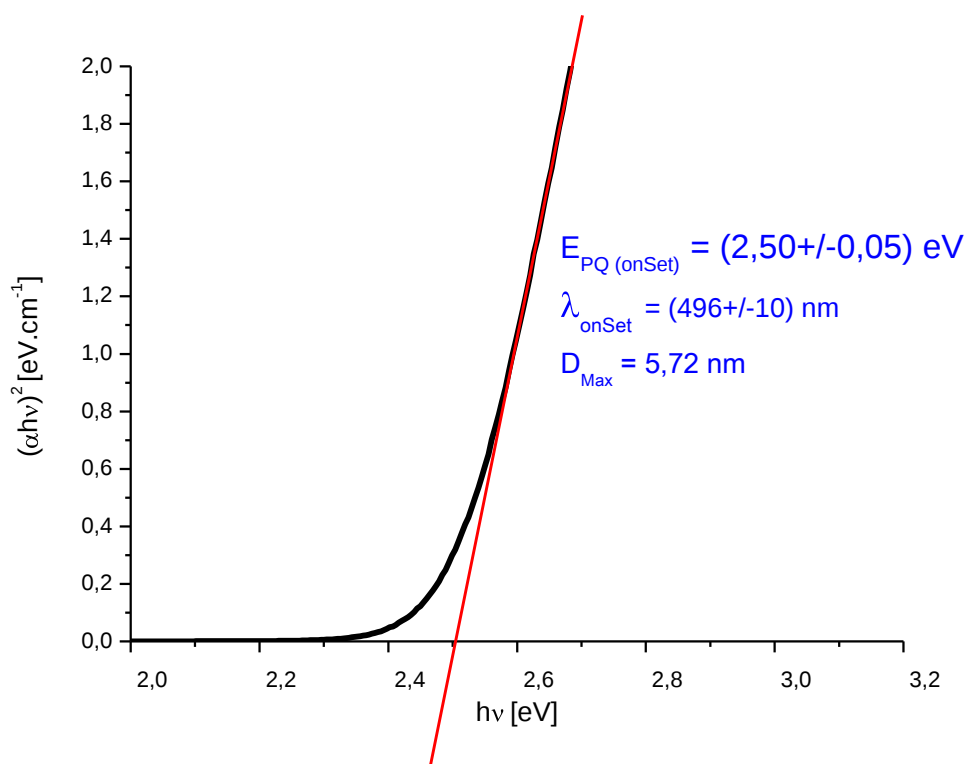


Figura 5.2 - (a) Relação entre $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ para a solução coloidal de PQ de CdS proporção 1:1-50% Cd.

Curvas similares foram obtidas para determinação do tamanho da partícula para as demais situações em estudo. O valor do comprimento de onda da absorção foi então calculado através da Eq.3.7. Para o cálculo do “*Blue Shift*” utilizou-se o valor de referência da energia do “*bulk*” das nanopartículas de CdS igual a 2,43 eV (Eq. 3.8) (MANSUR, 2010).

Para a avaliação do tamanho da partícula foi utilizado o método proposto por Henglein et al. a partir do valor do comprimento de onda de absorção (MANSUR, 2011). A figura 5.3 apresenta os resultados de E_{PQ} e de $2R$ calculados para as diferentes frações molares dos precursores pelas equações 3.7 e 3.9, respectivamente. A Tabela 5.1 apresenta um resumo dos resultados obtidos.

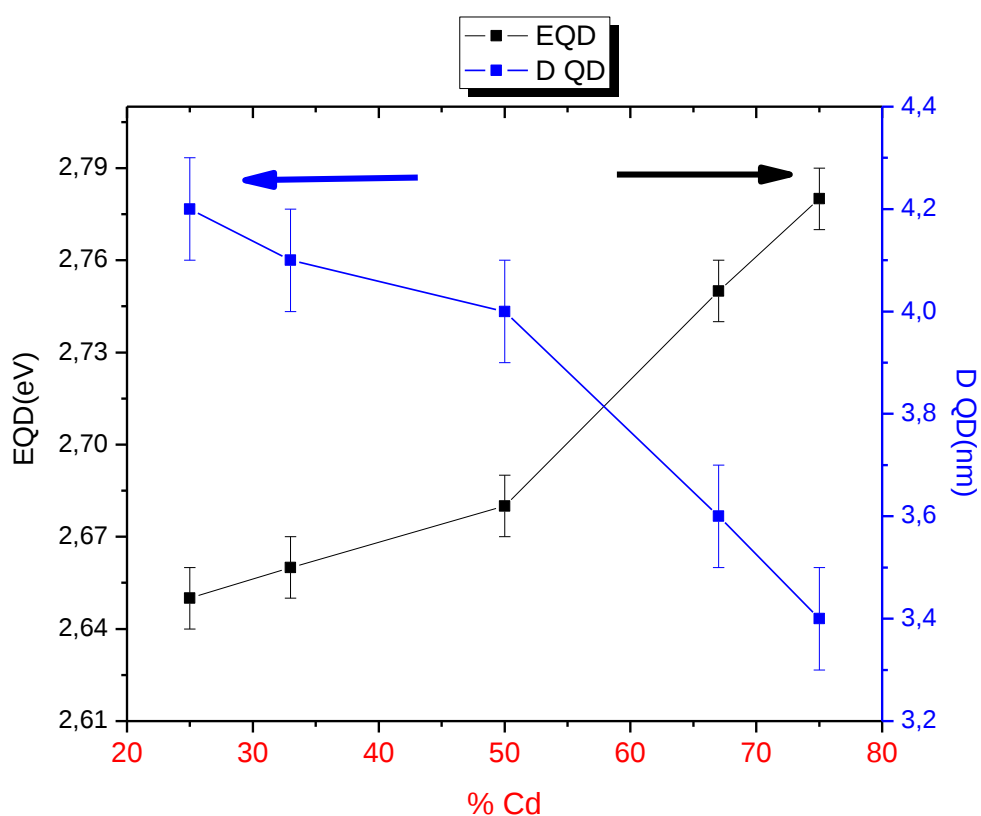


Figura 5.3 - Análise da variação da energia da banda proibida e do tamanho dos PQ de CdS em função da variação da %Cd.

Tabela 5.1 - Cálculo do diâmetro médio pelo $\lambda_{\text{éxciton}}$ do espectro de UV-Vis e

Dispersão HWHM

Amostra	Precursor	$\lambda_{\text{PQ éxciton}}$	D_{PQ}	E_{PQ} (éxciton)	Abs.	HWHM
	%Cd	(nm)	(nm)	(eV)	(u.a.)	(nm)
A	25	468	4,2	2,65	0,209	22
B	33	467	4,1	2,66	0,201	27
C	50	463	4,0	2,68	0,222	29
D	67	451	3,6	2,75	0,317	30
E	75	446	3,4	2,78	0,347	32
F	50	456	3,7	2,72	0,421	32

A análise dos resultados da figura 5.3, mostra a ocorrência de crescimento dos PQs com elevação da fração molar de Cd^{+2} em solução, com consequente diminuição da energia da banda proibida. Os PQs produzidos apresentam valores de energia da banda proibida superiores ao do *bulk* de CdS (2,43eV). Este deslocamento para o azul (*Blue Shift*) ocorre devido ao efeito de confinamento quântico (MANSUR, 2010).

A relação da distribuição de tamanho de nanopartículas pode ser avaliada através da medida do índice HWHM (half-width at half-maximum). O índice HWHM representa uma relação da distribuição de tamanhos de nanopartículas presente nas amostras. Esta relação entre o tempo de reação e o índice HWHM foi avaliada por Daí *et al* (2006) em amostras de nanopartículas de CdSe (DAÍ, 2006). Nas amostras com proporções de 1:1 a 2:2 serão avaliadas o índice.

A figura 5.4 apresenta o espectro de UV-vis da amostra de pontos quânticos de CdS preparada com 50% de íons de Cd^{2+} . Esse gráfico foi utilizado na avaliação do tamanho e energia de banda proibida dos PQs de CdS para todas as amostras preparadas. O tamanho das nanopartículas, bem como a avaliação da dispersão de tamanho foi avaliado através da medida do índice HWHM.

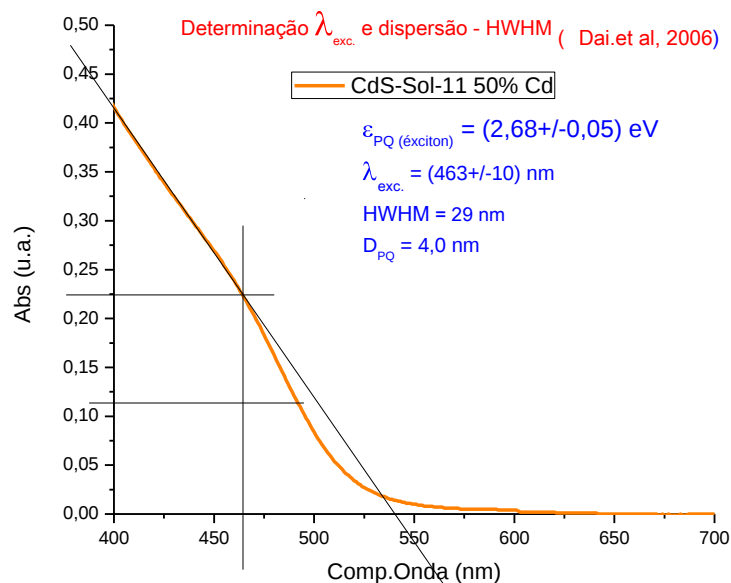


Figura 5.4 - Espectros de UV-vis para amostra de CdS na proporção de Cd:S-1:1 correspondente a 50% Cd.

Os resultados confirmam a relação do aumento da energia de Band gap com o a diminuição do diâmetro médio das partículas. As amostras apresentam baixa dispersão de tamanho, coerentes com dados da literatura, DAY, 2006.

5.1.2. Fotoluminescência

A figura 5.5 mostra os espectros de fotoluminescência para as amostras em estudo, sintetizadas com as diferentes frações molares Cd^{+2} e S^{-2} obtidos com linha de 442nm de laser de He-Cd. Verifica-se uma banda larga de emissão centrada em 625nm e um pico em 519nm em todos os espectros. O pico de comprimento de onda em 519nm é característico da formação de bulk no processo de síntese dos PQs de CdS-PVA (MATHEW, 2011).

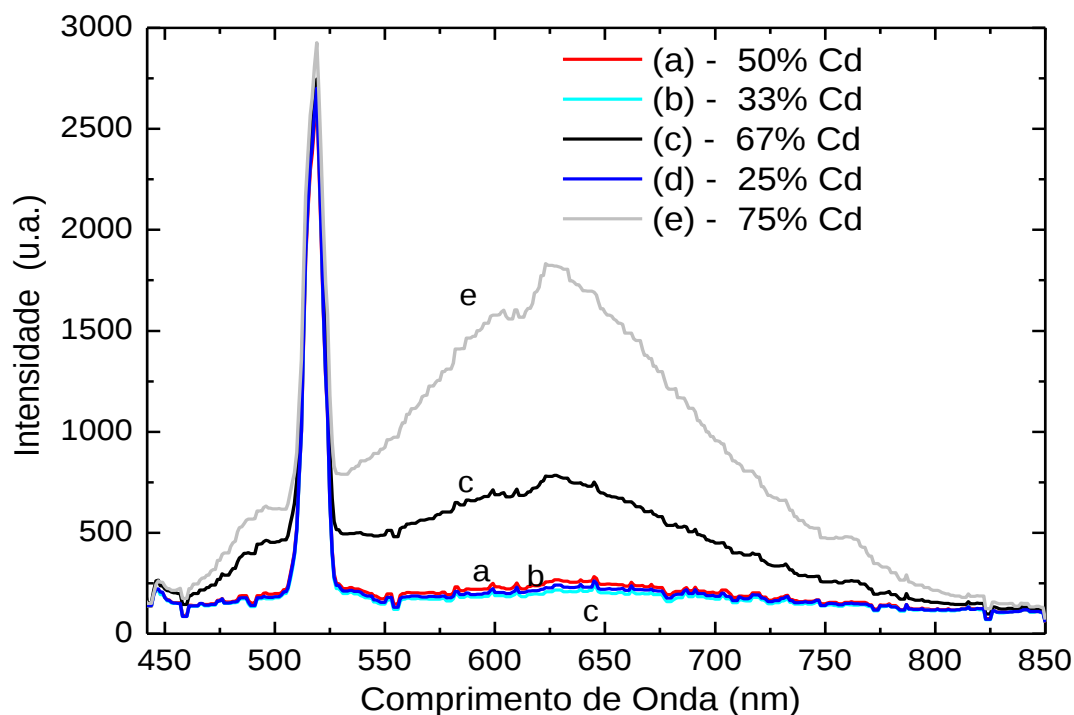


Figura 5.5 - Espectros de fotoluminescência das soluções de CdS nas diferentes situações de estudo.

Nota-se que a intensidade de emissão em 625nm aumenta com a razão de Cd/S (figura 5.6), atingindo valor máximo para a fração 3:1 (75% do precursor de Cd^{+2}), conforme os resultados obtidos por Xiao e Xiao (XIAO, 2009). De acordo com a literatura, para amostras com razão molar de íons Cd^{+2} e S^{-2} superior a 1,0 a fotoluminescência na faixa de 450-700nm resulta da concentração de defeitos na superfície dos PQs pela possibilidade da presença de sítios de enxofre vagos na superfície dos nanocristais. Assim, associa-se o aumento da intensidade das emissões a 625nm à recombinação de elétrons aprisionados em lacunas de S^{-2} com um buraco na banda de valência de CdS (XIAO, 2009) e (MATHEW, *et al.*, 2011).

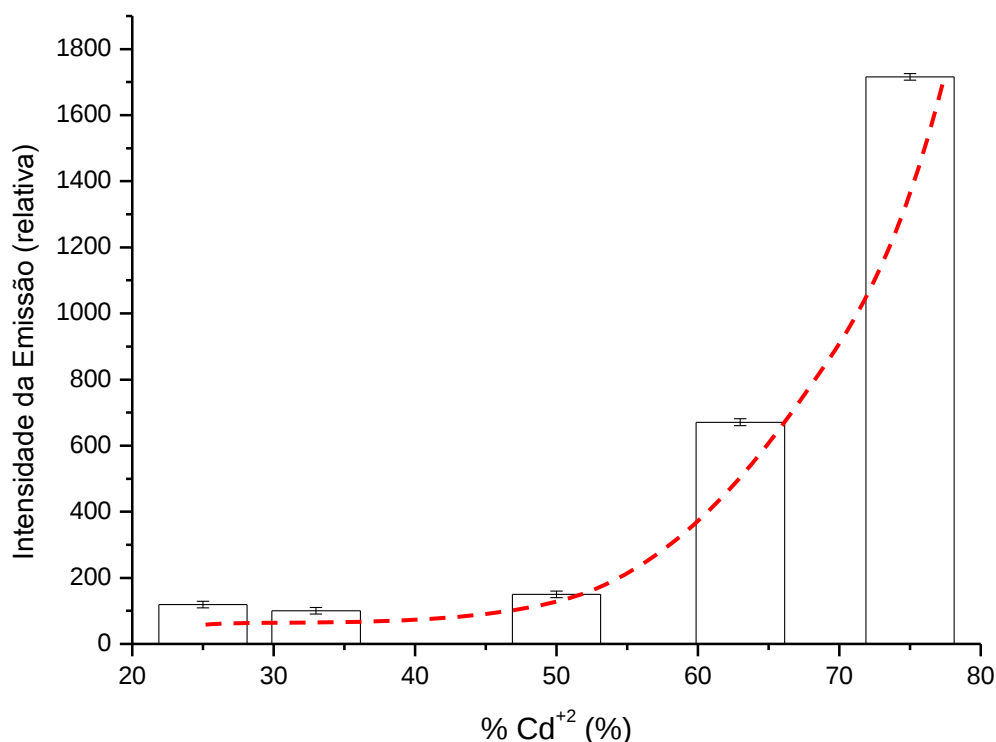


Figura 5.6 - Intensidade da emissão (subtraída do espectro da cubeta vazia) em função do percentual de Cd²⁺ de síntese.

