



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS**

JÉSSICA DAIANE SILVA QUEIROZ

**ESTUDO DA MELHORIA DA FLUORESCÊNCIA DE PONTOS QUÂNTICOS DE
ZnSe**

**Recife
2018**

JÉSSICA DAIANE SILVA QUEIROZ

**ESTUDO DA MELHORIA DA FLUORESCÊNCIA DE PONTOS QUÂNTICOS DE
ZnSe**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Nano e Biomateriais

Orientadora: Beate Saegesser Santos

Co-Orientadora: Maria Goreti Carvalho Pereira

Recife

2018

Catalogação na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

Q3e

Queiroz, Jéssica Daiane Silva

Estudo da melhoria da fluorescência de pontos quânticos de ZnSe / Jéssica Daiane Silva Queiroz. – 2018.

65 f.: fig.

Orientadora: Beate Saegesser Santos
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2018.
Inclui referências.

1. Nanomateriais. 2. Biomateriais. 3. Pontos quânticos. 4. Seleneto de zinco. I. Santos, Beate Saegesser (orientadora). II. Título.

620.5

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2019-39

JÉSSICA DAIANE SILVA QUEIROZ

**ESTUDO DA MELHORIA DA FLUORESCÊNCIA DE PONTOS QUÂNTICOS DE
ZnSe**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós- Graduação em Ciência de Materiais
da Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial para a obtenção do
título de Mestra em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 15/02/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Beate Saegesser Santos (Orientadora)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dra. Giovannia Araújo de Lima Pereira (Examinadora Externa)

Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelo dom da vida e pelo seu poder de colocar pessoas tão maravilhosas em meu caminho.

À minha mãe Ivanise, meu exemplo de ser humano, minha força, minha razão de seguir em frente, aquela que nunca desistiu de mim, nada do que eu diga será suficiente para expressar meu amor e gratidão.

Ao meu esposo Gustavo, que se mostrou um companheiro excepcional aguentando todos os meus aperreios, me ajudando sempre que possível e acreditando em mim sempre, a ele todo o meu amor.

A minha orientadora Beate, por ser mais que uma orientadora acadêmica se tornando uma amiga, praticamente uma mãe. Muito obrigada por toda a paciência, compreensão, palavras de apoio e conhecimentos transferidos.

Aos meus familiares e amigos em especial: Everton, Simone, Izabel, Karol, Maysa, Amanda, Fátima, Gaby, Yasmin, Juliana, Igor, Waleska, Antonio, Rogério, D. Sônia, Giselly, D. Vânia, e a tantos outros que de alguma forma me ajudaram nessa caminhada.

Aos amigos do LBQ, do LINS e do LVIE-LINCC pelas experiências compartilhadas e por toda a ajuda. Ao PGMTR e a todos os professores que tive contato direto ou indiretamente durante esses dois anos que fortaleceram a minha caminhada acadêmica.

À CAPES pelo auxílio financeiro, que foi fundamental para o desenvolvimento da minha pesquisa.

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados Pontos Quânticos (PQs) de ZnSe através da síntese coloidal em meio aquoso utilizando como estabilizante o ácido mercaptosuccínico (MSA). PQs são nanocristais de semicondutores, que possuem tamanho na faixa de 2 a 10 nm e têm diversas propriedades ópticas únicas devido ao fato de estarem em um regime de confinamento quântico, apresentando fluorescência relacionada ao recombinação excitônica, com grande eficiência quântica. No entanto, PQs apresentam um elevado número de átomos de superfície e um maior número de ligações insatisfatórias, se comparados aos materiais macroscópicos correspondentes, que suprimem a fluorescência. ZnSe é um material que particularmente é afetado por esta condição. A partir disso, foi realizada a modificação da síntese objetivando uma melhoria em termos de fluorescência. As sínteses realizadas propuseram a mudança de precursor de Zn^{2+} e de proporção de Zn:Se:MSA. De um modo geral, os resultados mostraram que o fator de maior relevância para o aumento da fluorescência foi o precursor utilizado nas sínteses. Experimentos de fotoativação por meio de radiação no UV foram realizados e observou-se uma melhoria significativa na fluorescência da banda excitônica com máximo em torno de 420 nm (largura de banda *c.a.* 25 nm) -que foi de 300% para a síntese preparada com o precursor de Zn^{2+} , $Zn(NO_3)_2$, e de 400% observada para os PQs obtidos com a fonte $ZnCl_2$. A partir do espectro de emissão calculou-se o tamanho médio das partículas e foram obtidos valores entre 4,2 a 5,2 nm de diâmetro indicando a formação de PQs. As caracterizações estruturais mostraram resultados que corroboraram com o descrito na literatura para PQs de ZnSe tais como o aparecimento de bandas características do ZnSe na espectroscopia Raman, a ligação covalente entre o MSA e o ZnSe sugerindo a estabilização dos PQs no espectro de IV e a estrutura cúbica do tipo blenda de zinco do ZnSe com um tamanho estimado das partículas de 4,2 nm a partir do difratograma de raio-X, tratando-se de um valor próximo obtido a partir do espectro de absorção dos PQs.

Palavras-chave: Pontos Quânticos. Síntese Coloidal. Seleneto de Zinco. Fluorescência. Fotoativação.

ABSTRACT

In this study we prepared mercaptosuccinic acid (MSA) stabilized ZnSe quantum dots (QDs) by colloidal synthesis in aqueous media. QDs are semiconductor crystals in the 2-120 nm size range, which in the quantum confinement region, show unique optical features. These nanocrystals have a greater atom content at their surface, leading to a greater number of defect related relaxation pathways, decreasing the intensity of the exciton recombination. Within the II-VI semiconductor materials ZnSe QDs are more prone to show these surface defect related emission. Here we tested some modifications of the known colloidal synthesis of these QDs aiming the increase of their fluorescence. The methodologies teste the incluence of the Zn^{2+} precursor - $ZnCl_2$ and $Zn (NO_3)_2$ – and the proportions or the initial concentration of the precursors. UV irradiation (named as Photoactivation, PA) was applied to enhance the fluorescence intensity of the excitonic emission band of the QDs located near 420 nm. Results showed an increase of 400 % of the fluorescence intensity for the $Zn(NO_3)_2$ precursor ZnSe QDs and 300% for the $ZnCl_2$ based QDs. The full maximum at half intensity showed a values *c.a.* 25 nm. Absorption spectra of the QDs were used to determine their size and QDs from 4,2 to 5,2 were prepared. Structural data showed that the ZnSe QDs posses the zinc bled cubic crystalline structure. Raman spectroscopy identified ZnSe LO ant TO vibrational modes and attenuated total reflectance spectroscopy detected MSA vibration modes.

Keywords: Quantum dots. Colloidal synthesis. Zinc Selenide. Fluorescence. Photoactivation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema exemplificando a ocupação dos níveis energéticos permitidos em um condutor, um semicondutor e um isolante. Verticalmente têm-se as energias dos diferentes estados, e em colorido são os indicativos das BV e BC.	16
Figura 2 - Esquema de formação do par elétron-buraco (éxciton). h^+ representa o buraco gerado na BV, pela excitação ($h\nu$) do elétron e^-	17
Figura 3 - Variação de energia do éxciton em função do tamanho para nanocristais em confinamento quântico e na forma <i>Bulk</i> e exemplo da alteração óptica (fluorescência) decorrente do confinamento em PQs de CdTe.	19
Figura 4 - Espectros característicos de absorção e emissão de PQs comparados com corantes orgânicos. Os PQs possuem um largo espectro de absorção e, por isso, podem ser excitados em diferentes comprimentos de onda, já os corantes necessitam de excitação em um comprimento de onda específico.	21
Figura 5 - Estrutura química dos estabilizantes empregados na síntese coloidal das nanopartículas de semicondutores.	24
Figura 6 - Esquema dos processos de recombinação do par elétron-buraco (I – VI descritos no texto) mais prováveis em materiais semicondutores. BC = banda de condução; BV = banda de valência; $h\nu$ = radiação incidente. Aceitador e doador são grupos aceitadores ou doadores de elétrons, respectivamente, que se encontram próximos ao material semicondutor.	26
Figura 7 - Representação esquemática das armadilhas profundas e rasas (originária dos defeitos estruturais) considerada responsável pelos processos de decaimentos não radiativos em partículas no estado <i>bulk</i> e PQs.	28
Figura 8 - Esquema ilustrativo da via de fotoativação em PQs dispersos em solventes orgânicos e alterações na intensidade de fotoluminescência (FL) em diferentes condições atmosféricas.	30
Figura 9 - Diagrama de LaMer descrevendo os processos de nucleação e crescimento de nanocristais em função do tempo de reação e concentração de átomos precursores.	34
Figura 10 - Estrutura química do estabilizante MSA.	37

