

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de
Minas

Dissertação de Mestrado

Síntese e Caracterização de Nanopartículas
Semicondutoras com Estrutura tipo “Núcleo/Casca”
 $Cd_xMn_{1-x}S/CdSe$ Obtidas por Rota Coloidal Aquosa

Autora: Vanessa Modelski Schatkoski
Orientador: Prof. Herman Sander Mansur

Outubro/2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Vanessa Modelski Schatkoski

Síntese e Caracterização de Nanopartículas Semicondutoras com
Estrutura tipo “Núcleo/Casca” $Cd_xMn_{1-x}S/CdSe$ 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.

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
2011

S312s Schatkoski, Vanessa Modelski
Síntese e caracterização de nanopartículas semicondutoras com estrutura tipo
"núcleo/casca" $Cd_xMn_{1-x}S/CdSe$ obtidas por rota coloidal aquosa [monografia] /
Vanessa Modelski Schatkoski. — 2011.
100 f., enc.: il.

Orientador: Herman Sander Mansur.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 92-100

1. Ciência dos materiais - Teses. 2. Nanopartículas – Teses. 3. Pontos quânticos - Teses. 4. Semicondutores – Teses. I. Mansur, Herman Sander. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669 (043)

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original”

Albert Einstein

Aos meus pais André e Verônica,
à minha irmã Aline e a meu marido Thiago

AGRADECIMENTOS

Quando queremos expressar de forma total e plena nosso sentimento como alegria e gratidão, palavras se tornam pequenas e vazias. Por isso, palavras são incapazes de expressar neste momento todo sentimento de satisfação, agradecimento, compreensão e felicidade. De qualquer forma gostaria de agradecer a todo aqueles que de alguma forma tornaram esta conquista possível.

Agradeço primeiramente a Deus que mesmo nas horas mais difíceis me deu forças para continuar.

A meu marido Thiago, sempre companheiro e compreensivo nas horas mais difíceis. Obrigado pelo apoio, pelas palavras de consolo e pela ajuda na correção desta dissertação.

A meus pais André e Verônica e a minha irmã Aline que proporcionaram toda base necessária para que esta conquista fosse possível. Obrigado pelo apoio e compreensão nos momentos de ausência.

A meu Orientador Prof. Herman Sander Mansur, pela confiança durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Dra. Alexandra P. Mansur, pela coorientação neste trabalho. Obrigado pela disponibilidade, correções, ensinamentos e discussões a respeito deste trabalho.

Aos colegas do LasMat pelo companheirismo durante esta caminhada, em especial ao colega Fabio Ramanery pela ajuda na obtenção de alguns resultados.

A UFMG e ao Departamento de Metalurgia, pela oportunidade de especialização e por oferecer um ensino público e de qualidade.

Ao Prof. Juan Gonzalez pelas medidas de fotoluminescência e a Dra Maria Ivonete Silva pelas medidas de AFM e MFM.

Ao CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo auxílio financeiro

SUMÁRIO

| | |
|--|------------|
| LISTA DE FIGURAS | III |
| LISTA DE TABELAS | VI |
| LISTA DE ABREVIATURAS | VII |
| RESUMO | IX |
| ABSTRACT | X |
| 1. INTRODUÇÃO | 11 |
| 2. OBJETIVOS | 14 |
| 2.1. Objetivos específicos | 14 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 15 |
| 3.1. Semicondutores | 15 |
| 3.1.1. Estrutura de Bandas de energia..... | 15 |
| 3.2. Pontos Quânticos (QDs) | 19 |
| 3.3. Síntese de Nanocristais Semicondutores | 20 |
| 3.3.1. Mecanismo de formação das Nanopartículas: nucleação e crescimento | |
| 22 | |
| 3.4. Influência dos Parâmetros de Processo | 26 |
| 3.4.1. Agente Estabilizante | 26 |
| 3.4.2. Efeito da Temperatura..... | 28 |
| 3.4.3. Efeito dos íons OH ⁻ | 29 |
| 3.4.4. Efeito da quantidade dos precursores | 30 |
| 3.5. Aplicações de pontos quânticos | 30 |
| 3.6. Semicondutores Nanocristalinos do tipo núcleo/casca | 31 |
| 3.6.1. Síntese de Semicondutores Nanocristalinos do tipo núcleo/casca | 33 |
| 3.7. Estrutura Cristalina | 34 |
| 3.8. Incorporação de íons Mn²⁺ em Semicondutores do tipo II-VI | 35 |
| 3.8.1. Propriedades magnéticas do Mn ²⁺ | 37 |
| 3.9. Caracterização de Nanocristais Semicondutores | 37 |
| 3.9.1. Espectroscopia na Região do Ultravioleta e visível (UV-vis)..... | 37 |
| 3.9.2. Fotoluminescência | 39 |
| 3.9.3. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) | 41 |
| 3.9.4. Difração de Raios-X (DRX) | 41 |

| | | |
|-------------|--|-----------|
| 3.9.5. | Microscopia de força Atômica e Magnética (AFM e MFM) | 42 |
| 4. | PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS | 44 |
| 4.1. | Etapa 1 – Síntese dos núcleos de $Cd_xMn_{1-x}S$ | 44 |
| 4.1.1. | Materiais | 44 |
| 4.1.2. | Metodologia | 44 |
| 4.1.3. | Escolha do pH de trabalho | 46 |
| 4.2. | Etapa 2 – Síntese das nanopartículas com estrutura núcleo/casca de $Cd_xMn_{1-x}S/CdSe$ | 46 |
| 4.2.1. | Materiais | 47 |
| 4.2.2. | Metodologia | 48 |
| 4.3. | Etapa 3 – Caracterização | 51 |
| 4.3.1. | UV-Vis..... | 52 |
| 4.3.2. | Fotoluminescência | 52 |
| 4.3.3. | TEM | 52 |
| 4.3.4. | DRX | 53 |
| 4.3.5. | AFM e MFM | 54 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 55 |
| 5.1. | Parte 1 – Caracterização do núcleo de $Cd_xMn_{1-x}S$ | 55 |
| 5.1.1. | UV-Vis..... | 55 |
| 5.1.2. | Fotoluminescência (PL)..... | 62 |
| 5.1.3. | TEM | 67 |
| 5.1.4. | DRX | 74 |
| 5.1.5. | AFM e MFM | 78 |
| 5.2. | Parte 2 - Caracterização das nanopartículas com estrutura núcleo/casca de $Cd_xMn_{1-x}S/CdSe$ | 81 |
| 5.2.1. | UV-Vis..... | 81 |
| 6. | CONCLUSÕES | 89 |
| 7. | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 90 |
| 8. | CONTRIBUIÇÕES PARA LITERATURA | 91 |
| 9. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 92 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 3.1 - Modelo de bandas para QDs e sólido estendido (JUZENAS <i>et al.</i> 2008). | 16 |
| Figura 3.2 - Estruturas eletrônicas de bandas em semicondutores para materiais com | 17 |
| Figura 3.3 - Diferença de energia de banda proibida (E_g) para partículas de tamanhos diferentes (MANSUR, 2010)..... | 19 |
| Figura 3.4 - Representação do monômero do polímero PVA-OH..... | 27 |
| Figura 3.5 - Polimerização do poliacetato de vinila..... | 27 |
| Figura 3.6 - Síntese do PVA através da hidrólise do PVAc..... | 28 |
| Figura 3.7 - Variações ocorrendo nas propriedades do poli(álcool vinílico) com a variação do grau de hidrólise e da massa molar (MANSUR, 2007)..... | 28 |
| Figura 3.8 - Diagramas Eh-pH para o sistema (a) CdS.H ₂ O e (b) MnS.H ₂ O (SAVCHUK <i>et al.</i> , 2006)..... | 29 |
| Figura 3.9 - Figura ilustrativa de um QDs com estrutura núcleo/casca..... | 32 |
| Figura 3.10 - Células unitárias observadas para o CdS (CHAVES, 2006)..... | 35 |
| Figura 3.11 - Espectro de absorção UV-vis para QDs de CdS com diferentes diâmetros em solução aquosa (MURPHY e COFFER, 2002)..... | 38 |
| Figura 3.12 - Espectro de absorção para nanopartículas de CdS preparadas em solução de PVA-OH (MANSUR, 2011)..... | 39 |
| Figura 3.13 - Comportamento óptico de nanopartículas associado com seu tamanho (Modificado de MANSUR, 2010)..... | 40 |
| Figura 3.14 - Esquema de Difração de Raios-X (COSTA, 2006)..... | 42 |
| Figura 3.15 - Desenho esquemático do princípio de funcionamento da Microscopia de Força Magnética (NEVES <i>et al.</i> , 1998)..... | 42 |
| Figura 3.16 - Imagens de (a) AFM e (b) MFM para nanopartículas de Mn _{0,05} Ge _{0,95} medidas a 47°C (XIU <i>et al.</i> , 2011)..... | 43 |
| Figura 4.1 - Fluxograma do processo de síntese do núcleo de Cd _x Mn _{1-x} S..... | 45 |
| Figura 4.2 - Fluxograma do processo de síntese de nanopartículas do tipo Cd _x Mn _{1-x} S/CdSe..... | 51 |
| Figura 4.3 - Preparação das amostras para DRX..... | 53 |
| Figura 5.1 - Espectros de UV-vis para as amostras de Cd _x Mn _{1-x} S..... | 56 |
| Figura 5.2 - Espectro de absorção óptica referentes as amostra de (a) CdS, (b) Cd _{0,95} Mn _{0,05} S e (c) Cd _{0,75} Mn _{0,25} S..... | 57 |
| Figura 5.3 - Espectro de absorção óptica referentes as amostra de (a) Cd _{0,5} Mn _{0,5} S e | |

| | |
|---|----|
| (b) MnS..... | 57 |
| Figura 5.4. Energia de banda proibida para as nanopartículas de $Cd_xMn_{1-x}S$ em função da quantidade de Mn^{2+} | 58 |
| Figura 5.5 - Espectros de UV-vis para as amostras de CdS (a) 1 dia, (b) 7 dias e (c) 14 dias após o preparo. | 60 |
| Figura 5.6 - Espectros de UV-vis para as amostras de $Cd_{0,95}Mn_{0,05}S$ após (a) 1 dia, (b) 7 dias e (c) 14 dias após o preparo. | 60 |
| Figura 5.7 - Espectros de UV-vis para as amostras de $Cd_{0,75}Mn_{0,25}S$ após (a) 1 dia, (b) 7 dias e (c) 14 dias após o preparo. | 61 |
| Figura 5.8 - Espectros de UV-vis para as amostras de $Cd_{0,5}Mn_{0,5}S$ após (a) 1 dia, (b) 7 dias e (c) 14 dias após o preparo..... | 61 |
| Figura 5.9 - Espectros de UV-vis para as amostras de MnS após (a) 1 dia, (b) 7 dias e (c) 14 dias após o preparo | 62 |
| Figura 5.10 - Espectros de fotoluminescência para as amostras estudadas..... | 63 |
| Figura 5.11 - Imagens de fluorescência para (a) CdS, (b) $Cd_{0,75}Mn_{0,25}S$, (c) $Cd_{0,5}Mn_{0,5}S$ e (d) MnS na região do verde..... | 65 |
| Figura 5.12 - (a) Espectro de absorção e (b) espectro de emissão para nanopartículas de CdS..... | 66 |
| Figura 5.13 - (a) Imagem de TEM para a amostra de CdS e (b) tratamento da imagem feito pelo programa <i>ImageJ</i> | 68 |
| Figura 5.15 – Histograma de distribuição de diâmetros para a amostra de CdS. | 69 |
| Figura 5.16 – (a) Imagem de TEM para a amostra de $Cd_{0,75}Mn_{0,25}S$ e (b) histograma de distribuição de diâmetros. | 70 |
| Figura 5.17 – (a) Imagem de TEM para a amostra de $Cd_{0,75}Mn_{0,25}S$ com o tamanho estimado para nanopartículas, (b) EDS das nanopartículas de $Cd_{0,75}Mn_{0,25}S$ | 71 |
| Figura 5.18 – (a) Imagem de TEM para a amostra e $Cd_{0,5}Mn_{0,5}S$ e (b) histograma de distribuição de diâmetros para a amostra..... | 72 |
| Figura 5.19 - (a) Imagem de TEM para a amostra de MnS e (b) histograma de distribuição de diâmetros. | 73 |
| Figura 5.20 - Difratoograma observado para a amostra de CdS. | 75 |
| Figura 5.21 - Difratoogramas para as amostras de $Cd_xMn_{1-x}S$ e para o PVA-OH..... | 76 |
| Figura 5.22 - (a) parâmetro de rede (b) imagem de TEM e (c) EDS das nanopartículas de $Cd_{0,75}Mn_{0,25}S$ | 78 |
| Figura 5.23 - Imagem de AFM obtida para a amostra de $Cd_{0,5}Mn_{0,5}S$ | 79 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.24 - Imagem de topografia mostrando a superfície da amostra em 3D..... | 79 |
| Figura 5.25 - (a) Imagem de AFM e em (b) uma imagem freqüência mostrando a interação magnética da amostra com a sonda (MFM)..... | 80 |
| Figura 5.26 - Variação de freqüência <i>versus</i> distância ponta-amostra..... | 80 |
| Figura 5.27 - Espectros de UV-vis para amostras de CdS e CdS/CdSe com uma monocamada obtidas pela Rota I..... | 82 |
| Figura 5.28 - Espectros de UV-vis para as amostras de CdS e CdS/CdSe com uma e duas monocamadas, obtidas pela Rota II. | 83 |
| Figura 5.29 – Espectro de fotoluminescência para (a) CdS, (b) CdS/CdSe com 1 monocamada e (c) CdS/CdSe com 2 monocamadas..... | 84 |
| Figura 5.30 - Espectros de UV-vis para a amostra de $Cd_{0,75}Mn_{0,25}S/CdSe$ produzidas pela rota I..... | 85 |
| Figura 5.31 - Espectros de UV-vis para a amostra de CdS e $Cd_{0,75}Mn_{0,25}S/CdSe$ obtidas pela rota II. | 86 |
| Figura 5.32 - Espectro de fotoluminescência para (a) $Cd_{0,75}Mn_{0,25}S$, (b) $Cd_{0,75}Mn_{0,25}S/CdSe$ com 1 monocamada e (c) $Cd_{0,75}Mn_{0,25}S/CdSe$ com 2 monocamadas. | 87 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 3.1 – Estrutura cristalina de ligas ternárias do tipo $A_x^{II}Mn_{1-x}B^{IV}$ em função da fração molar de Mn^{2+} (MENDES, 2010). | 36 |
| Tabela 4.1 - Tabela de experimentos. | 46 |
| Tabela 4.2 - Volume de precursores adicionados. | 50 |
| Tabela 5.1 - Dados obtidos a partir das curvas de absorção. | 58 |
| Tabela 5.2 - Deslocamento de Stokes para as amostras estudadas | 67 |
| Tabela 5.3 – Diâmetro médio das partículas. | 74 |
| Tabela 5.4 - Comparação entre os dados experimentais e dados da literatura e dados do JPDS. | 75 |
| Tabela 5.5 - Parâmetros dos materiais selecionados para produção de $Cd_xMn_{1-x}S/CdSe$ | 81 |
| Tabela 5.6 – Valores λ_{QDs} para as amostras de CdS e CdS/CdSe. | 82 |
| Tabela 5.7 – Valores de λ_{QDs} para as amostras de CdS e CdS/CdSe. | 83 |
| Tabela 5.8 - Valores de λ_{QDs} para as amostras de $Cd_{0,25}Mn_{0,75}S$ e $Cd_{0,25}Mn_{0,75}S /CdSe$ | 86 |
| Tabela 5.9 - Valores de λ_{QD} para as amostras de $Cd_{0,25}Mn_{0,75}S$ e $Cd_{0,25}Mn_{0,75}S /CdSe$ obtidas pela Rota II. | 87 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|-------------------------|--|
| \hbar | razão entre a constante de Planck e 2π |
| α | coeficiente de absorção |
| ν | frequência de radiação |
| λ_{QD} | comprimento de onda de absorção |
| A | absorbância |
| AFM | microscopia de força atômica |
| A^{y+} | cátion |
| BC | banda de condução |
| Bulk | sólido estendido |
| BV | banda de valência |
| B^{x-} | ânion |
| c | concentração de nanocristais presente na solução |
| C | concentração do soluto na saturação de nanocristais |
| C_α | concentração do soluto na diluição infinita |
| C_e | concentração das espécies em solução |
| C_{eq} | concentração do soluto no equilíbrio |
| D | diâmetro dos nanocristais. |
| d | número de unidades de monômeros de Cd-Se por nanocristal contido em x monocamadas |
| DI | deionizada |
| DRX | difração de raios-X |
| e | carga elementar do elétron. |
| e⁻ | elétron |
| E_g | energia de gap |
| E_{g,Qd} | energia de banda proibida do ponto quântico |
| eV | elétron volt |
| h | constante de Planck |
| h+ | buracos na cama de valência (portadores de carga) |
| k | constante de Boltzmann |
| K | vetor de onda |
| k_G | constante de velocidade de crescimento |
| K_{ps} | constante do produto de solubilidade |
| l | caminho óptico da cubeta (cm). |

| | |
|------------------------------|--|
| m_0 | massa do elétron em repouso. |
| m_{CD} | massa de uma unidade de monômero |
| m_e | massa do elétron |
| MFM | microscopia de força magnética |
| m_h | massa do buraco no semicondutor. |
| N | número de núcleos formados (t/v) |
| n_{AB} | quantidade molar de núcleos |
| n_{CD} | quantidade molar dos núcleos |
| PL | fotoluminescência |
| PVA | Poli (álcool vinílico) |
| QDs | Quantum Dots |
| R | raio do ponto quântico. |
| R^* | raio crítico de equilíbrio |
| r_{AB} | raio do núcleo. |
| R_G | constante universal dos gases |
| R_N | taxa de nucleação homogênea |
| S | grau de supersaturação de nanocristais |
| TEM | microscopia eletrônica de transmissão |
| UV-vis | espectroscopia no ultravioleta visível |
| v | volume atômico do soluto |
| Vol_{Cd} | volume do precursor de Cd^{2+} |
| $V_{CD}(ML_x)$ | volume da casca composta por x monocamadas |
| V_{Cd} | vacâncias de cádmio |
| V_S | vacâncias de enxofre |
| V_{Se} | vacâncias de selênio |
| X | quantidade de monocamadas. |
| α_A | atividade do cátion |
| α_B | atividade do ânion |
| ΔG | energia de ativação |
| ϵ | absortividade molar |
| ϵ_0 | constante dielétrica no vácuo. |
| ϵ_∞ | constante dielétrica do meio. |
| ρ | dimensão dos grãos |
| ρ_{CD} | densidade |
| σ_{SL} | tensão superficial na interface sólido-líquido |

RESUMO

Nanocristais semicondutores com diâmetro inferior a 10nm, também conhecidos como quantum dots, têm sido alvo de muitos estudos devido a suas potenciais aplicações tanto na engenharia como na área biomédica. Semicondutores II-VI dopados com Mn^{2+} tem atraído muita atenção devido à mudança das propriedades ópticas destes semicondutores magnéticos.

Neste trabalho foram sintetizados pontos quânticos semicondutores magnéticos com estrutura núcleo-casca de $Cd_xMn_{1-x}S/CdSe$ visando aplicações como marcadores fluorescentes na área biomédica. As amostras foram sintetizadas em solução aquosa a temperatura ambiente utilizando poli(álcool vinílico) com agente estabilizante. Para produção do núcleo foram investigadas diferentes frações de Cd^{2+}/Mn^{2+} com o objetivo de produzir nanopartículas estáveis com diferentes propriedades fotoluminescentes. Sobre os núcleos de foram crescidos diferentes espessuras de casca de CdSe. As propriedades ópticas das amostras foram estudadas por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e através de medidas de fotoluminescência. A caracterização morfológica foi realizada por microscopia óptica de transmissão (TEM) e Microscopia de Força Atômica (AFM). Além disso, Microscopia de Força Magnética foi utilizada para avaliar as propriedades magnéticas dos núcleos de $Cd_xMn_{1-x}S$. Os resultados mostraram a influência da substituição parcial dos íons de Cd^{2+} por íons Mn^{2+} nas propriedades ópticas do semicondutor. As imagens de TEM não indicaram a segregação ou separação de fase causada pela quantidade de Mn^{2+} incorporadas às nanopartículas de CdS. Através dos ensaios de MFM não foi possível observar interações magnéticas nas amostras. Além disso, os resultados indicaram a formação de nanopartículas de CdS/CdSe e a formação de ligas de $Cd_xMn_{1-x}S(Se)$. Este novo sistema abre novas possibilidades de pesquisa para aplicação na área biomédica como biomarcadores como propriedades magnéticas.

ABSTRACT

Colloidal luminescent semiconductor nanocrystals, also known as quantum dots, have attracted considerable attention due to their significant potential application. The doping of nanocrystalline semiconductors with divalent manganese ions results in new optical properties of these semimagnetic semiconductor quantum dots.

In this work we report the synthesis and characterization $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}/\text{CdSe}$ quantum dots with core/shell structure to the applications such luminescent biomarkers. The samples were synthesized in aqueous solution at room temperature using poly(vinyl alcohol) as stabilizing agent. Different fractions of $\text{Cd}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ ions were investigated aiming the production of stable nanoparticles with different photoluminescence properties. Different shell thicknesses of CdSe were growth on $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ cores. The optical proprieties of the resulting samples were studied by UV-visible spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. The morphological characterization was carried out with transmission electrons microscopy (TEM) and Atomic Force Miroscopy (AFM). In addition, Magnetic Force Microscopy (MFM) was used to evaluate the magnetic properties of $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ cores. The results have shown the influence of the Mn^{2+} partially replacing Cd^{2+} in the optical behavior of the semiconductor QDs produced. The TEM images have not indicated any detectable segregation or phase separation caused by the Mn^{2+} added to the CdS system. Through the results of MFM was not possible to observe magnetic interactions in the samples Moreover, the results indicate the formation of CdS/CdSe core/shell nanoparticles and the formation of $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}(\text{Se})$ alloys. This novel nanostructured system opens a wide window of possibilities in biomedical research and possible applications as biomarkers with magnetic proprieties.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, atenção especial tem sido direcionada para uma área específica de pesquisa, mais conhecida como nanotecnologia. A nanotecnologia pode ser definida como a criação de dispositivos e materiais funcionais, utilizando-se o controle da matéria, em escala de nanômetros. Estes materiais, em geral produzidos artificialmente, possuem alta potencialidade de aplicação em diversas áreas devido às suas propriedades diferenciadas e suas importantes aplicações na engenharia e na área biológica.

Os nanomateriais são definidos como sendo materiais metálicos ou não metálicos, mono ou multifásicos com tamanhos de grão de magnitudes nanométricas, geralmente inferiores a 100 nanômetros. Quando materiais são reduzidos a dimensões nanométricas, eles tendem a apresentar propriedades químicas e físicas diferentes do mesmo material como sólido estendido (*bulk*). Sendo assim, a habilidade em se produzir materiais em dimensões cada vez menores se torna cada vez mais fundamental para a ciência moderna e o desenvolvimento tecnológico.

Dentro da classe dos chamados nanomateriais, existem os chamados pontos quânticos (*Quantum dots*, QDs), que são nanopartículas semicondutoras, com as três dimensões inferiores à 10nm. Os QDs exibem propriedades físicas, químicas e eletrônicas que diferem significativamente daquelas observadas no material como sólido estendido devido aos efeitos de confinamento quântico (MANSUR, 2010). Desta forma, é possível a criação de materiais com propriedades desejadas, não apenas modificando sua composição química, mas também pelo controle de seu tamanho. Uma das propriedades ópticas mais interessantes destes nanocristais, do ponto de vista da aplicação tecnológica, é a forte intensidade de luminescência que apresentam, permitindo que sejam utilizados em dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos e biomédicos, dentre outros. Como exemplo deste tipo de material podem ser citadas as nanopartículas de sulfeto de cádmio (CdS) e seleneto de cádmio (CdSe) que tem atraído o interesse de pesquisadores devido às suas propriedades fotoquímicas e fotofísicas.

Além disso, nos últimos anos, o desenvolvimento de nanoestruturas do tipo núcleo/casca (*core/shell*) para nanopartículas semicondutoras tem despertado muito interesse de pesquisadores, pois a combinação de diferentes materiais em um único

pode contribuir para um melhor desempenho quando comparado com QDs individuais (MANSUR, 2010). Os semicondutores nanocristalinos do tipo núcleo/casca são formados por uma combinação de dois semicondutores distintos, onde um deles constitui o núcleo, que é recoberto por uma camada externa (casca) contendo outro tipo de semicondutor. Nestes sistemas, além da possibilidade de se elevar o rendimento quântico de fotoluminescência, pode-se obter um ganho de estabilidade dos nanocristais (SILVA *et al.*, 2010).

Recentemente, a dopagem de nanopartículas semicondutoras do tipo II-VI com metais de transição tem sido alvo de muitos estudos, devido ao fato destes íons alterarem significativamente as propriedades ópticas destes materiais, além de introduzir propriedades magnéticas nestes. Entre as possíveis impurezas com propriedades magnéticas que podem ser introduzidas na estrutura de semicondutores, o manganês (Mn) desempenha um papel especial devido a configuração $3d^5 4s^2$ de spins. Além disso, íons de Mn^{2+} podem substituir os cátions (Cd^{2+} por exemplo) na rede cristalina dos semicondutores do tipo II-VI, exibindo boa solubilidade no grupo dos sulfetos e selenetos (WALL E FRANCIOSI, 1990). Baseado nestas informações, acredita-se que nanopartículas de $Cd_xMn_{1-x}S$ possuam propriedades magnéticas.

Diferentes rotas físicas e químicas para a síntese de pontos quânticos têm sido desenvolvidas (LI e DU, 2002). Dentre estas, a síntese em meio aquoso têm sido amplamente aplicada para a produção de semicondutores nanocristalinos, pois esses métodos apresentam boa reprodutibilidade sintética, menor custo, baixa toxicidade e são capazes de formar produtos facilmente solubilizados em água e, portanto, biocompatíveis (QIAN e REN, 2005).

Estudos diversos abordando a síntese em meio aquoso têm sido publicados, porém estes abordam rotas complexas e/ou utilização de precursores muito dispendiosos. Além do mais, independente da rota ou caminho escolhido, o tamanho final do sistema deve ser mantido em uma escala muito limitada, pois isso determinará o seu comportamento na maioria das aplicações biológicas. Como consequência, o desenvolvimento de novos métodos para produção de QDs via rota aquosa, estáveis por um longo tempo, com uma estreita distribuição de tamanho e biocompatíveis, associado ao menor valor possível de diâmetro ainda é um desafio a ser superado. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo, a síntese e caracterização de pontos

quânticos de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}/\text{CdSe}$, produzidos via rota coloidal aquosa utilizando como agente estabilizante um polímero biodegradável (poli(álcool vinílico), PVA-OH), visando aplicações na área biomédica.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho consistiu na síntese e caracterização de nanopartículas semicondutoras com nanoestrutura núcleo/casca de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}/\text{CdSe}$ obtidas através de rota coloidal aquosa. A síntese das nanopartículas foi realizada utilizando-se como estabilizante o PVA-OH.

2.1. Objetivos específicos

- Síntese de nanopartículas de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ mediante rota coloidal aquosa utilizando o PVA-OH como agente estabilizante.
- Caracterização espectroscópica, morfológica e estrutural das nanopartículas de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.
- Síntese de nanopartículas com núcleo de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ e casca de CdSe mediante rota coloidal aquosa utilizando o PVA-OH como agente estabilizante.
- Caracterização espectroscópica, morfológica e estrutural das nanopartículas com estrutura núcleo/ casca de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}/\text{CdSe}$.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Semicondutores

Sólidos inorgânicos cristalinos podem ser divididos basicamente em três classes, de acordo com suas propriedades eletrônicas: metais, semicondutores e isolantes.

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, etc. Nas últimas décadas tem-se intensificado a pesquisa e o estudo de tais materiais com o intuito de desenvolver novas tecnologias e aperfeiçoar outras já existentes. O interesse no desenvolvimento de semicondutores está relacionado principalmente às propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas destes materiais, o que lhes permitem tais aplicações.

Esta classe de materiais apresenta características elétricas intermediárias entre metais e isolantes. Uma das diferenças entre metais e semicondutores é o número de elétrons livres disponíveis para condução elétrica. Nos metais, esse número é na ordem de 10^{22} elétrons por cm^3 , já para os semicondutores este número é bastante reduzido, sendo cerca de 10^{12} a 10^{19} elétrons por cm^3 . É praticamente impossível controlar o grande número de elétrons livres presentes nos materiais metálicos. Por outro lado, os semicondutores podem ser modificados de forma controlada, alternando-se com extrema precisão o número de elétrons livres, o tamanho das partículas, tamanho da banda proibida, e conseqüentemente, alterando as propriedades optoeletrônicas disponíveis em áreas pré-definidas do material (VALADARES *et al.*, 2005).

3.1.1. Estrutura de Bandas de energia

As propriedades elétricas e ópticas de um sólido cristalino, tais como a condutividade e a absorção óptica, estão diretamente conectadas com sua estrutura de bandas de energia. As bandas de energia têm origem na sobreposição dos níveis de energia dos átomos, quando estes se agrupam para formar o sólido.