Segundo estudos realizados por Mathew *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 são atribuídos a defeitos de vacâncias de íons de Cd²⁺ e S²⁻. Neste experimento, os estados presos possíveis são atribuídos às vacâncias de ânion (S²⁻) ou cátion (Cd²⁺). Se os estados presos foram gerados pela vacância catiônica, tais estados presos teriam localizado a 1,5 eV acima da banda de valência (MA *et al.*, 2002). Recombinação da banda de condução de tais estados presos teria resultado em uma emissão fraca com um comprimento de onda de 700-760nm. Já defeitos relativos a vacância aniônicas de S²⁻, nas nanopartículas de CdS estão localizadas cerca de 0,6eV-0,7eV abaixo da banda de condução figura 5.7. Ou seja se um elétron é preso por este defeito, vacância aniônica de S²⁻, pode-se esperar *blue shift* na fotoluminescência com relação ao E_g, assim como no gap de nanopartículas de CdS são dependentes do tamanho dos Pontos Quânticos.

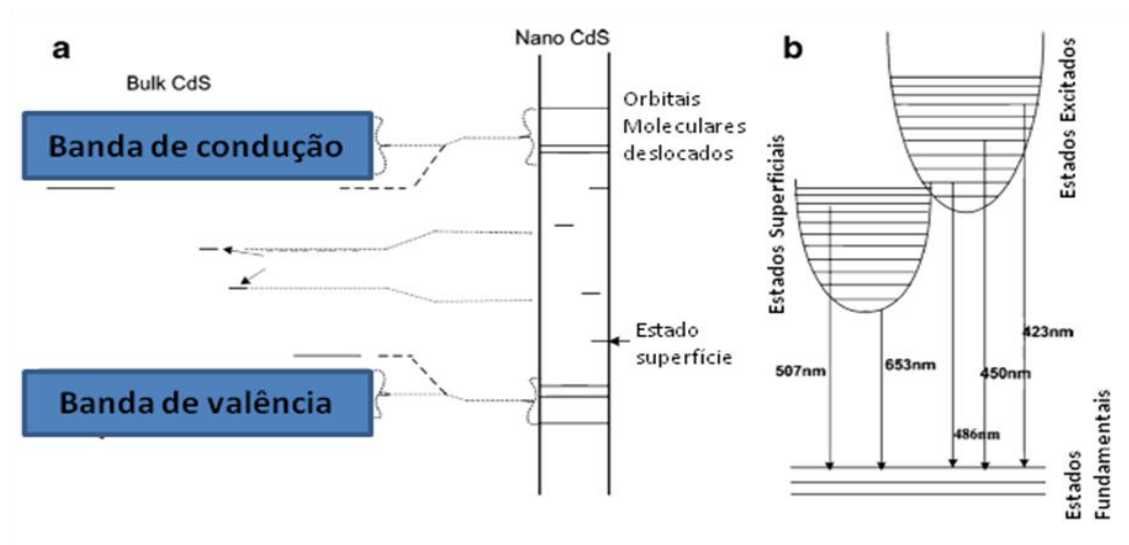


Figura 5.7 (a) – Diagrama de correlação dos estados eletrônicos, (b) Emissões de duas nanopartículas de CdS. Adaptação Mathew *et al.* (2011).

5.2. ETAPA II (ROTA I) – Síntese e Caracterização das nanopartículas com estrutura núcleo/casca de CdSe/CdS obtidas a temperatura ambiente

5.2.1. Caracterização por espectroscopia UV-Vis dos núcleos de CdSe na proporção 2:1.

A caracterização por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível permitiu verificar o crescimento das nanopartículas dos núcleos de CdSe, além de avaliar a dispersão e estabilidade das partículas após 3 dias da síntese das amostras em estudo. Foram preparadas cinco amostras de núcleos de CdS utilizadas na síntese de nanopartículas com estrutura núcleo/casca de CdS/CdS com uma monocamada, conforme descrito no procedimento experimental.

Na figura 5.8 são apresentados os espectros de absorção para as amostras de CdSe na proporção de 2:1, em relação aos íons de Cd^{2+} e Se^{2-} , respectivamente. O espectro de UV-Vis das amostras mostram a reprodutibilidade do processo de síntese de núcleos de nanopartículas de CdSe, bem como a estabilidade das amostras sem a presença de partículas precipitadas e soluções translúcidas após 3 dias de síntese,

figura 5.8 (b).

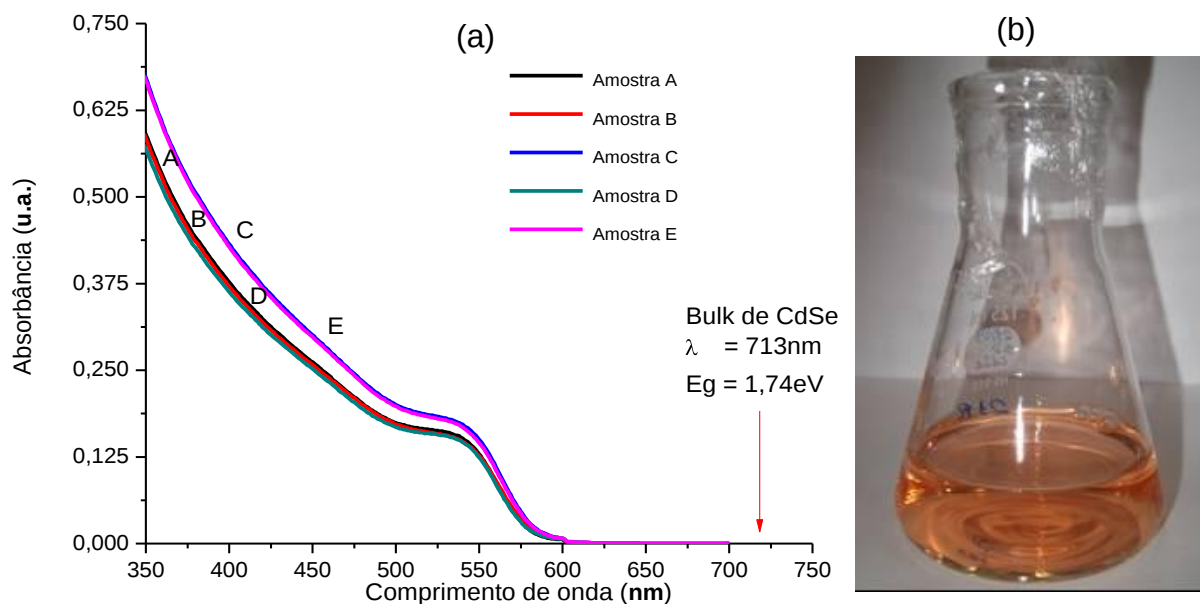


Figura 5.8 - (a) Detalhes dos espectros de absorção óptica UV-vis das soluções PVA-COOH amostras A, B, C, D e E na fase final de formação de CdSe; (b) solução coloidal dos núcleos de CdSe da amostra A, com resultado do efeito do tamanho no confinamento quântico causado por nucleação e crescimento de nanopartículas.

Através da análise do espectro de UV-Vis da amostra A, figura 5.9 observa-se o surgimento de uma banda de absorção de comprimento de 540nm, característico de PQs de CdSe (MANSUR, 2011). O valor de energia de banda proibida para a amostra corresponde a 2,30eV (540nm) maior que o valor da banda proibida para o *bulk* de CdSe de 1,74eV (713nm) (PENG, et al, 2003) e (LIU,et al, 2000) confirmam a formação de nanopartículas de CdSe.

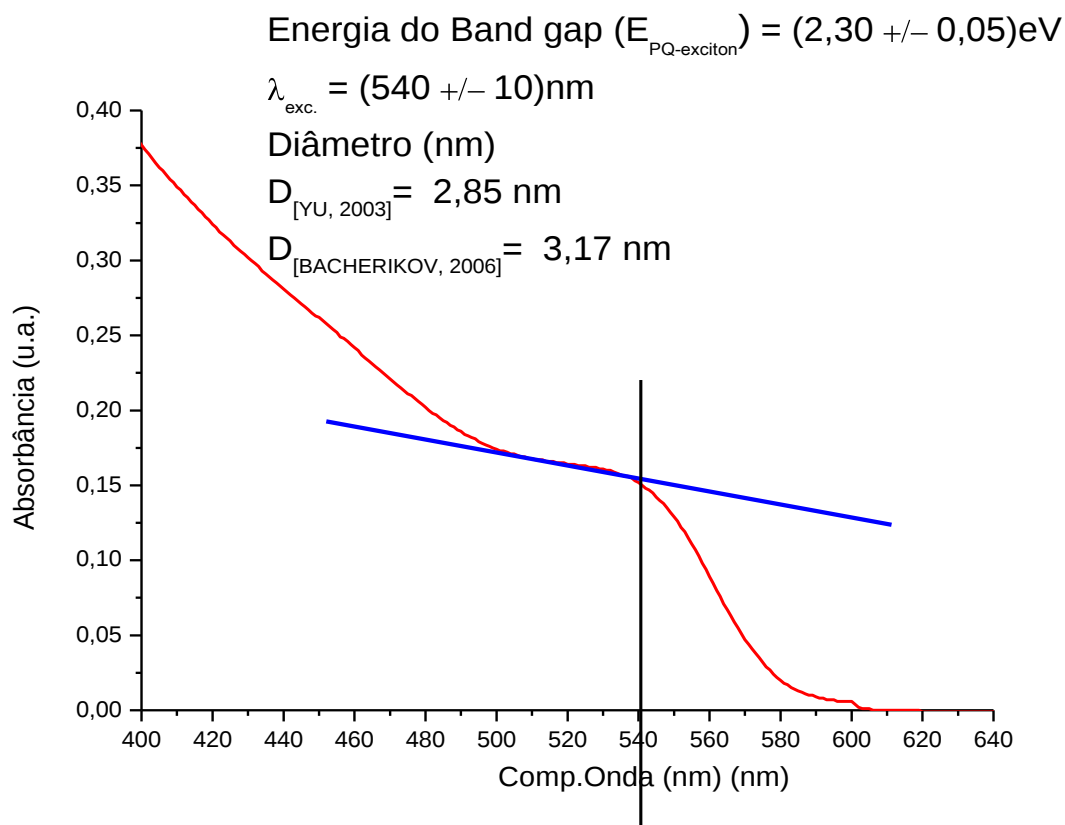


Figura 5.9 - Espectros de UV-Vis para as amostras de CdSe para a amostra A de nanopartículas de CdSe21 após 3 dias de síntese.

As energias de banda proibida de cada amostra referente à transição do primeiro estado excitado da banda de valência para banda de condução foram determinadas pela análise das curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ mostradas na figura 5.10.

Para obtenção do tamanho máximo e da energia de band gap dos PQs foram feitas curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, conforme descrito no procedimento experimental. A energia de band gap do PQ's referente ao comprimento de onda do "onSet" (E_{QPonset}) foi determinada a partir das curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ mostradas na figura 5.10 pela intersecção da reta tangente à curva com o eixo dos x. O valor do comprimento de onda da absorção é então calculado através da Eq 3.7 descrita no procedimento experimental.

A figura 5.10 apresenta o resultado de energia de band gap determinada a partir das curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ e diâmetro médio das partículas de CdSe referente a amostra A em estudo.

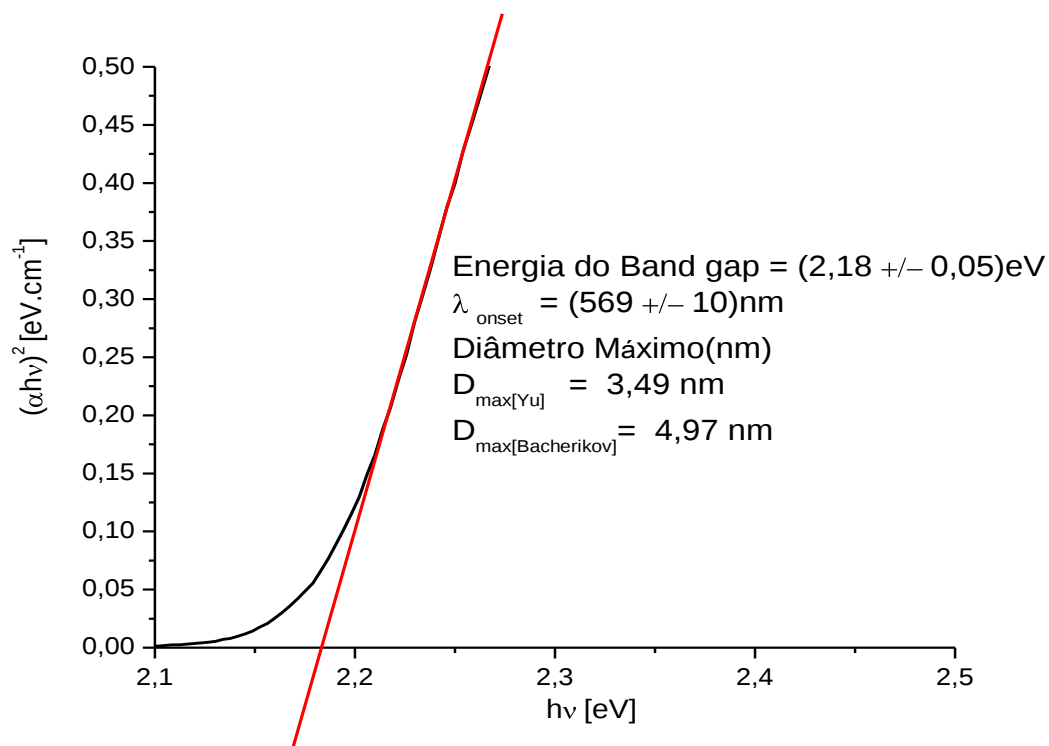


Figura 5.10 - Espectro de absorção óptica das partículas de CdSe da amostra A em PVA–COOH solução $[1,0 \text{ mol L}^{-1}]$ usando a Relação entre $(\alpha h\nu)^2$ e $h\nu$ após 3 dias de síntese em destaque.

A tabela 5.2 apresenta os resultados dos cálculos do diâmetro médio das partículas de PQs de CdSe obtidos pelas equações empíricas, eq. 3.10 e 3.11. O diâmetro médio calculado para as nanopartículas das amostras de PQ de núcleo de CdSe foram de $(2,8 \pm 0,1)\text{nm}$ e $(2,9 \pm 0,1)\text{nm}$ pelas referências Yu (YU, 2003) e Bacherikov (BACHERIKOV, 2006), respectivamente. Também são apresentados os valores médios de banda proibida e comprimentos de onda relativos ao “onset” dos espectros de UV-Vis para as amostras de CdSe sintetizadas.

Tabela 5.2 - Cálculo do diâmetro dos núcleos DQs de CdSe usando valores de λ_{onset} obtidos das curvas absorção

Amostra	λ_{onset} (nm)	E_g (eV)	Diâmetro (nm)	
			D(nm) _[Yu]	D(nm) _[Bacherikov]
(Bulk)	713	1,74	>15	>12
Média	569	2,2	3,5	4,0
DP	2	0,1	0,1	0,1

Pela análise dos resultados da tabela 5.2, pode-se verificar que o valor médio de energia de banda proibida referente ao onset, E_{gonset} , obtido é maior que o valor da energia de banda proibida para o sólido estendido (bulk) de CdSe (1,74eV). Este deslocamento está associado ao efeito do confinamento quântico característicos para nanopartículas de CdSe (MANSUR, MANSUR, 2010) confirmando a formação de pontos quânticos de CdSe.