Figura 11 - (a) Sistema de condensação utilizado na síntese de PQs de ZnSe. Nesse sistema há a junção do Zn^{2+} com o estabilizante MSA. (b) Sistema utilizado para a redução do Se(s) via $NaBH_4$	38
Figura 12 - Difratograma de raios- X das nanopartículas de ZnSe. O esquema mostra a estrutura da blenda de zinco: em vermelho os átomos de Zinco e em dourado os átomos de Selênio.	42
Figura 13 - Espectro de Infravermelho do ZnSe/MSA (precursor $ZnCl_2$)	44
Figura 14 - Espectros Raman e imagens obtidas por microscopia confocal dos PQs de ZnSe estabilizados com MSA.	45
Figura 15 - a) Coloração escura proveniente do Selênio sendo reduzido; b) Selênio completamente reduzido a Se^{2-} ; (c) Injeção do $Se^{2-}(aq)$ no sistema contendo Zn^{2+} e MSA.....	46
Figura 16 - Esquema representativo do resultado da síntese de PQs de ZnSe estabilizados com MSA.....	47
Figura 17 - Sistema apresentando precipitado branco proveniente de $Zn(OH)_2$	47
Figura 18 - Titulações potenciométricas e condutimétricas do MSA na ausência e presença de Zn^{2+} com $NaOH$ 0,1 M: curvas 1 e 5:3,33x 10^{-3} M de MSA; curvas 2 e 6:3,33x 10^{-3} M de MSA + 3,33x 10^{-3} M de $ZnSO_4$; curvas 3 e 7: 6,66x 10^{-3} M de MSA + 3,33x 10^{-3} M de $ZnSO_4$; e curva 4: 10x 10^{-3} M de MSA+ 3,33x 10^{-3} M de $ZnSO_4$	48
Figura 19 - Espectro de Absorção Eletrônica representativo dos PQs estabilizados com MSA na proporção de 2:1:8 utilizando as fontes precursoras $Zn(NO_3)_2$ (a) e $ZnCl_2$ (b).	49
Figura 20 - Representação da simulação de alargamento de banda devido à dispersão de tamanho de PQs coloidais.....	50
Figura 21 - Espectro de Emissão representativo dos PQs estabilizados com MSA na proporção 2:1:8 utilizando-se $ZnCl_2$ como fonte precursora.	51
Figura 22 - Espectros de absorção dos PQs de ZnSe preaprados em diferentes proporções para os dois precursores de Zn^{2+} (nitrato e cloreto).....	52
Figura 23 - Espectros de Emissão de PQs recém preparados para os dois precursores de Zn^{2+}	54
Figura 24 - Evolução da emissão de PQs de ZnSe submetidos à fotoativação até 90 min. (a) fonte: $Zn(NO_3)_2$ na proporção, 0,12:0,1:0,8 e (b) Fonte $ZnCl_2$ 0,2:0,1:0,8.....	55
Figura 25 - Fotocorrosão seguida de desestabilização ocorrida na suspensão de ZnSe após 90 min de irradiação.	56

Figura 26 - Esquema dos possíveis mecanismos de PA que ocorrem no ZnSe em meio aquoso.

.....57

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
3.1	SEMICONDUTORES	15
3.2	PONTOS QUÂNTICOS.....	18
3.2.1	Seleneto de Zinco - ZnSe	22
3.3	IMPERFEIÇÕES EM PONTOS QUÂNTICOS	26
3.3.1	Fotoativação	28
3.4	CINÉTICA DA NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE NANOCRISTAIS	32
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	37
4.1	SÍNTESE DE PQS DE ZnSe ESTABILIZADOS COM MSA	37
4.2	MUDANÇA NA PROPORÇÃO DE SÍNTESE.....	38
4.3	EXPERIMENTOS DE FOTOATIVAÇÃO	39
4.4	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA	39
4.5	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	40
4.5.1	Difração de Raios-X.....	40
4.5.2	Espectroscopia de Infravermelho com Reflexão Total Atenuada ou <i>Attenuated Total Reflectance (ATR)</i>	41
4.5.3	Espectroscopia Raman	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	42
5.1.1	Difração de raios- x.....	42
5.1.2	Espectroscopia de Infravermelho com Reflexão Total Atenuada ou <i>Attenuated Total Reflectance (ATR)</i>	43
5.4.3	Espectroscopia Raman	44
5.2	SÍNTESE DE PQS DE ZNSE-MSA NA PROPORÇÃO 2:1:8	46
5.3	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DAS SÍNTESES DE PQS DE ZNSE-MSA 2:1:8	49
5.4	MUDANÇA NA PROPORÇÃO DOS PRECURSORES NA SÍNTESE DE PQS DE ZNSE	52
6	CONCLUSÕES.....	59
7	PERSPECTIVAS.....	60

REFERÊNCIAS.....61

1 INTRODUÇÃO

Materiais em nanoescala têm despertado atualmente bastante interesse de diversos grupos de pesquisa na área de ciência e tecnologia, devido ao fato da possibilidade da manutenção das propriedades ópticas e eletrônicas de tais materiais sejam eles, orgânicos, inorgânicos e híbridos a partir da correlação existente com o seu tamanho. Uma das classes de nanomateriais existentes que possuem essas características se refere aos Pontos Quânticos (PEREIRA *et al.*, 2016). Pontos quânticos (PQs) ou *quantum dots* (*QDs*) são nanocristais de semicondutores que possuem tamanho na faixa entre 2 a 20 nm, dependendo da natureza do semicondutor. Os PQs possuem diversas propriedades ópticas únicas devido ao fato de estarem no regime de confinamento quântico o que os diferencia dos demais materiais nanoestruturados (PEREIRA *et al.*, 2016). Os nanocristais de semicondutores sofrem efeitos provenientes da quantização e de sua superfície por possuírem dimensões em escala nanométrica, gerando mudanças significativas em suas propriedades físico-químicas. A quantização é vista em materiais cujo raio da esfera é menor que o raio de Bohr do exciton (alguns nanômetros) e que assim, possuem níveis eletrônicos quantizados, com valores diretamente relacionados ao tamanho da partícula, esse conceito é definido como confinamento quântico (ALIVISATOS, 1996; MICHALET *et al.*, 2005).

A superfície dos átomos que compõem os QDs geralmente possui menos átomos de coordenação adjacentes e mais ligações livres, que são considerados como defeitos mais significativos se comparados ao material em macroescala (*bulk*). Tais defeitos podem induzir estados eletrônicos adicionais no *band gap*¹, bem como pode haver uma mistura energética desses estados com os estados intrínsecos do mesmo material *bulk*, que irá influenciar no espaçamento dos níveis de energia e consequentemente na alteração nas propriedades ópticas dos PQs (YANG; CHEN; XU, 2007).

As propriedades ópticas dos PQs são bastante especiais, pois é possível sintonizar a fluorescência em função do tamanho. Devido a isso, seus perfis eletrônicos também possuem características interessantes que são: largos espectros de absorção e estreitos espectros de emissão (DEPING *et al.*, 2006).

Diversos são os protocolos sintéticos utilizados na obtenção dos Pontos Quânticos, tais como precipitação controlada em fase líquida (lipofílica ou hidrofílica), síntese hidrotermal, eletrossíntese, entre outras. Nesse trabalho, a metodologia utilizada corresponde à obtenção dos

¹ Diferença energética que separa a última banda preenchida da primeira banda não preenchida.

cristais em meio aquoso, a partir da química coloidal, uma abordagem sintética ambientalmente amigável e biocompatível com facilidade de reprodução e possibilidade de várias aplicações aos PQs.

Os compostos binários formados pelos nanocristais de semicondutores a partir desse método, surgem das combinações pertencentes aos grupos: I-VI, I-III-VI, II-V, II-VI, III-V e IV-VI. Normalmente, os cátions são Cu^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ga^{2+} , In^{2+} , etc., já os ânions são S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} , N^{3-} , P^{3-} , As^{3-} , etc, em solução aquosa os protocolos mais sintetizados são II-VI, I-III-VI, I-VI e IV-VI por exemplo: Zn (S,Se,Te), Cd (S,Se,Te), Hg (S,Se,Te), Pb (S,Se), CuIn-(S,Se)₂, Ag₂(S,Se,Te) e AgInS₂, bem como algumas ligas tais como: CdHgTe, CdSeTe, ZnSeS, ZnCdSe, ZnHgSe, e ZnSeTe (ROGACH *et al.*, 2016).

Um dos primeiros trabalhos utilizando esse método para o sistema binário II-VI é de Fojtik (1984), com pontos quânticos de CdS (sulfeto de cádmio) e ZnS (sulfeto de zinco).

A síntese de PQs provenientes do Cádmio e Enxofre possuem uma elevada citotoxicidade e a avaliação sistemática desse fator é de importância crítica para suas aplicações biológicas e biomédicas. Estudos sugerem, que ao aplicá-los em células como possíveis marcadores, a oxidação superficial das nanopartículas leva à formação de Cd reduzido na superfície celular e a consequente liberação de íons livres de cádmio, que se correlacionam com a morte da célula. Esse fato torna o ZnSe um possível material a ser utilizado como marcador celular, bem como a aplicabilidade na fabricação de LEDs e lasers de diodos azul por apresentar luminescência no UV próximo, especificamente na região espectral azul, sendo essa a aplicação sugerida para os NCs sintetizadas nesse trabalho (CHEN *et al.*, 2012).

Hines e Guyot-Sionnest (1998) sintetizaram pela primeira vez o ZnSe em 1993 através de uma modificação do processo experimental, empregado por Murray (MURRAY *apud* SILVA *et al.*, 2010), para obtenção de pontos quânticos de CdSe. Várias são as metodologias sintéticas para PQs de ZnSe que variam fatores como o solvente utilizado, fonte de Zn^{2+} , estabilizante utilizado, temperatura e tempo de síntese.