A principal característica, do ponto de vista tecnológico, está relacionado à lacuna de energia que existe entre o topo da banda de valência (BV) e o fundo da banda de condução (BC), comumente denominada *band gap* ou banda proibida, e a energia mínima necessária para o elétron atravessar a banda proibida (da banda de valência para banda de condução), conhecida como energia de banda proibida (*energia de band gap*, E_g). O material será considerado um semiconductor se sua energia de banda proibida tiver um valor maior que zero e menor que aproximadamente 3eV. Semicondutores como o Silício e o Germânio possuem E_g em torno de 1 eV (na região infravermelha do espectro eletromagnético), e nitretos como o GaN têm E_g em torno de 3eV (região próxima do ultravioleta) (LAURETO *et al.*, 2005). A figura 3.1 apresenta um desenho esquemático do modelo de bandas para QDs e para o sólido estendido.

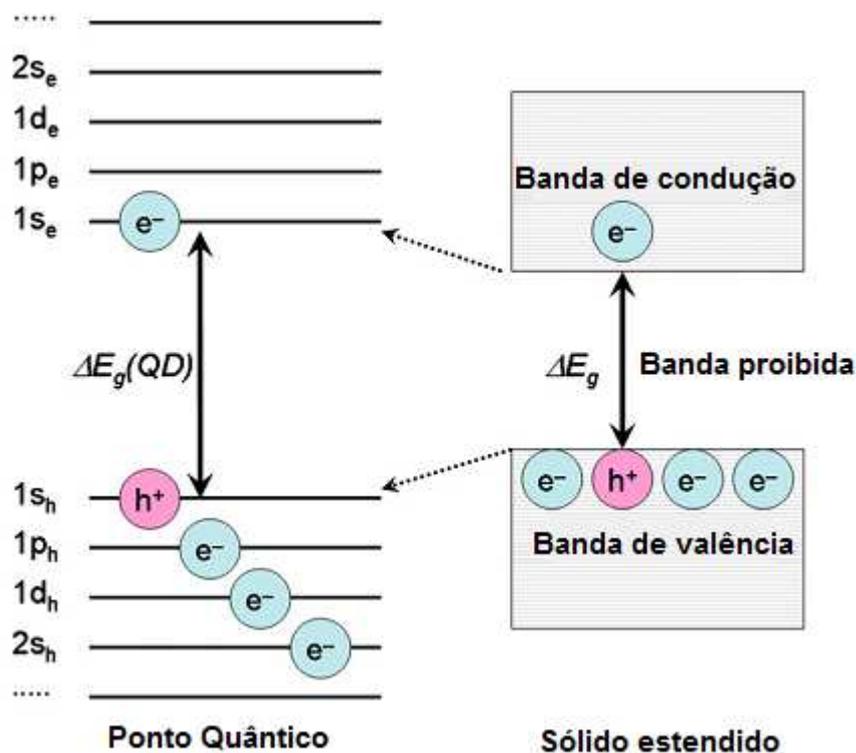


Figura 3.1 - Modelo de bandas para QDs e sólido estendido (JUZENAS *et al.* 2008).

Dessa forma, quando um elétron em um certo estado recebe energia suficiente, ele pode passar para um estado de maior energia que se encontre desocupado. A energia necessária para causar essa transição pode ser fornecida por uma onda eletromagnética ou por um choque com outra partícula. Após um determinado tempo,

o átomo retorna espontaneamente ao seu estado fundamental, emitindo o excesso de energia sob a forma de radiação eletromagnética. Assim, os átomos de um elemento, quando excitados, emitem ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda bem característicos, que variam de elemento para elemento. O conjunto de radiações emitidas pelos átomos de um elemento constituem o espectro de absorção deste (MELLO e BIASI, 1975). Em semicondutores, a excitação de elétrons da banda de valência (BV) para banda de condução (BC), separados pela banda proibida, resulta em largas bandas do espectro de absorção.

O E_g , ou energia de banda proibida pode então, ser definido como a menor energia que o elétron precisa ganhar para ser excitado da banda de valência para a banda de condução e é dado pela diferença de energia entre esses dois pontos. Quando a região de maior energia da banda de valência coincide com o mesmo ponto que a região de menor energia da banda de condução diz-se que o material possui um gap direto. Contudo, se houver diferença de vetor de onda entre esses dois pontos, para que o elétron seja excitado para a banda de condução será necessário que ele mude o seu *momentum* absorvendo ou emitindo um fônon (excitação mecânica que se propaga pela rede cristalina de um sólido). Materiais como o silício, cujo mínimo da banda de condução não coincide com o máximo da banda de valência, são chamados de materiais de gap indireto. A figura 3.2 exemplifica essa diferença entre o processo de gap direto e indireto com relação ao vetor de onda k do elétron, mostrando os dois possíveis modos de transição entre as bandas.

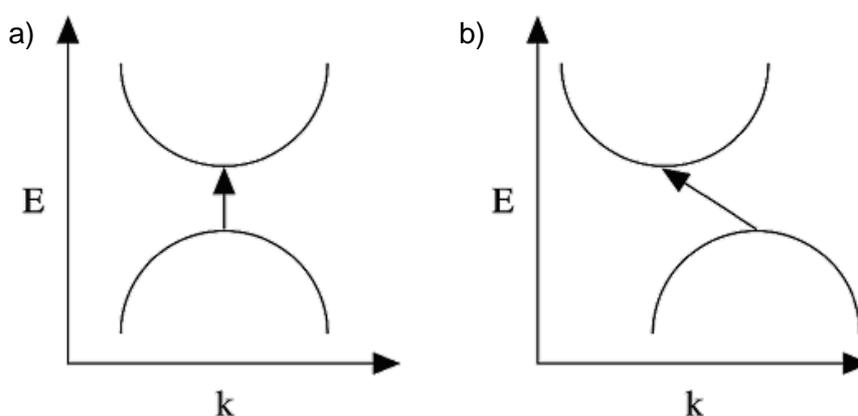


Figura 3.2 - Estruturas eletrônicas de bandas em semicondutores para materiais com (a) *gap* direto e (b) *gap* indireto (MURPHY e COFFER, 2002).

Quando os elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução do

semicondutor os vazios deixados pelos elétrons, denominados buracos (h+) que surgem da banda de valência, podem interagir com os elétrons excitados, através de forças coulombianas fracas, formando um estado ligado, mais conhecido como par elétron-buraco. Este par ligado se comporta como uma espécie independente, apresentando um conjunto de níveis de energia distintos do semicondutor e um raio de Bohr (a_B) característico, conforme a equação 3.1.

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty\hbar}{m_0e^2} \times \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (3.1)$$

Onde:

ϵ_0 é a constante dielétrica no vácuo.

ϵ_∞ é a constante dielétrica do meio.

m_e^* e m_h^* são respectivamente as massas do elétron e do buraco no semicondutor.

m_0 é a massa do elétron em repouso.

\hbar é a razão entre a constante de Planck e 2π .

e é a carga elementar do elétron.

O estado excitado do par elétron-buraco é chamado de *exciton* e tem sido precursor no desenvolvimento de estudos que relacionam o tamanho da partícula com a energia de banda proibida de pontos quânticos semicondutores (MANSUR, 2010). A equação 3.2 apresenta um modelo de massa que mostra a relação entre o tamanho da partícula e a energia de banda proibida para um ponto quântico de um semicondutor qualquer (MANSUR, 2010).

$$E_{g,QDs} = E_{g,b} + \left(\frac{\hbar^2}{8R^2} \right) \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \left(\frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R} \right) \quad (3.2)$$

Onde:

$E_{g,b}$ e $E_{g,QDs}$ são a energia de banda proibida para o sólido estendido e para o ponto quântico (QD), respectivamente.

m_e^* e m_h^* são respectivamente as massas do elétron e do buraco no semicondutor.

R é o raio do ponto quântico.

\hbar é a razão entre a constante de Planck e 2π .

e é a carga elementar do elétron.

A representação da dependência do tamanho do ponto quântico com a energia de transição entre a banda de valência e a banda de condução pode ser observada na figura 3.3.

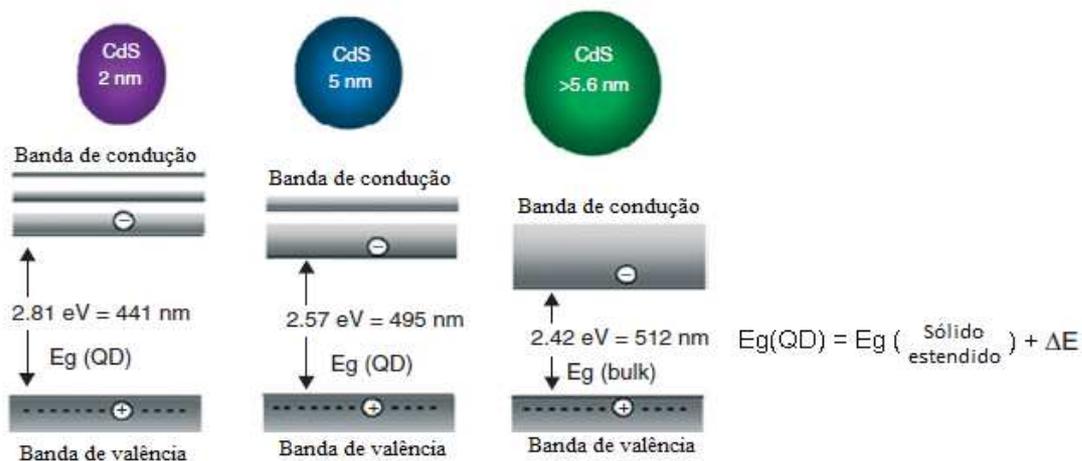


Figura 3.3 - Diferença de energia de banda proibida (E_g) para partículas de tamanhos diferentes (MANSUR, 2010).

3.2. Pontos Quânticos (QDs)

Estudos mostram que as nanopartículas em sistemas ideais são capazes de formar arranjos uni, bi e tridimensionais. Os materiais 3D (tridimensional) são aqueles cujas três dimensões possuem tamanhos relativamente grandes. Quando o tamanho de uma das dimensões do material é reduzido até escalas nanométricas ele é classificado como 2D (bidimensional) que é o caso por exemplo de filmes finos, nanotubos de carbono e nanofilamentos. E por fim, materiais unidimensionais, filmes ultrafinos ou nanofios, são elementos que possuem duas de suas dimensões reduzidas a escalas nanométricas (BRYDSON, 2005).

Além disso, existem ainda os materiais conhecidos como 0D (zero dimensional), os quais possuem as três dimensões (x , y e z) na ordem de nanômetros. Como principal exemplo desta classe pode-se citar os pontos quânticos. Tecnicamente, estes novos

materiais apresentam características estruturais intermediárias entre os átomos ou moléculas e o sólido estendido, como consequência das suas dimensões extremamente reduzidas.

Pontos quânticos são nanocristais de materiais semicondutores inorgânicos que possuem uma faixa de diâmetros entre 2 e 8 nm e contêm centenas de milhares de átomos. Os QDs são geralmente compostos pela combinação de átomos dos elementos de diferentes grupos da tabela periódica: II-VI (por exemplo, CdS e CdTe) e III-V (InAs e InP).

Por serem materiais com dimensões tão pequenas, os elétrons e buracos, sofrem confinamento quântico, modificando as propriedades físicas, químicas, eletrônicas e ópticas desses materiais. Uma nanopartícula de semicondutor encontra-se em regime de confinamento quântico, quando suas dimensões são reduzidas a ponto da diferença entre os valores de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), ser próxima ou menor do que as dimensões do raio de Bohr do seu *éxciton*.

Uma das propriedades ópticas mais interessantes destes nanocristais, do ponto de vista da aplicação tecnológica, é a forte intensidade de luminescência que apresentam, permitindo que sejam utilizados em dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos e biomédicos, dentre outros. Além disso, apresentam uma larga faixa de comprimentos de onda para excitação, picos de fluorescência simétricos e um comprimento de fluorescência ajustável ao tamanho das partículas (BRUCHEZ *et al.* 1998; CHAVES, 2006).

3.3. Síntese de Nanocristais Semicondutores

Para a obtenção de nanopartículas pode-se utilizar basicamente dois métodos de síntese; os métodos físicos ou os métodos químicos. Os métodos físicos são também conhecidos como *top down*, e são aqueles em que se manipula o material em escala macro e através de processos físicos faz-se com que as partículas fiquem em escala nanométrica. A moagem é um exemplo deste método de preparação. Porém, o controle, a eficiência e a obtenção de partículas abaixo de 1 μm de diâmetro em processos unitários de cominuição ainda é um desafio tecnológico, especialmente

para a produção em larga escala e de baixo custo. Os métodos químicos, conhecidos como *bottom up*, são os preferidos por se tratarem de métodos mais simples e eficazes, além de possibilitarem um maior controle sobre o processo. Tais métodos são baseados em reações químicas e utilizam precursores moleculares ou atômicos para a obtenção das nanopartículas desejadas (BRYDSON, 2005).

A síntese de QDs foi primeiramente descrita em 1982 por Efros e Ekimov que promoveram o crescimento de nanocristais e microcristais de semicondutores em matrizes de vidro. A partir deste trabalho, uma grande variedade de métodos sintéticos para a produção de QDs tem sido descritos, incluindo a preparação em solução aquosa a temperatura ambiente, síntese em autoclave sob alta pressão e temperatura, e deposição de fase vapor em substratos sólidos (SMITH *et al.*, 2006).

Algumas rotas para a produção de suspensões coloidais de QDs envolvem a introdução de precursores metálicos sob condições termodinamicamente favoráveis para o crescimento de cristais, na presença de agentes estabilizantes que tem a função de controlar o crescimento dos cristais e manter o seu tamanho na ordem de nanômetros (SMITH *et al.*, 2006).

Por meios organometálicos é possível também produzir nanopartículas cristalinas com rendimentos quânticos de fluorescência acima de 85% (QIAN e REN, 2005). O rendimento quântico é a razão entre o número de moléculas excitadas na reação pelo número total de fótons absorvidos e fornece uma idéia da fotoluminescência da amostra.

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

A partir daí, diversos trabalhos foram realizados com o objetivo de tornar o procedimento experimental da síntese organometálica mais simples e eficiente. Como

por exemplo, Peng e Peng (2001) propuseram a substituição de $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ por óxido de cádmio, CdO .

Porém, os produtos preparados em meios organometálicos são insolúveis em água e conseqüentemente não podem ser utilizados diretamente para aplicações biológicas. Normalmente as moléculas da superfície necessitam ser modificadas usando métodos de troca de ligantes, contudo esse procedimento ocasiona na redução da fotoluminescência das partículas. Desta forma, a síntese de colóides em fases aquosas é um método alternativo para a preparação de pontos quânticos. Comparado com a síntese em fases orgânicas, as rotas aquosas podem exibir boa reprodutibilidade, baixa toxicidade e são capazes de formar produtos facilmente solubilizados em água e, portanto, biocompatíveis (QIAN e REN, 2005).

3.3.1. Mecanismo de formação das Nanopartículas: nucleação e crescimento

A síntese coloidal ocorre em meio líquido, sendo uma boa maneira de se produzir nanopartículas, ela também é conhecida como síntese de precipitação. Nesta rota de síntese ocorrem os processos de nucleação, crescimento e aglomeração, sendo que nenhum destes ainda é completamente elucidado, devido à dificuldade de se isolar cada um durante a síntese.

Existem diversos tipos de reação de precipitação. A equação 3.3 representa um reação de adição na formação da espécie A_xB_y :



No equilíbrio a relação entre o produto e seus reagentes é expressa através da constante do produto de solubilidade apresentada na equação 3.4, abaixo:

$$K_{ps} = (a_A)^x (a_B)^y \quad (3.4)$$

Onde, K_{ps} é a constante do produto de solubilidade e a_A e a_B são as atividades do

cátion A^{y+} e do ânion B^{x-} em solução aquosa.

A simples precipitação de um composto não torna o produto nanoparticulado e/ou monodisperso. Os processos de nucleação e crescimento governam o tamanho e a morfologia do precipitado. Quando a precipitação inicia, inúmeros cristais (núcleos) são inicialmente formados (etapa de nucleação), mas estes tendem a se agregar para formar cristais termodinamicamente mais estáveis (etapa de crescimento) (CUSHING *et al.* 2004). Segundo descrito por Cushing *et al.* (2004), para a etapa de nucleação, a chave para qualquer processo de precipitação é o grau de supersaturação, S , dado pela equação 3.5:

$$S = a_A a_B / K_{ps} \quad (3.5)$$

que, alternativamente, pode ser dada por $S = C/C_{eq}$, onde, C e C_{eq} são as concentrações do soluto na saturação e no equilíbrio, respectivamente. Usualmente, a literatura refere-se à diferença $\Delta C = C - C_{eq}$ como sendo a força motriz para a precipitação. Quando a nucleação começa numa solução supersaturada, existe um raio crítico de equilíbrio, R^* , dado pela equação 3.6 (CUSHING *et al.* 2004):

$$R^* = \frac{\alpha}{\Delta C} \quad (3.6)$$

e o termo α é dado pela equação 3.7:

$$\alpha = \left(\frac{2\sigma_{SL}}{kT \ln S} \right) v C_{\infty} \quad (3.7)$$

onde σ_{SL} é a tensão superficial na interface sólido-líquido, v é o volume atômico do soluto, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Partículas nucleadas de raio superior ao raio crítico, $R > R^*$, continuarão crescendo, enquanto partículas com raio inferior ao raio crítico, $R < R^*$, serão dissolvidas. A energia de ativação para a formação do núcleo é dada pela equação 3.8 (CUSHING *et al.* 2004):

$$\Delta G^* = \frac{4\pi\sigma_{SL}^3 V^2}{3} = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3 V^2}{3k^2 T^2 \ln^2 S} \quad (3.8)$$

Assim, em condições estacionárias, a taxa de nucleação homogênea, R_N , pode ser descrita pela equação 3.9:

$$R_N = \left(\frac{dN}{dt} \right) \frac{1}{V} = A \exp \left[\frac{-(\Delta G^*)}{kT} \right] \quad (3.9)$$

Onde, N é o número de núcleos formados por unidade de tempo por unidade de volume V , e A é um fator pré-exponencial tipicamente variando entre 10^{25} a $10^{56} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$. Combinando as equações 3.8 e 3.9, temos a equação 3.10 a seguir:

$$R_N = A \exp \left(\frac{-16\pi\sigma_{SL}^3 V^2}{3k^3 T^3 \ln^2 S} \right) \quad (3.10)$$

O que revela que R_N é uma função exponencial de S , e permanece negligenciável até que uma determinada supersaturação crítica S^* seja atingida.

Na etapa de crescimento das partículas coloidais, o principal fator limitante deste processo é a difusão. Sendo assim, gradientes de concentração e temperatura são os fatores predominantes que determinam a velocidade da reação que um novo material é adicionado à superfície da partícula em crescimento por transferência de massas de longa distância (CUSHING *et al.* 2004). A relação entre a concentração das espécies em solução e o tamanho do cristal é dado pela equação 3.11 de Gibbs-Thomson:

$$C_e(r) \cong C_\infty \frac{1 + 2\Omega\gamma}{R_G T R} \quad (3.11)$$

Onde C_e é a concentração das espécies em solução, Ω é o volume molar do soluto, γ é a tensão interfacial, R_G é a constante universal dos gases, R o raio do cristal e C_∞ é a concentração do soluto na diluição infinita. Finalmente, a relação entre a velocidade de crescimento, G , e o grau de supersaturação, S , pode ser descrita pela equação

3.12 (CUSHING *et al.* 2004):

$$G = k_G S^g \quad (3.12)$$

onde k_G é a constante de velocidade de crescimento, e g é a ordem de crescimento.

A etapa de *ripening* de Ostwald envolve basicamente o fenômeno onde partículas menores são consumidas pelas maiores durante a etapa de crescimento, comportamento previsto pela equação 3.11, que estabelece que a solubilidade das partículas aumenta com a diminuição de seu tamanho. O dado mais importante nessa etapa da reação está relacionado com a distribuição de tamanhos das partículas, que é dado pela equação 3.13 (CUSHING *et al.* 2004):

$$f(R, t) = \left[\frac{N(t)}{\bar{R}(t)} \right] p_0(\rho(t)) \quad (3.13)$$

Onde N é o número de partículas nucleadas, $\rho(t)$, $\bar{R}(t)$ e $p_0(\rho)$ são funções dependentes do tempo e relacionadas com a dimensão absoluta dos grãos, ρ .

As equações 3.3 a 3.13 fornecem várias informações importantes a respeito do processo de precipitação. Para produzir nanopartículas através de uma precipitação, a etapa de nucleação deve ser relativamente rápida e a de crescimento relativamente lenta. Entretanto, como resultado de sua grande área superficial, nanopartículas coloidais são termodinamicamente instáveis. Esta instabilidade pode ser compreendida a partir da equação 3.14:

$$dG = \gamma d\sigma \quad (3.14)$$

onde γ é a tensão superficial e $d\sigma$ a variação na área superficial.

De acordo com a equação 3.14, dG torna-se negativo com uma diminuição da área superficial, ou seja, a termodinâmica do processo favorece a maximização da razão superfície/volume, ou seja, a tendência das nanopartículas em se aglomerarem. Além,

disso, nanopartículas coloidais atraem-se mutuamente mesmo a longas distâncias, estando sempre sujeitas a forças de atração que tendem a condensá-las em grandes aglomerados. Daí a importância da utilização de um mecanismo que seja capaz de estabilizar o sistema fazendo com que o crescimento e aglomeração das nanopartículas sejam restringidos.

3.4. Influência dos Parâmetros de Processo

Diferentes materiais podem ser obtidos através de rotas coloidais aquosas o que é possível devido ao grande número de variáveis de síntese que este processo apresenta. Através do controle de algumas dessas variáveis pode-se ajustar o meio de reação para obtenção de determinados materiais. Para a produção de pontos quânticos, algumas das principais variáveis de síntese são: adição e tipo de agente estabilizante, a temperatura, presença de íons OH^- e razão dos precursores. Algumas características acerca destas variáveis serão elucidadas a seguir.

3.4.1. Agente Estabilizante

As condições de preparo de uma solução com sólidos em suspensão devem ser bem controladas para evitar a aglomeração entre as partículas. Existem basicamente dois mecanismos de estabilização que permitem a produção de nanopartículas não aglomeradas: (i) repulsão por cargas elétricas e (ii) adição de um material estabilizante. No primeiro caso as partículas se repelem por apresentarem a superfície eletricamente carregada e no segundo caso, as partículas não se agregam por possuírem, na sua superfície, um agente protetor conhecido como passivante. O passivante impede a aglomeração das partículas fazendo uso do efeito esférico. Dentre os materiais usados como passivantes podem ser citados os surfactantes, moléculas orgânicas com grupos polares e polímeros (ZANCHET, 2000).

Com o objetivo de desenvolver uma rota aquosa, utilizando materiais menos agressivos, neste trabalho foi utilizado o PVA-OH para inibir o efeito de aglomeração das nanopartículas.

- **Poli (álcool vinílico) – PVA-OH**

O polímero poli(álcool vinílico) ou poli (1-hidroxietileno) (PVA ou PV-OH) pertence à classe dos vinílicos com uma hidroxila, como grupo lateral apresentando uma estrutura química relativamente simples, conforme pode ser observado na figura 3.4 (MANSUR, 2007). Este polímero é biocompatível, permitindo-o amplo contato com a pele humana.

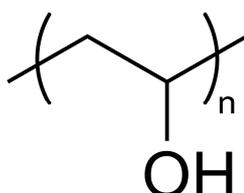


Figura 3.4 - Representação do monômero do polímero PVA-OH.

Este monômero, no entanto, é instável. O PVA é, então, produzido a partir de polimerização por poliadição via radical livre do monômero acetato de vinila formando poli(acetato de vinila) (PVAc), conforme figura 3.5. O número de unidades (n) de monômeros do acetato de vinila representa o grau de polimerização, sendo diretamente relacionada com a massa molar do polímero (MANSUR, 2007).



Figura 3.5 - Polimerização do poliacetato de vinila.

Após a polimerização do poli(acetato de vinila) segue-se a reação de saponificação ou hidrólise deste polímero utilizando hidróxido de sódio (figura 3.6). Nesta etapa, os grupos acetato do PVAc são substituídos pelas hidroxilas formando o copolímero poli (álcool vinílico-co-acetato de vinila). O percentual molar de hidroxilas em relação ao número total inicial de grupos acetato representa o grau de hidrólise do polímero (MANSUR, 2007).

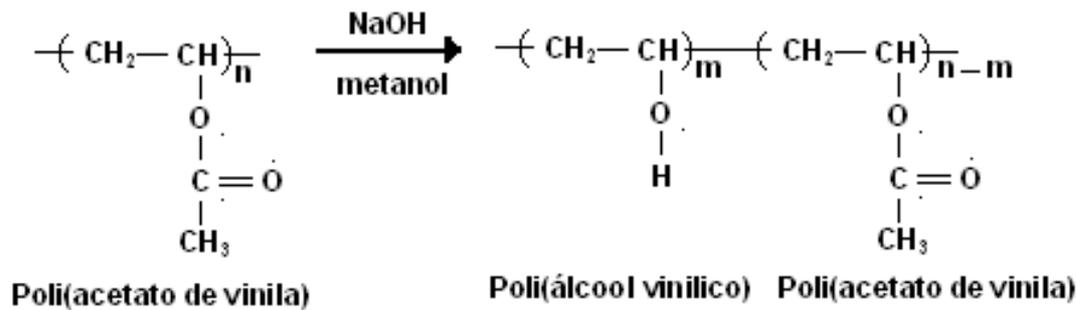


Figura 3.6 - Síntese do PVA através da hidrólise do PVAc.

Estes parâmetros, massa molar e grau de hidrólise, influenciam diretamente nas propriedades do PVA. Na figura 3.7 pode-se observar esquematicamente seus efeitos em algumas propriedades do poli(álcool vinílico).

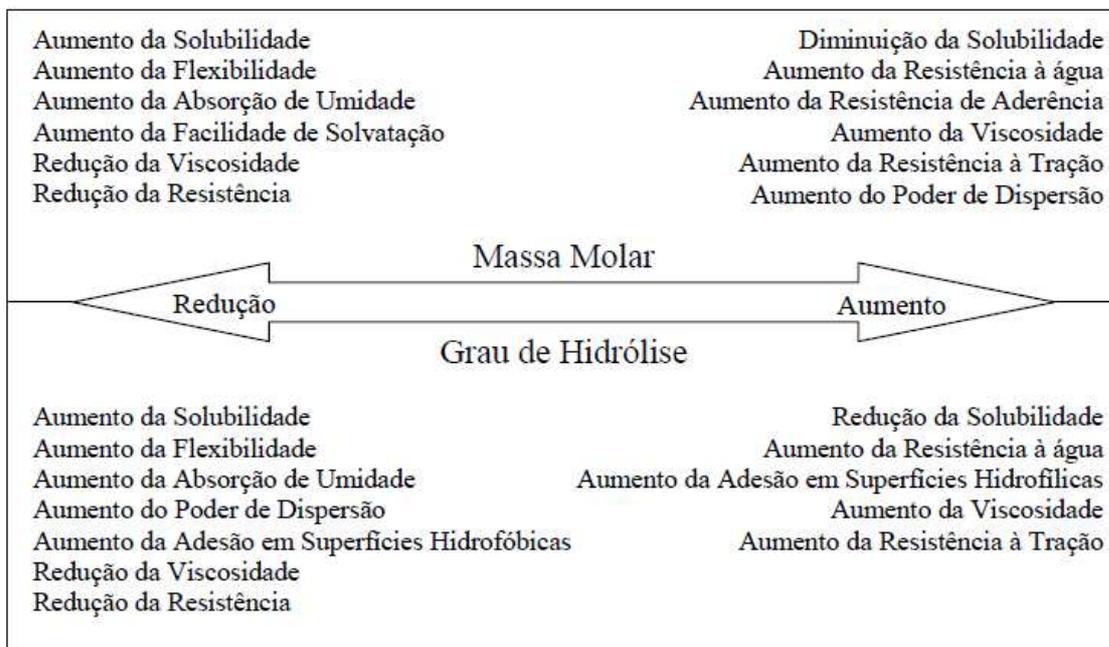


Figura 3.7 - Variações ocorrendo nas propriedades do poli(álcool vinílico) com a variação do grau de hidrólise e da massa molar (MANSUR, 2007).

3.4.2. Efeito da Temperatura

A temperatura é um dos parâmetros que têm maior influência no tamanho das partículas. Geralmente o tamanho das partículas aumenta com o aumento da temperatura.

Moloto *et al.* (2007), estudaram a influência da temperatura no preparo de

nanopartículas de CdS. A diferença na qualidade das amostras foi analisada através de espectros de fotoluminescência que mostraram um pico estreito com máximo de emissão em 521nm para as amostras preparadas em baixas temperaturas (180 °C) e um pico amplo com máximo em 539nm para as amostras preparadas em temperaturas mais elevadas (240°C). Isto indica que temperaturas mais baixas de síntese propiciam o crescimento de nanopartículas com menos defeitos e com maior grau de cristalinidade.

3.4.3. Efeito dos íons OH⁻

Savchuk *et al.* (2006) mostraram através de diagramas Eh-pH, as possibilidades e condições de preparo das nanopartículas de Cd_xMn_{1-x}S, nos sistemas de CdS.H₂O e MnS.H₂O. Os diagramas de Pourbaix refletem a dependência do potencial de eletrodo de sulfetos com o pH ambiente. Os diagramas Eh-pH obtidos por Savchuk *et al.* (2006), para os íons metálicos em solução com concentração igual a 1x10⁻¹ mol.L⁻¹, podem ser vistos a figura 3.8.