5.2.2. Caracterização por UV-Vis da casca de CdS

Espectro de UV-Vis é uma ferramenta primordial no monitoramento do crescimento de casca durante a síntese de nanopartículas com estrutura núcleo/casca, pelo deslocamento do primeiro pico de absorção em função do crescimento da casca. O crescimento da monocamada de CdS em estruturas núcleo/casca de CdSe/CdS provoca o deslocamento denominado de “RedShift” do primeiro éxciton do pico de absorção (LIU, et al, 2000; DU et al, 2010). As figuras 5.11 e 5.12 mostram os espectros de absorção obtidos para a amostra de núcleo de CdSe e nanopartículas de com estrutura núcleo/casca de CdSe/CdS, bem como as imagens das amostras após estabilidade.

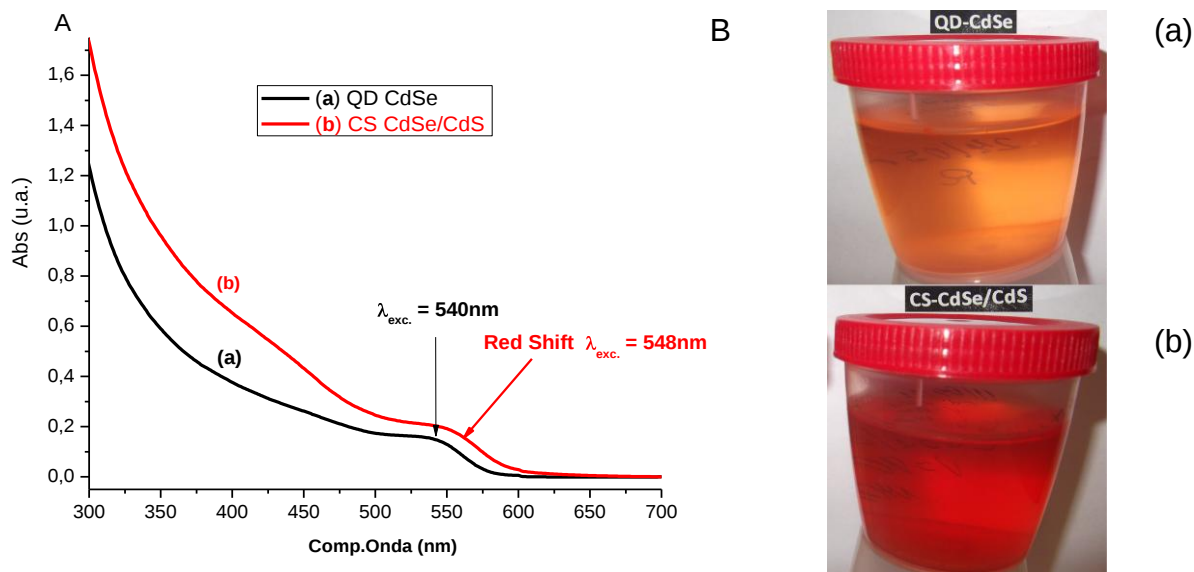


Figura 5.11 - (A) Detalhes dos espectros de absorção óptica UV-vis das amostras de soluções PVA-COOH-: (a) núcleos de CdSe, (b) núcleo/casca de CdSe/CdS; (B) Dispersão coloidal: (a) núcleos de CdSe, (b) CS CdSe/CdS, com resultado do efeito do tamanho no confinamento quântico causado por nucleação e crescimento de nanopartículas.

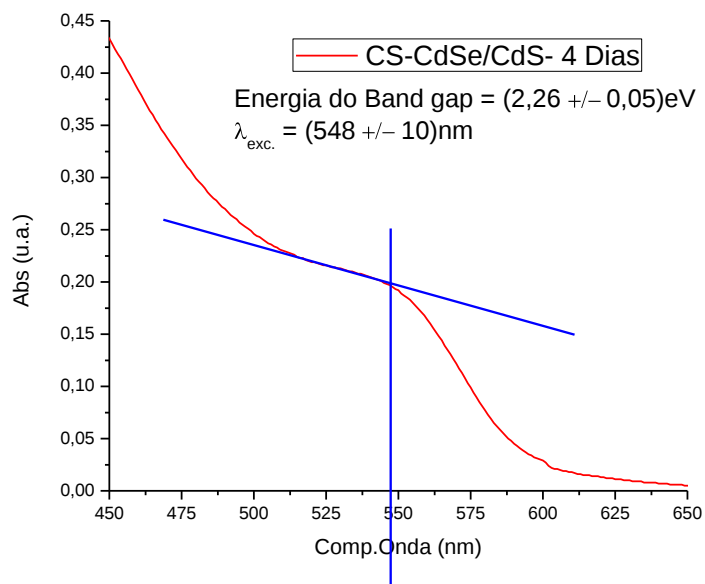


Figura 5.12 - Espectro de absorção óptica das amostras: (a) núcleo de CdSe21 após 3 dias de síntese, (b) estrutura núcleo/casca de CdSe/CdS após 4 dias de síntese em PVA-COOH solução $[1.0mol\ L^{-1}]$.

Na análise dos espectros das Fig. 5.11 e 5.12 mostram o aparecimento considerável de “*Red Shift*” do primeiro *exciton* do pico absorção com valores de 540nm para 548nm, Fig. 5.13 (b) coerentes com os resultados obtidos por Wang e Liu (WANG, 2009) e (LIU, et al. 2000).

Peng *et al.* (1997) reportaram a síntese de nanopartículas com crescimento epitaxial de nanopartículas núcleo/casca de CdSe/CdS e estrutura cristalina Wurtzita. Camadas de casca com até três monocamadas com espessuras de 0,35 nm conforme parâmetro de rede referente ao plano (002) da estrutura wurtzita foram crescidas sobre núcleos com diâmetros entre 2,3 a 3,9nm. Segundo os autores todas as estruturas de CdSe/CdS apresentaram deslocamento *red shift* com o aumento da espessura da monocamada de CdS. As amostras com duas monocamadas de 0,35nm apresentaram até 50% de aumento do rendimento quântico de fotoluminescência e aumento da fotoestabilidade (PENG, 1997).

Na análise dos espectros de UV-Vis da estrutura núcleo/casca de CdS/CdSe não apresentam nenhuma característica de transição de absorção dos pontos quânticos de CdS, que indicaram o crescimento de pontos quânticos de CdS durante o crescimento epitaxial da camada de casca de CdSe, conforme resultados reportados por Liu, *et al*, 2000.

5.2.3. Fotoluminescência núcleo de CdSe e nanopartículas com estrutura NC de CdSe/CdS

A figura 5.13 (a) e (b) mostram os espectros e as imagens de fotoluminescência obtidas à temperatura ambiente para as amostras de PQ de CdSe e NC de CdSe/CdS, respectivamente

Analisando os espectros pode-se notar a presença de um pico aproximadamente 600nm atribuído aos pontos quânticos de CdSe. Outro pico bem definido pode ser visto em 755nm. Na figura 5.14(b), possível observar a elevação da intensidade do pico de 575nm, com o desaparecimento do pico de 755nm. Esta mudança pode-se

atribuir ao crescimento da camada Shell de CdS com espessura com a passivação de sítios de recombinação na superfícies dos núcleos de CdSe, conforme sugere Liu et al (LIU, et al, 2000).

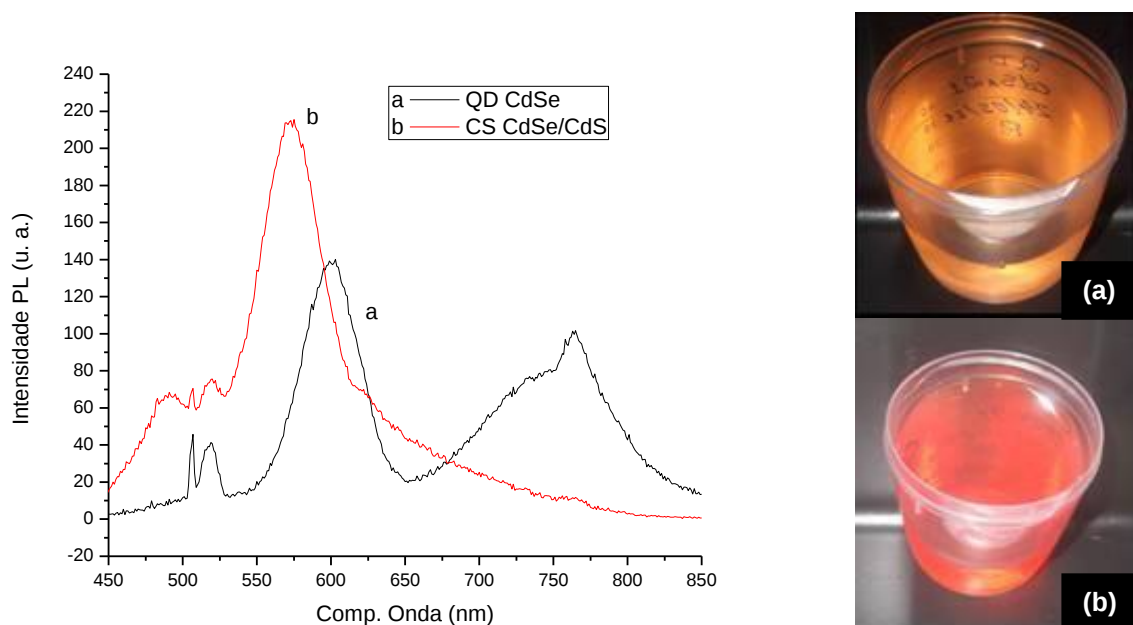


Figura 5.13 - Espectros de fotoluminescência e imagens de fluorescência para (a) amostra PQ núcleo de CdSe e (b) nanopartículas de CdSe/CdS CS.

A figura 5.14 apresentam as imagem das amostras sintetizadas a temperatura ambiente. A figura 5.15 apresenta imagens de fluorescência utilizando gabinete de observação e lâmpada de ultravioleta com comprimento de onda de 254nm.

As imagens mostram a diferença de intensidade de luminescência das nanopartículas de núcleo de CdSe e nanopartículas com estrutura CS de CdSe/CdS, associada ao crescimento da casca de CdS nos núcleos de CdSe.

O deslocamento entre o pico do espectro de fotoluminescência em relação ao pico do espectro de absorção é chamado de deslocamento "Stokes". A variação de energia se deve a diferença de energia de emissão do fóton absorvido. Nanopartículas possuem níveis de impureza entre os níveis discretos da banda de valência e a banda de condução. Após a formação do par elétron/buraco, *éxciton*, o elétron sofre interferência de fônons da rede, emitindo energia de forma não radioativa, o que torna a luminescência menor que a absorção absorvida. Consequentemente, diz o

deslocamento de Stokes diminui à medida que aumenta o tamanho da partícula (NETO, 2009 e DAI, 2006). A análise dos espectros de UV-Vis e fotoluminescência, figura 5.16, mostra o deslocamento de “Stokes” de 56nm para a amostra estudada.

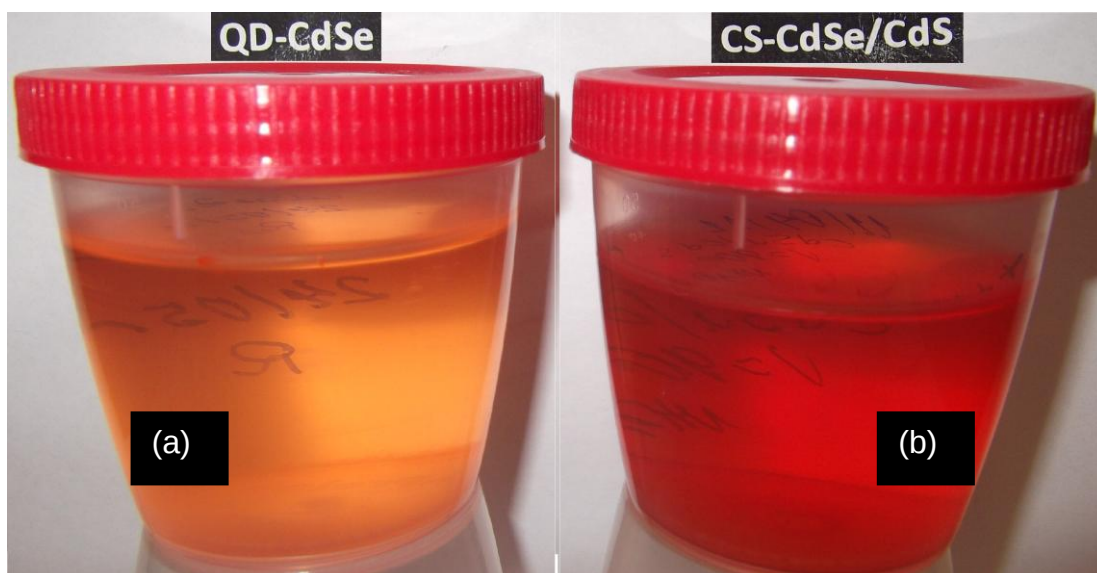


Figura 5.14 - Imagens das amostras sintetizadas: (a).nanopartículas de PQ de CdSe, (b) nanopartículas de CS de CdSe/CdS

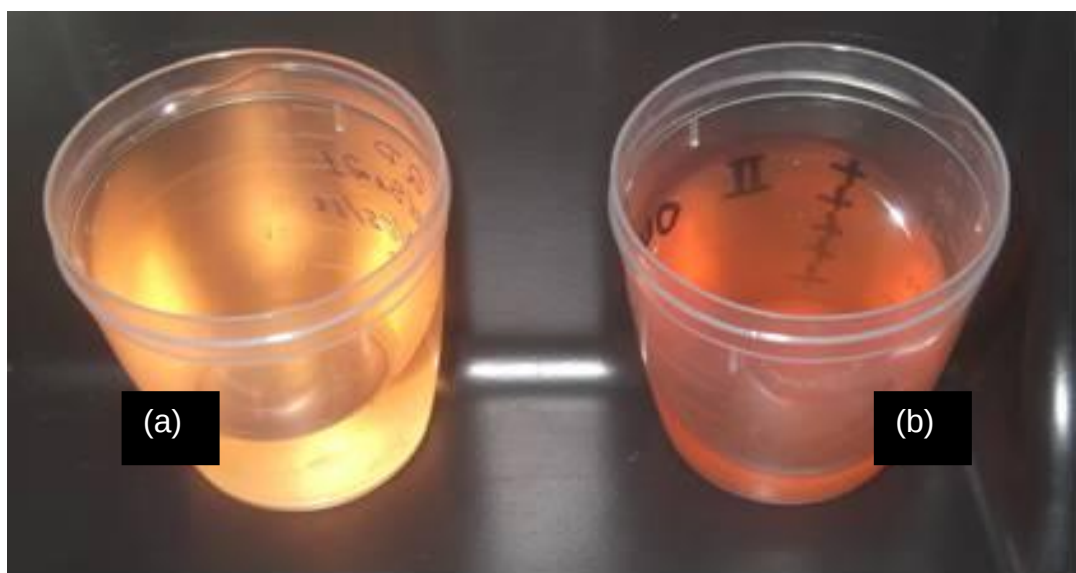


Figura 5.15- Imagens de fluorescência com Lâmpada de λ de 254nm: (a).nanopartículas de PQ de CdSe, (b) nanopartículas de CS de CdSe/CdS.