No grupo de pesquisa dessa dissertação, o primeiro trabalho com síntese de ZnSe foi feito em 2009, mas esse ponto quântico ainda é um sistema pouco estudado de um modo geral se comparado aos sistemas que contém cádmio em sua composição, o que justificou a escolha do ZnSe para este trabalho.

2 OBJETIVOS

Dentro do contexto apresentado, o presente trabalho tem os seguintes objetivos:

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar Pontos Quânticos de ZnSe visando otimizar a fluorescência a partir de modificações na síntese bem como através da passivação superficial fazendo uso do procedimento de fotoativação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar Pontos Quânticos de ZnSe passivados com MSA;
- Realizar a caracterização estrutural dos PQs;
- Realizar a caracterização espectroscópica dos PQs;
- Modificar a síntese objetivando um ganho na fluorescência;
- Realizar experimentos de fotoativação para verificar o efeito sob a passivação superficial dos PQs, e, portanto, na diminuição dos defeitos de superfície.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 SEMICONDUTORES

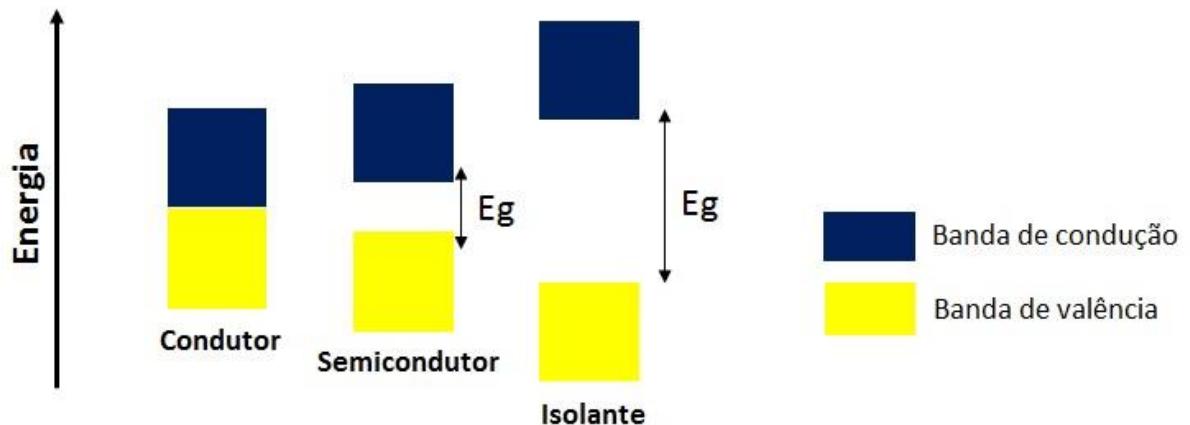
Semicondutores são materiais cristalinos que têm sua estrutura eletrônica formada pelo empacotamento de várias espécies idênticas em uma rede ordenada. Os elétrons das espécies que os compõem estão “organizados” em níveis de energias equivalentes, que vão se adensando quanto maior o número de átomos. A proximidade e densidade dos níveis torna impossível sua diferenciação, surgindo uma estrutura eletrônica composta por uma única faixa energética contínua, denominada banda de energia (estrutura de bandas) (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2012).

Portanto, seus estados eletrônicos são representados por bandas de energia que são originárias da natureza ondulatória dos elétrons (e^-) nos cristais, e apresentam condutividade intermediária entre os materiais isolantes e condutores. A periodicidade do potencial criado pela distribuição energética dos elétrons livres, gera a separação dos estados energéticos em bandas separadas por regiões energéticas sem níveis energéticos (banda proibida). A última banda preenchida é definida como **banda de valência** (BV) enquanto que a primeira banda não preenchida refere-se à **banda de condução** (BC) e a diferença energética que separa essas bandas é denominada de ***band gap*** e tem como símbolo, Eg .

Tal diferença, quantifica o mínimo de energia necessária para que o sistema seja excitado de forma que os elétrons possam passar da BV para a BC. A largura da energia proibida entre as bandas distingue os materiais entre condutores, semicondutores e isolantes. Nos materiais condutores, a Eg é considerada inexistente, ocorrendo a superposição da BV com a BC. Nos materiais semicondutores, enquanto que valores relativamente pequenos ($Eg < 4$ eV) relativamente largos para os materiais isolantes ($Eg > 4$ eV) (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2012). No caso de materiais condutores, à temperatura ambiente, elétrons podem ser excitados termicamente passando da BV para a BC.

O esquema apresentado na Figura 1, mostra de maneira simplificada as bandas de energia para materiais condutores, semicondutores e isolantes.

Figura 1 - Esquema exemplificando a ocupação dos níveis energéticos permitidos em um condutor, um semicondutor e um isolante. Verticalmente têm-se as energias dos diferentes estados, e em colorido são os indicativos das BV e BC.



Fonte: Fornecido pelo autor.

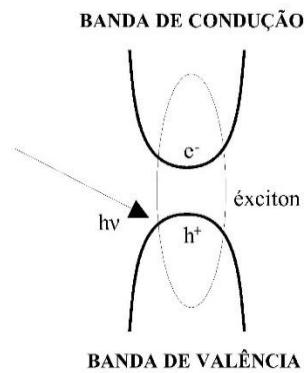
No momento que os elétrons são excitados (tanto mediados por energia térmica quanto luminosa) da BV para a BC, produzem na BV estados energéticos vacantes (conhecidos como buracos) e que se comportam como portadores de carga elétrica positiva (h^+). Portanto, cada excitação que promove um elétron para a BC forma dois portadores de carga: o elétron (e^-) e o buraco. Desta forma, têm-se a condição em que os elétrons, tanto da BV como da BC, podem conduzir corrente elétrica, possibilitando a mudança dos estados eletrônicos sob ação de um campo externo (REZENDE, 2004), bem como retornar à condição de estado fundamental através de retorno energético, tanto por emissão de fótons quanto por perda não radiativa.

Os materiais semicondutores possuem diferenças energéticas entre a BC e a BV que podem variar desde 0,35 até 3,61 eV enquanto materiais isolantes possuem um *gap* superior a 6 eV. Esta gama de energias características dos materiais semicondutores levou seu uso extensivo em dispositivos eletrônicos, tais como: os diodos emissores de luz (LED), os lasers, sensores ópticos, *displays* de tela plana, bem como em circuitos integrados que revolucionaram a indústria de computadores no decorrer das últimas três décadas (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2012).

Os semicondutores elementares mais conhecidos são o silício (Si) e o germânio (Ge), porém existem também muitas composições binárias, ternárias ou quaternárias com propriedades eletrônicas similares. Cada vez mais vêm sendo estudados os materiais semicondutores pertencentes ao grupo III-V (compostos formados por elementos das famílias III-A e V-A) e II-VI (compostos formados por elementos das famílias II-B e VI-A) por que combinações desses materiais possuem propriedades ópticas de interesse desde o ultravioleta

próximo até o infravermelho próximo ($300 < \lambda < 800$ nm). No presente trabalho destacam-se os nanocristais formados pelos compostos binários do tipo II-VI, resultantes da combinação entre metais de transição da família II-B e calcogenetos da família VI-A, mais especificamente o ZnSe. Durante a excitação energética de semicondutores por meio de luz, ocorre a formação do par elétron-buraco $e-h^+$ denominado **éxciton** que existe (na forma de éxciton “ligado” ou não) devido a forças coulombianas fracas sendo descrito por um hamiltoniano hidrogenóide, como mostra a Figura 2 (MORRINSON; ESTLE; LANE, 1976; SCHMID, 2004; CHAVES, 2011; BRUS, 1984).

Figura 2 - Esquema de formação do par elétron-buraco (éxciton). h^+ representa o buraco gerado na BV, pela excitação ($h\nu$) do elétron e^- para a BC..



Fonte: Adaptado de CHAVES (2006).

Portanto, devido ao fato do par elétron-buraco ser tratado como uma espécie hidrogenóide, é possível aplicar as descrições de Bohr feitas para o átomo de hidrogênio e, a partir disso, estimar teoricamente o raio aproximado do exciton ligado (a_B) também conhecido como raio de Bohr do exciton. Considerando a aproximação de massa efetiva observamos a Eq. 1:

$$a_B = \frac{4\pi\hbar\epsilon_0\epsilon}{m_0e^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde: \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , ϵ_0 é a constante dielétrica para o semicondutor; ϵ é a constante de permissividade do vácuo; m_0e é a massa do elétron em repouso e m_e^* e m_h^* são as massas efetivas do elétron e do buraco respectivamente, no semicondutor. Essas últimas, m_e^* e m_h^* , são específicas e dependem da composição de cada semicondutor pois, estão relacionadas ao comportamento da massa das partículas carregadas em movimento, no interior do cristal. A constante de permissividade no vácuo, (ϵ) também depende da composição, sendo assim cada semicondutor apresenta diferentes valores.