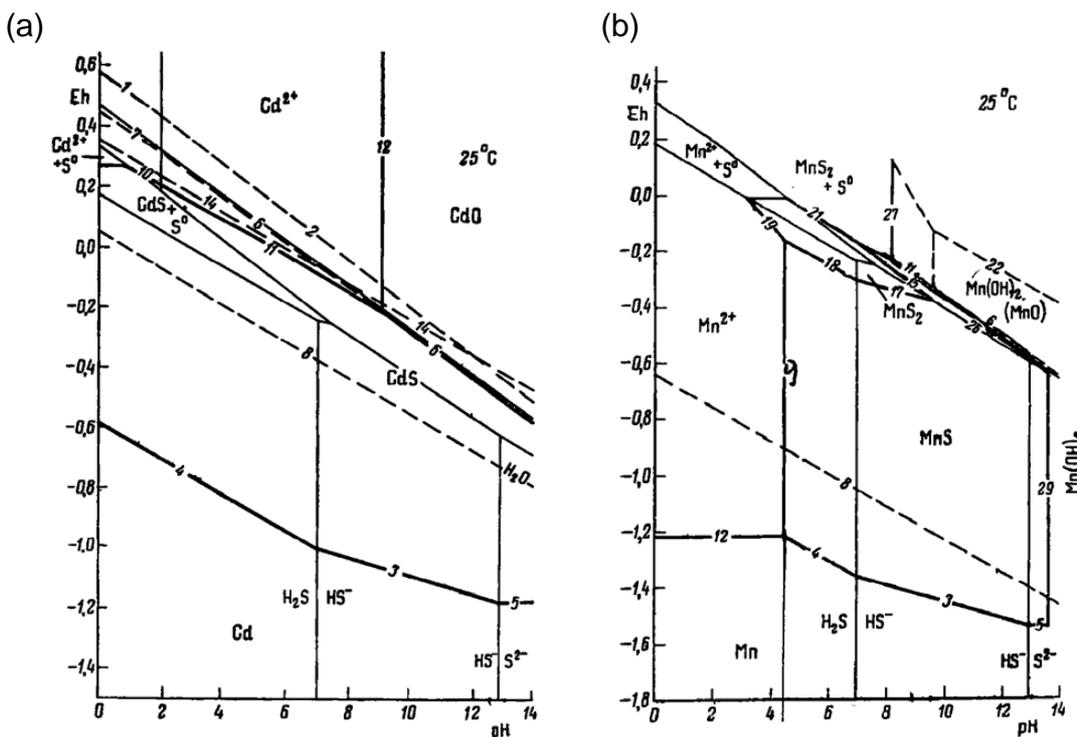


Figura 3.8 - Diagramas Eh-pH para o sistema (a) CdS.H₂O e (b) MnS.H₂O (SAVCHUK *et al.*, 2006)

A análise dos diagramas permitiu os autores determinarem os campos de estabilidade

do CdS e MnS em soluções aquosas. Sendo assim, eles concluíram que o CdS sólido pode existir em todos os valores de pH e o MnS apenas na faixa entre 4,3 e 13,6.

3.4.4. Efeito da quantidade dos precursores

Xiao e Xiao (2009) estudaram o efeito de diferentes razões molares de Cd/S na fotoluminescência de nanopartículas de CdS sintetizadas por rota aquosa. Os autores verificaram uma banda no espectro de fotoluminescência centrada em aproximadamente 560nm para todas as amostras estudadas. Além disso, verificaram que a intensidade de emissão de estados de superfície era muito baixa quando a relação Cd/S molar foi de 0,5, sendo esta acrescida com o aumento da razão molar de Cd/S. Porém, segundo os autores, para razões molares de Cd/S maiores que 2, a intensidade devido aos defeitos de superfície diminui. Estes defeitos se referem a presença de vacâncias de enxofre ou cádmio na estrutura cristalina do material, sendo estas dependentes da disponibilidade de ânions ou cátions em solução.

Estudos feitos por Ramanery *et al.* (2011), mostraram o aumento do tamanho das partículas com a elevação da fração molar de Cd²⁺ acompanhado de um acréscimo na intensidade da banda de emissão localizada em 625nm. A respectiva banda de emissão foi atribuída pelos autores também a defeitos de superfície.

3.5. Aplicações de pontos quânticos

Além das possíveis aplicações na área de engenharia, como na fabricação de laser e dispositivos eletrônicos, pontos quânticos vêm sendo amplamente estudados para aplicação como marcadores fluorescentes de sistemas biológicos em Medicina e Biologia (BRUCHEZ *et al.*, 1998), ou até mesmo para o diagnóstico de células cancerígenas por imagem (YONG *et al.*, 2007). Embora, ocorra uma grande quantidade de estudos visando este tipo de aplicação ainda existem muitos problemas dignos de atenção, além de se tratar de uma área cujo avanço tecnológico é sempre necessário.

Pontos quânticos podem apresentar diferentes cores de emissão dependendo do seu tamanho, passando do vermelho para o azul à medida que se tornam menores. Além

disso, possuem várias outras propriedades que os tornam vantajosos em relação aos corantes orgânicos convencionais utilizados atualmente. Uma das principais vantagens está no fato desses nanocristais quase não sofrerem fotodegradação (*photobleaching*), sendo emissores de luz bastante estáveis devido a sua composição inorgânica (ALIVISATOS, 2005). Muitos corantes orgânicos sofrem esse efeito em questão de segundos ou minutos, dependendo da intensidade da excitação. Por isso, as amostras marcadas precisam ficar em ambientes escuros e a microscopia de fluorescência deve ser feita rapidamente (ALMEIDA, 2008).

Os pontos quânticos possuem um espectro de absorção largo e um espectro de emissão estreito e simétrico. Essa propriedade permite que se utilize apenas uma fonte laser para excitá-los em diferentes cores, o que não é possível no caso da utilização de corantes orgânicos (ALIVISATOS, 2005).

Em relação à toxicidade, devido ao fato da maioria dos pontos quânticos possuírem elementos como cádmio, chumbo e selênio na sua composição, até o momento não há indícios de que causem danos às células marcadas, quando devidamente encapsulados por um material inerte. No entanto, estudos mais profundos nessa área ainda se fazem necessário, para que essas estruturas possam ser utilizadas em ensaios *in vivo* (ZHONG, 2009).

3.6. Semicondutores Nanocristalinos do tipo núcleo/casca

À medida que os materiais reduzem de tamanho, maior é a razão entre a quantidade de átomos componentes da superfície e de seus interiores. Isto implica que, quanto mais fino é o material, maior é a fração de seus átomos pertencentes à sua superfície em relação aos constituintes de seu interior (ZANCHET, 2000; SMITH *et al.*, 2006). Este aumento da razão área superficial/volume faz com que surja um grande número de defeitos resultantes da interrupção da rede cristalina e do aumento da energia livre na superfície (impurezas e vazios entre outros). Estes defeitos podem resultar na redução do rendimento quântico e da fotoluminescência à medida que as partículas diminuem de tamanho. Através da deposição de outro material na superfície dos QDs pode-se alterar a estrutura externa dos nanocristais, tornando os defeitos mais “profundos” em defeitos mais “rasos” (SMITH *et al.*, 2006).

Sendo assim, os semicondutores nanocristalinos do tipo núcleo/casca são formados por uma combinação de dois semicondutores distintos, em que um deles constitui o núcleo, que é recoberto por uma camada externa contendo outro tipo de semicondutor. Na figura 3.9 podemos observar uma estrutura de um QDs com estrutura núcleo/casca.

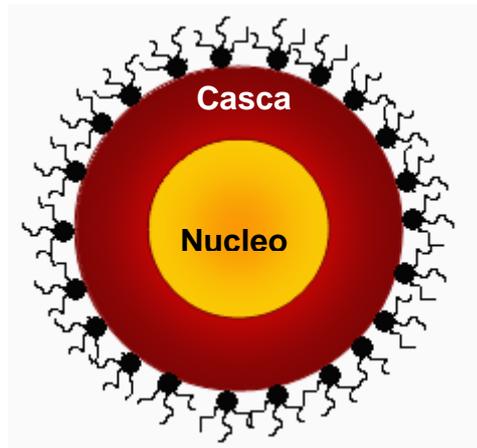


Figura 3.9 - Figura ilustrativa de um QDs com estrutura núcleo/casca.

Quando uma camada de um material é depositada sobre outro material, as propriedades eletrônicas e ópticas são alteradas, principalmente nas interfaces com relação às propriedades do sólido estendido. Isto se deve, principalmente pela diferença entre as afinidades eletrônicas e as diferentes energias de banda proibida de cada material (BEDJA e KAMAT, 1995). Desta forma, a escolha adequada dos materiais do núcleo e da casca permite ampliar a emissão desses nanomateriais para uma ampla faixa de comprimentos de onda do espectro (SILVA *et al.*, 2010).

Dependendo da forma como os nanocristais estão arranjados e com a separação das bandas de energia, os sistemas núcleo/casca podem ser classificados em três tipos (tipo I, tipo I invertido e tipo II). No tipo I, tem-se na casca o semicondutor com maior energia de banda proibida e, no núcleo, o material com menor energia de banda proibida. Como resultado, buracos e elétrons ficam fortemente confinados na região do núcleo, o que faz com que este tipo de material apresente rendimentos quânticos elevados, maior estabilidade e maior luminescência. Isso acontece pelo fato de o semicondutor da casca separar fisicamente a superfície ativa do semicondutor central do meio reacional, o que provoca uma diminuição dos defeitos de superfície, que

poderia comprometer a qualidade desses nanocristais (SILVA *et al.*, 2010). Nos sistemas núcleo/casca do tipo I invertido, a energia de banda proibida da casca é inferior a do núcleo. Neste sistema, dependendo da espessura da casca, buracos e elétrons podem estar parcialmente ou totalmente confinados na casca (REISS *et al.*, 2009). O principal interesse por sistemas do tipo I invertido, é a possibilidade de se alterarem as propriedades ópticas desses materiais pela variação da espessura da casca, o que ainda é pouco relatado para este tipo de sistema (SILVA *et al.*, 2010).

Já para o sistema núcleo/casca tipo II, o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução estão localizados na região que compreende a energia de banda proibida do núcleo. O interesse neste tipo de sistema é devido a possibilidade de ajuste do comprimento de onda de emissão difíceis de serem alcançados em outros materiais através da variação da espessura da casca (REISS *et al.*, 2009).

3.6.1. Síntese de Semicondutores Nanocristalinos do tipo núcleo/casca

Dabbousi *et al.* (1997) foram os primeiros a demonstrar as nanoestruturas do tipo I. Eles sintetizaram QDs com nanoestrutura CdSe/ZnS com fotoluminescência abrangendo grande parte do espectro visível, desde o azul até o vermelho com rendimentos quânticos entre 30% e 50% à temperatura ambiente. A síntese dos QDs se deu em meio orgânico da seguinte forma: primeiramente as partículas de CdSe foram obtidas seguindo o modelo descrito por Murray *et al.* (1993). Após terem sido produzidas, os QDs de CdSe foram solubilizados em uma solução de trioctilfosfina (TOP) em uma atmosfera inerte. Esta solução foi aquecida a uma temperatura que variou entre 140°C para partículas com 2nm de diâmetro, a 220°C para partículas com 5,5nm. Quando a temperatura desejada foi alcançada, os precursores de Zinco e enxofre foram adicionados lentamente sob agitação por um período de 5 a 10 min. Após este procedimento, a mistura foi resfriada a 90°C e deixada sob agitação por várias horas. Com isso os autores conseguiram produzir QDs de CdSe com casca de ZnS.

Já Qian e Ren (2005) sintetizaram uma liga de CdSe/CdS em soluções aquosas por irradiação de microondas. Primeiramente, os autores produziram as partículas de CdSe pela reação de NaHSe e Cd²⁺. Após isto, a liga CdSe/CdS foi produzida

rapidamente pela liberação de íons de sulfeto do ácido 3-mercaptopropiônico devido à irradiação das micro-ondas.

Loukanov *et al.* (2004), produziram nanopartículas de CdS/ZnS, onde a energia de banda proibida do material da casca é superior à energia de banda proibida do núcleo, utilizando o método de microemulsão. Os autores conseguiram variar a espessura da casca através da variação da concentração dos íons precursores da casca. O aumento da espessura da casca levou a um aumento da intensidade de absorção do pico de fotoluminescência devido ao aumento do rendimento quântico característico de nanopartículas com estrutura núcleo/casca.

Segundo Reiss *et al.* (2009), a escolha dos materiais do caroço e da casca deve ser realizada de forma que a diferença de parâmetro de rede entre as duas estruturas seja pequena, a fim de facilitar a cristalização desses materiais em uma mesma estrutura. Caso esta condição não seja adotada, o crescimento da casca poderá provocar a formação de defeitos de superfície, na interface núcleo-casca, ocasionando a diminuição no rendimento quântico dos materiais resultantes.

Neste trabalho, propôs-se a obtenção de um sistema núcleo/casca do tipo I invertido, onde na casca tem-se o semicondutor com menor energia de banda proibida e no caroço, o material com maior energia de banda proibida.

3.7. Estrutura Cristalina

Os semicondutores do grupo II-VI, CdS e CdSe, podem se apresentar de duas formas, cúbica (blenda de zinco) e hexagonal (wurtzita). A estrutura tipo blenda de zinco é constituída de duas estruturas cúbicas de face centrada onde uma é formada por cátions e outra é formada por ânions. Já a estrutura tipo wurtzita apresenta características de ligação similares a blenda de zinco porém com estrutura hexagonal compacta no lugar da cúbica de face centrada (GUO, 2008). Na figura 3.10 podem ser vistas as estruturas cristalinas hexagonal e cúbica observadas para a liga de CdS.

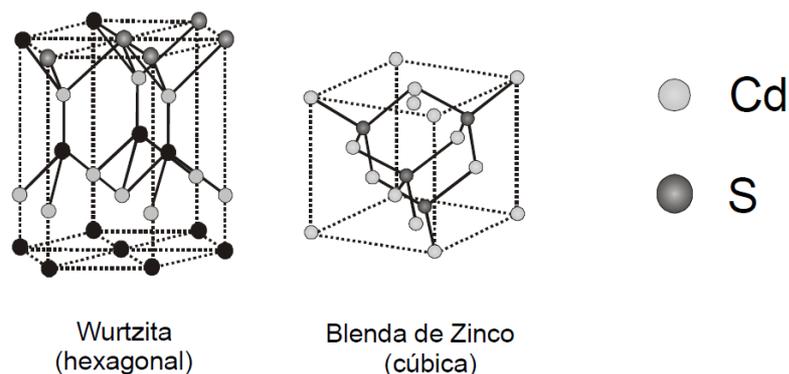


Figura 3.10 - Células unitárias observadas para o CdS (CHAVES, 2006).

3.8. Incorporação de íons Mn^{2+} em Semicondutores do tipo II-VI

Recentemente semicondutores II-VI dopados com metais de transição ou terras raras tem atraído atenção devido à mudança de suas propriedades ópticas para aplicações na medicina e biologia (TIWARY, 2008; GODLEWSKI, 2005). Um exemplo, comumente relatado na literatura, é a dopagem de semicondutores II-VI com íons paramagnéticos como o Mn^{2+} , o que faz com que esses materiais sejam estáveis e também apresentem interessantes propriedades magnéticas.

Nas ligas ternárias do tipo $A_x^{II}Mn_{1-x}B^{VI}$ uma fração dos átomos do grupo II são substituídos, aleatoriamente, por átomos de manganês. Estas ligas se cristalizam na estrutura blenda de zinco ou na estrutura *wurtzita* dependendo dos elementos que compõem a liga e da fração molar de Mn^{2+} (tabela 3.1). O manganês é um metal de transição com dois elétrons de valência no orbital 4s. Ele difere dos elementos do grupo II pelo fato de sua camada 3d ser semi-preenchida. Dessa forma, ele pode contribuir com seus elétrons $4s^2$ para a hibridização sp^3 , podendo substituir os elementos do grupo II (MENDES, 2010).

Tabela 3.1 – Estrutura cristalina de ligas ternárias do tipo $A_x^{II}Mn_{1-x}B^{IV}$ em função da fração molar de Mn^{2+} (MENDES, 2010).

| Materiais | Estrutura Cristalina | Intervalo de Composição |
|------------------|----------------------|-------------------------|
| $Zn_{1-x}Mn_xS$ | blenda de zinco | $0 < x \leq 0,10$ |
| | wurtzita | $0,10 < x \leq 0,45$ |
| $Zn_{1-x}Mn_xSe$ | blenda de zinco | $0 < x \leq 0,30$ |
| | wurtzita | $0,30 < x \leq 0,57$ |
| $Zn_{1-x}Mn_xTe$ | blenda de zinco | $0 < x \leq 0,86$ |
| $Cd_{1-x}Mn_xS$ | wurtzita | $0 < x \leq 0,45$ |
| $Cd_{1-x}Mn_xSe$ | wurtzita | $0 < x \leq 0,50$ |
| $Cd_{1-x}Mn_xTe$ | blenda de zinco | $0 < x \leq 0,77$ |
| $Hg_{1-x}Mn_xS$ | blenda de zinco | $0 < x \leq 0,37$ |
| $Hg_{1-x}Mn_xSe$ | blenda de zinco | $0 < x \leq 0,38$ |
| $Hg_{1-x}Mn_xTe$ | blenda de zinco | $0 < x \leq 0,75$ |

Em muitos estudos, a dopagem de CdS com Mn^{2+} são feitas por rotas coloidais baseada na precipitação simultânea de CdS e MnS. Outra forma de sintetizar $Cd_xMn_{1-x}S$ tem sido relatada pela reação de coprecipitação em micela reversa usando Na_2S e H_2S como precursores de enxofre (PANG, 2004; GUO, 2008). No entanto, todos estes estudos mostram que somente um pequena fração inicial de Mn^{2+} adicionado pode ser incorporado a estrutura cristalina do CdS, enquanto um grande porção de Mn^{2+} permanece na superfície ou forma precipitados de MnS (PANG, 2004)

Bhargava *et al.* (1994) foram os primeiros a relatarem a síntese de nanopartículas de ZnS:Mn, os quais apresentaram excelentes propriedades de emissão, mesmo quando os nanocristais de ZnS não possuíam alta qualidade.

Romcevic *et al.* (2010) sintetizaram nanopartículas de $Cd_{0,7}Mn_{0,3}S$ com diâmetro médio de 4,5nm e relataram a influência do Mn^{2+} na fotoluminescência sendo registradas duas bandas de energia correspondentes à presença do manganês em locais diferentes das nanopartículas. Os autores atribuíram a energia de 2,13eV encontrada à presença de Mn^{2+} nos interstícios da rede cristalina de CdS e uma energia menor, igual a 2eV, à presença de MnS na superfície das nanopartículas. Estes resultados estão de acordo com o estudo realizado por Zhou *et al.* (2006) que mostra a correlação entre a localização de íons de Mn^{2+} em nanopartículas $Cd_{1-x}Mn_xS$ e suas propriedades fotoluminescentes.

3.8.1. Propriedades magnéticas do Mn^{2+}

O átomo de manganês possui uma configuração do tipo $[Ar]3d^54s^2$. Os cinco elétrons presentes na camada $3d$ são os responsáveis pelo seu momento magnético igual a $5/2\mu^B$. Segundo a regra de Hund, os spins dos elétrons presentes na camada $3d$, parcialmente preenchida, tendem a se alinhar de forma paralela o que confere a este material propriedades magnéticas (MORACZEWSKI, 2009).

Os elétrons da camada $3d$ produzem momentos magnéticos localizados que são responsáveis pelas propriedades magnéticas de compostos do tipo $Cd_xMn_{1-x}S$. Ainda não existe uma compreensão geral das propriedades magnéticas dos semicondutores do tipo $Cd_xMn_{1-x}S$. Sabe-se que para baixas concentrações de manganês (até 10%), os íons de Mn^{2+} estão praticamente isolados e não interagem entre si. Já a altas concentrações e baixas temperaturas a interação entre íons de Mn^{2+} é antiferromagnética (MENDES, 2010).

3.9. Caracterização de Nanocristais Semicondutores

Neste capítulo serão detalhadas as técnicas de caracterização mais utilizadas para caracterização de sistemas nanoestruturados.

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

Para soluções coloidais, a espectroscopia eletrônica de absorção é um método simples e fácil para monitorar o crescimento e estabilidade das nanopartículas, além disso, permite estimar a energia de banda proibida (E_g) através da banda de absorção. As propriedades ópticas das partículas coloidais dos semicondutores e suas alterações, dependentes do tamanho, têm sido abordadas na literatura. Um efeito interessante das nanopartículas semicondutoras é o aumento da energia de banda proibida à medida que as nanopartículas diminuem de tamanho. Sendo assim, tem-se que a posição da banda de absorção é dependente do tamanho médio dos pontos quânticos e sua largura está relacionada à distribuição de tamanho dos nanocristais (MURPHY e COFFER, 2002).

O espectro de absorção se desloca para comprimentos de onda maiores com o

aumento do tamanho das partículas, como pode ser visto na figura 3.11 que mostra os resultados obtidos por MURPHY e COFFER (2002) para nanopartículas de CdS com diferentes tamanhos.

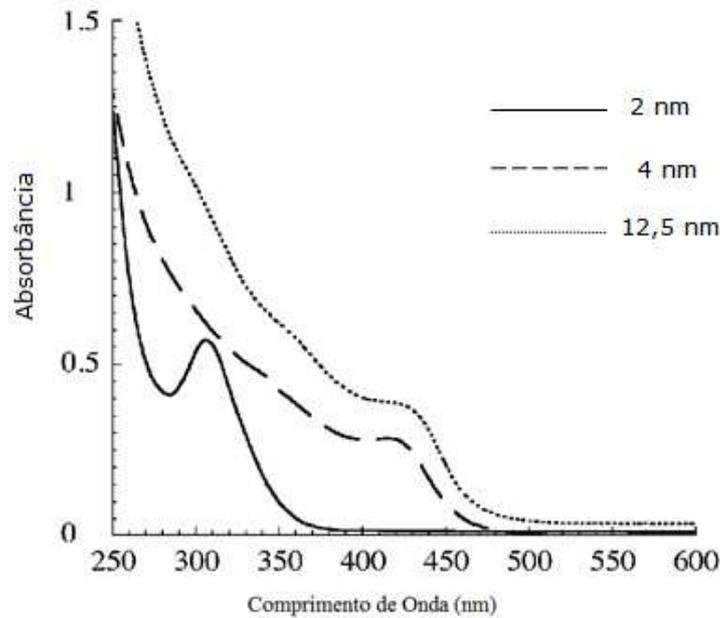


Figura 3.11 - Espectro de absorção UV-vis para QDs de CdS com diferentes diâmetros em solução aquosa (MURPHY e COFFER, 2002).

Além disso, com os dados obtidos através do ensaio de UV-Vis é possível traçar curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, conforme mostrado na figura 3.12 (MANSUR, 2011), e obter a energia mínima para criação de um par elétron-buraco em um ponto quântico, definida como energia de banda proibida do material (relacionada ao *onset* da curva de absorção). Sendo h a constante de Planck, ν a frequência da radiação e α o coeficiente de absorção nos comprimentos de onda correspondentes, calculado segundo a equação 3.15 (SEOUDI *et al*, 2010).

$$\alpha = \frac{2,303 \times \text{absorbância}}{\text{caminho óptico da cubeta}} \quad (3.15)$$

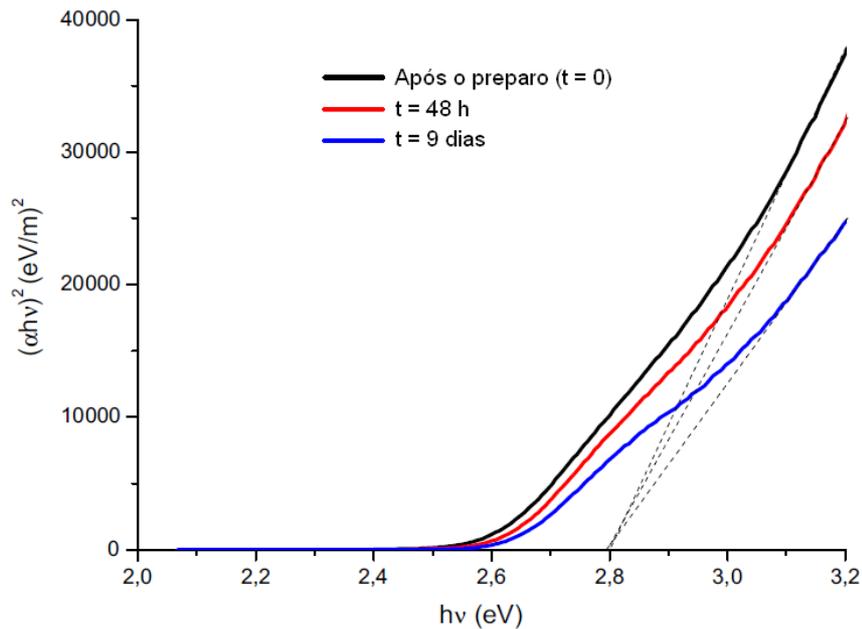


Figura 3.12 - Espectro de absorção para nanopartículas de CdS preparadas em solução de PVA-OH (MANSUR, 2011).

A energia obtida através das curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, corresponde à energia mínima necessária para que o elétron seja excitado da borda da banda de valência para a borda da banda de condução. O valor do comprimento de onda da absorção associado a esta energia pode ser calculado através da equação 3.16.

$$\lambda_{QDs} = 1240 / E_{g,QDs} \quad (3.16)$$

Onde, $E_{g,QDs}$ é a energia de banda proibida para o ponto quântico (QDs) e λ_{QDs} , o comprimento de onda associado ao *onset* da curva de absorção.

3.9.2. Fotoluminescência

A técnica de fotoluminescência consiste basicamente na criação do par elétron-buraco através de absorção da luz incidente em um cristal. O feixe incidente deve possuir fótons com energia $\hbar\omega_0$, maior que a energia de banda proibida dos nanocristais, sendo desta forma suficiente para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Ao ocorrer esse processo, o cristal se torna excitado, uma vez

que o elétron, na banda de condução e o buraco na banda de valência possuem excesso de energia em relação ao estado fundamental do sistema. Ainda nesse processo, ocorre a relaxação do elétron para o fundo da banda de condução e do buraco para o topo da banda de valência, através de emissão de fônons (recombinação não radioativa). Posteriormente, esses elétrons e buracos se recombinam por emissão espontânea de luz, emitindo fótons característicos do material, com energia correspondente ou não ao valor da energia de banda proibida do material. Essa luz emitida é coletada e analisada espectralmente (LAURETO *et al.*, 2005; NETO, 2009).

Sendo assim, a técnica de fotoluminescência permite extrair um bom conjunto de informações sobre as propriedades ópticas e estruturais de semicondutores e de heteroestruturas semicondutoras, a partir da análise da dependência de sua emissão espontânea com a energia. A figura 3.13 apresenta dispersões coloidais de nanocristais com diferentes cores de emissão em função do tamanho das partículas bem como seus espectros de fotoluminescência

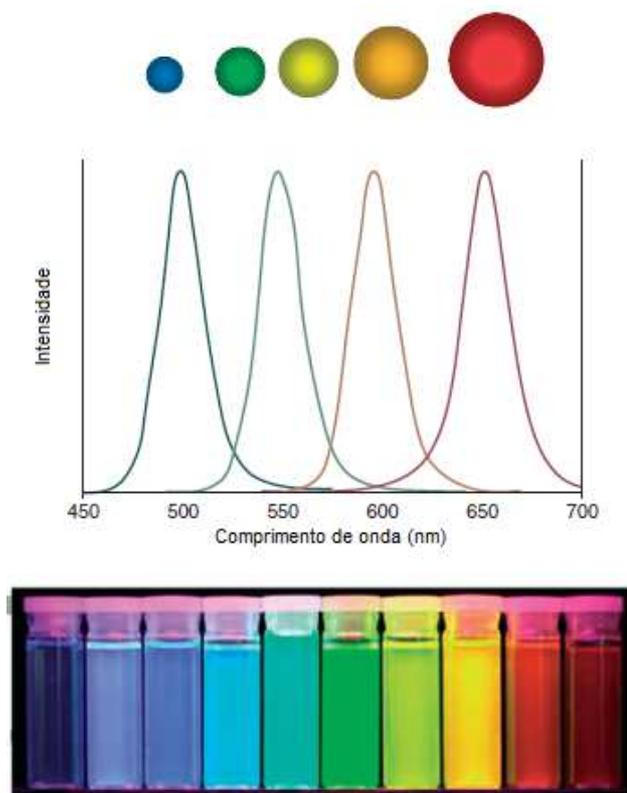


Figura 3.13 - Comportamento óptico de nanopartículas associado com seu tamanho (Modificado de MANSUR, 2010).

3.9.3. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

O princípio de funcionamento do TEM consiste na emissão termo-iônica de elétrons, por um filamento de tungstênio, que são acelerados em um tubo sob alto vácuo em direção à amostra. O feixe eletrônico transmitido incide sobre uma tela fluorescente, um filme fotográfico ou uma câmera de vídeo, gerando a imagem da amostra. A resolução do MET está da ordem de 0,2nm para equipamentos com tensões da ordem de 300keV, com ampliações de 1.000.000 X (MANSUR *et al.*, 2005).