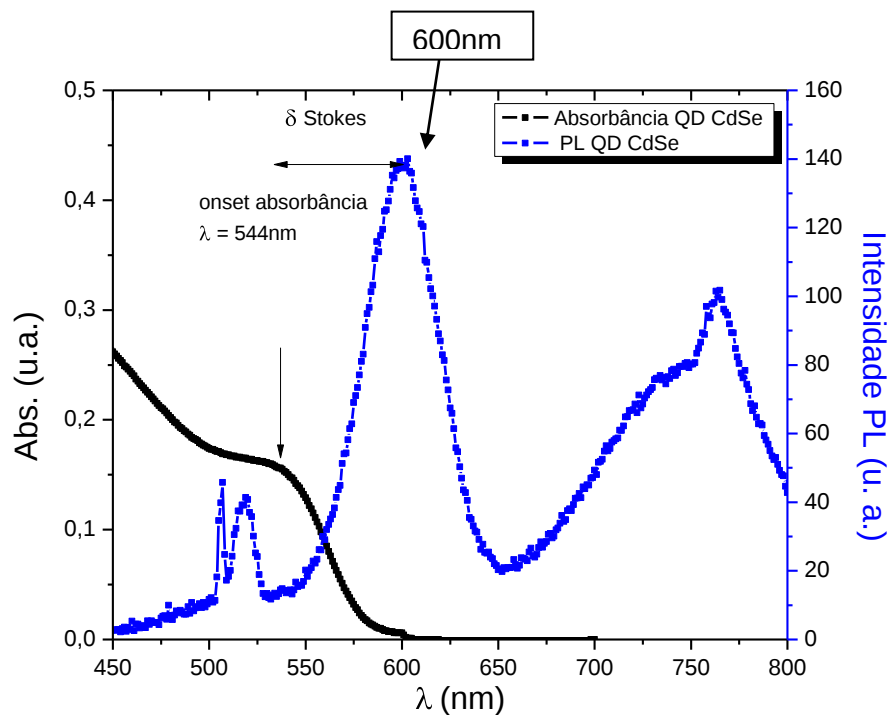


Figura 5.16 - (a) Espectro de absorção e (b) espectro de emissão para nanopartículas de CdSe.

5.2.4. Análise dos núcleos de CdSe e nanopartículas com estrutura Núcleo/Casca de CdSe/CdS por TEM

A tabela 5.3 apresenta os parâmetros para cada sistema escolhidos para a produção das nanopartículas do tipo CdSe/CdS, com estrutura núcleo/casca na literatura.

Tabela 5.3 - Parâmetros dos materiais selecionados para síntese de NC de CdSe/CdS

Material	Estrutura	$E_{q,Qd}$ (eV)	Parâmetro de rede (nm)
CdS	Wurtzita/blenda de zinco	2,77	0,4 a 0,5 ^(a)
CdSe	wurtzita ^(c)	2,75 ^(b)	0,43 a 0,70 ^(c)
CdSe	wurtzita ^(d)		0,35 ^(d) Plano (002)

^(a) Mansur *et al.* (2011); ^(b) Mansur e Mansur (2011) ; ^(c) Reiss *et al.* (2009). ^(d) DU *et al.* (2010).

Na figura 5.17 (a) é apresentada a imagem obtida por Microscopia eletrônica de transmissão e (b) o espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) para a amostra do núcleo de nanopartículas de CdSe com razão molar de $\text{Cd}^{2+}:\text{Se}^{2-}$ de 2:1, respectivamente. O espectro de EDS mostra a presença relevante dos elementos Cd, Se. O pico de cobre é relativo ao material do suporte reticulado usado como porta-amostra.

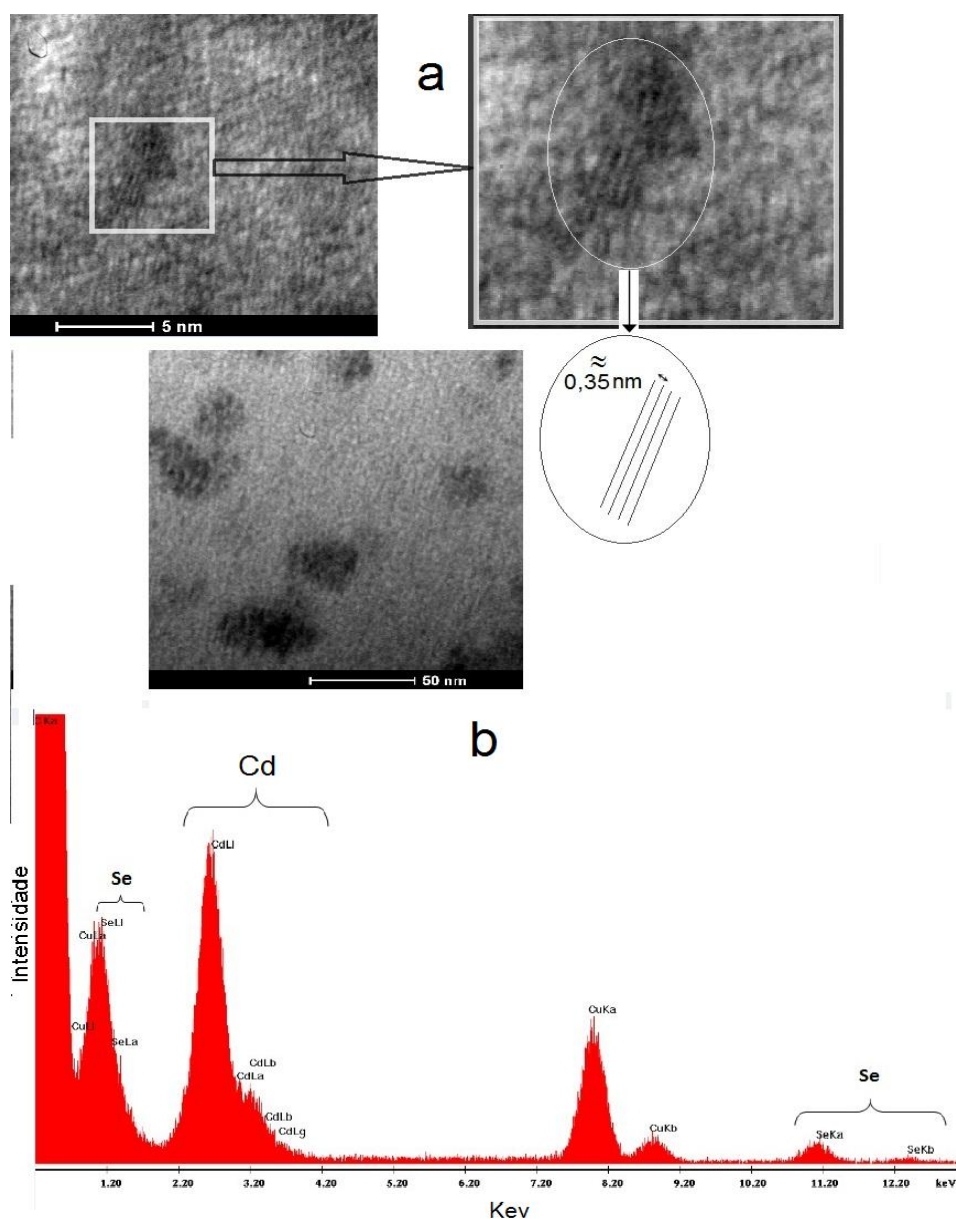


Figura 5.17 - (a) Imagem de TEM e o parâmetro de rede; (b) EDS das nanopartículas do núcleo de CdSe.

A figura 5.18 apresenta as imagens obtidas por Microscopia eletrônica de transmissão para nanopartículas de CdSe/CdS com estrutura núcleo/casca. Na figura 5.19(c) observa-se o espectro de energia dispersiva de raio-X (EDS) para a amostra de CS de CdSe/CdS. O espectro mostra a presença relevante dos elementos Cd, Se e S. Os picos de Cu e C são relativos ao material do *grid* utilizado como suporte para análise das nanopartículas. Em destaque na figura 5.18(a) observa-se os parâmetros de rede com tamanho de $(0,42 \pm 0,02)$ nm para a nanopartículas CS de CdSe/CdS.

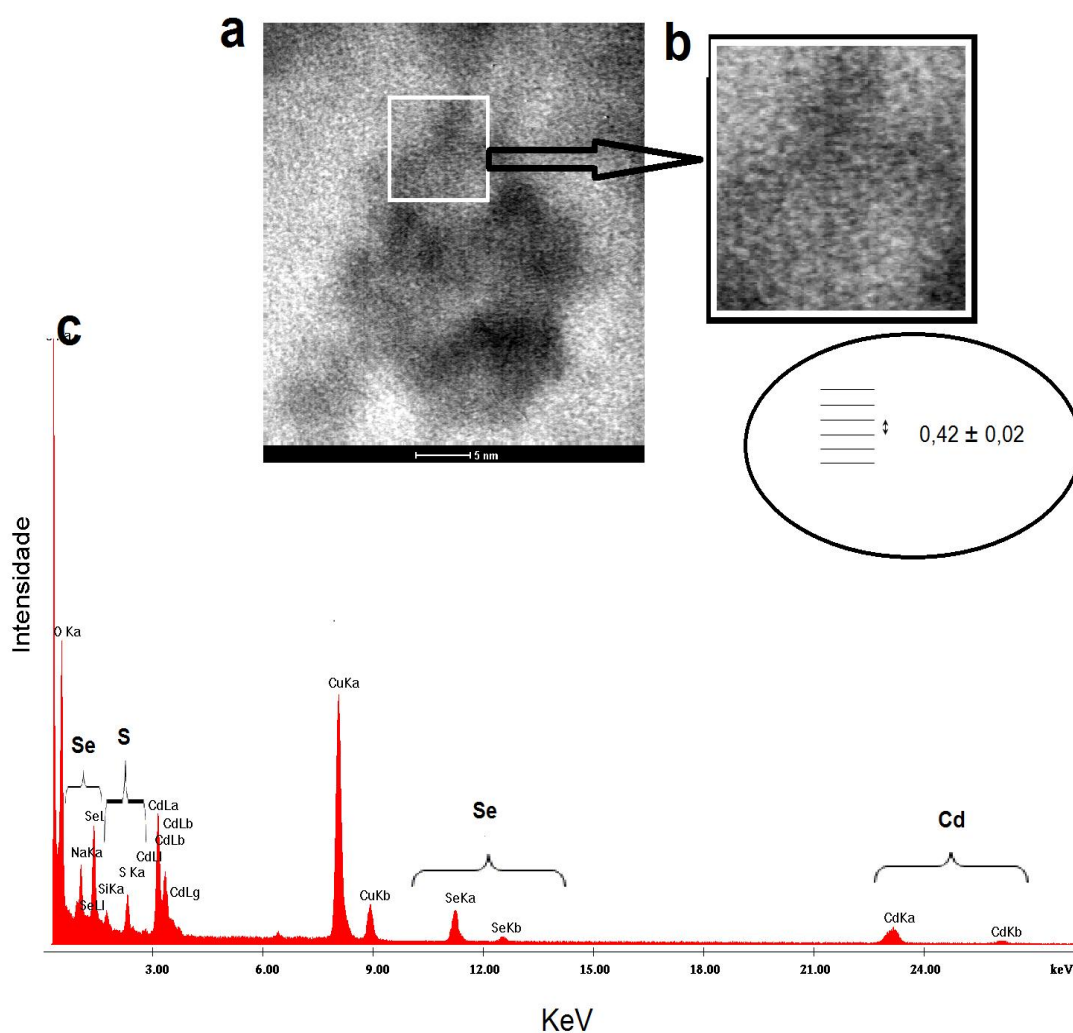


Figura 5.18 - (a) Imagem de TEM, (b) parâmetro de rede e (c) EDS das nanopartículas com estrutura CS de CdSe/CdS.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram utilizadas para avaliar a dispersão e tamanho do parâmetro de rede e forma das nanopartículas das amostras de núcleo de CdSe e nanopartículas de CdSe/CdS com estrutura núcleo/casca. As figuras 5.19 e 5.20 apresentam as imagens obtidas por MET, bem como a distribuição de diâmetros em nm obtidas com ferramentas de avaliações disponíveis no software de imagens *Image J*.

Os valores de parâmetros de rede obtidos para as amostras do núcleo de CdSe e casca de CdS estão de acordo com dados obtidos na literatura para amostras de CdS com estrutura wurtizita (MANSUR *et al.*, 2011) e .

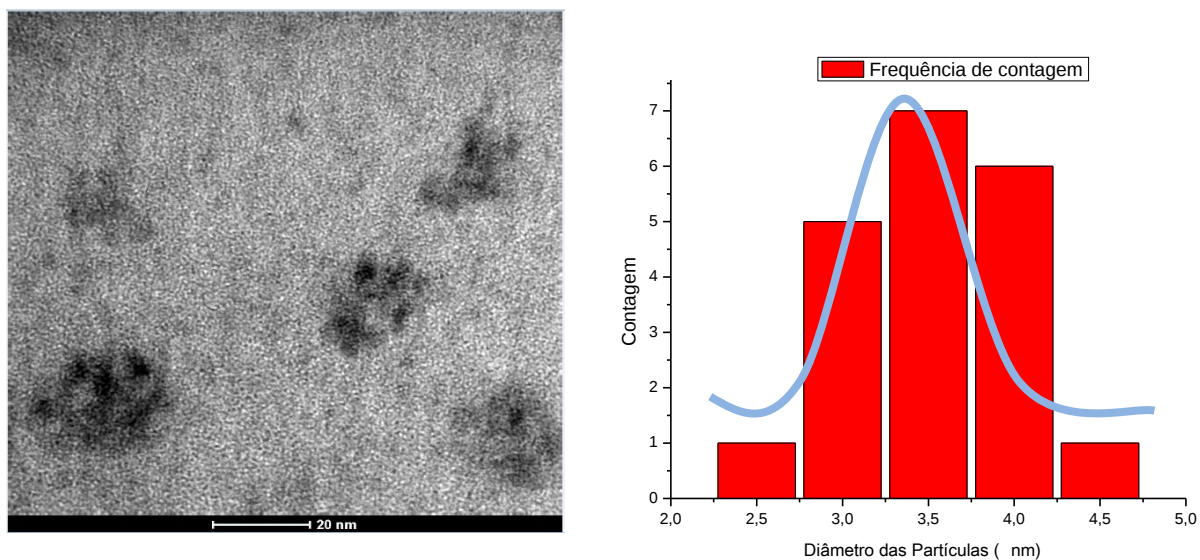


Figura 5.19 – (a) Imagem de TEM para amostra de núcleos CdSe e (b) histograma de distribuição de tamanho para núcleos de CdSe.

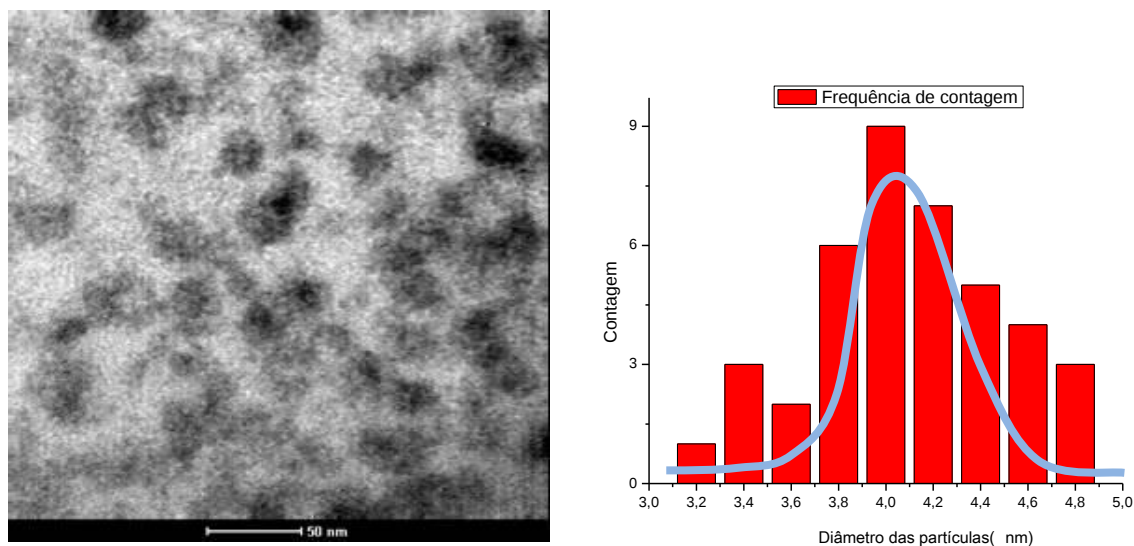


Figura 5.20 - (a) Imagem de TEM para amostra nanopartículas CS CdSe/CdS e (b) histograma de distribuição de diâmetros para a amostra CS .