3.2 PONTOS QUÂNTICOS

As propriedades físico-químicas de um semicondutor variam com a redução do seu tamanho ao atingirem dimensões nanométricas e isso ocorre devido aos efeitos termodinâmicos de superfície e os efeitos quânticos ocorridos nos nanocristais (NCs) (ALIVISATOS, 1996).

Ao observar-se as propriedades estruturais de NCs percebe-se que a estrutura cristalina interna é a mesma do material macrocristalino (*bulk*) correspondente, porém a distribuição de níveis de energia sofre modificações à medida que os cristais diminuem consideravelmente de tamanho. Observou-se que este efeito ocorre quando as dimensões dos NCs são reduzidas chegando próximas ao raio de Bohr do seu exciton. Observou-se que, no nanocristal, tem-se uma variação sistemática na densidade de ocupação dos níveis de energia eletrônicos (SANTOS, 2002) e os níveis de energia discretizam-se à medida que o tamanho do nanocristal diminui, alterando diversas propriedades termodinâmicas intrínsecas dos materiais macroscópicos. Este efeito denomina-se efeito de “confinamento quântico”.

Pontos quânticos (PQs) ou *quantum dots* (QDs) são nanocristais de materiais semicondutores que possuem tamanho na faixa nanométrica geralmente em torno de 2 a 10 nm (dependendo da natureza da composição química dos semicondutores) (CESAR, 2014).

Na Tabela 1, são apresentados valores de alguns parâmetros físico-químicos de semicondutores de composição binária II-VI. Um dos valores reportados é o raio de Bohr do exciton, que define a região dimensional que mostra a partir de que dimensão os NCs semicondutores podem ser considerados PQs.

Tabela 1: Parâmetros de rede dos semicondutores do tipo II- VI mais estudados.

Semicondutor	Band Gap E_g (eV)	Massa efetiva do elétron m_e/m_0	Massa efetiva do buraco m_h/m_0	Raio de Bohr do exciton a_B (nm)
CdS	2,583	0,22 ¹	0,7 ¹	1,7 ¹
		0,14 ²	0,51 ²	2,6 ²
CdSe	1,84	0,13	0,45 ¹	4,9
			1,1 ²	
ZnS ²	3,7	0,34	0,5	1,5
ZnSe	2,82	0,15	0,8	3,8

¹wurzita; ²blendita de zinco

Fonte: SANTOS (2002)

O modelo da partícula na caixa é utilizado comumente para a descrição das alterações das diferenças energéticas que ocorrem nos valores de energia entre a BV e a BC para pontos quânticos. Este modelo define que um elétron se encontra confinado dentro de uma caixa virtual de potencial externo infinito, em que, nesse caso, a partícula funciona como uma caixa esférica. Nessas condições, a estrutura de bandas passa então a ser uma estrutura de níveis discretos, e as funções de onda do elétron são restritas ao interior da caixa, limitando o deslocamento dos elétrons às paredes da caixa. É possível perceber, então, que ao variar o tamanho da partícula, obtém-se NCs com estados eletrônicos diferentes, portanto propriedades ópticas diferentes. Este efeito está esquematizado na Figura 3, sendo essa uma das grandes particularidades dos PQs (BRUS, 1984).

Figura 3 - Variação de energia do exciton em função do tamanho para nanocristais de confinamento quântico e na forma bulk (imagem superior) e exemplo da alteração óptica (fluorescência) decorrente do confinamento em PQs de CdTe (imagem inferior).



Fonte: SILVA (2014)



Fonte: NanoBio UFPE

Portanto, dentro do regime de confinamento quântico de um dado material, quanto menor a partícula do semicondutor, maior a diferença de energia entre os estados da BV e BC, ou seja, maior o *band gap*. Assim, vale ressaltar que as consequências do confinamento quântico quando se trata de NCs, referem-se (i) ao distanciamento energético que as bandas sofrem gerando um aumento do valor energético do *band gap*, bem como (ii) a discretização

das bandas energéticas na borda das bandas de condução e de valênciа (BOL; MEIJERINK, 2001; PEREIRA *et al* 2016; REZENDE, 2004).

O confinamento quântico também é descrito pela aproximação da massa efetiva da equação de Brus *et al*, (1991). Esse modelo leva em consideração os cálculos dos níveis energéticos do cristal, nos quais os elétrons e os buracos formados no surgimento dos excitons possuem uma massa considerada diferente da dos elétrons e buracos na dimensão *bulk*. No entanto, a diferença nas massas não deve ser interpretada como uma mudança na quantidade de matéria do elétron, mas sim na perturbação sofrida pelo elétron sob ação de uma força externa.

Essa mudança de comportamento ocorre nas dimensões reduzidas do cristal nanométrico, em que um elétron ou um buraco podem possuir uma massa efetiva (m^*) maior ou menor do que quando se encontravam no *bulk*. O modelo permite que o cálculo da energia do *band gap* do material possa ser descrito quantitativamente, descrevendo os efeitos do confinamento quântico na distribuição dos níveis de energia, utilizando-se a aproximação da massa efetiva, nessa equação o valor de E^* é obtido no primeiro máximo de absorbância dos PQs conforme mostra a Eq. 2:

$$E^* = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que:

E^* = energia máxima absorvida

E_g = energia de *band gap*

\hbar = constante de Planck reduzida

R = raio do nanocrystal

e = carga elementar

m_e = massa efetiva do elétron

m_h = massa efetiva do buraco

ϵ = constante de permissividade no vácuo

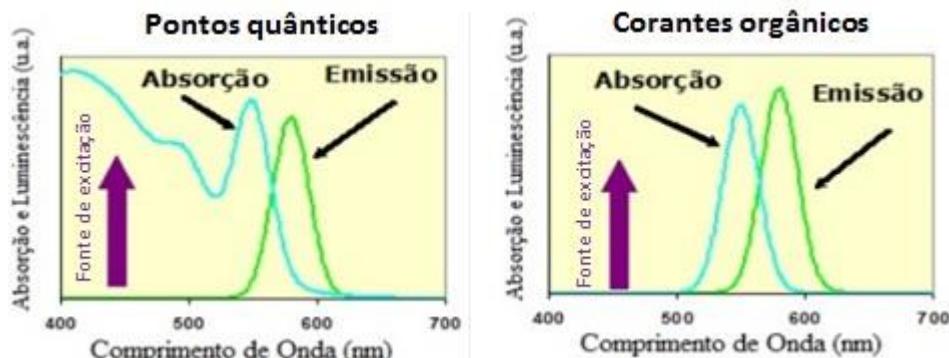
Todas essas propriedades são características dos PQs e serão de fundamental importância para a compreensão desse estudo.

A capacidade de sintonizar suas propriedades ópticas com os tamanhos das nanopartículas são objeto de estudo de muitos trabalhos que se referem aos PQ's. Dentre tais propriedades podem ser citadas:

- 1- Espectro de excitação largo, o que possibilita uma maior oferta de comprimentos de onda para promoção de luminescência (Fig. 4);
- 2- Elevada fotoestabilidade, permitindo a excitação durante longos períodos sem que ocorra fotodegradação;
- 3- Possibilidade de conjugação com moléculas orgânicas, sem que a fotoluminescência (FL) seja suprimida;
- 4- Bandas de emissão estreitas, possibilitando a utilização de QDs de mesma composição e diferentes tamanhos, que emitem, portanto, em diferentes comprimentos de onda, não havendo assim sobreposição das bandas de emissão (Fig. 4);

Todas essas propriedades são extremamente vantajosas e resultaram no uso destes materiais em diversas aplicações ópticas, dentre elas, como marcadores fluorescentes em sistemas biológicos competindo com os atualmente existentes, tais como moléculas orgânicas (ALIVISATOS, 2004).

Figura 4 - Espectros característicos de absorção e emissão de PQs comparados com corantes orgânicos. Os PQs possuem um largo espectro de absorção e, por isso, podem ser excitados em diferentes comprimentos de onda já os corantes necessita de excitação em um comprimento de onda específico.



Fonte: Adapatado de SANTOS et al., (2007)

Com relação aos espectros de absorção e emissão (Figura 4), em geral podem ser observados os seguintes aspectos nos espectros dos PQs:

1. Há estrutura de bandas bem definida;
2. A intensidade do espectro de absorção aumenta gradativamente a medida que vai para energias maiores;
3. Deslocamento do início da banda de absorção para regiões de maiores energias, quando entram em regime de confinamento quântico;
4. O primeiro máximo da absorbância está relacionado ao novo valor de E_g dos PQs e

pode ser utilizado para estimar seu tamanho médio.

5. A banda de luminescência (e seu máximo) no espectro de emissão depende do tamanho da partícula;
6. A largura da banda de absorção está relacionada à distribuição do tamanho dos PQs;
7. A largura da banda de emissão é correlacionada tanto à distribuição do tamanho dos PQs quanto à presença de defeitos (BRUCHEZ et al., 1998).

O motivo pelo qual a intensidade de absorção aumenta nos PQs, ou seja, com a diminuição do tamanho das partículas, pode ser explicado pelo confinamento quântico, a partir do modelo da partícula na caixa. Como o elétron está confinado numa “caixa” ao se reduzir o volume da “caixa” ($R < a_B$), a superposição das funções de onda do elétron e do buraco e a coerência de movimento do exciton aumentam, e isso favorece o aumento na energia de ligação do exciton e na força dos oscilados da transição (WANG et al., 1991).