Esta técnica permite a obtenção do tamanho dos pontos quânticos, dispersão do tamanho das partículas e valor do parâmetro de rede.

3.9.4. Difração de Raios-X (DRX)

Elétrons de um cátodo acelerados em direção a um ânodo metálico por uma diferença de potencial elevada, sofrem uma colisão capaz de converter parte da energia dos elétrons em raios-X. Quando o feixe de raios-X passa por uma fina camada de matéria, sua intensidade de energia é diminuída como consequência da absorção e do retroespalhamento. Quando o retroespalhamento acontece no interior de um material com estrutura cristalina que apresente os cristais bem ordenados, ocorrem interferências porque as distâncias entre os centros de retroespalhamento são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente, resultando na difração de raios X (COSTA, 2006).

Se um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d e o ângulo de incidência é θ , os feixes refletidos por dois planos subseqüentes apresentarão o fenômeno da difração (Fig. 3.14). Se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva; caso contrário, haverá superposição destrutiva (COSTA, 2006). Essa condição é descrita pela lei de Bragg (equação 3.17)

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3.17)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, n é um número inteiro e θ é o

ângulo de incidência o feixe de raios-X.

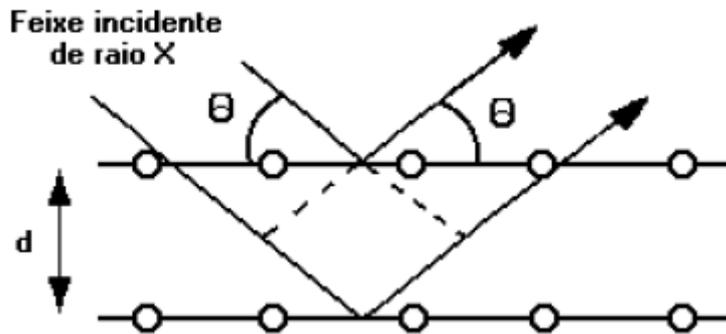


Figura 3.14 - Esquema de Difração de Raios-X (COSTA, 2006)

3.9.5. Microscopia de força Atômica e Magnética (AFM e MFM)

A Microscopia de Força Magnética (MFM – *Magnetic Force Microscopy*) é uma técnica muito utilizada na investigação de propriedades magnéticas de materiais, e o seu modo de operação está intimamente relacionado com o fato de a força magnética pertencer à família das interações de longo alcance. A figura 3.15 ilustra esquematicamente o princípio de funcionamento da MFM (NEVES *et al.*, 1998).

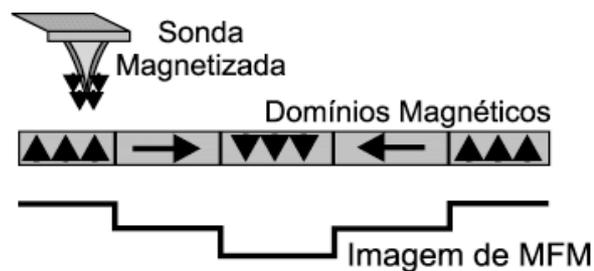


Figura 3.15 - Desenho esquemático do princípio de funcionamento da Microscopia de Força Magnética (NEVES *et al.*, 1998).

Nesta técnica utiliza-se uma sonda recoberta por um filme de material magnético, normalmente uma liga CoCr, que permite que a sonda seja magnetizada de modo permanente ao se aproximar de um campo magnético intenso (NEVES *et al.*, 1998). A sonda interage com os diversos domínios magnéticos presentes na amostra, de maneira mais ou menos intensa, conforme as suas orientações, produzindo a imagem

de MFM, tal como mostrado na figura 3.16 obtida por Xiu *et al.* (2011) para amostras de MnGe.

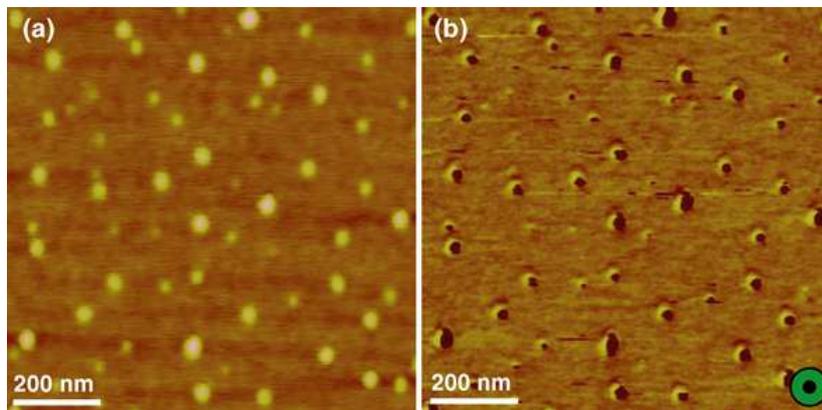


Figura 3.16 - Imagens de (a) AFM e (b) MFM para nanopartículas de $\text{Mn}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}$ medidas a 47°C (XIU *et al.*, 2011).

Com o objetivo de separar as contribuições magnéticas das contribuições meramente topográficas na formação da imagem de MFM, utiliza-se de um artifício baseado no fato de que interações magnéticas são de longo alcance (>100 nm) enquanto que as responsáveis pela imagem topográfica são de curto alcance (<20 nm). Assim, fazendo-se a sonda percorrer a superfície da amostra a cerca de 100 nm desta, elimina-se qualquer vestígio de topografia, obtendo-se somente as informações magnéticas. Entretanto, existe um compromisso entre distância sonda-amostra e resolução espacial: quanto maior à distância, pior a resolução. A intensidade da interação magnética pode ser monitorada através de diferentes modos. Fazendo-se a sonda oscilar acima da superfície da amostra, uma variação na força magnética provocará variações na amplitude, frequência e fase desta oscilação. Assim, monitorando-se qualquer um destes parâmetros, tem-se uma medida da intensidade da interação magnética. Particularmente, pode-se mostrar que estas variações são proporcionais ao gradiente do campo magnético na amostra (NEVES *et al.*, 1998).

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste tópico serão abordados as metodologias e parâmetros utilizadas na produção das nanopartículas de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}/\text{CdSe}$, bem como as técnicas de caracterização utilizadas. Para melhor elucidação do procedimento utilizado, este tópico será dividido em três etapas:

- **Etapa 1 – Síntese dos Núcleos de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.** Nesta etapa serão descritos os materiais e a metodologia utilizada para produção dos núcleos de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.
- **Etapa 2 – Síntese das nanopartículas com estrutura núcleo/casca de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}/\text{CdSe}$.** Nesta etapa serão descritas as metodologias adotadas para o crescimento da casca de CdSe sobre os núcleos de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ sintetizados na etapa 1.
- **Etapa 3 – Caracterização.** Nesta etapa estão descritas as técnicas de caracterização espectroscópicas e morfológicas utilizadas.

4.1. Etapa 1 – Síntese dos núcleos de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

4.1.1. Materiais

A obtenção do núcleo de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ foi realizada a partir de soluções altamente diluídas, contendo íons de Cd^{+2} , Mn^{2+} e S^{2-} , provenientes dos reagentes perclorato de cádmio ($\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), sulfato de manganês (MnSO_4 , VETECH) e tioacetamida (CH_3CSNH_2 , Aldrich), utilizando PVA-OH como agente estabilizante (Aldrich). O PVA-OH utilizado possui grau de hidrólise 99% (P99) e tamanho de cadeia (85.000-124.000 g/mol).

4.1.2. Metodologia

A metodologia utilizada para a síntese dos núcleos de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ foi realizada através de rota coloidal aquosa conforme o fluxograma da figura 4.1.

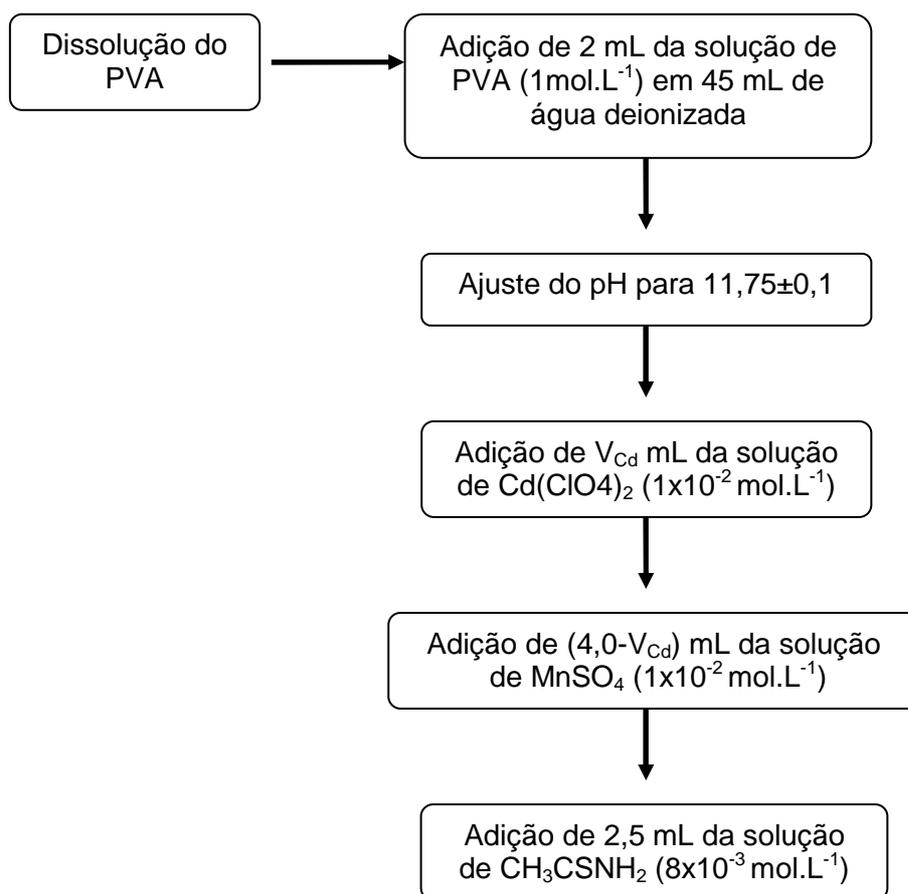


Figura 4.1 - Fluxograma do processo de síntese do núcleo de $Cd_xMn_{1-x}S$

Inicialmente, foi feita a dissolução do PVA-OH adicionando o polímero em pó em aproximadamente 80 mL de água deionizada, em béquer de 250 mL, sob agitação magnética vigorosa. Em seguida, foi feito o aquecimento até a temperatura de $(80 \pm 10)^\circ\text{C}$, sob agitação magnética lenta até a completa dissolução do polímero. Após o resfriamento, a solução foi transferida para balão volumétrico de 100 ml e o volume foi completado com água deionizada.

Após o preparo da solução de PVA-OH ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$), 2mL desta solução foram dissolvidos em 45mL de água deionizada. O pH da solução foi então ajustado para $11,75 \pm 0,1$ através da adição de uma solução de NaOH ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$). Posteriormente foram adicionadas seqüencialmente, sob agitação magnética e a temperatura ambiente, (Vol_{Cd}) mL da solução precursora de cádmio ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), $(4,0 - Vol_{Cd})$ mL da solução precursora de manganês ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) e 2,5mL da solução precursora de enxofre ($8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Os valores das frações molares de Mn (1-x) e respectivo volume Vol_{Cd} correspondente a cada uma, podem ser encontrados na

tabela 4.1. Na solução final, foi mantida a relação molar de 2:1 sendo $4,0 \times 10^{-5}$ mol de $(\text{Cd}^{2+} + \text{Mn}^{2+})$ e $2,0 \times 10^{-5}$ mol de S^{2-} .

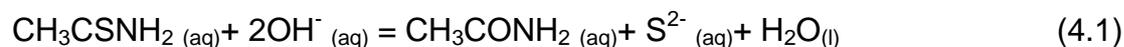
Tabela 4.1 - Tabela de experimentos.

| Amostra | Fração molar de Cd (x) | Fração molar de Mn (1-x) | Volume do precursor de Cd^{2+} (Vol_{Cd}) |
|--|------------------------|--------------------------|--|
| CdS | 1,00 | 0 | 4,0 |
| $\text{Cd}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{S}$ | 0,95 | 0,05 | 3,8 |
| $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{S}$ | 0,75 | 0,25 | 3,0 |
| $\text{Cd}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{S}$ | 0,50 | 0,50 | 2,0 |
| MnS | 0 | 1,00 | 0 |

4.1.3. Escolha do pH de trabalho

Com base em dados da literatura há coexistência de CdS e MnS em fase aquosa na faixa de pH entre 4,3 e 13,6, sendo o tamanho deste intervalo dependente da concentração inicial dos íons dos metais em solução (SAVCHUK *et al*, 2006). Sendo que o intervalo de pH reduz, quando esta concentração diminui.

Além disso, a concentração de íons S^{2-} em solução é dependente do pH da solução. A dissociação da tioacetamida se dá conforme a equação 4.1, onde vê-se que o aumento da concentração de íons OH^- faz com que aumente conseqüentemente a quantidade de íons S^{2-} em solução.



Sendo assim, o pH escolhido para síntese foi igual a $11,75 \pm 0,1$.

4.2. Etapa 2 – Síntese das nanopartículas com estrutura núcleo/casca de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}/\text{CdSe}$

Semicondutores nanocristalinos do tipo núcleo/casca são formados por uma

combinação de dois semicondutores distintos, em que um deles constitui o *core* ou núcleo, que é recoberto por uma camada externa contendo outro tipo de semicondutor (*shell*). Nesses sistemas, além da possibilidade de se elevar o rendimento quântico de fotoluminescência, pode-se ter também um ganho de estabilidade dos nanocristais (SILVA 2010).

4.2.1. Materiais

Para o crescimento das camadas de CdSe sobre a superfície da nanopartículas, foram utilizados soluções precursoras de Cd^{2+} ($1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) e Se^{2-} ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). A solução precursora de Cd^{2+} foi a mesma utilizada para produção dos núcleos de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Já a solução precursora de Se^{2-} foi produzida conforme a reação abaixo (equação 4.2)



O preparo da solução de selenosulfito de sódio foi realizado em três etapas como descrito a seguir:

Etapa 1: Primeiramente foi preparada uma solução de 100mL de solução de sulfito de sódio [$1,0 \text{ mol.L}^{-1}$] através da dissolução de 12,8622g de Na_2SO_3 ($126,05 \text{ g.mol}^{-1}$) em 100mL de água deionizada (DI).

Etapa 2: Reação de 100mL de Na_2SO_3 [$1,0 \text{ mol.L}^{-1}$], com 0,1 mol de selênio onde, 3,9878g de selênio em pó foram dissolvidos em 100mL da solução de Na_2SO_3 previamente preparada conforme descrito na etapa 1. A solução foi mantida sob agitação magnética e refluxo (70 ± 5) °C por 5 h, mantendo sempre a solução fora da claridade.

Etapa 3: A solução de seleneto sulfito de sódio obtida na etapa 2, contendo os íons de Se^{2-} , foi filtrada à vácuo e armazenada sob proteção da luz a temperatura de 60 ± 5 °C em estufa, a fim de evitar a decomposição devido a sua instabilidade à temperatura ambiente. A concentração final desta solução é aproximadamente [$0,5 \text{ mol.L}^{-1}$].

A solução descrita na etapa três foi considerada como solução estoque, sendo esta diluída cinco vezes com água DI antes de ser utilizada, obtendo assim a concentração final de $0,1\text{mol.L}^{-1}$.

4.2.2. Metodologia

Segundo Reiss *et al.* (2009), durante a produção de nanopartículas com estrutura núcleo/casca, a temperatura para o crescimento da casca sobre os núcleos geralmente é inferior à temperatura utilizada na síntese dos núcleos. Com base nesta informação, foram escolhidas duas rotas para o crescimento da casca de CdSe sobre as nanopartículas de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, uma onde a amostra foi sintetizada e mantida em temperatura ambiente ($23\pm 2^\circ\text{C}$, Rota I) e outra onde a amostra foi sintetizada a temperatura de $0\pm 2^\circ\text{C}$, em banho de gelo, e mantida sob baixas temperaturas ($6\pm 2^\circ\text{C}$, Rota II).

As nanopartículas de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ recobertas com CdSe ($\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}/\text{CdSe}$) com estrutura núcleo/casca foram sintetizadas em duas etapas: na primeira etapa, 53,5mL da solução contendo núcleos de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ foram utilizados para o crescimento da primeira camada de CdSe. A estes foram adicionados 0,2mL da solução precursora de Se^{2-} ($0,1\text{mol.L}^{-1}$). Nesta etapa não foi necessária a adição do precursor de Cd^{2+} devido ao fato de, a solução com núcleos de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ ter sido sintetizada com excesso de moles de ($\text{Cd}^{2+}+\text{Mn}^{2+}$). A solução final foi mantida sob proteção de luz até a completa estabilização das partículas. Tal crescimento foi monitorado por UV-Vis. Na segunda etapa, 35mL da solução contendo nanopartículas de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}/\text{CdSe}$, já com a primeira monocamada completamente formada, foram submetidas ao crescimento de uma segunda monocamada de CdSe. A quantidade de reagentes necessários para o crescimento da segunda monocamada foi calculado de acordo com a metodologia descrita por Reiss *et al.* (2009). Desta forma, a quantidade necessária de precursores de Cd^{2+} e Se^{2-} , necessárias para o crescimento de cada camada de CdSe sobre a superfície das nanopartículas de CdS, 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 CdS presentes na solução, a qual pode ser obtida através dos dados de UV-Vis aplicando-se a lei de Lambert-Beer descrita pela eq. 4.3.

$$A = \varepsilon \times c \times \ell \quad (4.3)$$

Onde:

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

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

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

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 CdS a relação entre o tamanho do nanocristal e ε está descrita na equação 4.4.

$$\varepsilon = 21536 \times (D)^{2,3} \quad (4.4)$$

Onde D é o diâmetro dos nanocristais.

Com o conhecimento do tamanho dos nanocristais que serão utilizados como núcleos e sua concentração na solução, a quantidade de precursor necessário para o crescimento de x monocamadas, previamente determinadas, sobre os núcleos formando uma casca com espessura desejada, pode ser calculado através das equações 4.5., 4.6 e 4.7 descritas a seguir:

$$V_{CD}(ML_x) = 4/3 \times \pi \times \left((r_{AB} + x \times d)^3 - r_{AB}^3 \right) \quad (4.5)$$

$$n_{CD}(ML_x) = \rho_{CD} \times V_{CD}(ML_x) \times 10^{-27} / m_{CD} \quad (4.6)$$

$$n_{CD} = n_{AB} \times n_{CD}(ML_x) \quad (4.7)$$

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-Se 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 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

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.

Cada monocamada de CdSe possui uma espessura igual a 0,35nm que corresponde ao espaçamento (111) entre os planos cristalográficos do sólido estendido de CdSe com estrutura cristalina cúbica (SHEN *et al.*, 2011).

Esta metodologia não pôde ser utilizada para nanopartículas de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Sendo assim, para as amostras de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, foram adotados os mesmos volumes de precursores de Cd^{2+} e Se^{2-} utilizados para a amostra com núcleo de CdS. A tabela 4.2 apresenta os volumes utilizados para o crescimento de cada monocamada, em cada etapa.

Tabela 4.2 - Volume de precursores adicionados.

| | CdS 1 ^a monocamada | $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ 1 ^a monocamada | CdS 2 ^a monocamada | $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ 2 ^a monocamada |
|-----------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|--|
| Volume de síntese | 53,5 mL | 53,5 mL | 35 mL | 35 mL |
| Volume de Cd^{2+} | 0 mL | 0 mL | 1,45 mL | 1,45 mL |
| *Volume de Se^{2-} | 0,2 mL | 0,2 mL | 0,145 mL | 0,145 mL |

* Os volumes de Se^{2-} utilizados foram completados para 1mL com água deionizada

A metodologia utilizada para produção de nanopartículas com estrutura núcleo/ casca de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ pode ser vista de forma reduzida no fluxograma da figura 4.2.

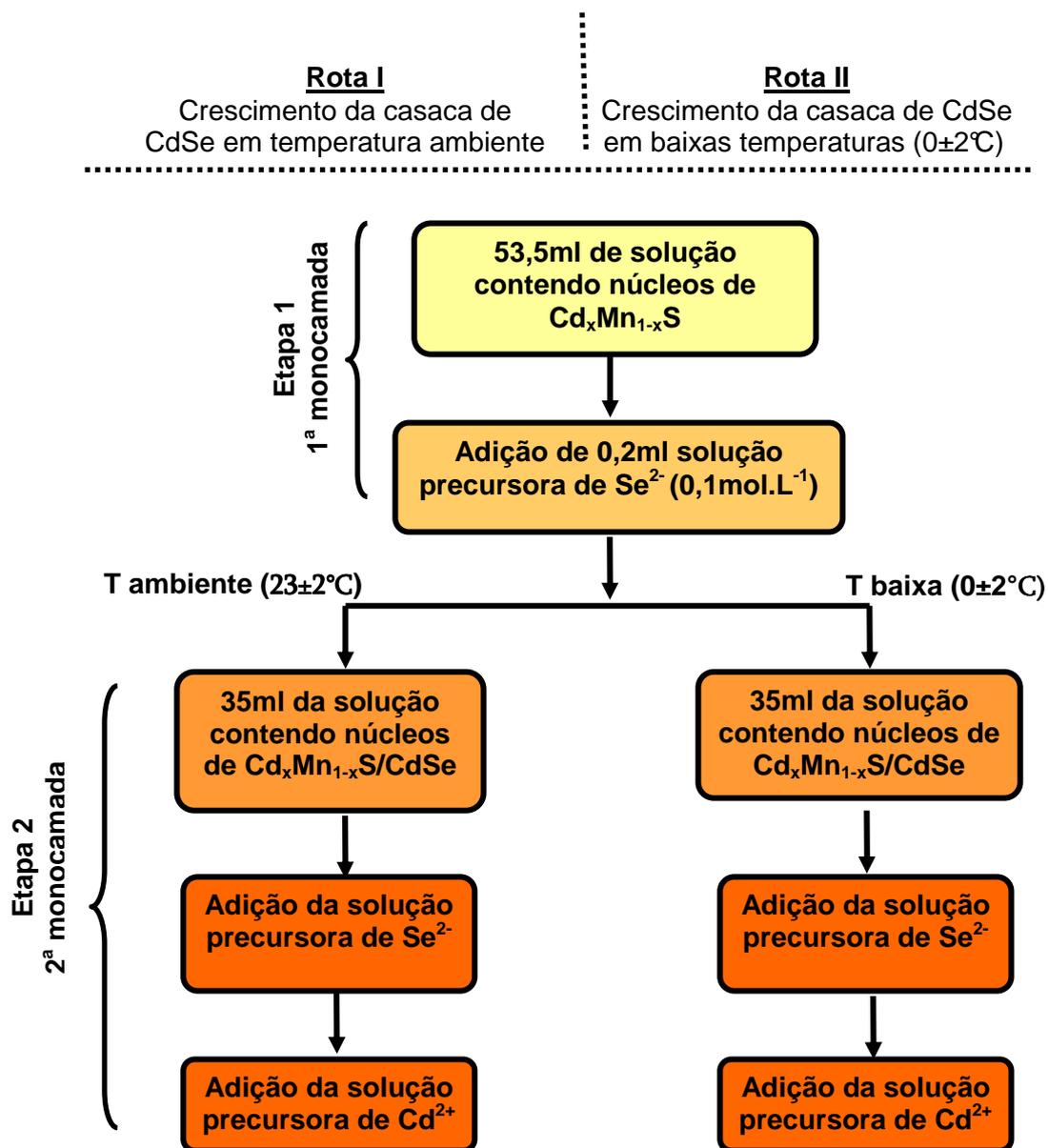


Figura 4.2 - Fluxograma do processo de síntese de nanopartículas do tipo $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S/CdSe}$.

4.3. Etapa 3 – Caracterização

Neste tópico serão abordados os métodos de caracterização utilizados para a caracterização espectroscópica e morfológica das nanopartículas sintetizadas.

4.3.1. UV-Vis

Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foi utilizada para detecção da formação das nanopartículas e avaliação das suas dimensões aproximadamente 4 horas após o preparo, além da verificação da estabilidade após 14 dias. 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 300nm utilizando cubeta de quartzo.

4.3.2. Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. Para a obtenção dos espectros utilizou-se a linha de 442nm de um laser de He-Cd. Além disso, foram feitas imagens de fluorescência utilizando gabinete de observação e lâmpada de ultravioleta com comprimento de onda 365nm com o objetivo de observar a intensidade luminescente das amostras.

4.3.3. TEM

As análises de microscopia de transmissão foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG em um equipamento Tecnai – G2-20-FEI 2006 com diferença de potencial de 200kV e 120kV (variável até 100kV) e com aumento de 25 a 1.100,000 vezes.

Para as análises, foram moldados filmes finos menores que 100nm sobre um porta-amostra de cobre de 400mesh recoberto por uma película de carbono. As amostras foram lavadas com água deionizada, centrifugadas. O líquido resultante foi diluído em água DI na razão de 1:5.

Além disso, para a análise de distribuição do tamanho das partículas foram avaliados os diâmetros de aproximadamente 300 partículas de cada amostra. As medidas foram feitas com o auxílio do software de análise de imagens *ImageJ* versão 1,43u.

4.3.4. DRX

Os estudos de DRX das nanopartículas foram realizados usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), operando com 40kV, 20mA e 2θ variando de $3,03$ a $89,91^\circ$ com passo igual a $0,06^\circ$. Os picos identificados na varredura foram identificados utilizando-se os arquivos do “*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*” e dados obtidos na literatura.

Os difratogramas das amostras foram obtidos a partir de filmes depositados em substrato de vidro e depois fixados no porta-amostra. O procedimento para a preparação das amostras está descrito no fluxograma da figura 4.3.

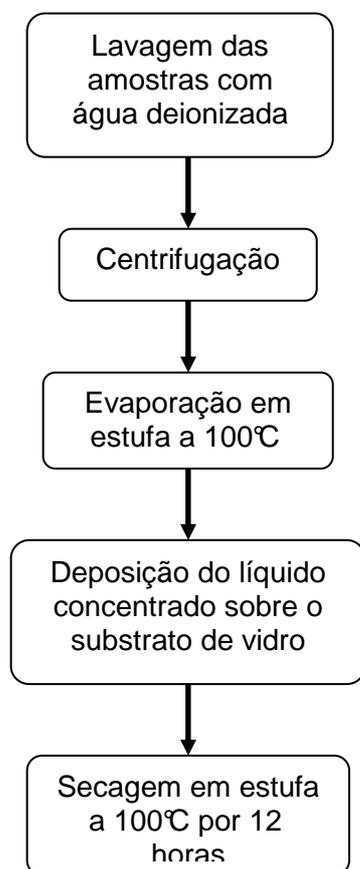


Figura 4.3 - Preparação das amostras para DRX.

4.3.5. AFM e MFM

Para a obtenção de imagens topográficas e magnéticas foi utilizado o equipamento *MultiMode* da *Digital Instruments* com um controlador *nanoscope V* no modo *Tapping/Lift TM*. Neste modo a sonda oscila próximo da sua frequência de ressonância mecânica. As medidas foram baseadas na técnica de dois passos para cada *scan line*. No primeiro passo, dados para a imagem de topografia da superfície da amostra foram adquiridos e gravados para o segundo passo onde a sonda manteve separação constante da superfície da amostra (*Lift height*). Durante o segundo passo, foram adquiridos a mudança na frequência de ressonância induzido pela interação de longo alcance (interação magnética) ou do campo dipolar da amostra com o momento magnético da sonda.

A sonda de AFM usada para coletar as imagens foi a de silício com ponta piramidal (*Digital Instruments*), com filme de CoCr com espessura de 50nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão discutidos os resultados obtidos durante a caracterização espectroscópica e morfológica das amostras sintetizadas de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}/\text{CdSe}$. Para melhor elucidação dos resultados, este tópico está dividido em duas partes:

- **Parte 1 – Caracterização dos núcleos de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.** Nesta parte serão mostrados e discutidos os resultados encontrados durante a caracterização dos núcleos de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.
- **Parte 2 – Caracterização das nanopartículas com estrutura núcleo/casca de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}/\text{CdSe}$.** Nesta parte serão mostrados e discutidos os resultados obtidos durante a caracterização das nanopartículas de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}/\text{CdSe}$.

5.1. Parte 1 – Caracterização do núcleo de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

5.1.1. UV-Vis

A caracterização por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível permitiu o monitoramento do crescimento e estabilidade dos nanocristais. Na figura 5.1 são mostrados os espectros de absorção para as amostras de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ estudadas. As amostras de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ com frações de Mn^{2+} entre 0,5 e 1,0 foram diluídas uma vez com água deionizada (DI) para obtenção do espectro de UV-Vis.