O diâmetro médio de 3,49nm das nanopartículas de CdSe obtidos pelos espectros de UV-vis figura 5.10, estão de acordo com o diâmetro médio obtido através da imagem

de transmissão para as nanopartículas de CdSe ($3,5\text{nm} \pm 0,1\text{nm}$) figura 5.20(b).

Os resultados obtidos por TEM, mostram histograma de distribuição, figura 5.20(b) com diâmetro médio das nanopartículas com estrutura NC de $(4,2 \pm 0,3)\text{nm}$.

Espessura da casca de CdS nas das nanopartículas de CdSe/CdS com estrutura núcleo casca.

Peter Reiss, (2009) determinou a espessura da camada Shell de CdS usando os parâmetros do “bulk” do cristal utilizado na camada Shell, segundo as equações 4.3, 4.4 e 4.5 da sessão anterior. Foram encontrados o valor de $0,07\text{mmol}$ do precursor de sulfeto, S^{2-} para produzir uma monocamada de CdS com espessura de $0,35\text{nm}$. De acordo com os valores das concentrações adotadas no procedimento de síntese da camada Shell, a quantidade de precursor de S^{2-} utilizada na síntese foi de $0,02\text{mmol}$. Este valor leva ao resultado de espessura abaixo de uma unidade de monocamada, com a espessura de $0,1\text{nm}$. Pela análise dos resultados obtidos pelas imagens de TEM, os resultados dos histogramas de distribuição de diâmetros dos núcleos e das estruturas NC pode-se estimar o valor da espessura da casca de CdS pela diferença dos valores médios dos diâmetros das partículas. O estimado é de $0,35\text{nm}$ coerente com o do parâmetro de rede para a estrutura da casca de CdS, de $0,35\text{nm}$.

5.3. ETAPA II (ROTA II) – Síntese e Caracterização das nanopartículas com estrutura núcleo/casca de CdSe/CdS com duas monocamadas estáveis a temperatura de 5°C .

5.3.1. UV-Vis

A caracterização por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível permitiu o monitoramento do crescimento e estabilidade dos nanocristais com variação do processo de síntese da casca de CdS.

A figura 5.21 mostra os de espectros de absorção obtidos para as amostras de nanopartículas de núcleos de CdSe e nanopartículas com estrutura núcleo/casca de CdSe/CdS sintetizadas a temperatura ambiente e mantidas em refrigeração durante a fase de crescimento das monocamadas de CdS e destaque dos valores de comprimentos de onda correspondente ao primeiro éxciton do pico de absorção.

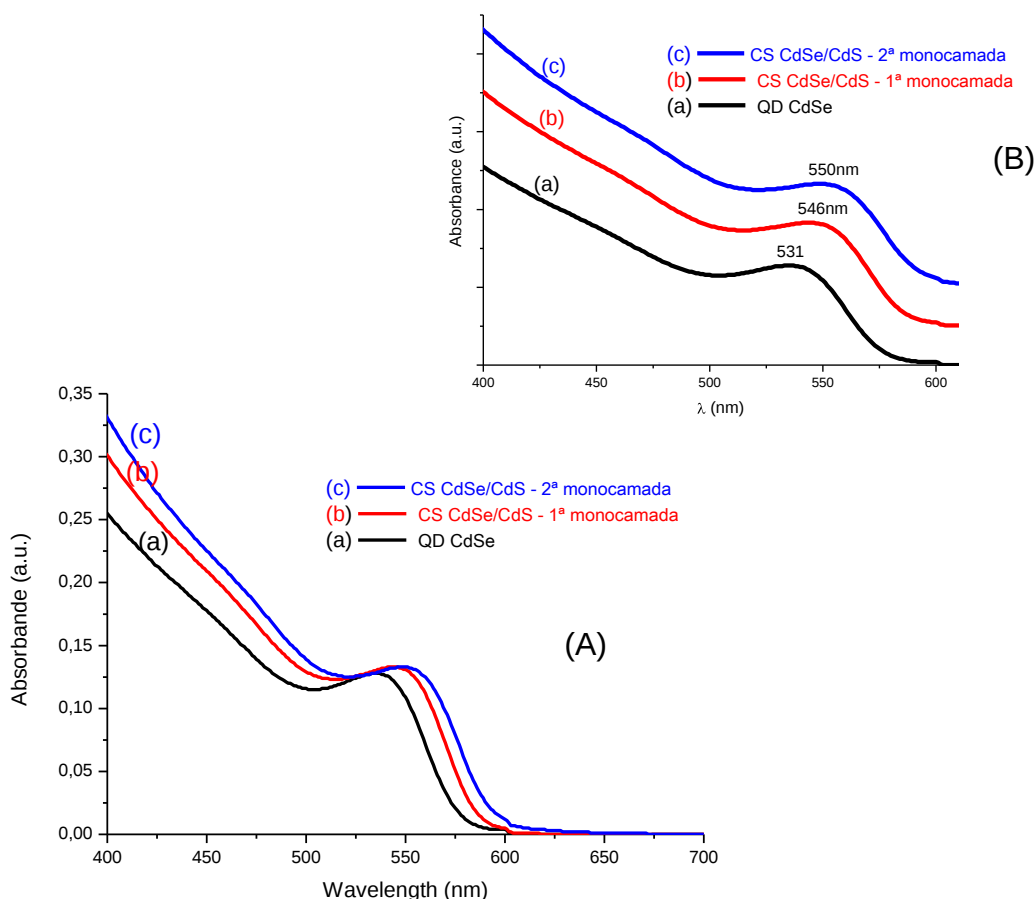


Figura 5.21 – (A) Espectros de UV-vis para as amostras de CdSe e CdSe/CdS com uma e duas monocamadas. (B) Espectros deslocados em λ para facilitar a visualização.

Na análise dos espectros da figura 5.21(a) e possível observar o aparecimento da banda em 531nm, característica da formação de pontos quânticos de CdSe usados na síntese de nanopartículas de núcleo/casca de CdSe/CdS. O tamanho médio das partículas calculado a partir do espectro de absorção para as amostras mantida a temperatura ambiente e sobre refrigeração é de $(2,71 \pm 0,4)$ nm. Os espectros das amostras com estrutura núcleo/casca revelam *Red Shift* do primeiro éxciton do pico de

absorção, no crescimento da 1ª e 2ª monocamada de casca de CdS, figura 5.21(b) e figura 5.21(c), respectivamente. Os resultados de “*Red Shift*” encontrados estão de acordo com dados publicados por Liang et al, (LIU, et al, 2000).

A tabela 5.4 apresenta o resumo dos resultados referente aos resultados obtidos do diâmetro, energia de banda proibida e comprimentos de onda relativos ao éxciton dos espectros de UV-Vis para as nanopartículas de núcleo de CdSe e núcleo/casca de CdSe/CdS.

Tabela 5.4 - Resumo dos resultados obtidos pelos espectros de UV-Vis

Nanopartículas com estrutura núcleo/casca			Diâmetro médio nm	Eg eV	$\lambda_{\text{éxciton}}$ nm	Red Shift nm
Núcleo	CdSe		2,7±0,4	2,34	531	-
Casca	CdS	1ª monocamada	≤ 3,4	2,27	546	15
		2ª monocamada	≤ 4,1	2,26	550	4

A análise dos resultados mostram que o valor de energia de banda proibida, obtido para a amostra de núcleo de CdSe sintetizada é maior que o valor de Eg para o sólido estendido de CdSe (1,74eV). Este aumento de energia (“*blue shift*”) igual a 0,60eV ocorre devido ao efeito de confinamento quântico (MANSUR, MANSUR, 2011).

Em comparação com núcleos CdSe as nanopartículas com estruturas núcleo casca de CdSe/CdS os espectros de UV-Vis confirmam a Red Shift característico da formação de estrutura núcleo/casca, segundo o que é reportado na literatura (DENG, et al, 2006).

5.3.2. TEM

- **Núcleo de CdSe**

Imagens de TEM foram obtidas e utilizadas para auxiliar na análise de distribuição de tamanhos, dispersão e forma das partículas além de possibilitar obter distribuição do tamanho médio das partículas com recursos do software de imagem *Image J*. As

figuras 5.22 e 5.23 apresentam as imagens obtidas por Microscopia eletrônica de transmissão e distribuição de histograma de distribuição de diâmetros da amostra de núcleos de CdSe.

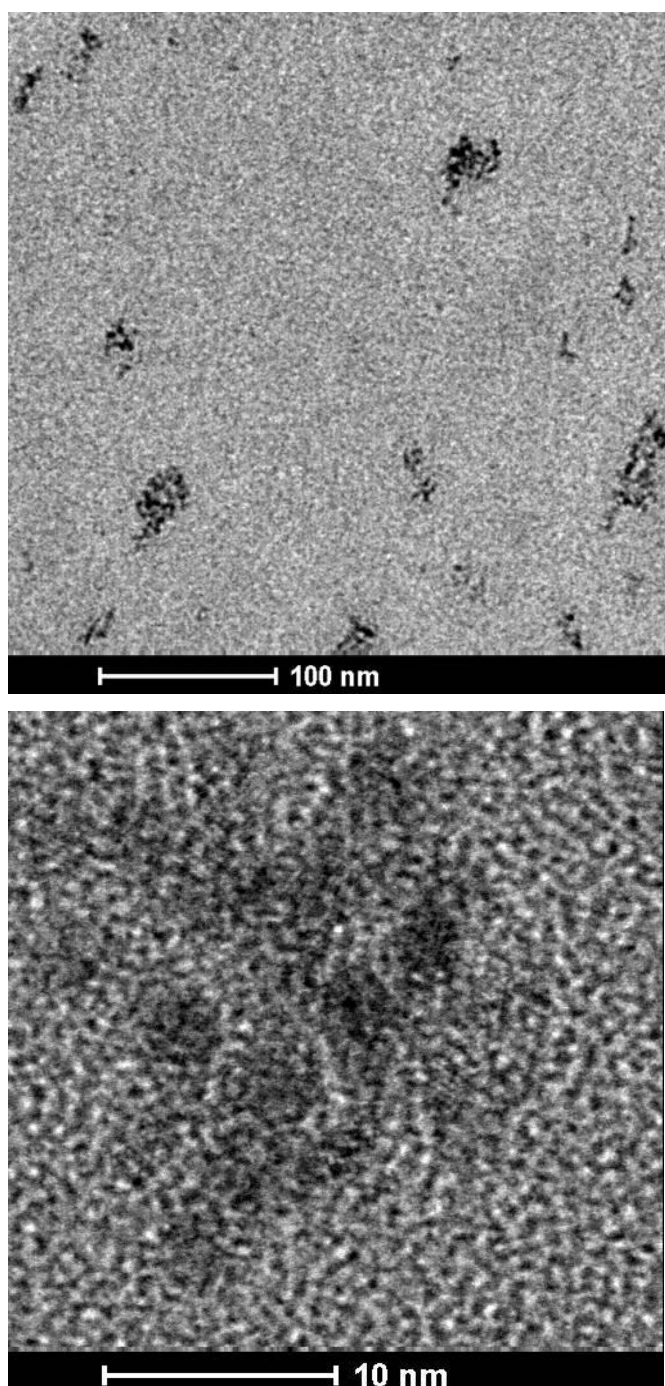


Figura 5.22 - Imagens de TEM para amostra dos núcleos de CdSe

Na figura 5.23(a) é apresentada imagem de TEM com o valor do parâmetro de rede obtido para a amostras de núcleo de CdSe.

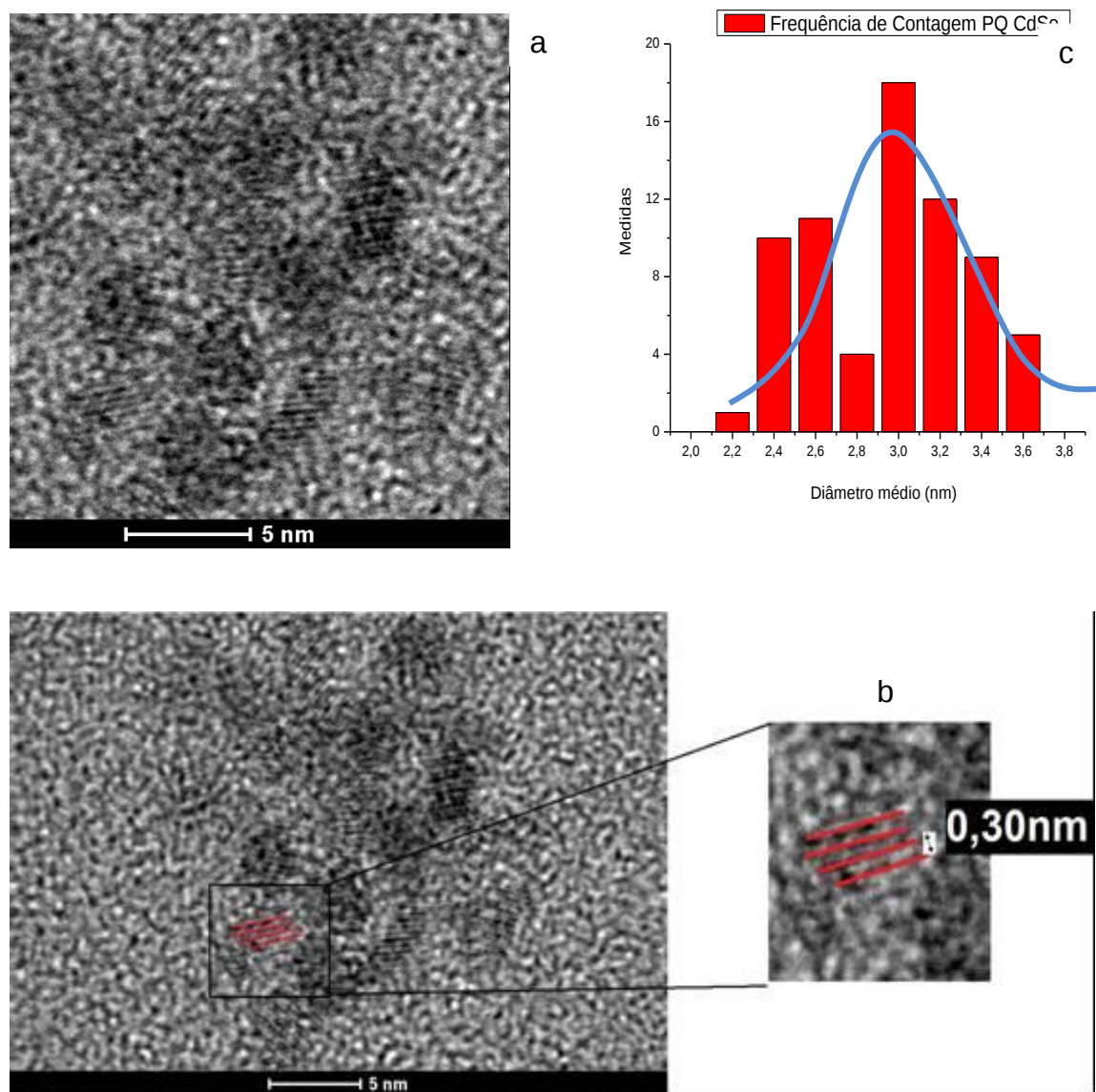


Figura 5.23 - (a)- Imagem de TEM, (b) parâmetro de rede Imagens de TEM para amostra dos núcleos de CdSe e (c) histograma de distribuição de diâmetros para a amostra núcleos de CdSe. Diâmetro médio encontrado de $(2,9 \pm 0,4)$ nm.