3.2.1 Seleneto de Zinco - ZnSe

Os PQs preparados em meio líquido, podem ser obtidos por diversas rotas sintéticas coloidais, e as principais são as seguintes:

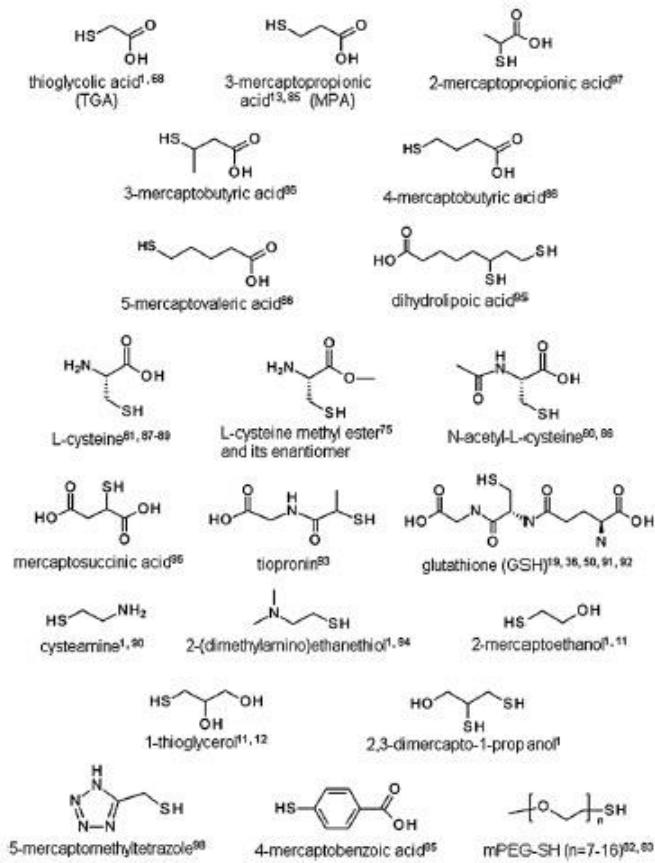
- reação de precipitação em meio aquoso ou meio orgânico (ROGACH et al, 1996), (MURRAY; NORRIS; BAWENDI, 1993);
- síntese hidrotermal (XIAOJUAN LIU, JIAN MENG et al, 2013);
- eletrossíntese (RIBEIRO et al., 2013);
- precipitação em meio micelar (PILENI, 1997);
- via ablação à laser (MOOS, 2015).

No presente estudo, a metodologia utilizada é a precipitação controlada dos cristais em meio aquoso a partir da química coloidal. Um dos primeiros trabalhos utilizando-se esse método para o sistema binário II-VI é de Fojtik *et al* (1984) com pontos quânticos de CdS (sulfeto de cádmio) e ZnS (sulfeto de zinco) que foram preparados pela injeção de sulfeto (via H_2S) ou Fosfina (PH_3), numa solução de Perclorato de cádmio $Cd(ClO_4)_2$ ou Perclorato de zinco $Zn(ClO_4)_2$ em atmosfera inerte, na presença de hexametafosfato de sódio. Nas duas últimas décadas uma série de procedimentos experimentais foram desenvolvidos para conseguir controlar o crescimento de pontos quânticos de materiais semicondutores em meio coloidal líquido. Inicialmente os melhores resultados foram obtidos em meio orgânico, principalmente nos que conseguiam controlar o crescimento de cristais por meio de controle térmico.

Na década de 90 surgiram métodos menos complexos, em meio aquoso, utilizando precursores mais acessíveis. Neste caso a manutenção da estabilidade coloidal é um fator definitivo para o sucesso da metodologia. Nas suspensões coloidais formadas pelos PQs, as partículas se encontram em constante movimento desordenado no meio. Isso é atribuído ao fenômeno denominado movimento browniano, no qual podem ocorrer colisões e processos de agregação. Devido a essa alta reatividade, que pode levar a processos de agregação e separação de fases, é necessário que ocorra a estabilização das suspensões coloidais. Outro fator da desestabilização do sistema é a presença de eletrólitos dissolvidos, pois as partículas da fase dispersa, geralmente são carregadas eletrostaticamente com cargas distribuídas na superfície. Se essas cargas das partículas, possuirem o mesmo sinal, há a formação de suspensões coloidais mais estáveis, pois há a diminuição da aproximação de partículas vizinhas, proveniente da repulsão eletrostática o que diminui a velocidade de agregação.

Compostos químicos denominados de estabilizantes (ou agentes surfactantes) são utilizados na síntese coloidal das nanopartículas semicondutoras com o intuito de reduzir a ação dos eletrólitos, constituindo-se uma estabilização eletrostática. Nesse caso, utiliza-se um estabilizante que possua carga elétrica (positiva ou negativa) o qual se associa química- ou fisicamente sobre a superfície das nanopartículas, gerando o aumento da carga eletrostática do meio conferindo-lhes, portanto, potencial eletrostático e minimizando a ação dos eletrólitos interferentes. Um grupo de compostos que vem sendo bastante utilizados neste sentido são moléculas orgânicas bifuncionais contendo grupamentos tióis (SH), carboxilatos e/ou aminas, como mostra o conjunto de moléculas já utilizadas para esta função, na Figura 5. Moléculas contendo grupos carboxilatos possuem pK_a variados e a desprotonação das sulfidrilas gera grupamentos ($-S^-$) que têm alta afinidade por íons metálicos *i.e.* Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , formando complexos estáveis que precedem à formação dos nanocristais.

Figura 5 - Estrutura Química dos estabilizantes empregados na síntese coloidal das nanopartículas de semicondutores.



Fonte: Lesnyak, Gaponik e Eychmüller (2013)

Neste trabalho será abordado especificamente um semicondutor do grupo II-VI, o seleneto de zinco - ZnSe. Esse semicondutor apresenta $Eg = 2,7$ eV, quando macroscópico (*bulk*), apresentando emissão em cerca de 440 nm (azul) proveniente da recombinação do par elétron-buraco. Esse material é constituído por elementos essenciais aos seres vivos: o selênio que é um elemento fundamental à saúde humana, atuando como vitamina na proteção das células contra danos oxidativos; e o zinco, que é o principal componente do sítio ativo de muitas enzimas, é necessário para o bom funcionamento do sistema imunológico (HINES; GUYOT-SIONNEST, 1998; ROGACH, 2008).

Diversos foram os métodos desenvolvidos para sistemas II-VI, mas a primeira síntese relatada de PQs de ZnSe por metodologia coloidal foi realizada por via organometálica em 1998. Hines e Guyot-Sionnest (1998) sintetizaram pela primeira vez estes PQs a partir da dissolução de dietilzinc e selênio em pó em trioctilfosfina (TOP) utilizando hexadecilamina

(HDA) como solvente da reação (MURRAY *apud* SILVA *et al.*, 2010). Além dos métodos coloidais por via orgânica, para obtenção de PQs de ZnSe, existem até o momento, diversos protocolos descritos, alguns deles estão condensados na Tabela 2:

Tabela 2 – Resumo dos principais métodos reportados na literatura desenvolvidos para a preparação coloidal de PQs de ZnSe em meio aquoso.

Método/Síntese	Precursors de Zn	T (ºC)	Estabilizante	Referência
Coloidal	Zn(ClO ₄) ₂ .6H ₂ O	100	Ácido tioglicólico (TGA), ácido mercaptopropriônico (MPA), ácido tioglicerol, (TG)	(SHAVEL; GAPONIK; EYCHMÜLLER, 2004)
Coloidal	Zn(ClO ₄) ₂ .6H ₂ O	160	Ácido tioglicólico (TGA) e ácido mercaptopropriônico (MPA)	(LAN <i>et al.</i> , 2007)
Assistida por microondas	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	100	Ácido mercaptopropriônico (MPA)	(JIANG <i>et al.</i> , 2011)
Coloidal	Zn(CH ₃ COO) ₂	70 refluxo / 50 vácuo.	Ácido mercaptopropriônico (MPA)	(DEY; NATH, 2011)
Hidrotermal	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	100	Ácido mercaptopropriônico (MPA)	(LIANG <i>et al.</i> , 2013)
Hidrotermal	ZnCl ₂	150	Ácido mercaptopropriônico (MPA)	(MIRNAJAFIZADE H <i>et al.</i> , 2016)
Coloidal	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	135	N-acetil-L-Cisteína- (NAC)	(SOHEYLI; SAHRAEI; NABIYOUNI, 2017)

Fonte: Elaborada pelo autor.

De uma forma geral, a síntese coloidal aquosa de PQs é uma alternativa vantajosa, pois utiliza solventes ambientalmente amigáveis e biocompatíveis; é facilmente reproduzível podendo até ser feita em escala e fornece várias funcionalidades aos PQs (LESNYAK; GAPONIK; EYCHMÜLLER, 2013).