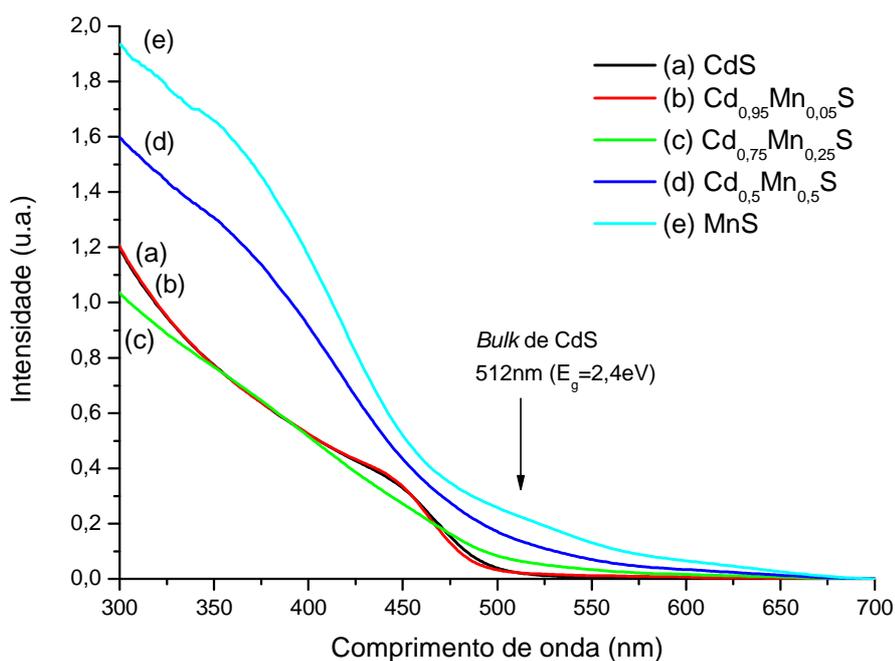


Figura 5.1 - Espectros de UV-vis para as amostras de $Cd_xMn_{1-x}S$.

Através da análise dos espectros de UV-Vis, pode-se perceber o surgimento de uma banda de absorção na faixa de comprimentos de onda na região do azul (450-500nm) para as amostras com até 5% de Mn. O que evidencia a presença de nanopartículas de CdS. Nota-se que esta banda desloca para comprimentos de onda menores com o aumento da concentração de manganês nas nanopartículas de $Cd_xMn_{1-x}S$, que apresentam energia de banda proibida entre 2,42eV (512nm) (*bulk* de CdS) e 3,5eV (354nm) (*bulk* de MnS).

Para amostras com a porcentagem de $Mn \geq 50\%$ observa-se o surgimento de uma banda entre 350-400nm. O valor de energia de banda proibida para o *bulk* de MnS é aproximadamente igual a 3,5eV (354nm) (ZHANG *et al*, 2003; GUMUS *et al*, 2005). Sendo assim, acredita-se que o surgimento desta banda é devido a presença da fase MnS em maior quantidade à medida que a substituição do Cd^{2+} por Mn^{2+} aumenta.

As figuras 5.2 e 5.3 mostram as curvas $(ah\nu)^2$ versus $h\nu$ utilizadas para a obtenção da energia de banda proibida de cada amostra referente ao *onset* da curva de absorção (transição do primeiro estado excitado da banda de valência para banda de condução).

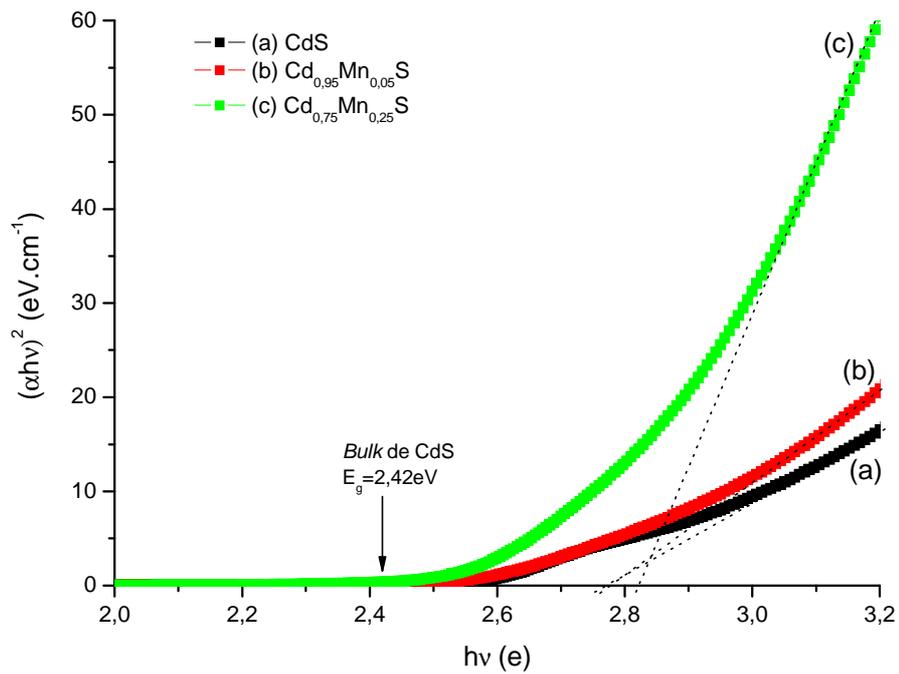


Figura 5.2 - Espectro de absorção óptica referentes as amostra de (a) CdS, (b) $\text{Cd}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{S}$ e (c) $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{S}$.

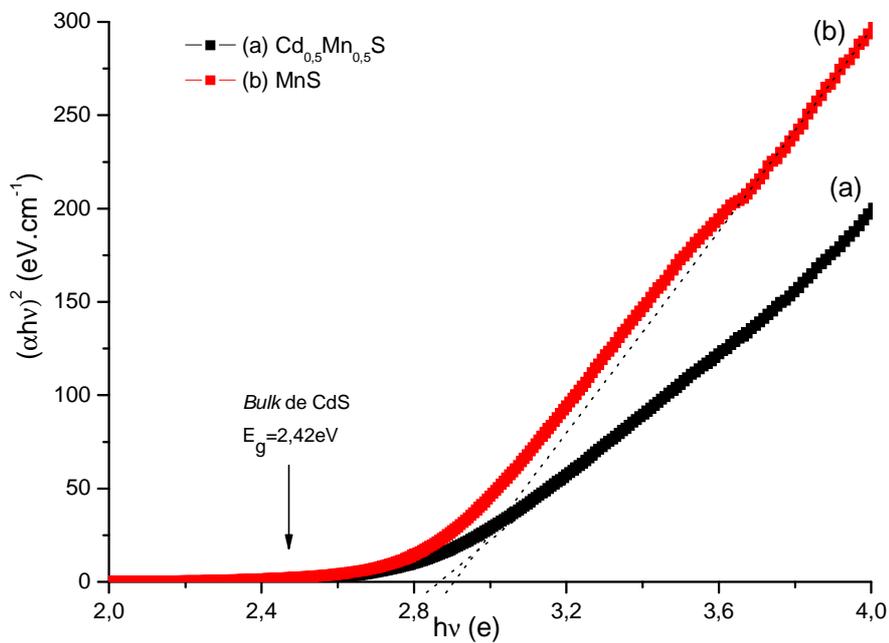


Figura 5.3 - Espectro de absorção óptica referentes as amostra de (a) $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{S}$ e (b) MnS.

Na tabela 5.1 estão apresentados os valores de energia de banda proibida e comprimentos de onda relacionados ao *onset* dos espectros de UV-Vis para as amostras estudadas.

Tabela 5.1 - Dados obtidos a partir das curvas de absorção.

| Amostra | Energia de Banda proibida (eV) | λ_{QDs} (nm) |
|-----------------------|--------------------------------|----------------------|
| CdS | $2,77 \pm 0,05$ | 448 ± 10 |
| $Cd_{0,95}Mn_{0,05}S$ | $2,77 \pm 0,05$ | 448 ± 10 |
| $Cd_{0,75}Mn_{0,25}S$ | $2,82 \pm 0,05$ | 440 ± 10 |
| $Cd_{0,5}Mn_{0,5}S$ | $2,87 \pm 0,05$ | 432 ± 10 |
| MnS | $2,90 \pm 0,05$ | 428 ± 10 |

Os resultados apresentados na tabela anterior mostram um deslocamento do comprimento de onda de absorção, relativo a formação do *exciton*, para o azul (comprimentos de onda menores) com o aumento da fração molar de Mn^{2+} nas amostras. Este fato indica a formação da liga de $Cd_xMn_{1-x}S$ ao invés da segregação das fases CdS e MnS (WANG *et al.*, 2006).

A figura 5.4 mostra o comportamento da energia de banda proibida para as nanopartículas de $Cd_xMn_{1-x}S$ em função do aumento da fração molar de Mn^{2+}

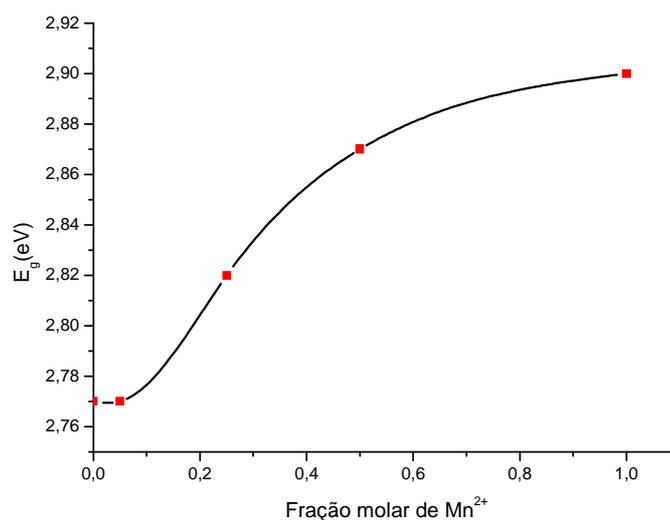


Figura 5.4. Energia de banda proibida para as nanopartículas de $Cd_xMn_{1-x}S$ em função da quantidade de Mn^{2+} .

A análise dos resultados mostra um aumento da energia de banda proibida das partículas de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ com o aumento da quantidade de Mn^{2+} nas amostras. De acordo com a literatura, há uma diminuição do diâmetro médio a partículas com o aumento da energia de banda proibida (MURPHY e COFFER, 2002; MANSUR, 2010).

É possível perceber que o valor de $E_{g,QDs}$ obtido para a amostra de CdS sintetizada é maiores que o valor da energia de banda proibida para o sólido estendido de CdS (2,43 eV). Este aumento de energia (*blue shift*) igual a 0,34eV ocorre devido ao efeito de confinamento quântico (TIWARY *et al.* 2008) indicando a formação de pontos quânticos de CdS.

Para obtenção do tamanho das partículas de CdS foi utilizado o modelo empírico de Henglein, que mostra a relação entre o tamanho da partícula e a energia de banda proibida para um ponto quântico de um semiconductor qualquer. Temos então a equação 5.1 (Mansur *et al.*, 2011).

$$2R_{CdS}(nm) = \frac{0,1}{(0,1338 - 0,0002345 \times \lambda_{Qd})} \quad (5.1)$$

Onde:

λ_{Qd} é o comprimento de onda referente ao *onset*, estimado a partir do valor da energia de banda proibida ($E_{g,Qd}$) e R é o raio do ponto quântico.

O diâmetro calculado para as partículas de CdS foi igual a $3,45 \pm 0,1$ nm.

As figuras 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9 apresentam os resultados de estabilidade das nanopartículas, a qual foi monitorada desde o primeiro dia até 14 dias após a síntese das nanopartículas.

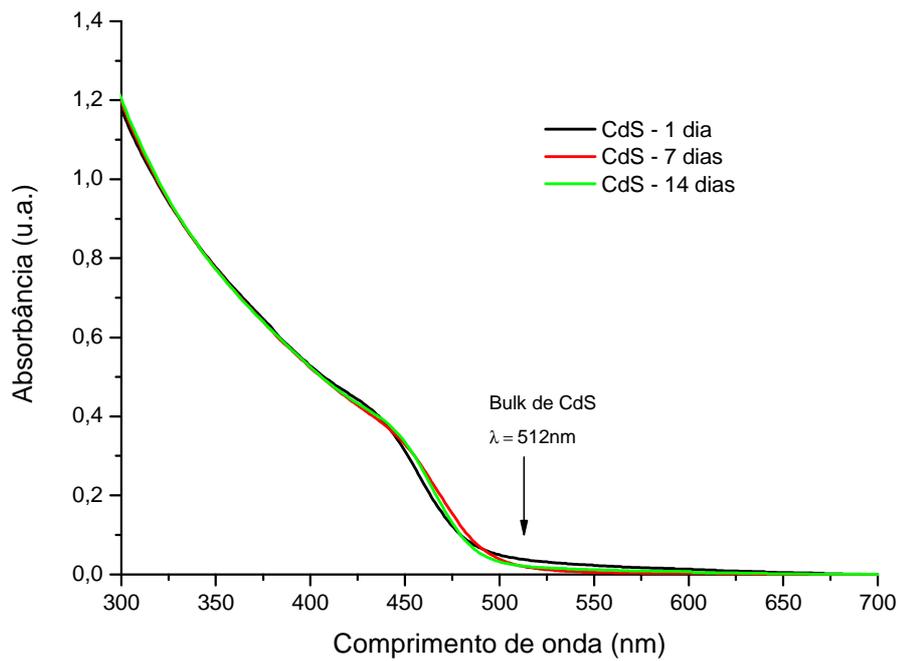


Figura 5.5 - Espectros de UV-vis para as amostras de CdS (a) 1 dia, (b) 7 dias e (c) 14 dias após o preparo.

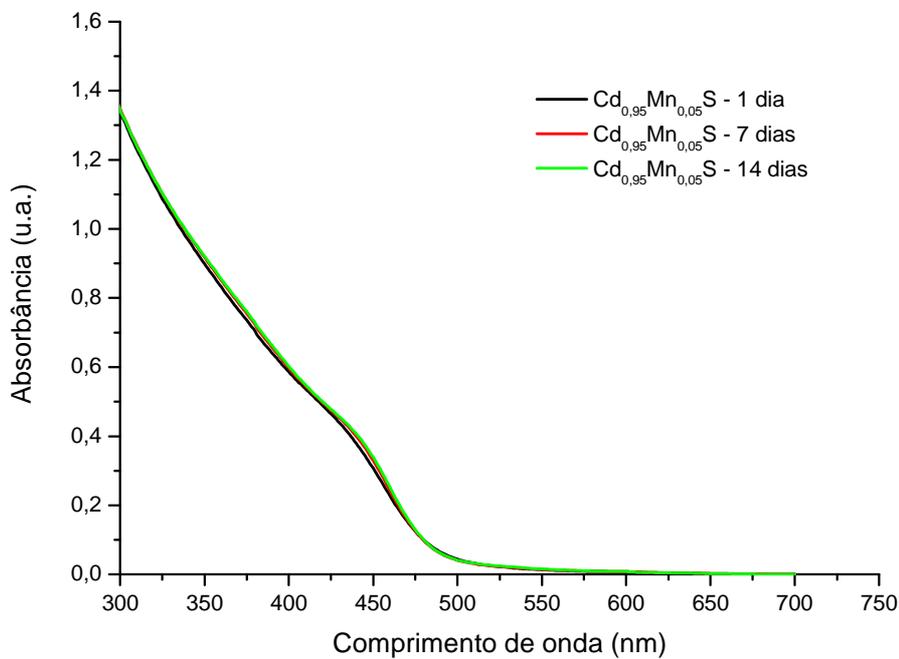


Figura 5.6 - Espectros de UV-vis para as amostras de Cd_{0,95}Mn_{0,05}S após (a) 1 dia, (b) 7 dias e (c) 14 dias após o preparo.

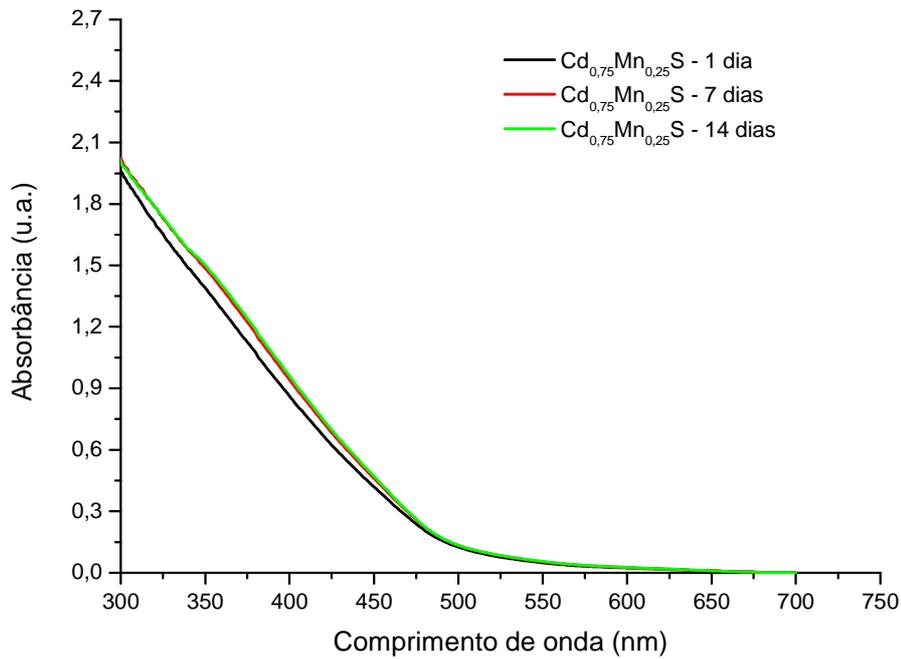


Figura 5.7 - Espectros de UV-vis para as amostras de Cd_{0.75}Mn_{0.25}S após (a) 1 dia, (b) 7 dias e (c) 14 dias após o preparo.

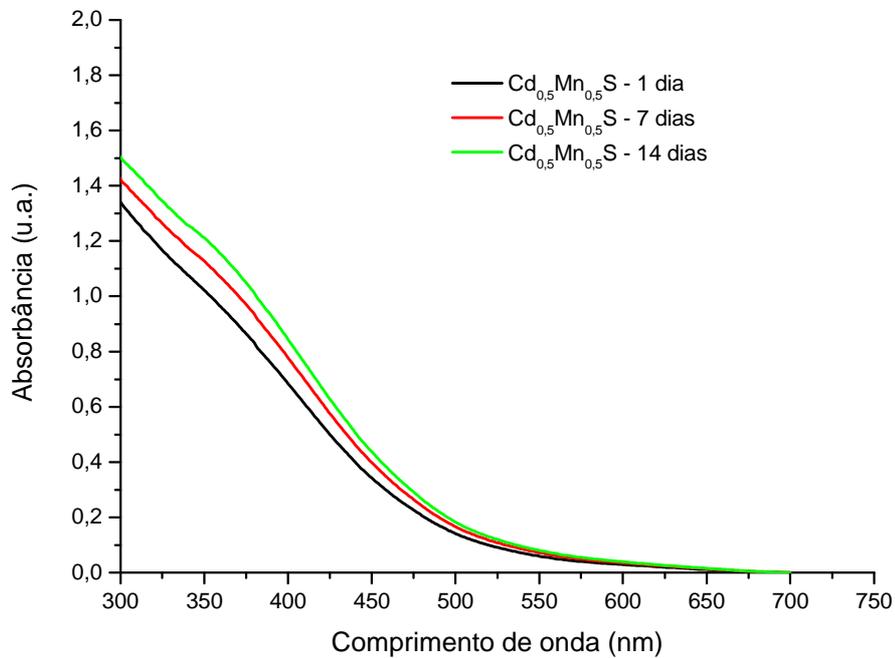


Figura 5.8 - Espectros de UV-vis para as amostras de Cd_{0.5}Mn_{0.5}S após (a) 1 dia, (b) 7 dias e (c) 14 dias após o preparo

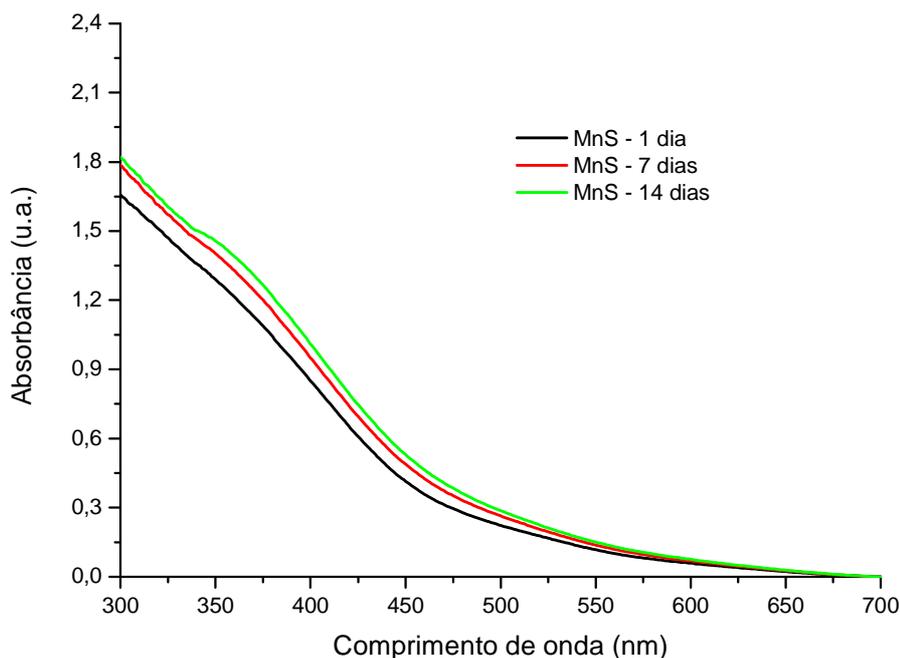


Figura 5.9 - Espectros de UV-vis para as amostras de MnS após (a) 1 dia, (b) 7 dias e (c) 14 dias após o preparo

Pode-se observar que após transcorridos 14 dias do preparo das amostras, elas permaneceram estáveis. Isto ocorre pois, os nanocristais de $Cd_xMn_{1-x}S$ foram efetivamente estabilizados pelo polímero escolhido, onde a difusão dos íons (Cd^{2+} , Mn^{2+} e S^{2-}) foi restringida significativamente pela formação de uma camada superficial de PVA-OH, limitando o crescimento das nanopartículas. Do ponto de vista da química coloidal, temos que, os nanocristais nucleados tenderiam a crescer ou aglomerar, diminuindo a energia de superfície, ou seja, reduzindo a área de superfície em relação ao volume. Porém, a utilização do PVA-OH como agente estabilizante inibe este efeito devido as interações dos grupos hidroxila presentes na cadeia do PVA-OH, reduzindo a energia de superfície das nanopartículas, conforme propôs MANSUR *et al.*, 2011.

5.1.2. Fotoluminescência (PL)

O espectro de PL é constituído de um registro de intensidades de emissão nos diversos comprimentos de onda do espectro, em um comprimento de onda fixo de excitação. Neste trabalho, os espectros de PL foram obtidos excitando as amostras

com a linha 442nm de um laser de HeCd.

Na figura 5.10 estão apresentados os espectros normalizados de fotoluminescência para as amostras de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente na região de comprimentos de onda entre 300nm e 850nm.

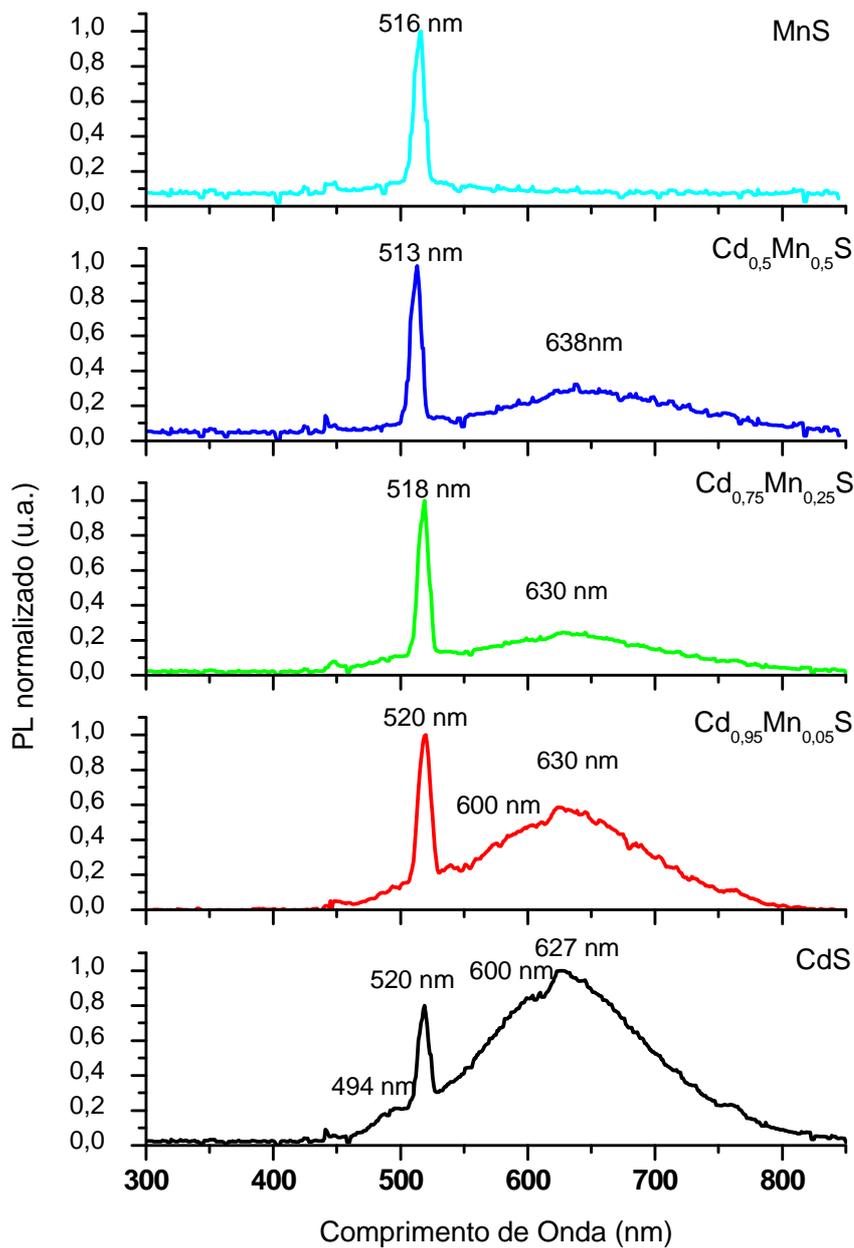


Figura 5.10 - Espectros de fotoluminescência para as amostras estudadas.

Cristais de CdS podem apresentar luminescência nas regiões do azul (440-500nm),

verde (500-565nm), laranja (590-625nm) e vermelho (625-740nm) do espectro (SMYNTYNA *et al*, 2007). Para a amostra de CdS pode-se observar um pico de emissão bem definido na região do verde com $\lambda_{\max} = 520\text{nm}$ sendo que este desloca para comprimentos de onda menores com o aumento da fração de Mn^{2+} nas nanopartículas de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. De acordo com a literatura (SMYNTYNA *et al.* 2007), este pico é decorrente da síntese feita utilizando-se íons metálicos em excesso de maneira que os íons metálicos acabam entrando nos interstícios da rede cristalina ($\text{Cd}_i - \text{Mn}_i$). Este fato concorda com os resultados obtidos neste trabalho onde todas as amostras foram sintetizadas com a razão molar entre cátions ($\text{Cd}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$) e ânions (S^{2-}) igual a 2:1. O pequeno deslocamento observado para este pico pode estar relacionado a posição dos íons de Mn^{2+} nas nanopartículas de CdS. Assim como discutido na revisão bibliográfica deste trabalho, em amostras com pequenas quantidades Mn^{2+} , este é incorporado à estrutura cristalina do CdS, enquanto para grandes quantidades, uma certa quantidade do Mn^{2+} adicionado acaba permanecendo na superfície do CdS em forma de precipitados de MnS (PANG, 2004).

Para a amostra de CdS, percebe-se a presença de um pico de emissão na região do azul com λ_{\max} em aproximadamente 494nm. Este pico é relativo a emissão excitônica (formação do par elétron-buraco).

Para maiores comprimentos de onda pode-se observar a presença de duas bandas sobrepostas ($\lambda_{\max} = 600$ e $\lambda_{\max} = 627\text{nm}$), resultando em uma banda alargada na região entre o laranja e vermelho. Estudos anteriores também mostraram a existência de uma ampla banda de emissão na faixa de comprimentos de onda entre 450-700nm, que foi atribuído à recombinação dos portadores de carga presos em defeitos de superfície. Os estados de superfície no CdS podem estar relacionados tanto às vacâncias de enxofre, quanto às vacâncias de cádmio, dependendo da disponibilidade dos cátions ou ânions presentes em solução. Neste trabalho, a razão molar de íons Cd^{+2} e íon S^{-2} foi maior que 1,0. Desta forma, pode-se concluir que a emissão devido aos defeitos de superfície são provenientes das vacâncias de S^{-2} e não devido a vacâncias de Cd^{+2} na superfície dos nanocristais de CdS. Assim, as bandas de emissão na região do vermelho podem ser atribuídas à recombinação de um elétron preso em uma vacância de S^{-2} com um buraco na banda de valência de CdS. Para as nanopartículas de MnS, esta banda não foi observado levando a concluir que esta banda está relacionada à presença de defeitos em nanocristais de CdS. Além disso, nota-se uma diminuição da

intensidade desta banda com o aumento da quantidade de manganês de 0-100%. Segundo estudos realizados por Xiao e Xiao (2009), a quantidade de vacâncias de S^{-2} aumenta com o aumento da razão molar de íons Cd/S, levando a maior intensidade de PL. A intensidade da banda de 625nm, mostrou um máximo quando a proporção de Cd/S foi igual a 2,0, indicando que há mais vacâncias de S^{-2} na amostra de CdS que nas amostras onde o Cd^{2+} foi parcialmente substituído pelo Mn^{2+} . Além disso, em concentrações mais elevadas de Mn nem todos os íons Mn^{2+} entram na rede substituindo o Cd^{2+} de forma que íons isolados de Mn^{2+} podem ficar na superfície ou ocupando posições intersticiais fazendo com que a intensidade de emissão reduza. Este fato pode explicar a mudança na intensidade de PL da banda entre 550-700nm.