Os resultados obtidos de TEM revelam que a amostra de núcleos de CdSe apresentam valores de diâmetros médios $(2,9 \pm 0,1)$ nm coerentes com os resultados obtidos pelas análises dos espectros de UV-Vis $(2,7 \pm 0,4)$ nm. Os resultados de TEM

revelam que a amostra de CdSe tem praticamente o mesmo tamanho médio que os resultados observados nos espectros de UV-Vis.

Ainda, na figura 5.23(b) é possível observar os parâmetros de rede com tamanho igual a $0,30\text{nm} \pm 0,02$ para uma nanopartícula de CdSe. Esta medida está próxima dos dados obtidos na literatura para amostras de CdSe com estrutura wurtzita (DU *et al.*, 2010).

A figura 5.24 apresenta o espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS) para a amostra de núcleo de nanopartículas de CdSe. O espectro mostra a presença majoritária dos elementos Cd e Se. Os picos de cobre e carbono são relativos ao suporte de reticulado de cobre revestido com filme de carbono utilizado com porta amostra utilizado como suporte para as nanopartículas durante as análises.

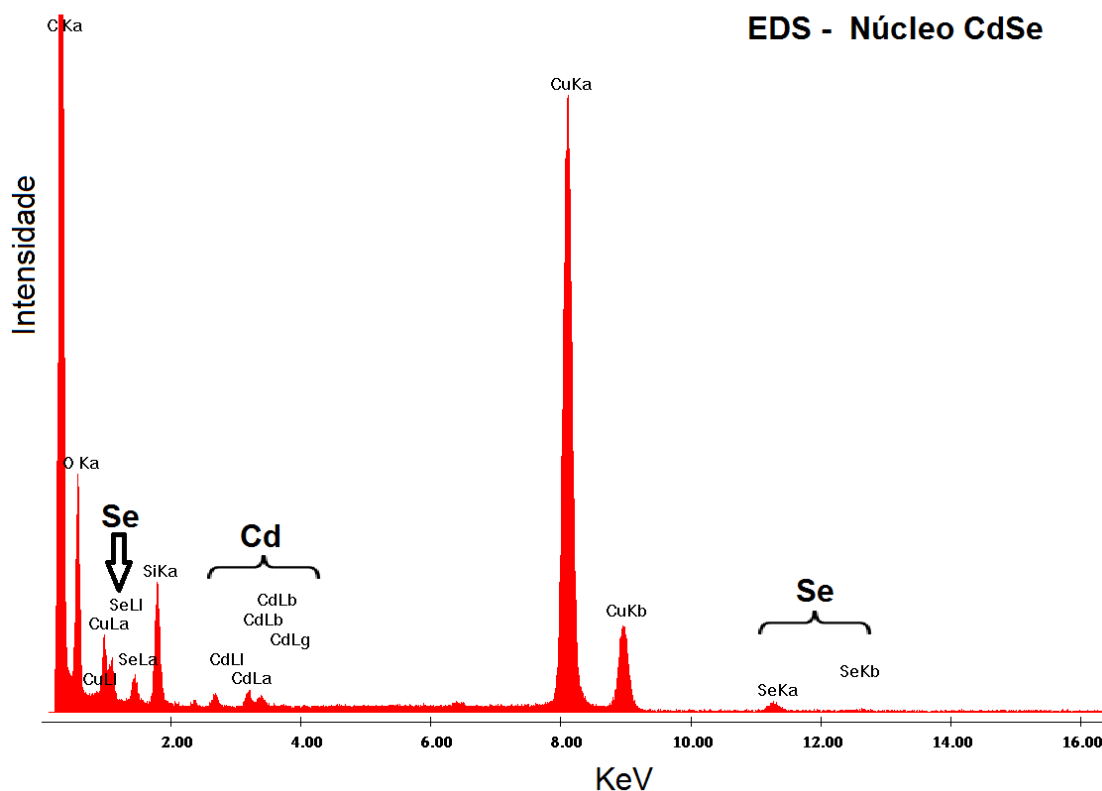


Figura 5.24 - EDS dos núcleos de nanopartículas de CdSe

- **Estrutura núcleo/casca CdSe/CdS uma monocamada.**

A figura 5.25 apresenta as imagens obtidas por Microscopia eletrônica de transmissão para nanopartículas de CdSe/CdS com uma monocamada. Na figura 5.26(a) observa-se o espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS) para a amostra de CS de CdSe/CdS. O espectro mostra a presença relevante dos elementos Cd, Se e S. Os picos de Cu e C são relativos ao material do suporte reticulado utilizado como na análise das nanopartículas. Em destaque na figura 5.26(b) observa-se os parâmetros de rede com tamanho de $(0,32 \pm 0,02)$ nm para a nanopartículas CS de CdSe/CdS. Este valor encontra-se de acordo com resultados publicados na literatura (DU *et al*, 2010).

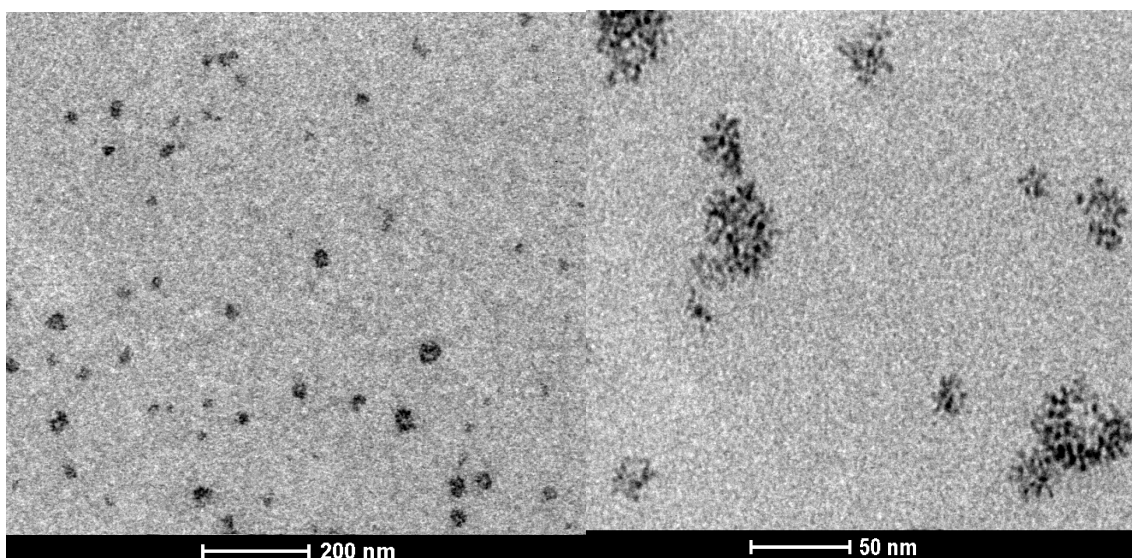


Figura 5.25 - (a,b e c) Imagens de TEM para amostra dos núcleos de CdSe e (d) histograma de distribuição de diâmetros para a amostra núcleos de CdSe. Diâmetro médio encontrado de $(2,9 \pm 0,4)$ nm.

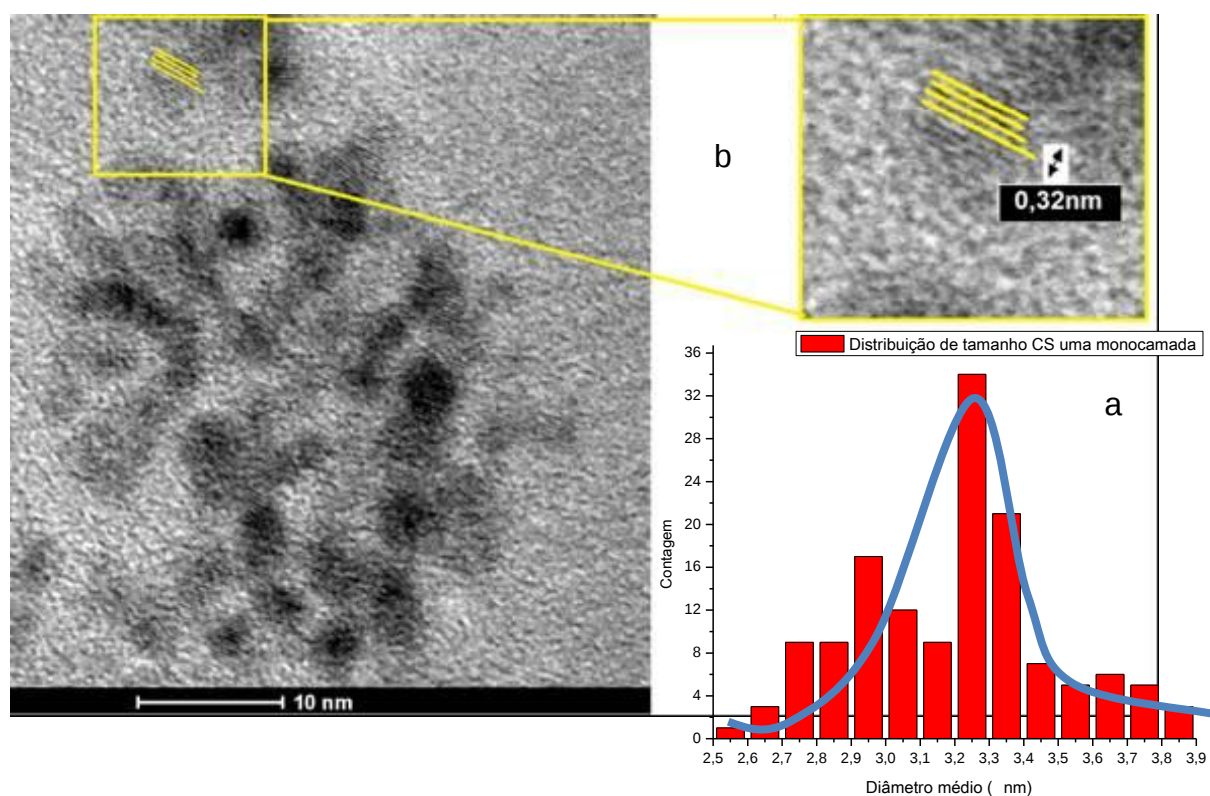


Figura 5.26 - Imagem de TEM Amostra de CS de CdSe/CdS com medida de parâmetro de rede e histograma de distribuição de diâmetros para a amostra CS CdSe/CdS. Diâmetro médio ($3,2 \pm 0,4$)nm.

- **Estrutura núcleo/casca CdSe/CdS duas monocamadas.**

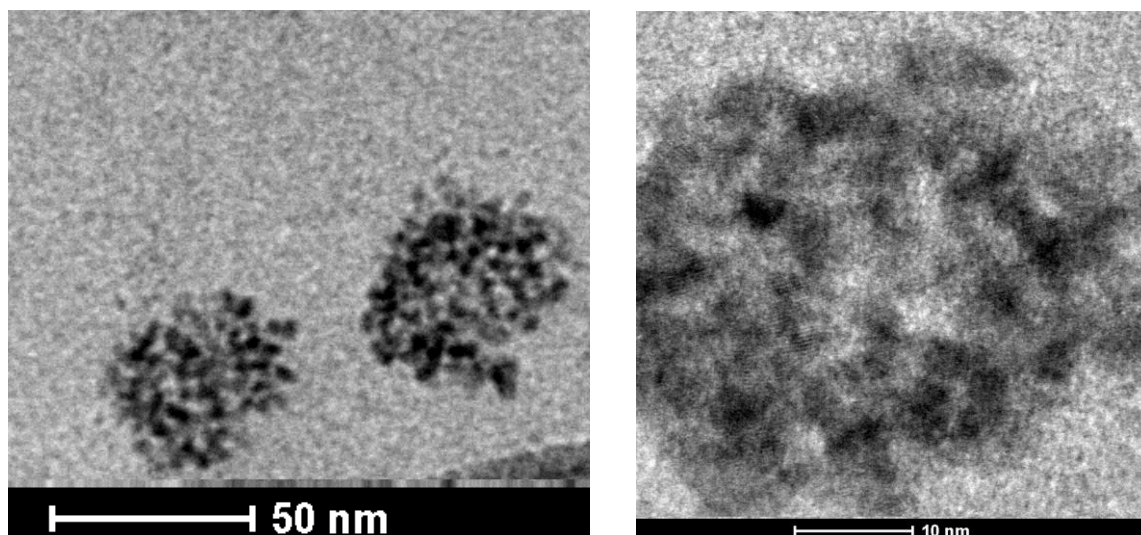


Figura 5.27 - Imagem de TEM Amostra de CS de CdSe/CdS com duas monocamada de CdS.

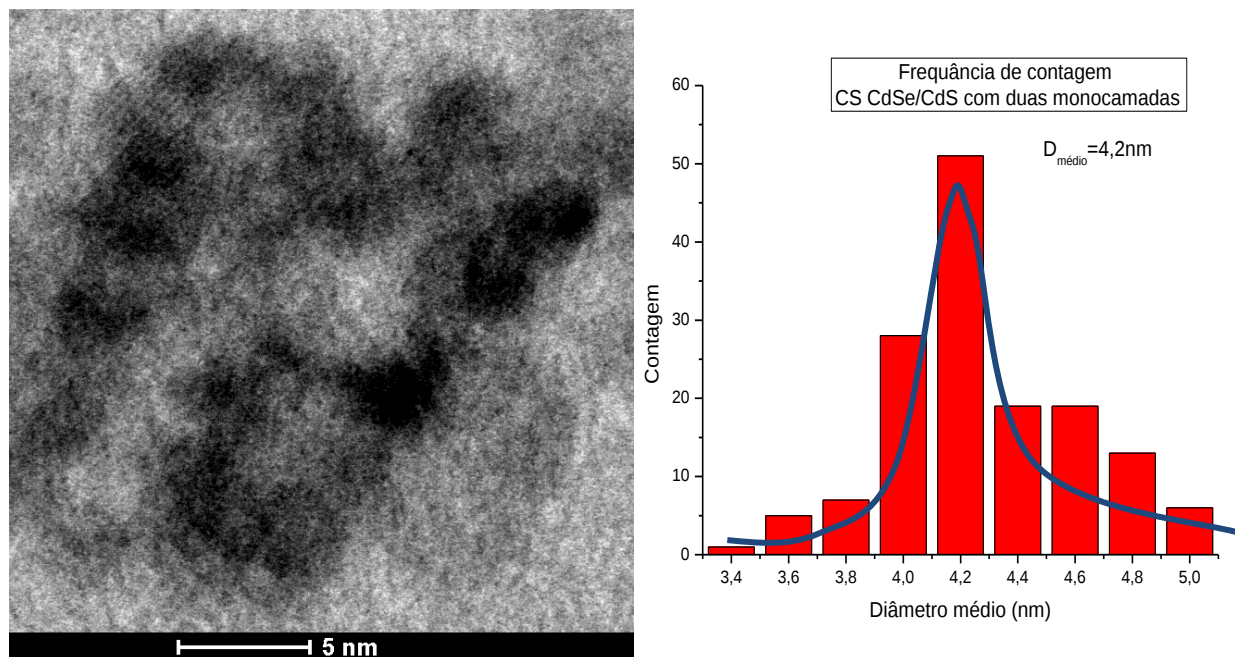


Figura 5.28- Imagem de TEM Amostra de CS de CdSe/CdS com duas monocamada de CdS e histograma de distribuição de diâmetros para a amostra CS CdSe/CdS. diâmetro médio $(4,2 \pm 0,4) \text{ nm}$.