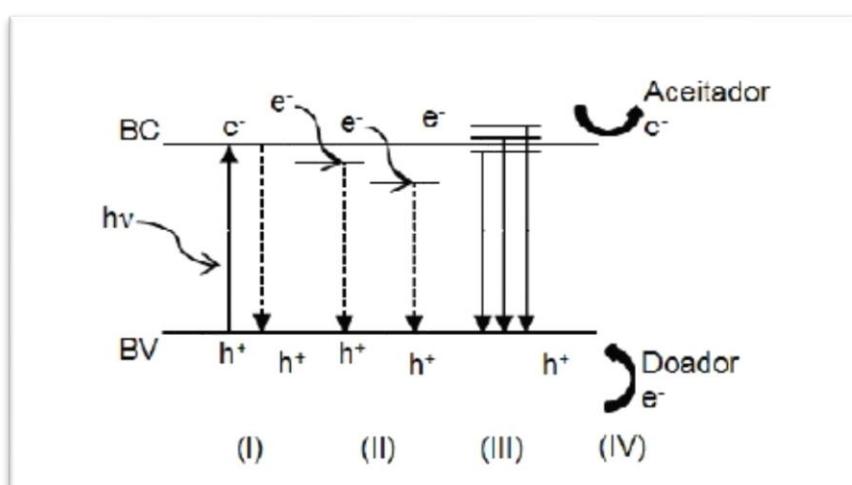
Por ter em sua composição elementos naturalmente presentes nos seres vivos, o ZnSe apresenta vantagem frente a outros pontos quânticos pertencentes às composições binárias II-VI (grupos 12 e 16 respectivamente, da Tabela Periódica), como por exemplo os nanocristais que possuem cádmio em sua composição, o CdS (sulfeto de cádmio) e o CdSe (seleneto de cádmio). Esses PQs possuem uma considerada citotoxicidade intrínseca e a avaliação sistemática desse fator é de importância crítica para suas aplicações biológicas e biomédicas. Esse fato realça os PQs de ZnSe como materiais potenciais para serem utilizados como marcadores celulares (CHEN *et al.*, 2012).

Além da possível aplicação citada acima, por apresentar luminescência no UV próximo, especificamente na região espectral azul (400-440 nm), o ZnSe tem um grande potencial de aplicabilidade na fabricação de LEDs e lasers de diodos azul (BERA *et al.*, 2010).

3.3 IMPERFEIÇÕES EM PONTOS QUÂNTICOS

As propriedades ópticas dos PQs especificamente, a fluorescência é a principal razão desses materiais serem amplamente estudados. Porém, o fato de se tratar de um material com dimensões nanométricas, a presença de defeitos em sua superfície gera uma perda significativa da fluorescência nesses materiais. O fenômeno da fluorescência é produzido nos PQs após a recombinação dos portadores de carga gerados pela absorção de luz ou por injeção direta de elétrons na BC. Porém, o exciton uma vez formado, sua recombinação pode ou não, gerar luminescência, o que vai depender diretamente da estrutura de níveis eletrônicos existentes no material. A presença de defeitos de superfície ou defeitos intrínsecos da rede cristalina pode resultar na transferência de elétrons para níveis energéticos relacionados aos defeitos, mais baixos em energia (BC), ou através de processos não radiativos relacionados com transições vibracionais da estrutura. O esquema da Figura 6 representa o conjunto de processos mais prováveis de recombinação do par elétron-buraco num semicondutor macrocristalino.

Figura 6 - Esquema dos processos de recombinação do par elétron-buraco (I – VI descritos no texto) mais prováveis em materiais semicondutores. BC = banda de condução; BV = banda de valência; $h\nu$ = radiação incidente. Aceitador e doador são grupos aceitadores ou doadores de elétrons, respectivamente, que se encontram próximo ao material semicondutor.



Fonte: CASTRO NETO (2011)

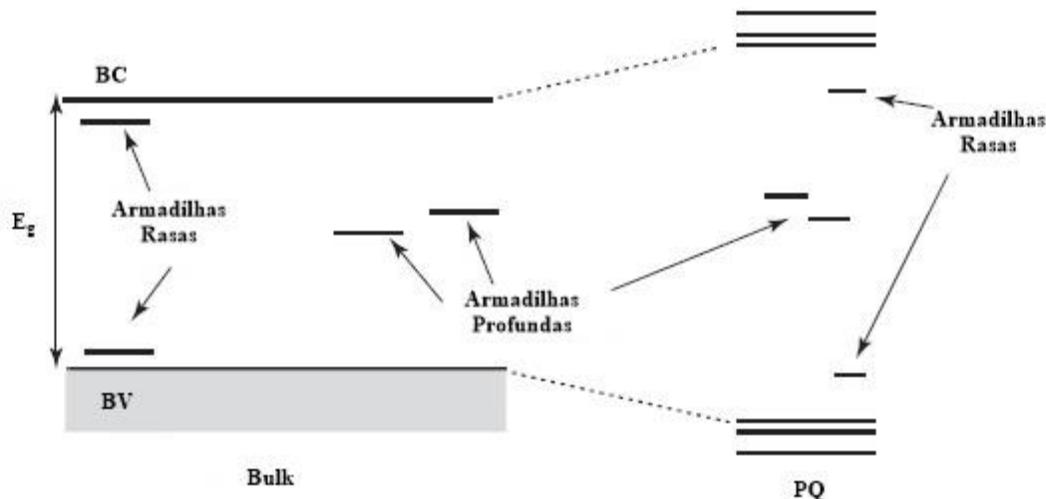
Observando os processos ilustrados na imagem, percebe-se que ao relaxarem os elétrons podem:

- I. Se recombinar radiativamente (emitindo radiação com energia em torno do *band gap*) ou não radiativamente;
- II. Ficar aprisionados em estados metaestáveis de defeitos do retículo (maior probabilidade perto da superfície), causando um retardo na sua recombinação;
- III. Formar um par elétron-buraco ligado através de interação coulombica fraca, conhecido como exciton de Wannier; este assume uma estrutura de níveis eletrônicos própria, observada apenas a $T < 10$ K;
- IV. Reagir com aceptores de elétrons adsorvidos na superfície do semicondutor, resultando em reações redox (CASTRO NETO, 2011).

A natureza físico-química dos processos não-radiativos nos NCs é considerada a mesma para um material *bulk*, mas, deve-se levar em consideração que os PQs possuem um elevado número de átomos de superfície possuindo menos átomos de coordenação adjacentes e mais ligações livres, se comparados aos átomos no geral, sendo sugerido esse como o principal motivo para que as nanopartículas sintetizadas tenham muitos defeitos de superfície (armadilhas rasas e profundas) (SANTOS; FARIAS; FONTES, 2008),(YANG; XEN; CHU, 2007).

Esses defeitos ou armadilhas são resultados da interrupção da rede cristalina. A depender da quantidade, estes defeitos induzem estados eletrônicos adicionais no *band gap*, como também, resultam numa mistura desses estados eletrônicos adicionais com os estados intrínsecos do mesmo material na forma *bulk*. A presença destes estados novos pode promover a recombinação não radiativa dos portadores de carga, ou seja, parte da energia liberada pela recombinação excitônica pode ser dissipada nestes defeitos e a energia restante é liberada na forma de fôtons de menor energia, alterando as propriedades ópticas dos QDs, e consequentemente diminuindo a eficiência da fluorescência originalmente esperada. O esquema da Figura 7 ilustra a descrição energética desses defeitos (SANTOS; FARIAS; FONTES, 2008),(YANG; XEN; CHU, 2007).

Figura 7 - Representação esquemática das armadilhas profundas e rasas (originária dos defeitos estruturais) considerada responsável pelos processos não radiativos em partículas no estado bulk e PQs. BV = banda de valência; BC = banda de condução.



Fonte: Adaptado de Santos; Farias; Fontes (2008)

As armadilhas presentes nos PQs são intersticiais (basicamente vacâncias, impurezas e defeitos) bem como localizadas na superfície como resultado das ligações insatisfatórias. De maneira geral os QDs obtidos em meio aquoso apresentam baixas intensidades de luminescência, portanto, faz-se necessário o uso de metodologias que possibilitem uma melhor passivação dos defeitos superficiais utilizando-se moléculas estabilizantes coordenantes, deposição de camada de outro material e a modificação da superfície por fotoativação.

3.3.1 Fotoativação

Uma maneira de modificar a superfície de PQs, reduzindo seus defeitos, é fazendo uso da Fotoativação. A fotoativação, ou fotomelhoramento é o aumento de luminescência após irradiação com luz na região do UV. O primeiro trabalho que relata o uso da irradiação de luz UV gerando um aumento no rendimento quântico em PQs data do ano 2000. Nele, Cordeiro *et al.*, reportaram o aumento do rendimento quântico em sistemas de trioctilfosfina/óxido de trioctilfosfina TOP/TOPO-CdSe ao serem irradiados. Em seguida, Jones *et al.* (2003) também descreveu o aumento da fotoluminescência (FL) do CdS e CdSe.