A figura 5.11 mostra a mudança de intensidade das amostras de $Cd_xMn_{1-x}S$ na região do verde. Através da análise das imagens é possível notar claramente a redução da luminescência com o aumento da quantidade de Mn^{2+} . Este fato pode estar associado a menor quantidade de átomos de Cd^{2+} na estrutura dos nanocristais e também a posição dos íons Mn^{2+} da estrutura do CdS.

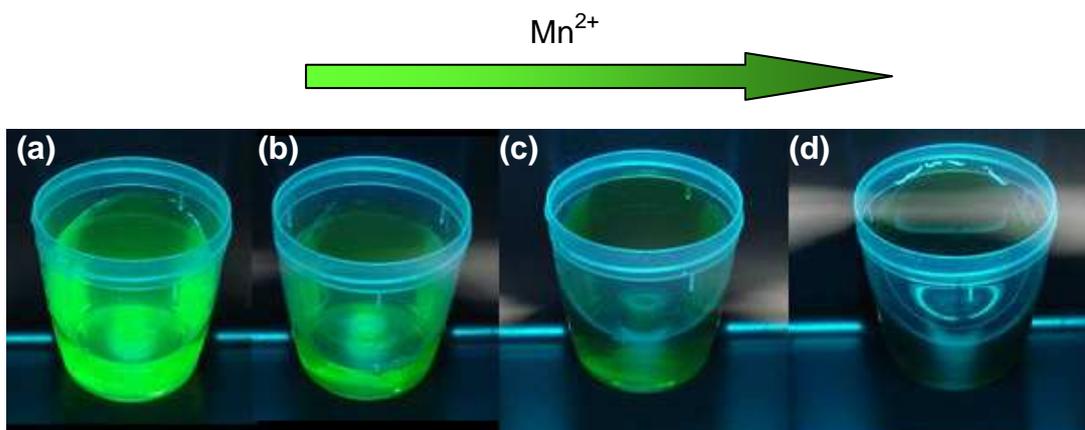


Figura 5.11 - Imagens de fluorescência para (a) CdS, (b) $Cd_{0,75}Mn_{0,25}S$, (c) $Cd_{0,5}Mn_{0,5}S$ e (d) MnS na região do verde.

Na figura 5.12 estão destacados os espectros de absorção e emissão para a amostra de CdS.

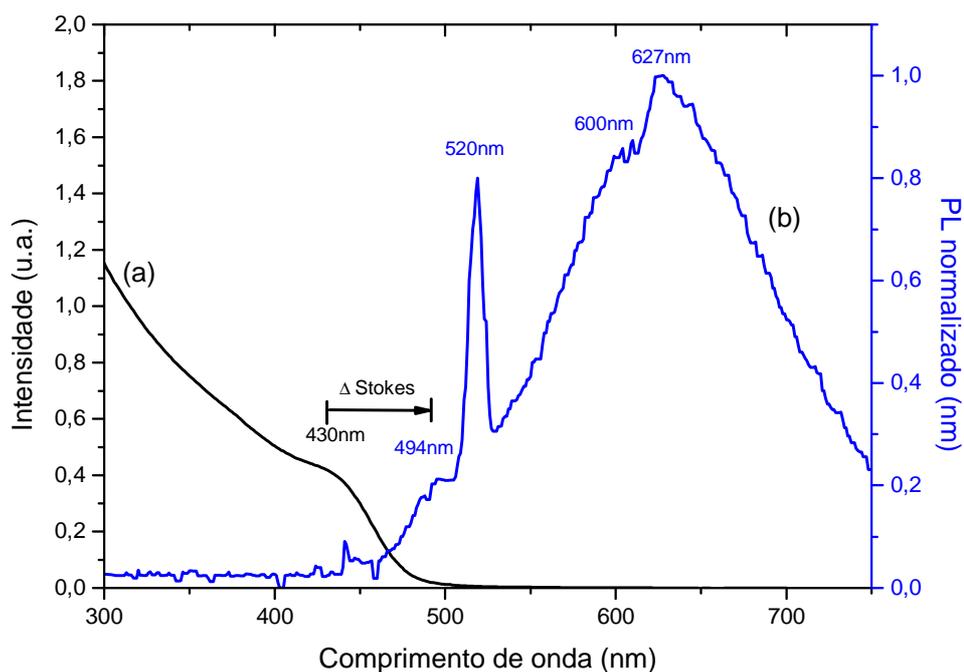


Figura 5.12 - (a) Espectro de absorção e (b) espectro de emissão para nanopartículas de CdS

O deslocamento entre o pico do espectro de fotoluminescência em relação ao pico do espectro de absorção é chamado de deslocamento Stokes. Isto ocorre, pois a energia emitida pelo elétron, ao voltar ao seu estado fundamental, não necessariamente é a mesma que a do fóton absorvido. Adicionalmente, pontos quânticos possuem níveis de impurezas entre o topo da banda e valência e o fundo da banda de condução e, durante o processo de emissão, o elétron sofre interferência de fônons da rede, emitindo energia de forma não radioativa, o que torna a luminescência menor que a absorção recebida. Sendo assim, pode-se dizer que o deslocamento de Stokes diminui à medida que aumenta o tamanho da partícula (NETO, 2009). A tabela 5.2 mostra o deslocamento de Stokes para as amostras com 0% e 25% de Mn^{2+} . Para as demais amostras não foi observado o pico referente à emissão excitônica.

Tabela 5.2 - Deslocamento de Stokes para as amostras estudadas

| Amostra | Comprimento de onda de absorção (nm) | Comprimento de onda de emissão (nm) | Δ Stokes (nm) |
|---|---|--|--|
| CdS | 448 \pm 10 | 494 \pm 10 | 46 |
| Cd _{0,75} Mn _{0,25} S | 440 \pm 10 | 509 \pm 10 | 69 |

O valor referente ao deslocamento de Stokes aumentou com o aumento da quantidade de manganês. Este efeito se deve principalmente a presença das impurezas de manganês na estrutura do CdS que servem como “armadilhas” para os elétrons.

5.1.3. TEM

Além de possibilitar a análise de distribuição de tamanhos, dispersão e forma das partículas, as imagens de TEM foram utilizadas na obtenção do tamanho médio das partículas. As figuras 5.13, 5.14, 5.15, 5.16, 5.17 e 5.18 apresentam as imagens obtidas por Microscopia eletrônica de transmissão, bem como, a distribuição de diâmetros em nm. O estudo estatístico do diâmetro médio e faixa de distribuição de tamanho das partículas foi realizado utilizando-se o programa computacional *Image J*.

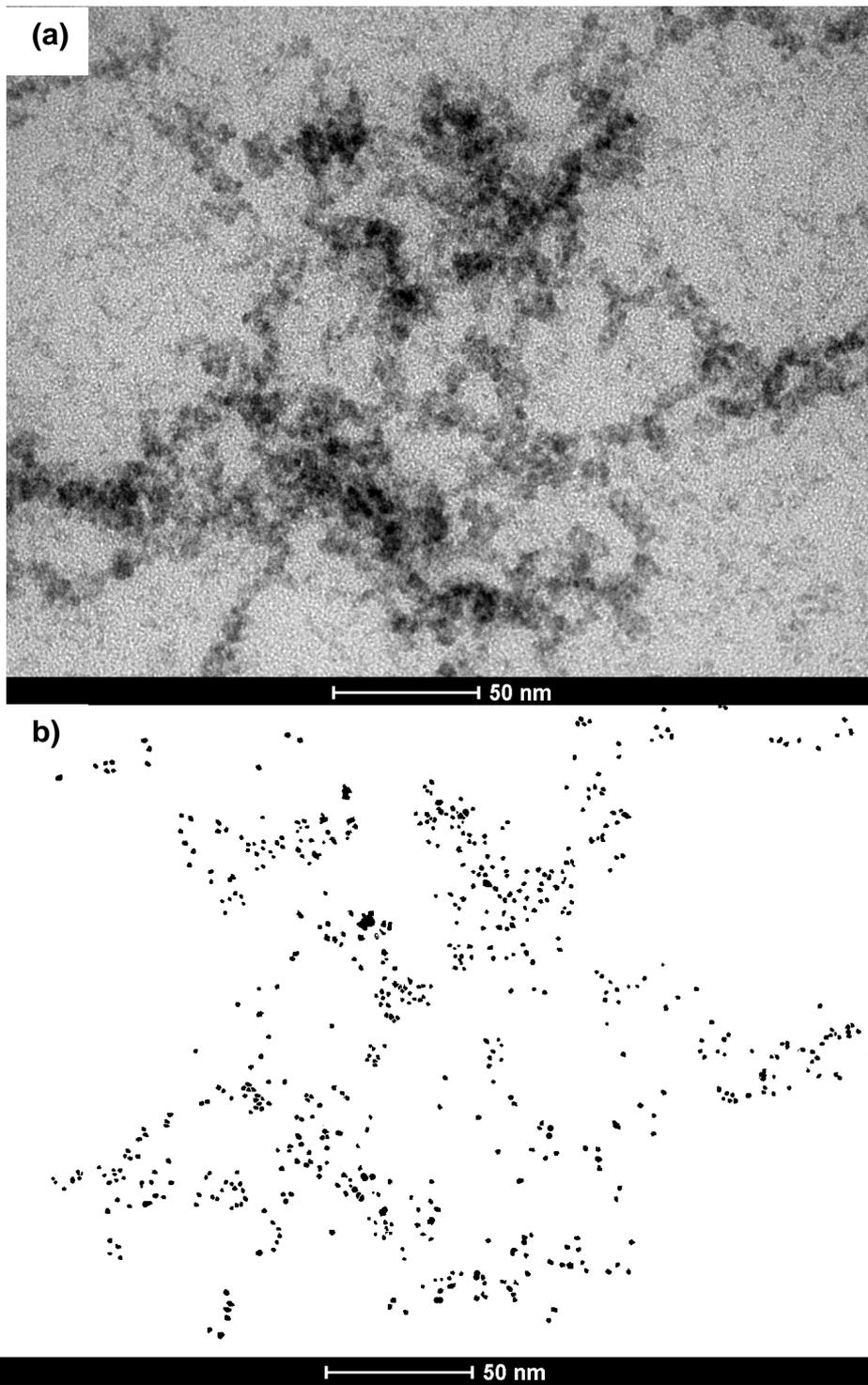


Figura 5.13 - (a) Imagem de TEM para a amostra de CdS e (b) tratamento da imagem feito pelo programa *ImageJ*.

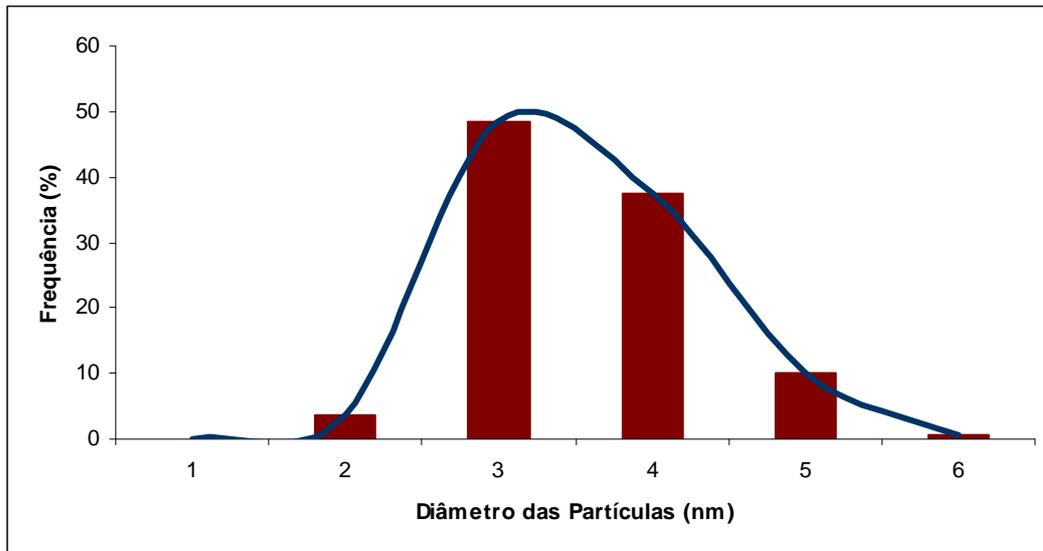


Figura 5.14 – Histograma de distribuição de diâmetros para a amostra de CdS.

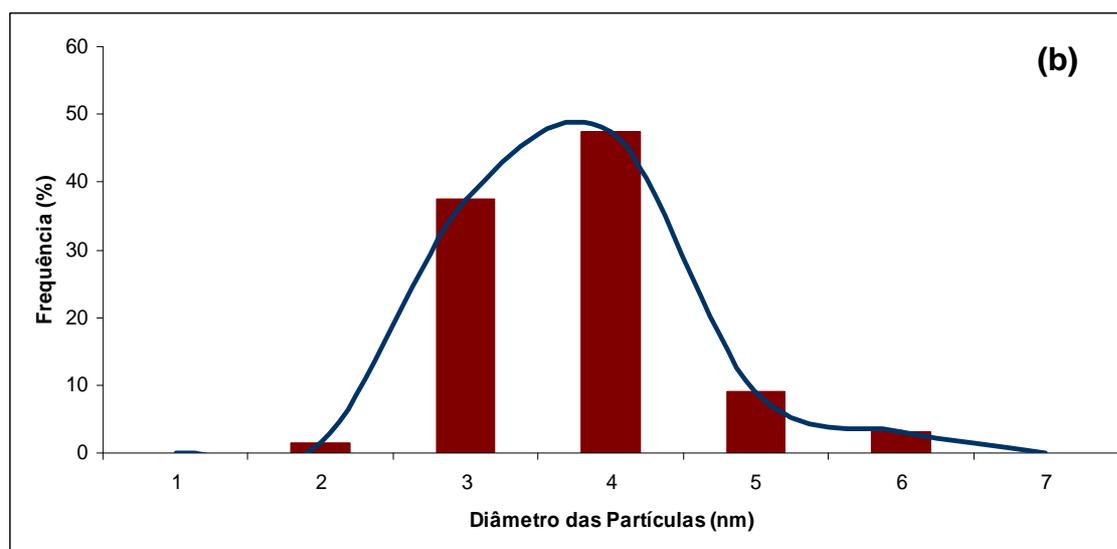
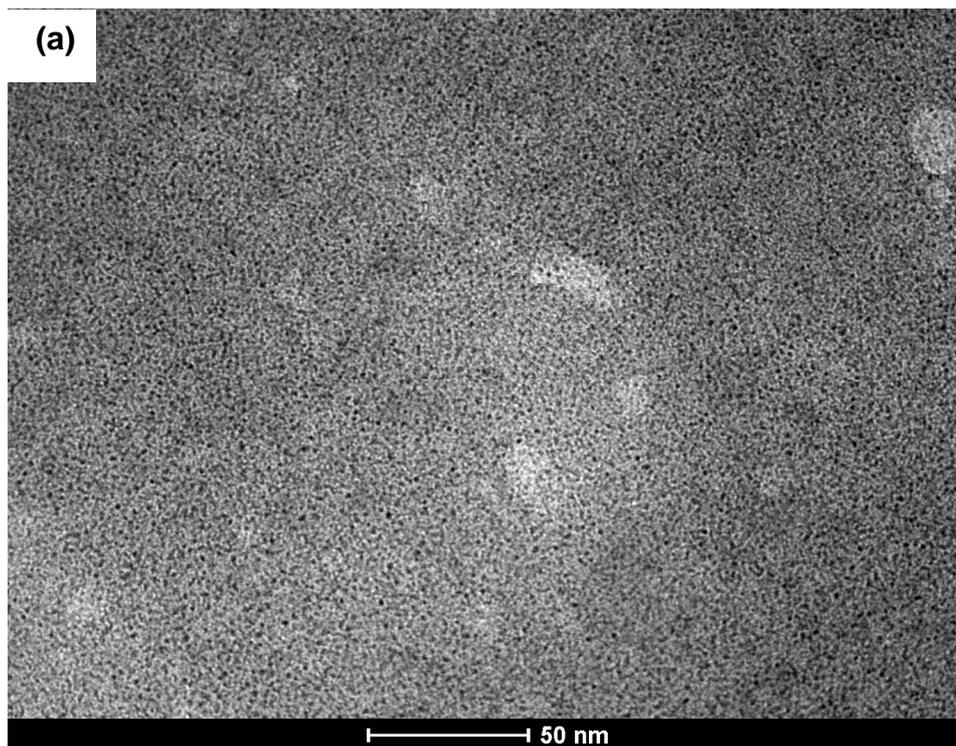


Figura 5.15 – (a) Imagem de TEM para a amostra de $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{S}$ e (b) histograma de distribuição de diâmetros.

A figura 5.15 (a) salienta o tamanho para três nanopartículas distintas e apresenta o espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS) para a amostra de $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{S}$.

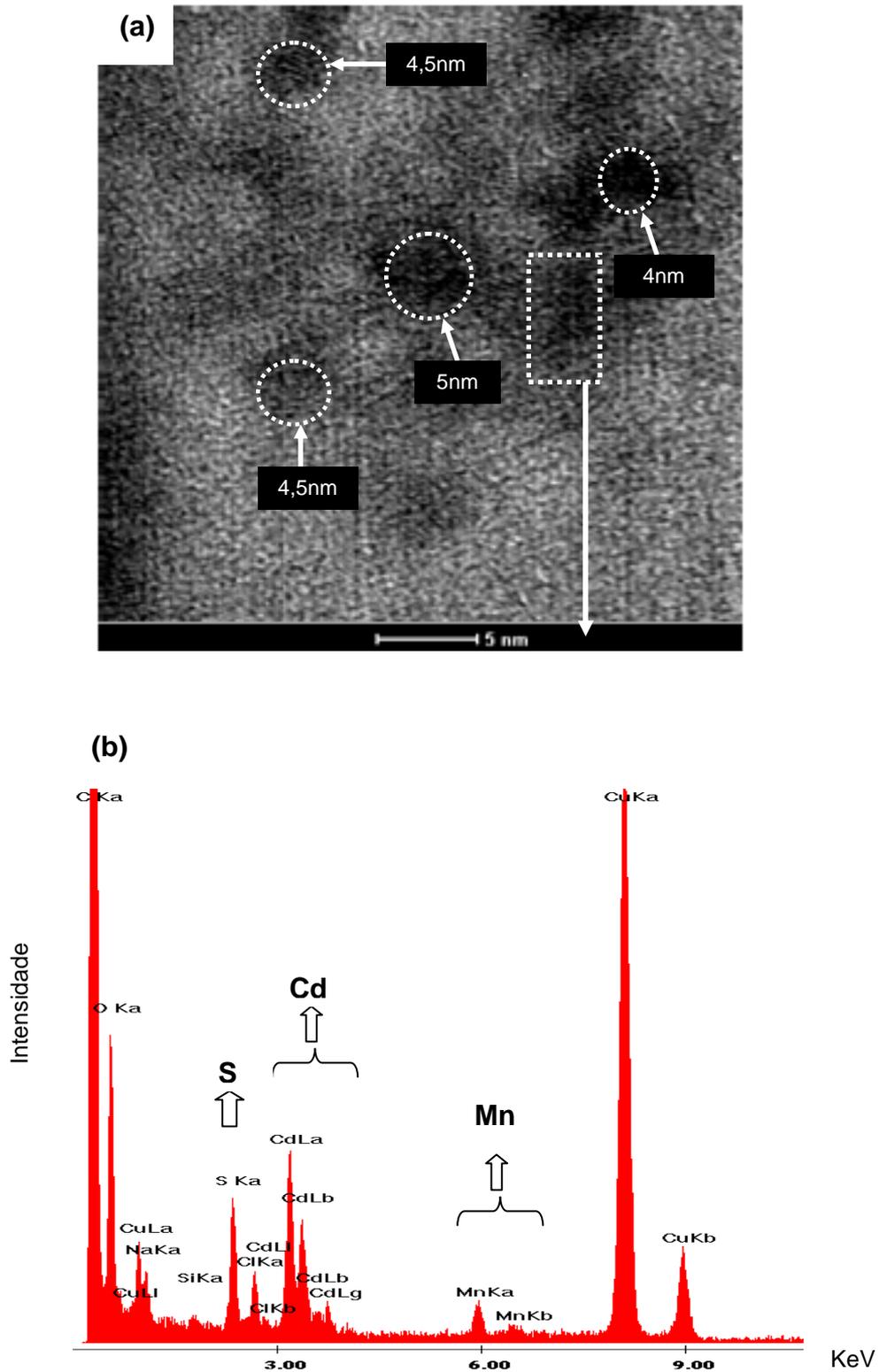


Figura 5.16 – (a) Imagem de TEM para a amostra de $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{S}$ com o tamanho estimado para nanopartículas, (b) EDS das nanopartículas de $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{S}$.

Os valores observados na imagem acima estão de acordo com o diâmetro médio

encontrado com o auxílio do software de imagem *Image J*. Além disso, o espectro de EDS mostra a presença majoritária dos elementos Cd, S e Mn. Os picos de Cu e C são relativos ao material do porta amostra utilizado como suporte para as nanopartículas.

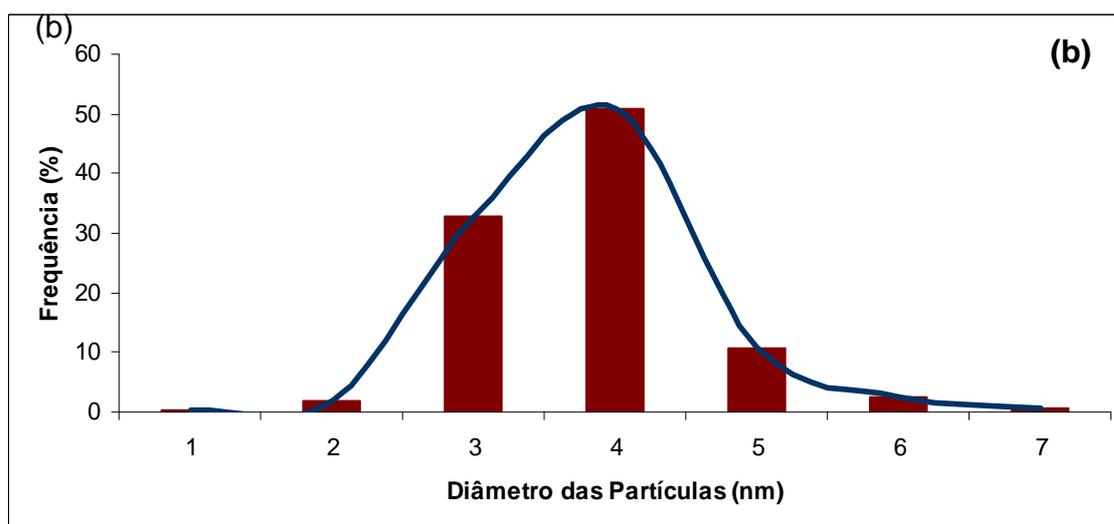
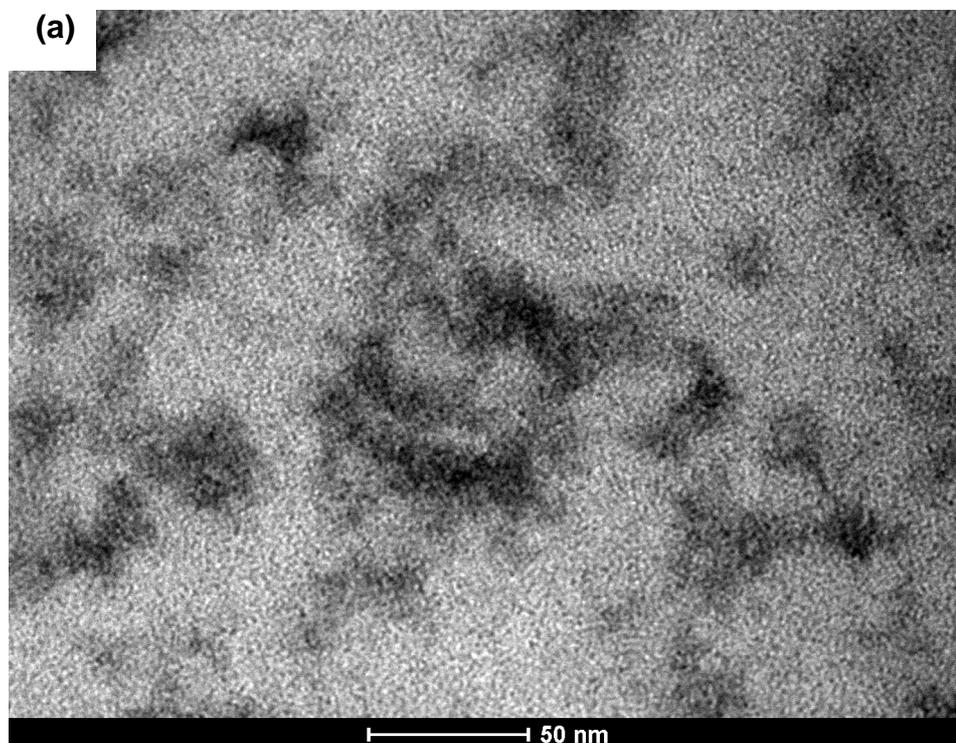


Figura 5.17 – (a) Imagem de TEM para a amostra e $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{S}$ e (b) histograma de distribuição de diâmetros para a amostra.

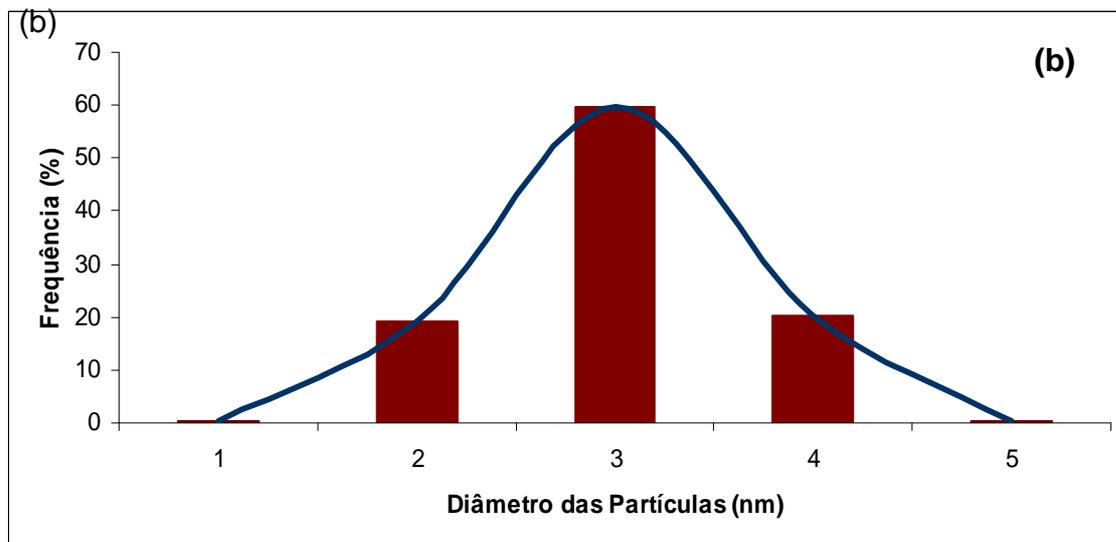
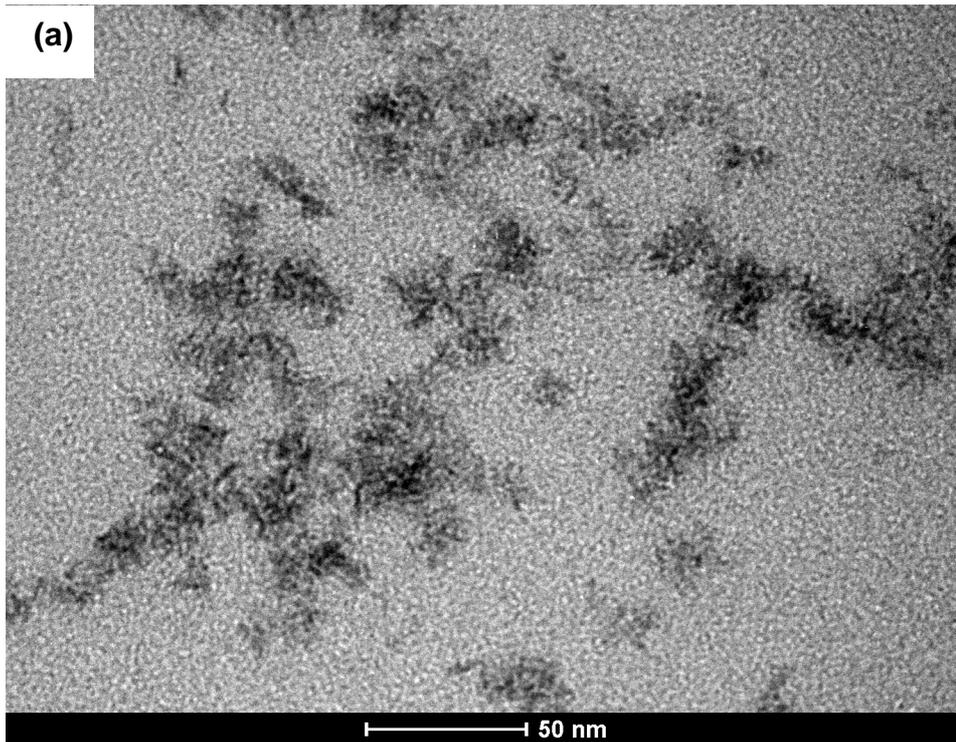


Figura 5.18 - (a) Imagem de TEM para a amostra de MnS e (b) histograma de distribuição de diâmetros.