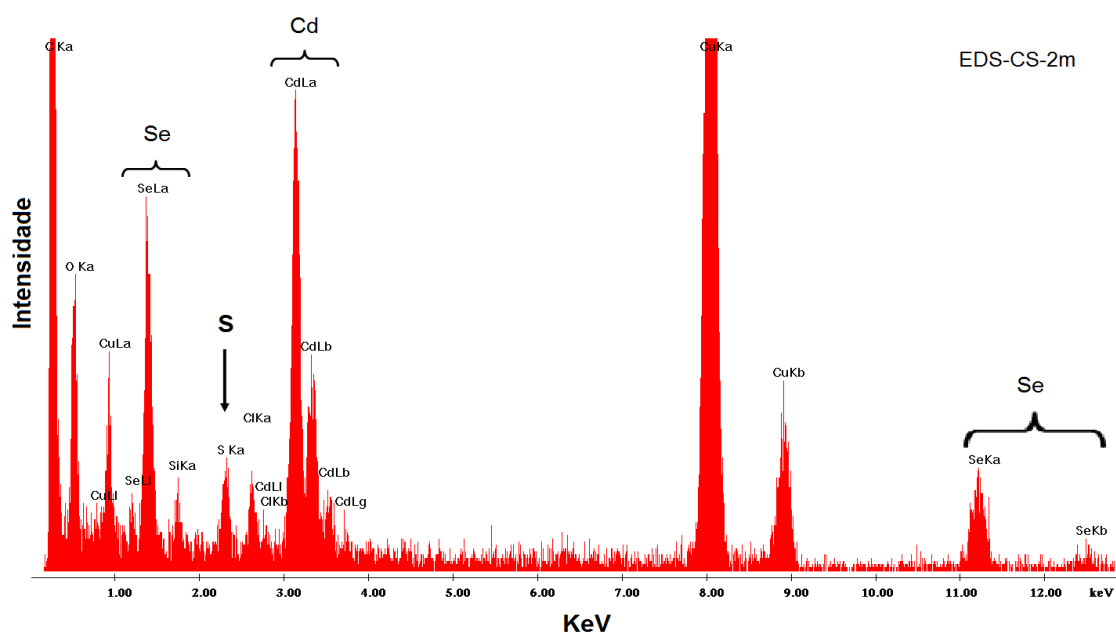


Figura 5.29 - EDS nanopartículas núcleo/casca de CdSe/CdS com duas monocamadas.

5.3.3. Fotoluminescência

A figura 5.30 apresenta o modelo para o sistema de nanopartículas de CdSe/CdS com estrutura núcleo/casca adaptado do modelo proposto por Peng (PENG *et al*, 1997).

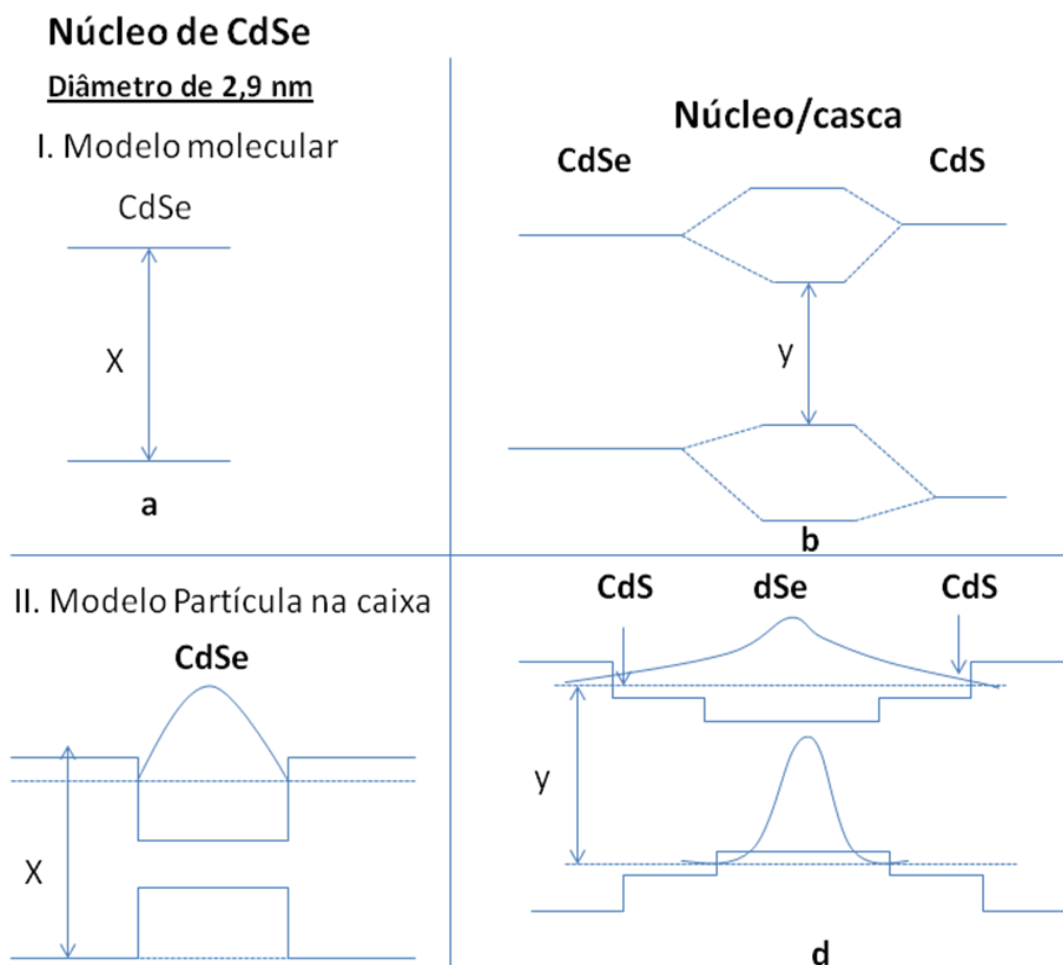


Figura 5.30 – Esquema do modelo de potenciais (linhas contínuas) para núcleo e núcleo/casca e eletrônicos níveis de energia (linhas tracejadas), descrito por um modelo molecular modelo (a, b) e um modelo de partículas em uma caixa(c, d). (a, c) representam um núcleo, enquanto (b, d) representam nanopartículas com estrutura núcleo/casca nanocristais. "X" representa o início de absorção de um núcleo CdSe de 3,4nm de diâmetro e "y" casca de CdS com espessura de 0,9nm.(adaptação PENG *et al*, 1997).

No modelo de orbital molecular proposto por PENG, os níveis de energia HOMO e LUMO representam o núcleo e estrutura núcleo/casca, respectivamente, derivados de uma estrutura tipo orbital molecular, figura 5.30(a e b). Neste modelo, o núcleo e casca são vistos como fragmentos moleculares, ao grande efeito de confinamento quântico. No modelo os níveis de energia HOMO e LUMO representam o núcleo e estrutura núcleo/casca, respectivamente, derivados de uma estrutura tipo orbital molecular, figura 5.30(a e b). Neste modelo, o núcleo e casca são vistos como fragmentos moleculares, ao grande efeito de confinamento quântico. No sistema proposto por Pan, ocorre crescimento epitaxial da estrutura núcleo/casca, (conservação de simetria interna), com defeitos mínimos. LUMO do núcleo e casca individuais se misturam fortemente pela proximidade dos níveis de energia. Consequentemente, o LUMO da estrutura núcleo/casca será amplamente deslocado por toda a estrutura. A diferença de energia entre os HOMO do núcleo/casca, no entanto, é relativamente grande. O HOMO do núcleo/casca será predominantemente do núcleo como em caráter e localizada. Assim, o *exciton* do primeiro estado do par elétron/buraco do núcleo/casca se limita mais ao núcleo.

A figura 5.31 apresentados espectros normalizados de fotoluminescência das amostras de núcleos de CdSe e sistemas com estrutura NC de CdSe/CdS obtidas pela rota II.

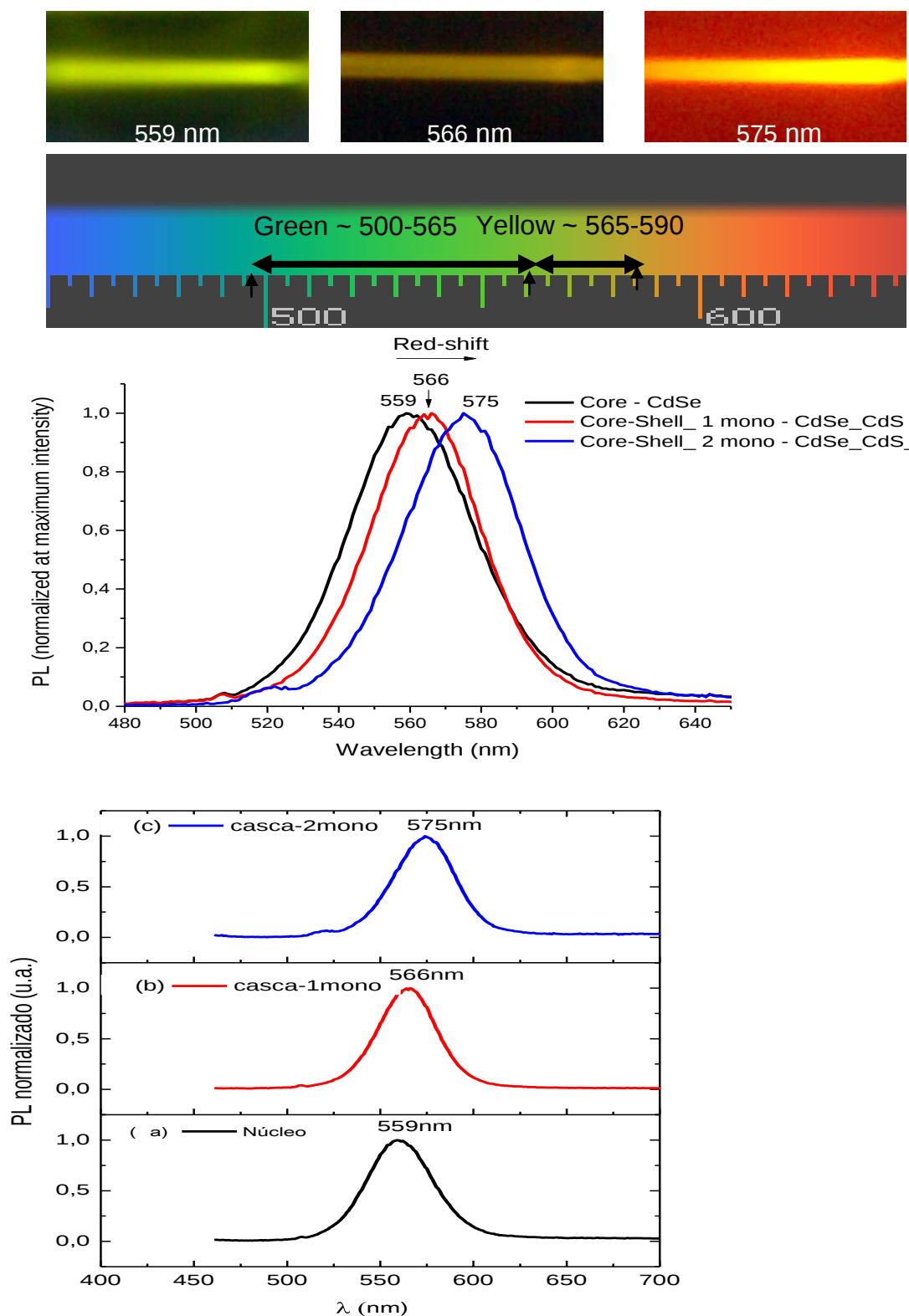


Figura 5.31 – Espectro de fotoluminescência para (a) CdSe, (b) CdSe/CdS com 1monocamada e (c) CdSe/CdS com 2 monocamadas. No detalhe, uma representação esquemática da estrutura de bandas para uma nanopartícula de CdSe/CdS.

A análise dos espectros figura 5.31 revela um pequeno deslocamento da banda localizada em 529nm para o núcleo de CdSe para 565nm e 575nm correspondente a estrutura núcleo casca com diferentes espessuras da casca de CdS, respectivamente.

O deslocamento da banda para valores de 565 e 575nm pode ser entendido como consequência da recombinação de pares doadores e receptores de elétrons (par elétron-buraco), conforme modelo de orbital molecular proposto por PENG *et al*, 1997.

6. CONCLUSÕES

6.1. Conclusão Geral

Os estudos realizados confirmam a possibilidade de síntese de nanopartículas núcleos de CdS e CdSe, bem como a formação de nanopartículas de CdSe/CdS com estrutura núcleo casca por rota coloidal aquosa, com interação com íons de Cd^{2+} e grupos da cadeia polimérica de poli(álcool vinílico carboxílico).

6.2. Conclusões específicas

- Através de técnicas de espectroscopia de absorção na região UV-vis foi obtida relação entre o diâmetro das partículas e a energia da banda proibida para as nanopartículas sintetizadas.
- O desvio *red shift* apresentado nos espectros de absorção das estruturas núcleo/casca em comparação com os espectros do material núcleo isolado indicam a formação de pontos quânticos com estrutura núcleo/casca de CdSe/CdS.
- O espectro de energia dispersiva de raios-X confirma a presença de enxofre selênio nas nanopartículas de CdSe/CdS.
- Os histogramas obtidos pelas imagens de TEM confirmam a baixa dispersão de tamanhos com valores médios de 2,9nm e 3,2nm para os núcleos de CdSe e estrutura núcleo/casca de CdS/CdSe, respectivamente.

Assim, estes resultados abrem uma ampla possibilidade de sínteses de nanopartículas com conjugações que possibilitam a aplicações na biomédicas como biomarcadores e biossensores.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Conjugar polímeros com grupos peptídicos para bioconjugação com Pontos quânticos.

Obter Pontos quânticos com estrutura núcleo/casca de semicondutores do grupo II-IV para bioconjugação.

Desenvolver rota simples de bioconjugação de PQs de semicondutores com proteína BSA e sensores enzimáticos.

Caracterizar as heterojunções dos CS-PQs por Microscopia Eletrônica de transmissão, MET, espectroscopia de absorção na região UV-vis e fotoluminescência.

Testar o sistema híbrido nanoestruturado (CS-QDs-PVA-COOH-GOx) como biossensor.

Obter Pontos quânticos com estrutura núcleo/casca de semicondutores do grupo II-IV para bioconjugação de proteínas.

8. CONTRIBUIÇÕES PARA LITERATURA

RAMANERY, F. P.; MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli ; González, Juan ; Mansur, Herman S. Synthesis and Characterization of CdSe/CdS core/shell colloidal Nanostructures. In: 10th annual meeting of Brazilian Material Research Society (Brazilian MRS), 2011, Gramado-RS. Proceedings of SBPMAT 2011, 2011. v. 1. p. 1-1

RAMANERY, F. P.; MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli ; González, Juan ; Mansur, Herman S. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CdS ESTABILIZADOS COM POLI(ÁLCOOL VINÍLICO): EFEITO DA FRAÇÃO MOLAR DOS PRECURSORES. In: 11 CBPOL, 2011, Campos do Jordão-SP. Anais do 11º CBPOL, 2011. v.1. p. 127-132.

MANSUR, Herman Sander ; MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli ; RAMANERY, F. P.; VANESSA, Schatkoski ; GONZÁLEZ, Juan. Synthesis and characterization of core-shell quantum dots using biocompatible water soluble polymer. In: 2nd Nano Today Conference, 2011, Kona, Hawaii. Programm of 2nd Nano Today Conference, 2011. v. 1. p. 681-681.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIVISATOS, A., P. Nanocrystals: building blocks for modern materials design. *Endeavour*, v. 21, p. 56-60, 1997.

ALIVISATOS, A., P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *J Phys Chem*, v. 100, p.13226-13239, 1996.