Com o passar do tempo, outros autores observaram resultados similares nos mesmos PQs (CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS dispersos em solventes orgânicos não-polares) bem como

em diferentes tipos de PQs (ZnS:Mn) (Bol e Meijerink, 2001). PQs hidrofílicos tais como o CdSe-citrato, CdSe-cisteína, CdSe-ácido tioglicólico, CdSe-ácido mercaptopropiônico, CdSe-ácido mercaptosulfônico, CdTe-ácido tioglicólico (MA *et al.*, 2006) e o próprio ZnSe (ANDRADE *et al.*, 2010) foram também irradiados e observou-se este fenômeno. Em 2001, Bol e Meijerink realizaram um estudo sobre a fotoativação de PQs de ZnS:Mn em meio aquoso revestidos com polímero e os resultados indicaram que esse revestimento apresentou uma melhor resposta à fotoativação do que para os PQs não revestidos. Já em 2004, Wang *et al.* retratou esses mesmos efeitos dessa vez utilizando sílica para o revestimento dos PQs.

Como pode ser observado, diferentes sistemas de PQs em diferentes meios foram trabalhados pelos grupos de pesquisa que obtiveram respostas experimentais semelhantes, sugerindo mecanismos similares. De um modo geral, observou-se que na presença da luz UV, ocorriam deslocamentos espectrais hipsocrônicos (*blue shift*), tanto na absorção quanto na emissão, indicando que as partículas formadas estavam diminuindo de tamanho durante a irradiação. Por outro lado, a diminuição da eficiência quântica de luminescência dos PQs quando expostos à irradiação também foi relatada Carrión *et al.*, (2009) quando se tratava de PQs em meio aquoso, ou seja, na presença de água e oxigênio.

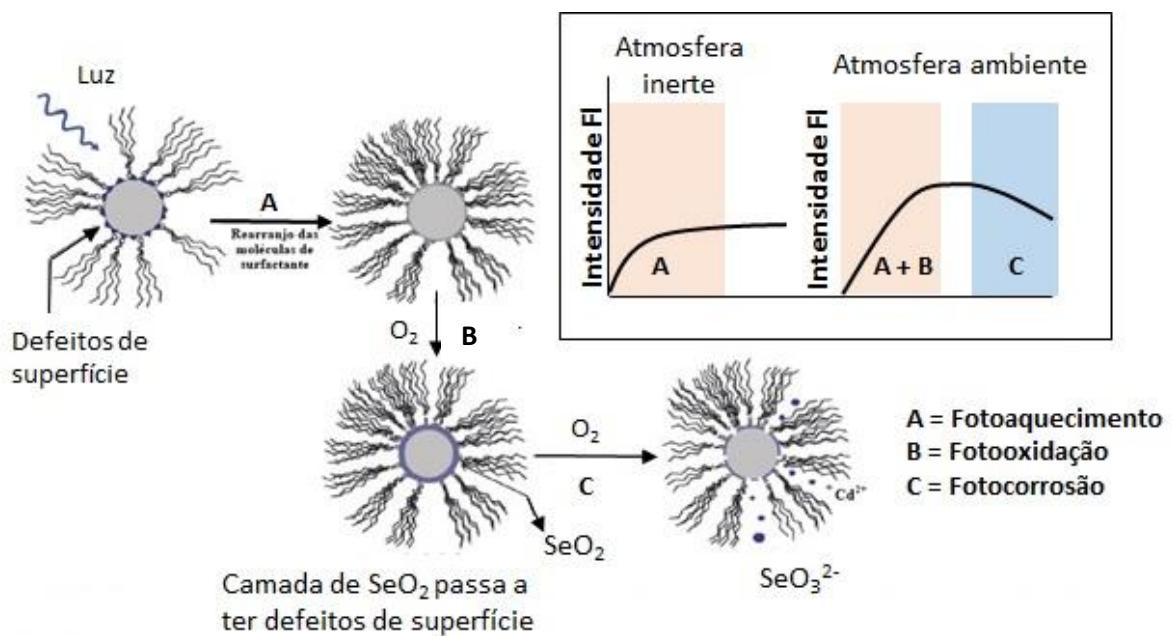
Diversos são os mecanismos estudados e propostos para explicar as diferenças no fenômeno da Fotoativação, pois os pesquisadores notaram que a maneira como o processo ocorre não é necessariamente a mesma para todos esses sistemas. O que se sabe é que o melhoramento da luminescência decorre da eliminação dos defeitos superficiais que acarreta na reconstrução ou reorganização da camada de átomos de uma determinada superfície dos PQs. Carrión *et al.*, (2009) sugere em seu trabalho que a estratégia seguida pode distinguir diferentes tipos de fotoativação. Com base em suas pesquisas foram propostas quatro vias principais para o fenômeno fotoativação:

1- Fotoativação devido à indução de calor pela luz (Fotoaquecimento- *Photoannealing*)

A luz transmite calor produzindo um aumento da temperatura da solução, que induz ao que seria uma “reconstrução” dos átomos da superfície dos nanocristais. Luz e calor recobrem a superfície dos pontos quânticos, removendo ligações insaturadas associadas a enxofre, selênio e telúrio (átomos presentes na superfície de CdSe e CdTe, respectivamente). Logo após o cozimento térmico com luz, o aumento do rendimento quântico, ou *quantum yield (QY)* pode ser alcançado, sendo essa a única via de fotoativação quando se trata de PQs utilizando solventes orgânicos apolares (tais como: clorofórmio, hexano e tolueno) como meio reacional numa

atmosfera inerte e seca (CARRIÓN *et al.*, 2009). O mecanismo que demonstra essa via encontra-se ilustrado na Figura 8:

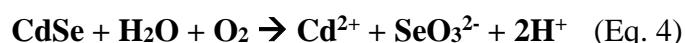
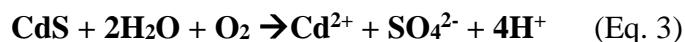
Figura 8 - Esquema ilustrativo da via de fotoativação em PQs dissolvidos em solventes orgânicos e alterações na intensidade de fotoluminescência (FL) em diferentes condições atmosféricas.



Fonte: Adaptado de CARRIÓN *et al* (2009)

2- Fotoativação por adsorção de moléculas de água na superfície dos PQs

Esta via é o resultado do efeito estabilizador da água em coordenação com a superfície. Este mecanismo foi observado em meio aquoso ou em solventes orgânicos na presença de O_2 ou N_2 “molhados” e não na presença de gases secos ou no vácuo. É dividido em duas etapas: na primeira delas, as moléculas de água adsorvidas à superfície dos pontos quânticos passivam as armadilhas de carga da superfície, acarretando no aumento da emissão, sendo assim as moléculas de água são responsáveis pelo aumento da luminescência inicial. Quando o oxigênio está presente na solução aquosa, a ativação da FL é acelerada, porque induz uma lenta fotocorrosão, resultando na liberação de Cd^{2+} a partir das seguintes reações Carrión *et al*, (2009):



Na segunda etapa foi observado que ocorreu uma redução no tamanho dos NCs, fato esse que foi possível ser observado através de uma mudança no espectro de emissão (*blue shift*). Logo em seguida, ocorre formação de Cd-OH que gera um aumento significativo da fotoluminescência, sugerindo com isso que se forma uma camada de Cd(OH)₂ auxiliando na eliminação dos defeitos de superfície, fato verificado também através do aumento da intensidade de FL.

O Cd-OH é facilmente formado em uma solução com pH muito elevado, porém a exposição à luz por longos períodos cria novos defeitos na camada de hidróxido na superfície dos PQs que vão “amortecendo” a emissão dos excitons, resultando em um menor *QY*. Esse segundo fator mostra que há uma competição entre a passivação de defeitos superficiais por moléculas de água adsorvidas, o que aumenta a luminescência, e a fotooxidação (ou seja, a oxidação catalisada pela luz) da camada de hidróxido formada em uma etapa anterior a essa fase, o que diminui a eficiência da luminescência (CARRIÓN *et al.*, 2009).

3- Fotoativação devido à estabilização com moléculas surfactante ou passivação de ligantes de superfície

Este caminho consiste na fotoindução do rearranjo de moléculas de surfactantes (como TOPO/TOP, hexadecilamina em solventes orgânicos) ou outras moléculas tais como, ácido mercaptoacético, ácido mercaptopropiônico, ácido mercaptosulfônico, citrato, cisteína, em meio aquoso os quais estabilizam (passivando) os defeitos na superfície do ponto quântico, resultando em um aprimoramento da luminescência (CARRIÓN *et al.*, 2009).

Sabe-se que os pontos quânticos sintetizados, exemplificados aqui pelo CdSe, geralmente têm uma camada externa apolar, composta principalmente por TOPO. Este composto, possui afinidade para se ligar ao cádmio deixando átomos de selênio parcialmente expostos na superfície, estes átomos expostos na superfície atuam como armadilhas que conduzem a decaimento não-radiativos, e com isso ocorre a diminuição do rendimento quântico com a prolongada exposição à luz (CARRIÓN *et al.*, 2009).

4- Fotoativação devido à fotooxidação

A quarta via, relaciona o mecanismo do processo de fotoativação com a fotooxidação da superfície do nanocristal. Esse fenômeno, é bem conhecido por afetar as nanopartículas que

têm calcogenetos em sua formação e estão em meio aquoso na presença de oxigênio isso porque, nesse caso, o elétron é fotoinduzido sendo transferido para o oxigênio dissolvido na água. No momento que estes elétrons são removidos, a luminescência torna-se maior (CARRIÓN *et al.*, 2009).