A tabela 5.3 mostra os diâmetros médios encontrados para cada amostra.

Tabela 5.3 – Diâmetro médio das partículas.

| Amostra | Diâmetro médio das partículas (nm) | Diâmetro médio das partículas (nm) – modelo de Henglein | λ_{QDs} (nm) |
|---|---|--|---|
| CdS | 3,9±0,1 | 3,45 ±0,1 | 448 ± 10 |
| Cd _{0,75} Mn _{0,25} S | 3,2±0,1 | - | 440 ± 10 |
| Cd _{0,5} Mn _{0,5} S | 3,3±0,1 | - | 432 ± 10 |
| MnS | 2,7±0,1 | - | 428 ± 10 |

Os resultados de TEM revelam que a amostra de CdS tem praticamente o mesmo tamanho médio que o resultado observado através do modelo empírico de Henglein, mostrando a coerência entre os resultados obtidos. Além disso, as amostras com diferentes quantidades de Mn não apresentaram diferença significativa de tamanhos médios entre elas. A amostra de MnS mostrou um tamanho médio inferior as partículas com fração molar de Cd²⁺ entre 1,0 e 0,75. Assim, pode se afirmar que este resultado está de acordo com os resultados encontrados na literatura onde o λ_{QDs} desloca para comprimentos de onda menores com a diminuição do tamanho das partículas.

5.1.4. DRX

A figura 5.20 apresenta o difratograma obtido para a amostra de CdS.

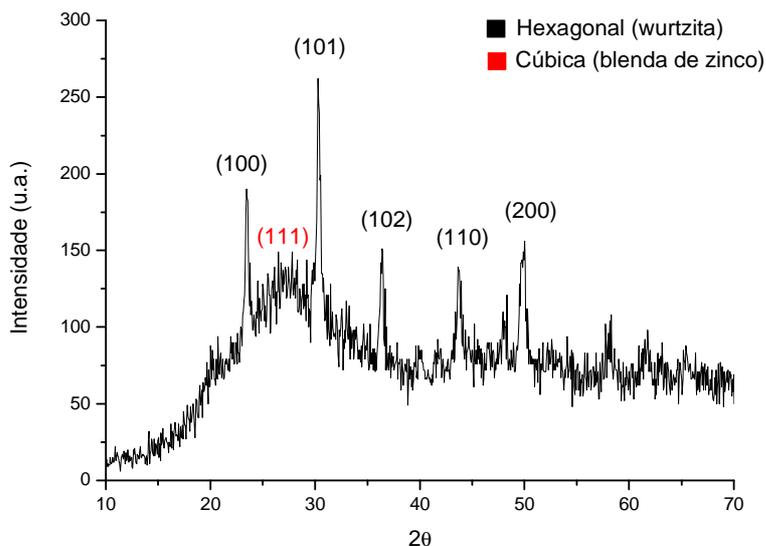


Figura 5.19 - Difratograma observado para a amostra de CdS.

Através da análise do difratograma é possível observar picos bem definidos para os seguintes valores de $2\theta=23,6^\circ$, $30,3^\circ$, $36,4^\circ$, $43,6^\circ$ e 50° . Estes resultados foram comparados a dados encontrados na literatura e com arquivos do “*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*” (JCPDS) (Tabela 5.4).

Tabela 5.4 - Comparação entre os dados experimentais e dados da literatura e dados do JPDS.

| DRX – CdS | | | | | |
|---------------------------|--|--|--|------------------|--|
| 2θ experimental | 2θ literatura ^(a) - Blenda de Zinco | 2θ literatura ^(b) Blenda de Zinco | 2θ literatura ^(c) Blenda de Zinco | CdS hexagonal | CdS cúbico JCPDS 89-0440 (blenda de zinco) |
| 23,6 | 26,3 | 26,5 | 26,5 | 24,8 | 26,5 |
| 30,3 | - | - | 28,5 | 28,1 | 30,6 |
| 36,7 | - | - | - | 36,6 | - |
| 43,6 | 43,6 | 43,9 | 44 | 43,6 | 43,8 |
| 50 | 51,7 | 52 | 52,7 | 50,8 | 54,5 |

^(a) UNNI *et al.* (2009); ^(b) HE *et al.* (2003); ^(c) CHEN *et al.* (2008)

Os resultados mostram que os picos mais intensos correspondem à formação de

nanocristais de CdS com estrutura hexagonal e parâmetros de rede $a=4,15\text{\AA}$ e $c=6,73\text{\AA}$. Além disso, percebe-se a presença de um pico intenso e alargado em torno de $2\theta=26,6^\circ$ que, segundo a literatura, corresponde ao p plano (111) da estrutura cúbica (blenda de zinco) de CdS

A figura 5.21 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Durante o processo de preparação das amostras, as nanopartículas permaneceram imersas em um filme polimérico de PVA-OH, utilizado como estabilizante. Sendo assim, para fins comparativos, plotou-se um difratograma característico para a amostra de PVA-OH obtido por Mansur (2007).

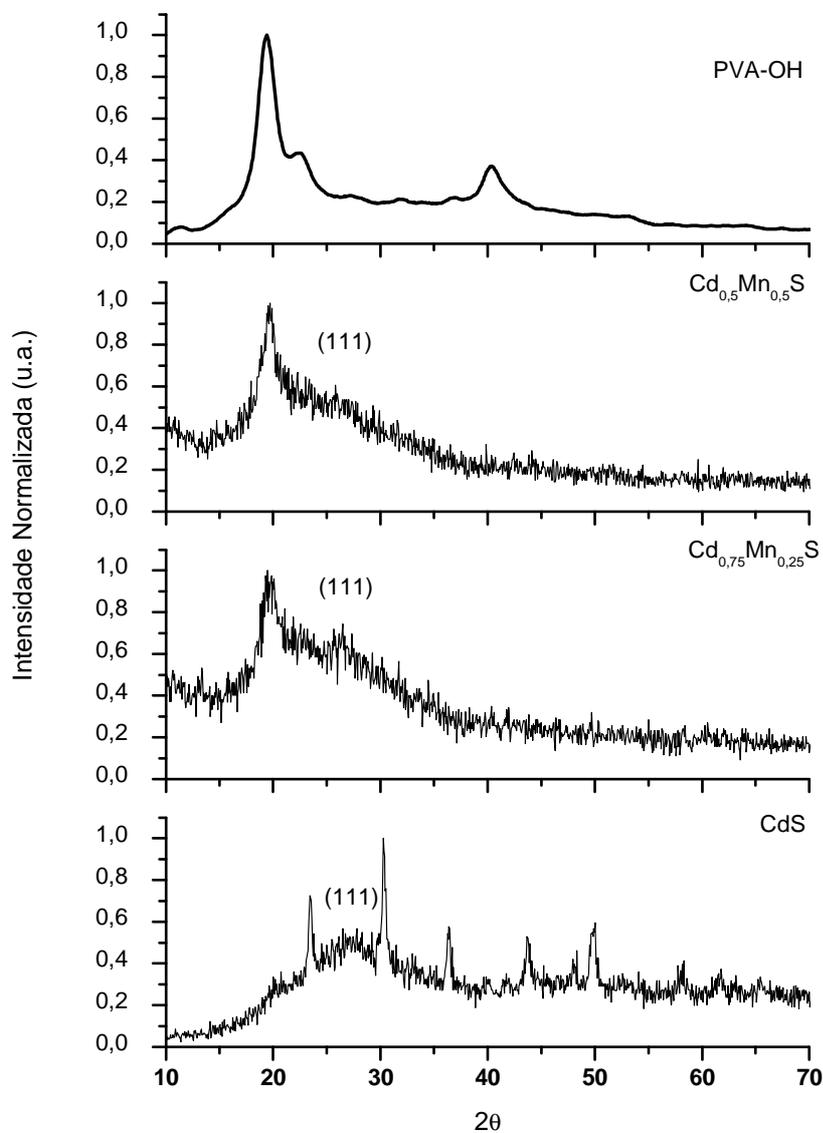


Figura 5.20 - Difratogramas para as amostras de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ e para o PVA-OH.

Segundo os dados obtidos pode-se afirmar que o pico $2\theta=19,4^\circ$ presente nas amostras é referente ao PVA-OH utilizado com agente estabilizante. O PVA-OH é um polímero cristalino e este pico corresponde a sua fase cristalina (MA *et al.*, 2002; MANSUR, 2007). Não foram observados picos referentes a impurezas, MnS por exemplo.

Além disso, comparando-se os difratogramas para as diferentes amostras, percebe-se a presença do pico em torno de $2\theta= 26,6^\circ$ para as amostras com fração molar de Mn entre 0 e 0,5. O formato alargado do pico se deve ao regime de tamanho nanométrico. O deslocamento deste pico para a esquerda, menores ângulos, pode estar relacionado à incorporação dos íons Mn^{2+} na rede cristalina do CdS, aumentando o volume da célula.

Segundo alguns autores (TRIPATHI *et al.*, 2007; CHAVES, 2006), a síntese de nanopartículas de CdS em temperatura ambiente resulta em nanopartículas com os dois tipos de estrutura cristalina: a estrutura cúbica, tipo blenda de zinco, e a estrutura hexagonal, tipo wurtzita. Desta forma, conclui-se que a amostra de CdS apresenta os dois tipos de estrutura, cúbica e hexagonal, e as amostras com quantidades maiores de Mn^{2+} (acima de 25%) possuem estrutura cúbica.

É importante salientar que as amostras não foram ensaiadas em condições ideais devido a pouca quantidade de amostra o que pode explicar a não visualização de alguns picos quando comparados aos padrões de difração das espécies.

Ainda, na figura 5.22 é possível observar os parâmetros de rede com tamanho igual a $0,4nm\pm 0,02$ para uma nanopartícula de $Cd_{0,75}Mn_{0,25}S$. Esta medida está de acordo com dados obtidos na literatura para amostras de CdS com estrutura cúbica (MANSUR *et al.*, 2011).

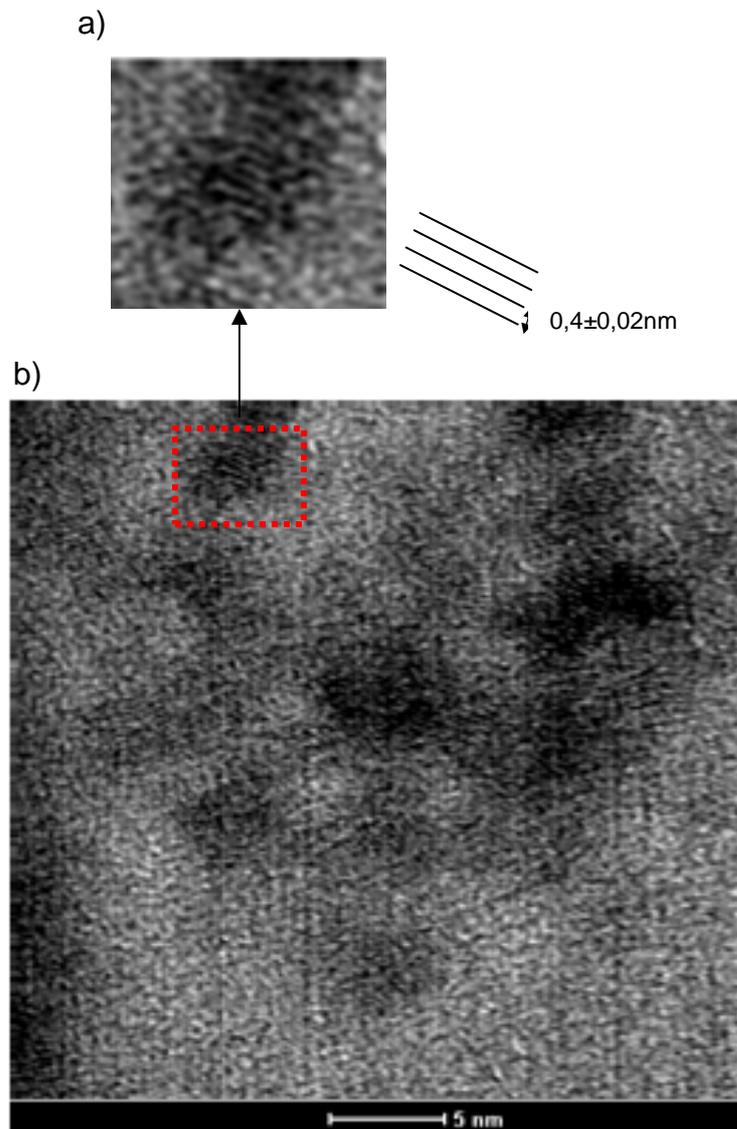


Figura 5.21 - (a) parâmetro de rede (b) imagem de TEM e (c) EDS das nanopartículas de $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{S}$.

5.1.5. AFM e MFM

A figura 5.23 mostra uma imagem de AFM mostrando a topografia da amostra de $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{S}$. A imagem foi obtida através da varredura da sonda em uma área de $25 \mu\text{m}^2$. A escala em z nesta imagem é de 60nm. A variação na tonalidade de cor mostra a topografia da amostra com relação à z (mais claro, mais alto).

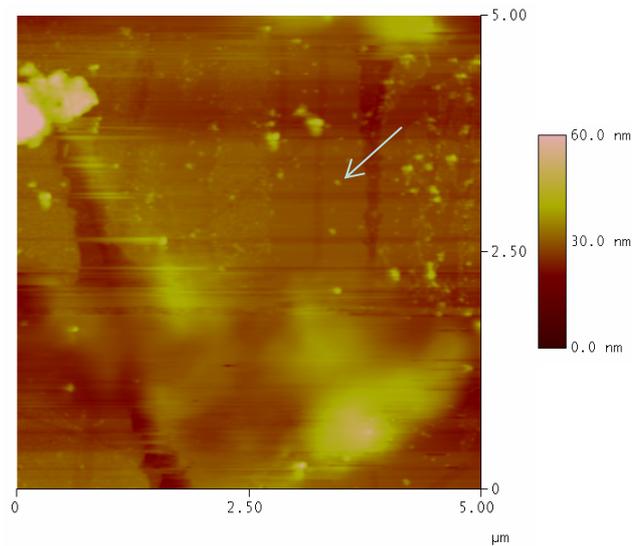


Figura 5.22 - Imagem de AFM obtida para a amostra de $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{S}$.

Na figura 5.24 é apresentada um imagem em 3D da superfície da amostra. A imagem foi obtida em uma área de $4\mu\text{m}^2$ com a escala em z igual a 80nm.

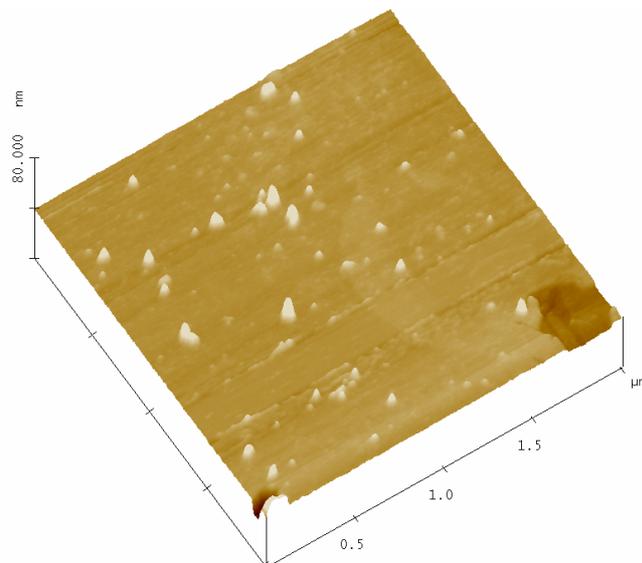


Figura 5.23 - Imagem de topografia mostrando a superfície da amostra em 3D.

Os resultados indicam partículas com diâmetros na faixa entre 6 e 12 nm. A seta indica uma partícula de aproximadamente 8 nm. A discrepância em relação aos valores medidos nas imagens de transmissão ($3,3\pm 0,1\text{nm}$) pode estar relacionado a atração de capilaridade entre a ponteira e a amostra, a presença de partículas aglomeradas e as dimensões da ponteira utilizada.

A figura 5.25 mostra imagens de AFM e MFM obtidas para a amostra em estudo. A

escala em z da imagem de AFM é de 60nm e para MFM é de 20 Hz.

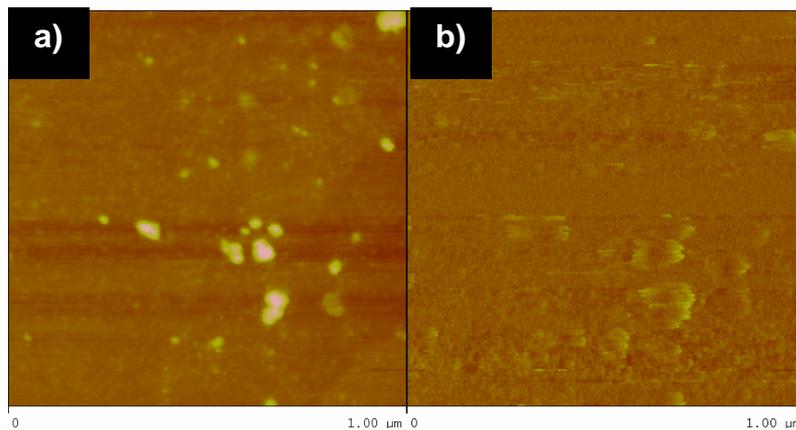


Figura 5.24 - (a) Imagem de AFM e em (b) uma imagem freqüência mostrando a interação magnética da amostra com a sonda (MFM)

O sinal magnético na imagem de freqüência não mostra claramente a interação magnética com a sonda. O ruído visto na imagem de freqüência se deve mais a interação devido à topografia que ao magnetismo devido à presença de íons Mn^{2+} na amostra.

A figura 5.26 mostra as medidas de freqüência em função da distância entre a pontada sonda e a superfície da amostra.

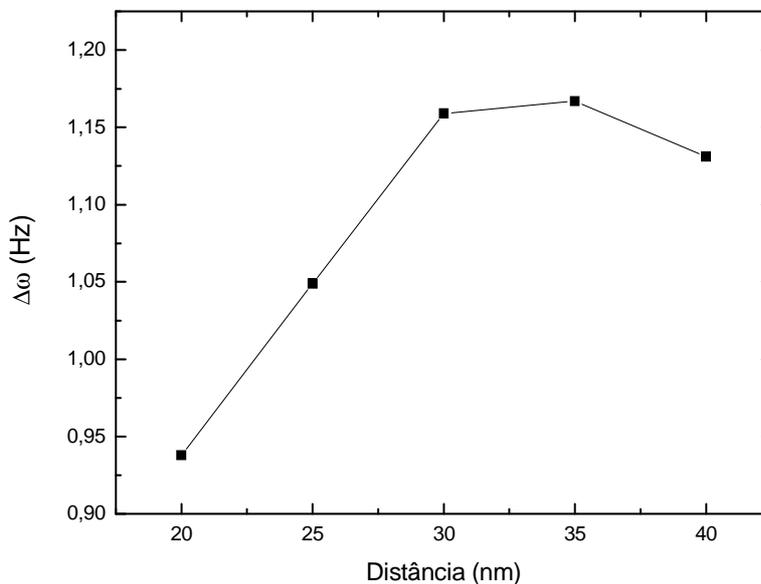


Figura 5.25 - Variação de freqüência *versus* distância ponta-amostra

O comportamento esperado para interações magnéticas era de aproximadamente uma

exponencial decrescente, o que não foi observado para a amostra estudada.

5.2. Parte 2 - Caracterização das nanopartículas com estrutura núcleo/casca de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}/\text{CdSe}$

Com base nos resultados obtidos na caracterização dos núcleos de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ e na revisão bibliográfica deste trabalho, optou-se pela escolha de dois sistemas para a produção das nanopartículas do tipo $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}/\text{CdSe}$. Os sistemas escolhidos estão apresentados na tabela 5.4 juntamente com os parâmetros medidos para cada sistema e parâmetros para nanopartículas de CdSe encontrados na literatura.

Tabela 5.5 - Parâmetros dos materiais selecionados para produção de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}/\text{CdSe}$.

| Material | Estrutura | $E_{g,\text{QDs}}$ (eV) | Tamanho médio (nm) | Parâmetro de rede (nm) |
|--|--------------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------|
| CdS | wurtzita/blenda de zinco | 2,77 | $3,9 \pm 0,1$ | 0,4 a 0,5 ^(a) |
| $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{S}$ | Blenda de zinco | 2,82 | $3,2 \pm 0,1$ | ~0,4 |
| CdSe | wurtzita ^(c) | 2,75 ^(b) | | 0,43 a 0,70 ^(c) |

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

O resultado obtido no ensaio de transmissão mostrou um parâmetro de rede para amostras de $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{S}$ igual a $0,4\text{nm} \pm 0,02$. Já o parâmetro de rede encontrado na literatura para nanopartículas semicondutoras de CdSe está compreendido entre 0,43 e 0,7nm. Além disso, a energia de banda proibida para amostras de CdSe encontrado na literatura, é igual a 2,75eV (Mansur 2011) e o valor encontrado para as amostras de $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{S}$ é 2,82eV. Sendo assim, estes dois materiais tornam-se bons candidatos à produção de nanopartículas do tipo núcleo/casca do tipo I invertido, motivando sua escolha para produção de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}/\text{CdSe}$. A amostra de CdS foi utilizada para produção de nanopartículas de CdS/CdSe para fins comparativos.

5.2.1. UV-Vis

Através de espectros de UV-Vis é possível monitorar o crescimento da casca durante a síntese de partículas com estrutura núcleo/casca, de maneira que a posição do primeiro pico de absorção é dependente da espessura da casca (DU *et al.*, 2010).

A figura 5.27 mostra os espectros de absorção obtidos para as nanopartículas de CdS/CdSe obtidas pela rota I.

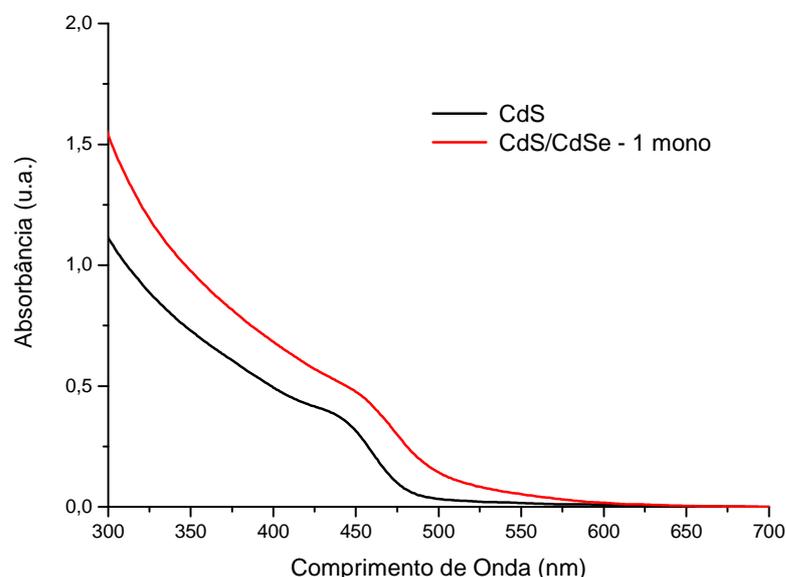


Figura 5.26 - Espectros de UV-vis para amostras de CdS e CdS/CdSe com uma monocamada obtidas pela Rota I.

A tabela 5.6 mostra os valores de comprimento de onda relativos ao *onset* das curvas de UV-Vis medidas acima.

Tabela 5.6 – Valores λ_{QDs} para as amostras de CdS e CdS/CdSe.

| Amostra | λ_{QDs} (nm) |
|-------------------|----------------------|
| CdS | 446±10 |
| CdS/CdSe – 1 mono | 461±10 |

Analisando os resultados, é possível perceber o deslocamento do *onset* das curvas de UV-Vis para comprimentos de onda maiores com o passar do tempo. Isto se deve principalmente ao crescimento lento da casca de CdSe sobre a superfície das nanopartículas de CdS. Conseqüentemente, com o aumento da espessura da casca, há uma diminuição da energia de banda proibida do material, este fato pode indicar a formação de nanopartículas de CdS/CdSe. Ao contrário disto, em ligas do tipo CdSe_xS_{1-x}, ocorreria um deslocamento linear para comprimentos de onda menores (WANG *et al.*, 2006). Não foi possível o crescimento de uma segunda monocamada de CdSe sobre as partículas utilizando a Rota I. Porém, pela Rota II este objetivo foi

alcançado e os resultados podem ser vistos na figura 5.28 que mostra a evolução dos espectros de absorção com o aumento da espessura da casca de CdSe (uma e duas monocamadas de CdSe).

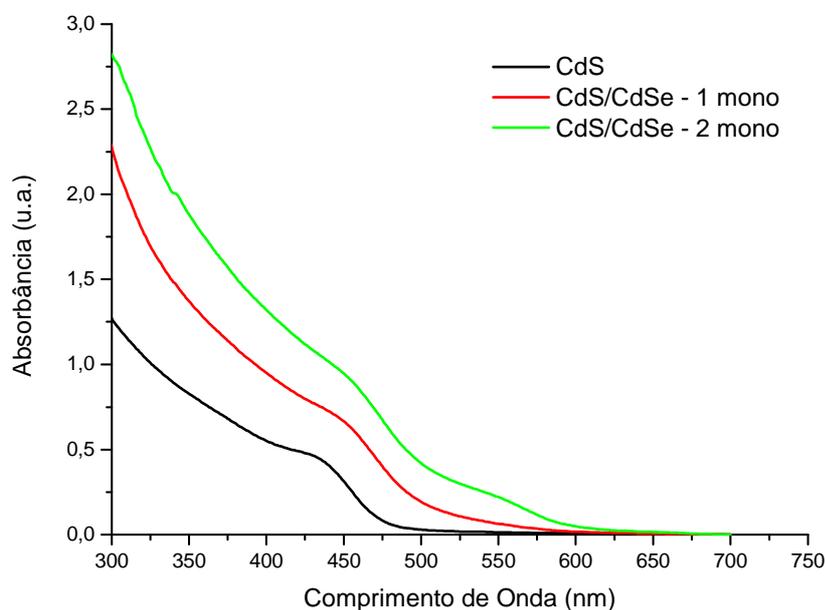


Figura 5.27 - Espectros de UV-vis para as amostras de CdS e CdS/CdSe com uma e duas monocamadas, obtidas pela Rota II.

Quando a espessura da casca aumenta, um novo pico localizado em aproximadamente 550nm, com energia superior sugere o crescimento da casca de CdSe sobre os núcleos de CdS. Após o crescimento da segunda monocamada, o pico presente em 450nm desaparece gradualmente. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Du *et al.* (2010). Os valores correspondentes ao primeiro estado excitado podem ser vistos na tabela 5.7 abaixo.

Tabela 5.7 – Valores de λ_{QDs} para as amostras de CdS e CdS/CdSe.

| Amostra | λ_{QDs} (nm) |
|-------------------|----------------------|
| CdS | 446±10 |
| CdS/CdSe – 1 mono | 452±10 |
| CdS/CdSe – 2 mono | 556±10 |

Pode-se notar que o pico de absorção correspondente ao primeiro estado excitado desloca para comprimentos de onda maiores com o aumento da espessura da casca

de CdSe. Estes resultados dão bons indícios da formação de nanopartículas do tipo núcleo/casca.

A figura 5.29 mostra os espectros normalizados de fotoluminescência obtidos para as nanopartículas com estrutura núcleo/casca de CdS/CdSe obtidas pela Rota II.