ALIVISATOS, A. P., GU, W., LARABELL, C. Quantum Dots as Cellular Probes, *Annual Review of Biomedical Engineering*, v.7, p. 55-76, 2005.

ATKINS, P., LORETTA, J. **Princípios de Química**. 4 Edição. São Paulo: Editora Bookman, 2001.

ARI, T., FIJURMIRA, H., UMEZU, I., OGAWA, T., FUJI, A. Effect of Size Confinement on the Electronic States of CdS Cluster in a Germanium Oxide Matrix. *J. Appl. Phys.*, V.28, part.1, n.3, p. 484-489, 1989.

BACHERIKOV, Y. Y. et al. CdSe nanoparticles grown with different chelates *Semiconductor physics, Quantum Electron, Optoelectron*, v. 9, p. 75-79, 2006.

BRISCOE, B., LUCKHAM, P., ZHU, S. The effects of hydrogen bonding upon the viscosity of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions. *Polymer*, v.41, p. 3841-3860, 2000.

BRUCHEZ, M., et al. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels. *Science*, v. 281, p. 2013-2016, 1998.

CLAPP, A. R., et al. Can Luminescent Quantum Dots Be Efficient Energy Acceptors with Organic Dye Donors. *J. Am. Chem. Soc.*, v.127, p. 1242, 2005.

CHIQUITO, A. J. Pontos Quânticos: Átomos Artificiais e Transistores Atômicos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 23, n.2, p. 159-167, 2001.

DAUDIN, B., *et al.* Self organization of nitride quantum dots by molecular beam epitaxy. *Materials Science and Engineering B*, v. 59, p. 330-334, 1999.

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*, v.292, p. 14-18, 2006.

DU, F., *et al.* Controllable synthesis and optical properties of CdS/CdSe hetero-nanostructures with various dimensionalities. *Materials Chemistry and Physics*, v.121, p. 118-124, 2010.

DUCAN, R.; Polymer conjugates as anticancer nanomedicines. *Nat. Ver. Cancer*, v.6, p.688-701, 2006.

DENG, D. W., YU, J., PAN, Y. Water-soluble CdSe and CdSe/CdS nanocrystals: A greener synthetic route. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 299, p. 225-232, 2006.

EFROS, A. L.; EFROS, A. L. *Sov. Phys. Semicond.* 1982, V.16, p.772.

FARIAS, P. M. A. *et al.* CdS nanoparticles structural and energetical correlations. *Materials Chemistry and Physics*, v.89, p. 21-27, 2005.

FARRÉ, M.; GAJDA-SCHRANTZ, K.; KANTIANI, L.; BARCELÓ, D.; *Anal. Bioanal. Chem*, 2008, v. 6

FERREIRA, D. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São João Del Rei, Brasil, 2007.

FEI, X., JIA, G., WANG, J. Synthesis and Stokes Shift of Water-soluble CdTe/CdS Core-Shell Estructrue Quantum Dots. *Chalcogenide Leters*, v.7 n.1, p. 83-87, 2010.

GAPONENKO, S. V.; Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals, Editora Cambridge. Studies in Modern Optics, Capítulo 2, 1998

Ge, J. P., XU, S., LIU, L. P., LI, Y. D. A Positive Microemulsion Method to Uniform Ag₂Se Nanoparticles at Low Temperature. *Chemistry a European Journal*, v. 12, p.3672, 2006.

GOMES, M. J.; Confinamento quântico em nanocristais de semicondutores dispersos numa matriz de filme dielétrico. Notas didáticas. 2004.

HARRISON, M. T., et al., Colloidal nanocrystals for telecommunications. Complete coverage of the low-loss fiber windows by mercury telluride quantum dots. *Pure Appl. Chem.* v.72, n.1–2, p. 295–307, 2000.

JAMIESON, T. et al. Biological applications of quantum dots. *Biomaterials*, v.28, p.4717-4732, 2007.

JITIANU, A. et al. New carbon multiwall nanotubes - TiO₂ nanocomposites obtained by the sol–gel method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 345&346, p. 596–600, 2004.

JUNGWIRTH, T, Theory of ferromagnetic (III, Mn) V semiconductors. *reviews of modern physics*, v.78, n.3 p. 809-864, 2006.

JUZENAS, P., CHEN, W., SUN, Y. et al. Quantum dots and nanoparticles for photodynamic and radiation therapies of cancer, *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 60, p. 1600-1614. 2008

KASTNER, M. A., et al. Charge transport in mixed CdSe and CdTe colloidal nanocrystal films. *Phys. Rev. B*, v. 82, p. 155201, 2010.

KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*, Brisbane: John Wiley & Sons, 1986.

LEE, H. et al. Photoluminescence study of in situ annealed InAs quantum dots: Double-peak emission associated with bimodal size distribution *Appl. Phys. Lett*, v.73,n.24, p.3556, 1998.

LI, Y., et al. Highly efficient visiblelight-induced photocatalytic activity of nanostructured

Ag/TiO₂ photocatalyst, *Langmuir*, v.24, p. 8351-8357, 2008.

LIU, S. M., et al. Characterization of CdSe and CdSe/CdS core/shell nanoclusters synthesized in aqueous solution, *Physica E*, v.8, p 174-178, 2000.

XIAO, Q., XIAO, C., Surface-defect-states photoluminescence in CdS nanocrystals prepared by one-step aqueous synthesis method, *Applied Surface Science*, v. 255, p.7111-7114, 2009.

MA, X.; QIAN, X.; YIN, J.; et al. Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol-Capped CdSe Nanoparticles at Room Temperature, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 252, pp.77-81.2002.

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., Quantum dots and nanocomposites, *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, v.2, p. 113-129, 2010.

MANSUR, H. S., MANSUR, A. A. P., GONZÁLEZ, J. C. Synthesis and Characterization of CdS Quantum Dots with Carboxylic-functionalized Poly (vinyl alcohol) for bioconjugation, *Polymer*, v. 52, p. 1045-1054, 2011.(a)

MANSUR, H. S.; MANSUR, A. A. P.; GONZÁLEZ, J. C. Enzyme-Polymers Conjugated to Quantum-Dots for Sensing Applications, *Sensors*, v.11, p. 9951-9972, 2011.(b)

MANSUR, H.; MANSUR, A., CdSe quantum dots stabilized by carboxylic-functionalized PVA: Synthesis and UV-vis spectroscopy characterization, *Materials Chemistry and Physics*, v. 125, p. 709-717, 2011.

MARANDI, M.; TAGHAVINIA, N.; ZAD, A. I., et al. Self-assembled one-pot synthesis of red luminescent CdS:Mn/Mn(OH)₂ nanoparticles. *Journal of Luminescence*, v. 128, p.1980-1984, 2008.

MASTAI, Y., AVIVI, S. Hodes, G., GEDANKEN, A. Sonochemical Hydrolysis of Ga^{3+} Ions: Synthesis of Scroll-like Cylindrical Nanoparticles of Gallium Oxide Hydroxide. *Journal of the American chemical society*. V. 121, n.17, p. 4196-4199, 1999.

MATHEW, S.; et al. Shifting of fluorescence peak in CdS nanoparticles by excitation wavelength change. *J. Fluoresc.*, v.21, p. 1479-1484, 2011.

MIYAUCHI, M.; et al. Photoinduced hydrophilic conversion of TiO_2/WO_3 layered thin films, *Chem. Mater.*, v.14, n. 11, p. 4714-4720, 2002.

MORITANI, T., KAJITANI, K. Functional modification of poly(vinyl alcohol) by copolymerization: 1 Modification with carboxylic monomers. *Polymer*, v. 38, n. 12, p. 2933-2945, 1997.

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*, p.8706–8715, 1993.

MURPHY, C. J.; COFFER, J. L., Quantum Dots: A Primer, *Focal Point*, v. 56, n.1, p.16-27, 2002.

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

PAL, B.N., BASU, S., CHAKRAVORTY, D. Humidity sensing by fractally grown nanocomposite, *J. Appl. Phys.*, v. 97, p. 034311-4, 2005.

PAN, D. C. et al. Synthesis of extremely small CdSe and highly Luminescent CdSe-CdS CS nanocrystals via a novel two-phase thermal approach, *Advanced Materials*, v.17, n.2, p. 176-178, 2005.

PEPPAS, N. A., HASSAN, C. M. Structure and application of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing thawing methods. *Adv Polym Sci.*, v. 153, p. 37-65, 2000.

PEPPAS, N. A., SIMMONS, R. E. P. Mechanistic analysis of protein delivery from porous poly(vinyl alcohol) systems. *J Drug Del Sci Tech*, v.14(4), p.285-289, 2004. .

PENG, X., CHLAMP, M. C., KADAVANICH, A. V., *et al.* Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility. *J. Am. Chem. Soc.*, v.119, p. 7019-7029, 1997.

PENG, Z. A., PENG, X. Formation of High-Quality CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor; *Journal of the American Chemical Society*. v.123, pp.183. 2001

PENG, X., YU, W. W., QU, L., GUO, W. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. *Chem. Mater.*, v.15, p. 2854-2860, 2003.

PILENI, M. P., Nanosized Particles Made in Colloidal Assemblies. *Langmuir*, v.13, p. 3266-3276, 1997.

QIAN, H., LI, L., REN, J. One-step and rapid synthesis of high quality alloyed quantum dots (CdSe–CdS) in aqueous phase by microwave irradiation with controllable temperature. *Materials Research Bulletin*, v. 40, p. 1726-1736.2005.

QUINLAN, F. T., *et al.* Reverse Micelle Synthesis and Characterization of ZnSe Nanoparticles. *Langmuir*, v. 16, p. 4049-4051, 2000.

REISS, P., PROTIERE, M., LI, L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Small*, v.5, n.2, p. 154-168, 2009.

REZENDE, S. M. A Física dos Materiais e Dispositivos Eletrônicos. Editora Universitária da UFPE. Recife:, 1996;

ROGACH, A. L., *et al.* Organization of matter on different size scales: monodisperse nanonanocrystals and their superstructures. *Advanced Functional Materials*, v.12 n.10, p.653-664, 2002

SANTOS, *et al.* XVIII Simpósio Nacional de Ensino de Física . SNEF. Vitória, ES. 2009.

SEOUDI, R., KAMAL, M., SHABAKA, A. A. *et al.* Synthesis, characterization and spectroscopic studies of CdS/polyaniline core/shell nanocomposite. *Synthetic Metals*, v. 160, p.462-479, 2010.

TOMA, H. E., A nanotecnologia das moléculas, *Química Nova na Escola*, v. 21. p. 3, 2005.

TOMA, H. E., Interfaces e organização da pesquisa no Brasil da química a nanotecnologia, *Química Nova*, v. 28. p. 48-51, 2005.

WAN, Z., YANG, H., LUAN, W., *et al.* Facile Synthesis of Monodisperse CdS Nanocrystals via Microreaction. *Nanoscale Research Letters*, v.5. p. 130-137, 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, v.124, pp. 557-560.

WOGGON, U, *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots: Tracts in Modern Physics* (Springer, New York, 1996), Vol. 136.

ZHANG, Z.; *et al.*, Formation of CdS Nanoparticle Necklaces with Functionalized Dendronized Polymers. *Small Journal*, v.2, n.11, p. 1314-1319, 2006.

ZHIYU, W.; ZHONGPING, Y.; BO, Y.; *et al.*, Sonochemical Synthesis of Core/Shell Structured CdS/TiO₂ Nanocrystals Composites, *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, v. 24, p. 698-701.2009.

YAO, H., LU, H. T., SAI, L. M. *et al.* Microwave Synthesis of Water-Dispersed CdTe/CdS/ZnS Core-Shell-Shell Quantum Dots with Excellent Photostability and Biocompatibility. *Advanced Materials*, v. 20, p. 3416-3421, 2008.

YANG, Y. J., XIANG, B. J., Wet synthesis of nearly monodispese CdSe nanoparticles at room temperature. *J. of Crystal Growth*, v.284, p. 453-458, 2005.

YU, W. W., QU, L., GUO, W., PENG, X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. *Chem. Mater.*, v.15, p. 2854-2860, 2003.

ANEXO

Preparo das soluções precursoras

- **Preparo de 200 mL de solução de selenosulfito de sódio 0,1 mol.L⁻¹**

Produzir Selêniosulfito de sódio (Na_2SeSO_3 205,01g.mol⁻¹) de acordo com a seguinte reação (Eq.(01)):



- **Preparo de 250mL de solução de sulfito de sódio 1,0mol.L⁻¹**

Pesar 32,1556 de Na_2SO_3 (126,05g.mol⁻¹), adicionar em, aproximadamente, 150 mL de água deionizada (DI) em um béquer de 250mL e agitar com Bastão de vidro. Transferir para um balão de 250mL e completar com água DI.

- **Reação de 200mL de Na_2SO_3 1.0mol.L⁻¹, com 0,1mol de selênio.**

Pesar 7,9758g (0,1mol) de Selênio em pó (M.A. 78,96g.mol⁻¹) e adicionar a 200ml de solução de Na_2SO_3 1,0 mol.L⁻¹ previamente preparada. Manter a mistura sob agitação magnética e refluxo (70 ± 5)°C por 3h. Proteger o balão de reação com papel alumínio para evitar luz.

Posteriormente filtrar a solução de seleneto sulfito de sódio à vácuo e armazenar no escuro a temperatura de (60 ± 5)°C na estufa para evitar a decomposição devido a sua instabilidade à temperatura ambiente. A concentração desta solução é aproximadamente 0,5mol.L⁻¹ e antes de usá-la diluir para 0,1mol.L⁻¹. Este solução estoque antigo seleneto precursor foi referido como "**SOL-A**".

- **Diluição da solução de selenosulfito de sódio 0.5mol.L⁻¹ para 0,1mol.L⁻¹.**
Adicionar 2mL (usar micropipeta) em uma proveta de 10 mL e completar com água DI. . "**SOL-A**" 0,1mol.L⁻¹.

Pipetar 40mL de solução de Na_2SeSO_3 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, colocar em um balão de 200mL e completar com água DI. “SOL-A” $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Posteriormente filtrar a solução de seleneto sulfito de sódio e armazenar no escuro a temperatura de $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ para evitar a decomposição devido a sua instabilidade à temperatura ambiente.

- **Preparo 100mL de solução de Perclorato de Cádmio $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$**

Pesar 0,4193g de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, colocar em, aproximadamente, 75mL de água DI em um béquer de 250mL e agitar com um bastão de vidro. Transferir para um balão volumétrico de 100mL e completar com água DI. “SOL-B”.

- **Preparo da solução de PVA-carboxílico (PVA-COOH) $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$**

Pesar 4,539g de PVA-COOH (unidade molar de aproximadamente 45,39g/mol). Adicionar em 80mL de água DI em um balão de 100mL. Aquecer na temperatura de $(85 \pm 5)^\circ\text{C}$ sob agitação magnética lenta por aproximadamente até a completa dissolução do polímero. Solução de PVA-COOH, “SOL-C”.

- Diluição da solução de PVA-COOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ para $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Pipetar 10mL da PVA-COOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, colocar em um balão de 100mL e completar com água DI. “SOL-D” $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

- **Preparo de 100mL de solução de Hidróxido de Amônia NH_4OH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$**

Pipetar 5,85mL a de NH_4OH (30% de NH_3) e adicionar a 75mL em um béquer 250mL. Transferir para um balão volumétrico de 100mL e completar o volume com água DI e transferir para um recipiente plástico para armazenamento.

- **Preparo de 100mL de solução de Tioacetamida $8 \times 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$**
¹.“SOL I”

Pesar 0,0601g de CH_3CSNH_2 , colocar em, aproximadamente, 75mL de água DI em um béquer de 250mL e agitar com um bastão de vidro. Transferir para um balão volumétrico de 100mL e completar com água DI. “Sol I”.