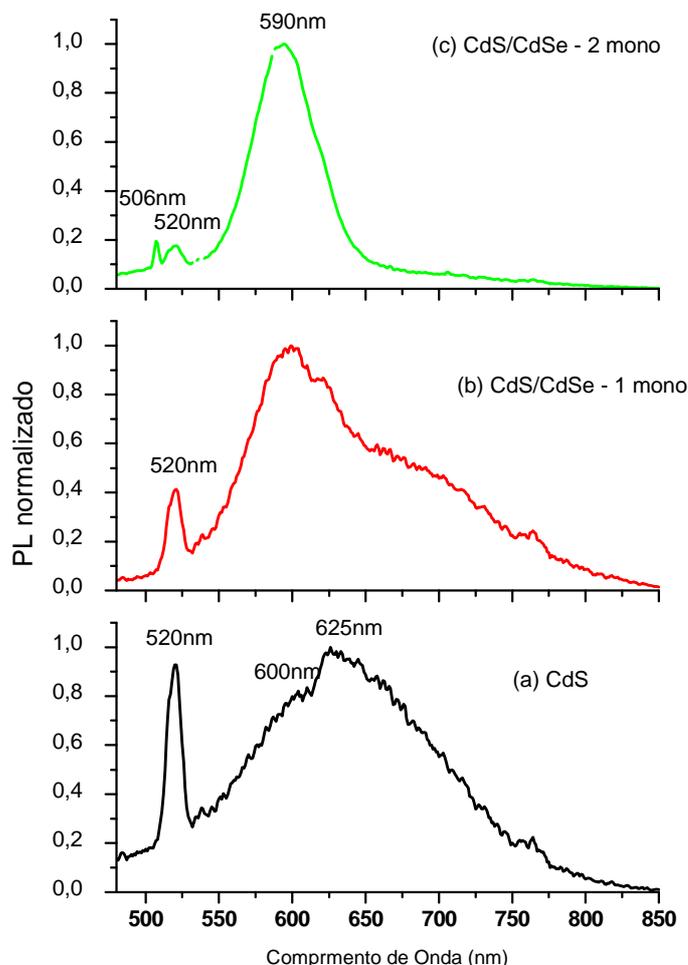


Figura 5.28 – Espectro de fotoluminescência para (a) CdS, (b) CdS/CdSe com 1 monocamada e (c) CdS/CdSe com 2 monocamadas.

A análise do espectro emissão mostra que houve alteração no pico correspondente a emissão excitônica do material para comprimentos de onda maiores com o aumento da espessura da casca de CdSe. Para nanopartículas de CdS a emissão excitônica é caracterizado por um pico com λ_{max} em aproximadamente 494nm. Para a amostra com duas monocamadas de CdSe o valor do λ_{max} correspondente a esta emissão está

localizado em 506nm indicando a formação da casca de CdSe sobre as nanopartículas de CdS.

Além disso, nota-se uma diminuição da intensidade da banda centrada em 520nm com o aumento da espessura da casca de CdSe. Possivelmente isto ocorre porque o aumento da espessura da casca reduz a razão superfície/volume, tornando as interações na superfície mais evidentes que as existentes no núcleo. Ainda, tem-se que, as duas banda sobrepostas com $\lambda_{\max} = 600$ e 625nm desaparecem com o aumento da espessura da casca de CdSe dando origem a um novo pico de emissão centrado em 590nm. Segundo estudos realizados por Babentsov *et al.* (2005) em filmes cristalinos de CdSe, esta banda de emissão está associada a presença de divacâncias $V_{\text{Cd}} - V_{\text{Se}}$ na superfície do material. Este fato reafirma a existência de uma camada superficial de CdSe sobre as nanopartículas de CdS

Abaixo, são mostradas as curvas de UV-Vis para a rota I (figura 5.30) e para a rota II (figura 5.31) referentes as nanopartículas de $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{S}$ após o crescimento de uma e duas monocamadas de CdSe sobre sua superfície.

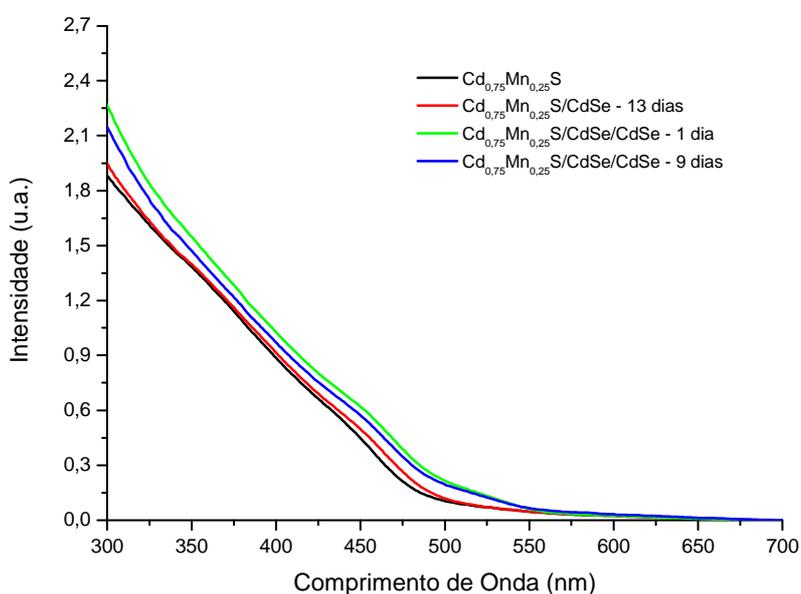


Figura 5.29 - Espectros de UV-vis para a amostra de $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{S}/\text{CdSe}$ produzidas pela rota I.

Os valores correspondentes ao primeiro estado excitado medidos a partir das curvas de UV-vis podem ser vistos na tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Valores de λ_{QDs} para as amostras de $Cd_{0,25}Mn_{0,75}S$ e $Cd_{0,25}Mn_{0,75}S/CdSe$.

| Amostra | λ_{QDs} (nm) |
|--|----------------------|
| $Cd_{0,25}Mn_{0,75}S$ | 438 ± 10 |
| $Cd_{0,25}Mn_{0,75}S/CdSe$ – 13 dias | 439 ± 10 |
| $Cd_{0,25}Mn_{0,75}S/CdSe/CdSe$ – 1 dia | 447 ± 10 |
| $Cd_{0,25}Mn_{0,75}S/CdSe/CdSe$ – 9 dias | 444 ± 10 |

Analisando-se os resultados de UV-Vis pode-se perceber que para a rota I houve um pequeno deslocamento do onset das curvas para comprimentos de onda maiores. Porém, após o nono dia, durante o crescimento da segunda monocamada de CdSe, houve um pequeno deslocamento do espectro em direção ao azul, o que dá indícios da formação de uma liga de $Cd_xMn_{1-x}S(Se)$, segundo o que tem sido reportado na literatura (WANG *et al.*, 2005).

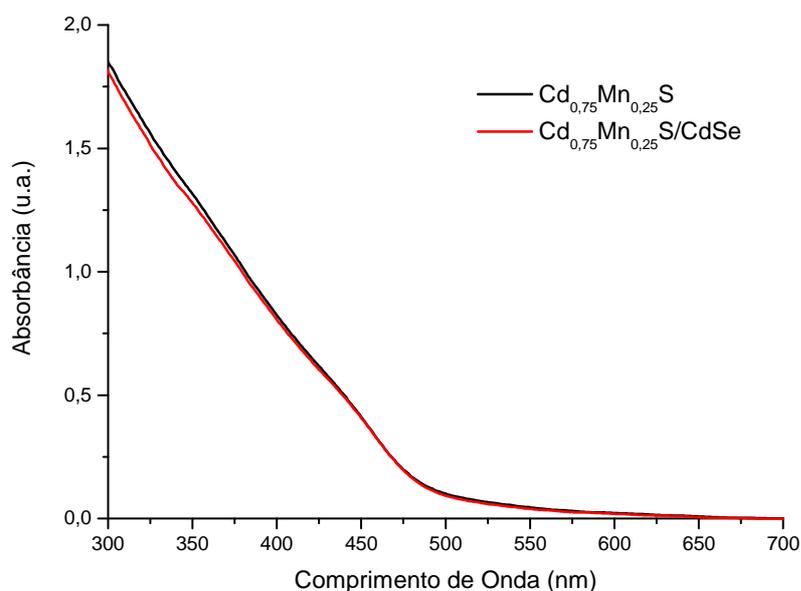


Figura 5.30 - Espectros de UV-vis para a amostra de CdS e $Cd_{0,75}Mn_{0,25}S/CdSe$ obtidas pela rota II.

Os valores correspondentes ao primeiro estado excitado medidos a partir das curvas de UV-vis acima podem ser vistos na tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Valores de λ_{QD} para as amostras de $\text{Cd}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{S}$ e $\text{Cd}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{S}/\text{CdSe}$ obtidas pela Rota II.

| Amostra | λ_{QD} (nm) |
|--|----------------------------|
| $\text{Cd}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{S}$ | 436 ± 10 |
| $\text{Cd}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{S}/\text{CdSe}$ | 436 ± 10 |

Para a rota II, não foi possível o crescimento da segunda monocamada. Além disso, não houve mudança significativa das curvas de absorção durante o crescimento da primeira monocamada.

A figura 5.32 mostra os espectros normalizados de fotoluminescência das amostras de $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{S}/\text{CdSe}$ obtidas pela rota I.

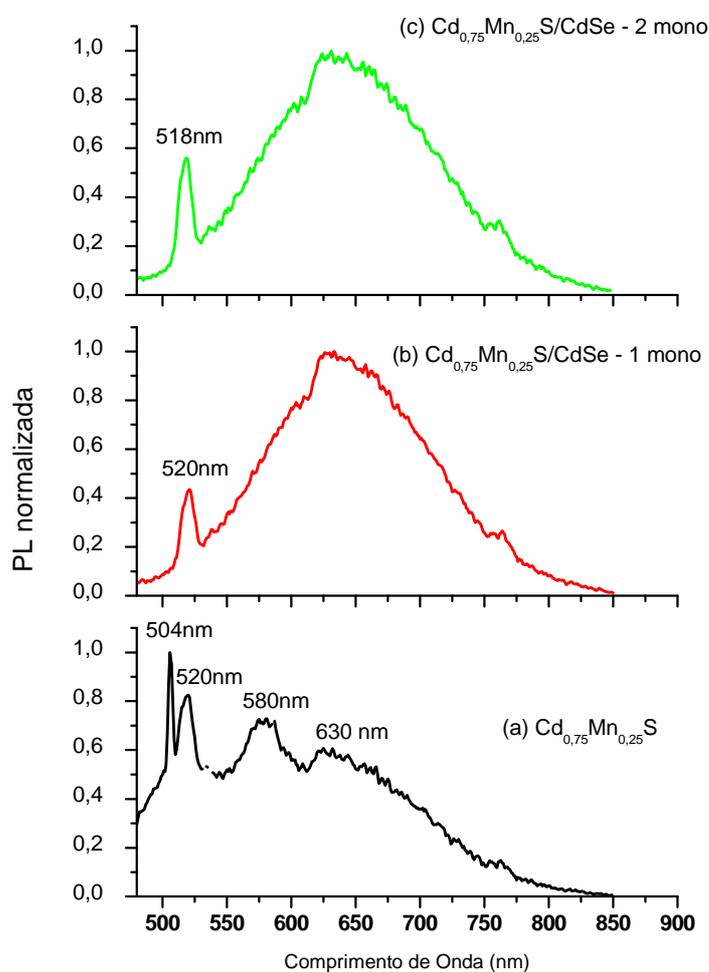


Figura 5.31 - Espectro de fotoluminescência para (a) $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{S}$, (b) $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{S}/\text{CdSe}$ com 1 monocamada e (c) $\text{Cd}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{S}/\text{CdSe}$ com 2 monocamadas.

A análise dos espectros revela que, não houve mudança nos picos de emissão relativo a presença de defeitos de superfície devido a vacâncias do tipo $V_{Cd} - V_S$ (600 e 630nm), ao contrario do que foi observado para a amostra de CdS, o que indica a possível formação de uma liga de $Cd_xMn_{1-x}S(Se)$.

Ainda, nota-se que para a amostra de $Cd_{0,75}Mn_{0,25}S$, antes da adição do precursores de $Se^{2-} Cd^{2+}$, a presença de duas bandas não discutidas anteriormente. Uma banda em aproximadamente 580nm reportada na literatura como proveniente dos íons de Mn^{2+} isolados em nanocristais de CdS (COSTA *et al.*, 2002; LIU *et al.*, 2000), e outra em 504nm que pode ser entendida como devido a recombinação dos pares doadores e aceitadores de elétrons (exciton) (SMYNTYNA *et al.*, 2007)

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos salientaram a possibilidade de síntese de nanopartículas de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}/\text{CdSe}$ utilizando uma rota coloidal aquosa, bem como a influência dos íons de Mn^{2+} substituído parcialmente os íons Cd^{2+} na liga de CdS.

Com base em todas as considerações feitas neste trabalho, podem-se destacar as seguintes conclusões:

- Os nanocristais de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ foram efetivamente estabilizados pelo polímero escolhido, onde a difusão dos íons (Cd^{2+} , Mn^{2+} , S^{2-}) foi restringida significativamente pela formação de uma camada superficial de PVA-OH, limitando o crescimento das nanopartículas. Os nanocristais obtidos apresentaram uma faixa estreita de tamanhos entre 3 e 5nm. Além disso, o *blue shift* observado para as nanopartículas de CdS indicaram a formação de pontos quânticos.
- A presença do Mn^{2+} alterou significativamente as propriedades fotoluminescentes das partículas. Porém, não foi possível observar qualquer tipo de segregação da fase MnS o que indicou a formação de nanopartículas de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$.
- Não foi possível observar interações magnéticas para a amostra de $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{S}$.
- Foi possível observar o crescimento da casca de CdSe sobre os núcleos de CdS e a formação de uma liga de $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}(\text{Se})$.

Sendo assim, este novo sistema nanoestruturado abre uma ampla janela de possibilidades na pesquisa biomédica e possíveis aplicações como biomarcadores com propriedades magnéticas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Muitas são as possibilidades de estudo a serem desenvolvidas acerca deste assunto, sendo assim, como sugestões para trabalhos segue:

- Aprofundamento sobre as propriedades magnéticas para todos os sistemas estudados.
- Analisar a influência da morfologia das nanopartículas nas propriedades das mesmas.
- Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) para avaliação da localização dos íons Mn^{2+} na estrutura do CdS.
- Analise da influência de pequenas quantidades de manganês substituindo átomos de cádmio na estrutura do CdS.
- Analise da influência de diferentes precursores de Cd^{2+} , S^{2-} e Mn^{2+} .
- Estudo do sistema em diferentes faixas de pH.

8. CONTRIBUIÇÕES PARA LITERATURA

Schatkoski, V. M.; Mansur, A. A. P.; Gonzalez, Mansur, H. S.; Synthesis and Characterization of $Cd_xMn_{(1-x)}S$ Magnetic Nanoparticles stabilized with Poly (vinyl alcohol) for Biomedical Application. In: ICFSI13-International on the formation of Semiconductor Interfaces, 2011, Prague. Proceedings of ICFSI13, 2011. v. 1. p. 17758-17758.

Schatkoski, V. M.; Mansur, A. A. P.; H. S. SMansur, Herman Sander , Engineering Fluorescent Quantum dots for potential Biomedical Applications. In: 10th annual meeting of Brazilian Material Research Society (Brazilian MRS), 2011, Gramado-RS. Proceedings of SBPMAT 2011, 2011. v. 1. p. 2-2.

Schatkoski, V. M.; Mansur. A. A. P.; Gonzalez, J.; Mansur, H. S., Síntese e Caracterização de Pontos Quânticos de $Cd_xMn_{1-x}S$ Estabilizados com Poli(alcool vinílico), 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão-SP, Anais do Congresso, v.1, p.1-10

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ALMEIDA, D. B., Pontos Quânticos Coloidais de Semicondutores II-VI Encapados com SiO₂, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física Gled Wataghin, UNICAMP, 2008, 109p.

BABENTSOV, V, RIEGLER, J., SCHNEIDER, J. *et al.*, Deep Level Defect Luminescence in Cadmium Selenide Nano-crystals Films, *Journal of Crystal Growth*, 2005, v. 280, pp 502-508.

BEDJA, I.; KAMAT, P. V.; Capped semiconductor colloids Synthesis and Photoelectrochemical Behaviour of TiO₂-capped SnO₂ Nanocrystallites, *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, v. 99, pp. 9182–9188.

BHARGAVA, R. N.; BUTTGLIA, D. M.; LUI, Y. *et al.* Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS *Physical Review Letters*, 1994, v. 72, pp. 416-419

BRUCHEZ Jr, M.; MORONNE, M.; GIN, P ; *et al.* Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels, *Science*, 1998, v.281, pp. 2013-2016.

BRYDSON, R. M.; HAMMOND, C., Generic methodologies for nanotechnology: Classification and fabrication, In: *Nanoscale Science and Technology*, edited by: Robert Kelsall, Ian Hamley e Mark Geoghegan, Jhon Wiley & Sons, England, Chapter 1, 2005, p. 1-55.

BUSCAGLIA, M. T.; BUSCAGLIA, V.; CURECHERIU,, *et al.*; Fe₂O₃@BaTiO₃ Core-Shell Particles as Reactive Precursors for the Preparation of Multifunctional Composites Containing Different Magnetic Phases, *Chemistry of Materials*, 2010, v.22, pp.4740-4748.

CHAVES, C. R., Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Sulfeto de Cádmio: Aplicações Biomédicas, Dissertação de Mestrado, UFPE, Pernambuco, 2006, 112p.

CHEN, J.; ZHENG, A.; GAO, Y.; *et al.*, Funcionalized CdS Quantum Dots Based Luminescence Probe for Detection of Heavy and Transition Metal Ions in Aqueous Solution, *Spectrochimica Acta Part A*, v.69, pp. 1044-1052, 2008.

CHOI, C.L.; ALIVISATOS, A. P.; From Artificial Atoms to Nanocrystal Molecules: Preparation of More Complex Nanostructures, *Annual Review of Physical Chemistry*, 2010, v. 61, pp. 369-389.

COSTA, H. S., Fabricação de Biocerâmicas de Matriz Porosa com Estrutura em Alumina, Recobrimento Superficial de Fosfato de Cálcio e Zinco Incorporado à Superfície, Dissertação de Mestrado, Departamento de Metalurgia e Materiais, UFMG, 2006, 141p.

COSTA, V. C.; SHEN, Y.; BRAY, K. L.; Luminescence Proprieties of Nanocrystalline CdS and CdS:Mn²⁺ Doped Silica-type Glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, v. 304, pp. 217-223.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, *Chemical Review*, 2004, v.104, pp.3893-3946.

DABBOUSI, B. O.; VIEJO, J. R.; MIKULEC, F. V. ; *et al.* (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, v. 101, pp. 9463-9475.

DAI, Q.; LI, D.; JIANG, S.; *et al.* Synthesis of Monodisperse CdSe Nanocrystals directly open to air: Monomer reactivity tuned by the selenium ligand, *Journal of Crystal Growth*, 2006, v.292, pp. 14-18.

DRIDI, C.; HAOUARI, M.; OUADA, H.; *et al.*, Spectroscopic investigations on hybrid nanocomposites: CdS : Mn nanocrystals in a conjugated polymer, *Materials Science and Engineering C*, 2006, v. 26, pp.415-420.

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

FELTIN, N.; LEVY, L.; INGERT, D.; *et al.* Magnetic Properties of 4-nm $\text{Cd}_{1-y}\text{Mn}_y\text{S}$ Nanoparticles Differing by Their Compositions, *Journal Physics Chemistry*, 1998, v. 10, pp. 4-10.

GENG, J.; JIA, X.; ZHU, J., Sonochemical selective synthesis of ZnO/CdS núcleo/casca nanostructures and their optical properties, *Crystal Engineering Communications*, 2010,

GODLEWSKI, M.; YATSUNENKO, S.; DROZDOWICZ, K.; *et al.* Dynamics of light emission in CdMnS nanoparticles, *Acta Physica Polonica A*, 2005, v.108, pp.681-688. *Growth*, 2006, v.292, pp.14-18

GUMUS, C.; ULUTAS, C.; ESEN, R.; *et al.*; Preparation and Characterization of Crystalline MnS Thin Films by Chemical Bath Deposition, *Thin Solid Films*, 2005, v. 492, pp. 1-5.

GUO, B.; Chemical synthesis and characterization of CdMnS and CdMnSe quantum dots, tese, Hong Kong University of Science and Technology, 2004, Hong Kong, 66p.

HE, R.; QIAN, X.; YIN, J.; *et al.* Formation of Monodispersed PVP-Capped ZnS and CdS Nanocrystals Under Microwave Irradiation, *Colloids and Surfaces A*, v. 220, pp. 151-157, 2003.

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

KANG, S.; CUI, Z.; XU, Z., *et al.* Thermostability of photoluminescence of CdS nanoparticles loaded on silica spheres, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2008, v. 315, pp. 44–46.

LAURETO, E.; DIAS, F. I.; DUARTE, J. L.; *et al.*, A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores, Seminário: Ciências exatas e Tecnologia, 2005, v.26, pp. 23-38

LEVY, L.; INGERT, D.; FELTIN, *et al.*; Cd_{1-y}Mn_yS nanoparticles: absorption and Photoluminescence properties, *Journal of Crystal Growth*, 1998, v. 184/185, pp. 377.

LI, Z.; DU, Y.; Biomimetic Synthesis of CdS Nanoparticles with Enhanced Luminescence, *Materials Letters*, 2002, v. 57, pp. 2480-2484.

LIU, S. M., LIU, F. Q., GUO, H. Q.; *et al.*; Surface States Induced Photoluminescence from Mn²⁺ Doped CdS Nanoparticles, *Solid State Communications*, 2000, v.115, pp.615-618.

LIXIN, C; HUA, Q.; DAKE, S.; *et al.* Solvothermal Synthesis and Luminescence Properties of CdS:Mn Nanorods, *Science in China Series B*, v.52, pp.2134-2140, 2009.

LOUKANOV, A. R.; DUSHKIN, C. D.; PAPAZOVA, K. I.; *et al.* Photoluminescence Depending on the ZnS Shell Thickness of CdS/ZnS core-shell Semiconductor Nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Eng. Aspects*, 2004, v. 245, pp. 9-14.

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*, 2002, v. 252, pp.77-81.

MANSUR, H. S.; OREFICE, R. L.; PEREIRA, M. M., *Biomateriais – Fundamentos e Aplicações*, 2005, 1ed., Editora Cultura Médica.

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, 2007, 355p.

MANSUR, H. S., Quantum dots and nanocomposites, WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology, 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*, 2011, v. 52, pp. 1045-1054.

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

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*, 2008, v. 128, pp. 1980–1984.

MELLO, H. A.; BIASI, R. S., *Introdução a Física dos Semicondutores*, 1. Ed., São Paulo, Edgard Blücher, 1975. 124p.

MENDES, U. C., Condutância em Nanofio Magnéticos Diluídos, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, UFG, 2010, 97p.

MOLOTO, N.; REVAPRASADU, N; MOLOTO, J; *et al.* N,N0-Diisopropyl- and N,N0-dicyclohexylthiourea cadmium(II) complexes as precursors for the synthesis of CdS nanoparticles *Polyhedron*, 2007, v. 26, pp. 3947-3955.

MORACZEWSKI, P., Electronic and Magnetic Properties of Manganese Doped Quantum Dots, Dissertation, Physical Department, Hamburg University, 2009, 102p.

MURPHY, C. J.; COFFER, J. L., Quantum Dots: A Primer, *Applied Spectroscopy*, 2002, v. 56, pp. 16A-17A.

MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, pp.8706–8715.

NANDAKUMAR, P.; VIJAYAN, C. Optical absorption and Photoluminescence Studies on CdS Quantum dots in Nafion, *Journal of Applied Physics*, 2002, v. 91, pp.1509-1514.

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

NEVES, B. R. A., VILELA, J. M. C.; ANDRADE, M. S., Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução, *Cerâmica*, 1998, v.44, pp. pp. 212-219.

PANG, Q.; GUO, B. C.; YANG, C. L.; *et al.*; Cd_{1-x}Mn_xS quantum dots: new synthesis and characterization, *Journal of Crystal Growth*, 2004, v. 269, pp. 213-217.

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

PRABHU, R. R.; KHADAR, M. A.; Characterization of chemically synthesized CdS nanoparticles, *Journal of physics*, 2005, v. 65, pp. 801-807

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*, 2005, v. 40, pp. 1726-1736.

RAMANERY, F. P.; GONZALEZ, J. C.; MANSUR, A. A. P.; *et al.* Síntese e Caracterização de Pontos Quânticos de CdS Estabilizados com Poli(Álcool Vinílico): Efeito da Fração Molar dos Precursores, In: 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, SP, 2011.

REISS, P.; PROTIERE, M.; LI, L., Core/Shell Semiconductor Nanocrystals, *Small Journal*, 2009, v.5, pp.154-168.

ROMCEVIC, M. ROMCEVIC, N., KOSTIC, R., Photoluminescence of highly Doped Cd_{1-x}Mn_xS Nanocrystals, *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, v.497, pp.46-51.

SAMPAIO, L. C.; GARCIA, F.; CERNICCHIARO, G. R. C.; *et al*, Técnicas de Magnetometria, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 2000, v 22, pp. 406-410.

A.I. SAVCHUK, A. I.; FEDIV, V. I.; VOLOSHCHUK, A. G., New approach to synthesis of semimagnetic semiconductor nanoparticles, *Materials Science and Engineering C*, 2006, v.26, pp.809 – 812.

SEOUDI, R.; KAMAL,M.;SHABAKA, A. A.; *et al*.Synthesis, characterization and spectroscopic studies of CdS/polyaniline core/shell nanocomposite, *Synthetic Metals*, 2010, v.160, pp.479-48.

SHEN, H; YAN, H.; NIU, J. Z.; *et al*. Phosphine-free synthesis of high-quality reverse type-I ZnSe/CdSe core with CdS/Cd_xZn_{1-x}S/ZnS multishell nanocrystals and their application for detection of human hepatitis B surface antigen , *Nanotechnology*, 2011, v.22, pp. 375602.

SILVA, F. O.; VIOL, L. C. S.; FERREIRA, D. L.; *et al.*, O estado da Arte da Síntese de Semicondutores Nanocristalinos Coloidais, *Química Nova*, 2010, v.XY, pp..1-7.

SKOOG, D. A. Princípios de análise instrumental. 5ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.836p.

SMITH, A. M.; RUAN, G.; RHYNER, M. N.; *et al.*, Engeneering Luminescent Quantum Dots for In Vivo Molecular and Cellular Imaging, *Annals of Biomedical Engineering*, 2006, v. 34, pp. 3-14.

SMYNTYNA, V.; SKOBEEVA, V.; MALUSHIN, N., The nature of emission centers in CdS nanocrystals, *Radiation Measurements*, 2007, v.42, pp.693-696.

STOJIĆ, B. B.; MILIVOJEVIĆ, D.; COMOR, M., *et al*. Optical and Electron Paramagnetic resonance Spectroscopy of Cd_{1-x}Mn_xS, *Journal of Physics Condensed Matter*, 2004, v. 16, pp 4625-4633.

TIWARY, C. S.; DARKAR, R.; KUMBHAKAR, P.; *et al*. Synthesis and optical characterization of monodispersed Mn²⁺ doped CdS nanoparticles, *Physics Letters*, 2008, v. 372, pp. 5825-5830.

TRIPATHI, B.; SINGH, F.; AVASTHI, D. K. ; et al., Study of Effects of Mn^{2+} in CdS Nanocrystals, *Physica B*, 2007, v.400, pp.70-76.

UNNI, C.; PHILIP, D.; GOPCHANDRAN, K.G., Studies on Optical Absorption and Photoluminescence of Thioglycerol Stabilized ZnS Quantum Dots, *Optical Materials*, 32, pp.169-175, 2009.

VALADARES, E. C.; CHAVES, A.; ALVES, E. G. Aplicações da física quântica: do transistor à nanotecnologia. São Paulo: Livraria da Física, 2005. 90 p.

VASHIST, S. K.; TEWARI, R.; BAJPAI, R. P. et al, Review of Quantum Dot Technologies for Cancer Detection and Treatment, *Journal of Nanotechnology Online*, 2006, v. 2, pp. 1-14.

WANG, Q.; PAN, D.; JIANG, S.; et al. Luminescent CdSe and CdSe/CdS core-shell nanocrystals synthesized via a combination of solvothermal and two-phase thermal routes, *Journal of Luminescence*, 2006, v. 118, pp.91–98.

WALL, A.; FRANCIOSI, A., Electronic Structure of $Cd_{1-x}Mn_xS$ Ternary Semimagnetic Alloys, *Physical Review B*, 1990, v.41, pp. 5969-5977.

WAN, Z.; YANG, H.; LUAN, W.; et al. Facile Synthesis of Monodisperse CdS Nanocrystals via Microreaction, *Nanoscale Research Letters*, 2009, v.5. pp. 130-137.

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.

YONG, K.; QIAN, J.; ROY, I.; et al.; Quantum Rod Bioconjugates as Targeted Probes for Confocal and Two-Photon Fluorescence Imaging of Cancer Cells. *Nano Letters*, 2007, v.7, p. 761-765.

ZANCHET, D. Nanopartículas de ouro coloidais: estudo de modificações estruturais e

formação de supercristais auto-organizados, Tese de Doutorado, IFGW-Unicamp, 2000, 116p.

ZHANG, B. H.; CUI, Z.; WANG, Y.; *et al.*, From Water-Soluble CdTe Nanocrystals to Fluorescent Nanocrystal-Polymer Transparent Composites Using Polymerizable Surfactants, *Advanced Materials*, 2003, v. 15, pp. 777-780.

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*, 2009, v. 24, pp. 698-701

ZHONG, W., Nanomaterials in Fluorescence-based Biosensing, *Analytical and Bionanalytical Chemistry*, 2009, v.394, pp.47-49.

ZHOU, H.; HOFMANN, D. M.; ALVES, H. R. Correlation of Mn local Structure and Photoluminescence from CdS:Mn Nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, 2006, v. 99, pp. 1-4.

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

XIU, F.; WANG, Y.; ZOU, J.; *et al.*, Electric-field controlled ferromagnetism in MnGe magnetic quantum dots, *Nano Reviews*, 2011, V.2.