O mecanismo que explica esse processo ocorre da seguinte forma: espécies acceptoras de carga resultantes da adsorção de luz são presas na superfície dos PQs, devido à desigual topografia. O éxciton ativa as reações com o oxigênio presente no meio ambiente aumentando assim a produção de espécies reativas de oxigênio ($O_2 \rightarrow O_2^-$), como por exemplo o oxigênio singuleto (1O_2). Em função disso, os átomos aderidos à superfície (ex.: S, Se e Te) também são oxidados (SO_4^{2-} , SeO_2 e TeO_2 , respectivamente).

Assim, o principal resultado da fotooxidação, é a gradual erosão das características topográficas indesejadas na superfície ou seja, dos defeitos de superfície resultando na diminuição dos decaimento não-radiativo dos éxcitons o que aumenta o rendimento quântico, que pode ser observado pelo deslocamento da emissão para comprimentos de onda menores (*blue shift*) seguida de um aumento da intensidade do espectro de emissão PQs (devido a diminuição do diâmetro das partículas e a distribuição de tamanho menos heterogênea) (CARRIÓN *et al.*, 2009).

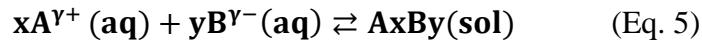
A partir disso, conclui-se que há o aumento da intensidade de luminescência, mas só após um certo grau de modificação da superfície, também foi verificado que a exposição ao ar (oxigênio) só é efetiva para ativar os QDs quando combinada à presença de luz devido à diminuição do diâmetro das partículas. Por fim, verifica-se que o processo de fotocorrosão afeta uma grande área de superfície da partícula o que leva a degradação do núcleo dos PQs, levando a uma drástica diminuição no rendimento quântico (CARRIÓN *et al.*, 2009).

3.4 CINÉTICA DA NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE NANOCRISTALIS

Como já mencionado anteriormente, os PQs sintetizados neste trabalho, seguem os preceitos da síntese aquosa coloidal, porém a capacidade de controlar a distribuição de tamanhos de nanocristais é um desafio recorrente. Sendo assim, o estudo da teoria clássica da formação de cristais em solução no que diz respeito à cinética da nucleação e crescimento são fundamentais para compreender os processos físico-químicos que foram explicados nas Seções anteriores.

A formação de compostos sólidos em meios líquido que ocorre nas reações químicas coloidais apresenta várias maneiras. Como exemplo, será utilizado o caso de uma reação de

adição simples para a formação de um sólido A_xB_y sólido em meio aquoso (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004), como descrito na Equação 5:



O equilíbrio existente entre os produtos e reagentes é expresso pela constante de produto de solubilidade K_{ps} :

$$K_{ps} = (a_A)^x (a_B)^y \quad (\text{Eq. 6})$$

onde a_A e a_B são as atividades do cátion **A** e do ânion **B** respectivamente em solução aquosa. Os valores de K_{ps} tendem a ser muito baixos para vários hidróxidos, carbonatos, oxalatos e calcogenetos em solução aquosa, sendo essa última classe uma das formadoras de PQs.

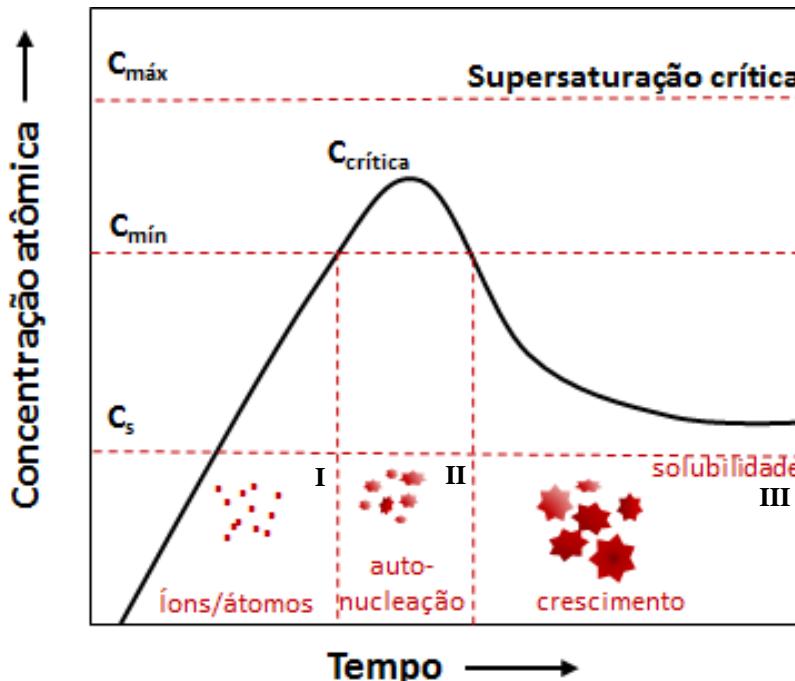
Para que um sólido se precipite numa solução homogênea deve ocorrer o fenômeno da supersaturação (S) que é definida como (SILVA, 2014):

$$S = \frac{a_A a_B}{K_{ps}} = \frac{C}{C_{eq}} \quad (\text{Eq. 7})$$

nessa expressão, **C** e **C_{eq}** são as concentrações de soluto na saturação e no equilíbrio, respectivamente. Para fins de compreensão, o soluto será denominado monômero o qual é gerado pelos precursores da reação, correspondendo à menor unidade crescida do cristal (SILVA, 2014).

Uma descrição da cinética de nucleação e crescimento de cristais em solução, foi proposta por LaMer e Dinegar (1950) que tomaram como base a formação de sois (partículas sólidas muito pequenas presentes em solução) de enxofre a partir da decomposição de tiosulfato de sódio em ácido clorídrico (LAMER; DINEGAR, 1950). Essa descrição gerou o diagrama de LaMer que é dividido nas três etapas, esquematizadas na Figura 9:

Figura 9 - Diagrama de LaMer descrevendo os processos de nucleação e crescimento de nanocristais em função do tempo de reação e concentração de átomos precursores.



Fonte: Adaptado de SUN (2013)

O mecanismo sugere que na primeira fase (fase I) a síntese do colóide deveria ser projetada de tal forma, que a concentração aumentasse rapidamente mas não houvesse a formação de nanocristais. Ao se atingir uma concentração crítica $C_{\text{crit.}}$, na segunda (fase II), ocorria uma pequena explosão de nucleação com a formação de um grande número de núcleos em um curto espaço de tempo resultando na diminuição da supersaturação.

A supersaturação ocorre até que a concentração de monômeros atinja o seu valor máximo e a posterior adição de monômeros só conduza um aumento na taxa de nucleação, não havendo portanto, mais supersaturação. Quando a concentração cai abaixo de $C_{\text{mín}}$ não há formação de núcleos e os nanocristais começam a se formar na terceira fase (fase III). A formação dos NCs acaba quando a taxa de crescimento chega a zero, momento em que não há mais precursores e a concentração de monômeros se aproxima do produto de solubilidade ($C_{\text{eq.}} = C_s$), correspondendo a $S=1$.

O crescimento moderado dos NCs durante a supersaturação é controlado principalmente pela reação de precursores, pois se houver uma concentração alta de monômeros ocorrerá a difusão de monômeros para a superfície dos NCs limitando a taxa de crescimento. Nesse momento pode ocorrer uma segunda nucleação, e para evitar isso, a concentração de

monômeros não pode exceder S_N , pois é justamente a separação rápida e eficaz dos processos de nucleação e crescimento que é a etapa chave na síntese de NCs dispersos. (SILVA, 2014; VISWANATHA; SARMA, 2007)

De maneira genérica, tanto no processo de nucleação, quanto no de crescimento, o motivo da transformação da solução para o sólido é o mesmo: a energia livre da fase da solução inicial, (ΔG_{sol}) é maior do que a soma das energias livres da fase cristalina mais a fase final da solução. Em outras palavras, (considerando as atividades da solução que podem ser aproximadas para concentrações de solução), o produto da atividade real dos reagentes, excede o produto de atividade de equilíbrio desses reagentes, sendo esse ultimo simplesmente a constante de equilíbrio, K_{ps} (Eq. 8).

Matematicamente, a energia de formação de um nanocristal pode ser descrita pela fórmula da energia livre de Gibbs, no caso para uma solução, (ΔG_{sol}) (VISWANATHA; SARMA, 2007):

$$\Delta G_{sol} = -k_b T \ln K_{ps} \quad (\text{Eq. 8})$$

Na qual:

k_b = constante de Boltzman;

T = temperatura;

K_{ps} = produto de solubilidade do PQ.

Termodinamicamente falando, a síntese aquosa de NCs semicondutores coloidais pode ser conduzida e racionalizada a partir dos princípios do produto de solubilidade, o K_{ps} , pois, nesse caso, a polaridade da água pode interferir, ocorrendo tanto a hidratação dos cátions e ânions envolvidos, como também a formação de precipitados hidróxidos de metais insolúveis. Devido à isso, esse é o primeiro critério avaliado na escolha da formação de um composto semicondutor em meio aquoso, pois tem que se avaliar a solubilidade do composto alvo e o seu equilíbrio com o hidróxido metálico correspondente (ROGACH *et al.*, 2016).

O pH da solução é considerado também um fator importante, pois como o íon hidroxila (OH^-) é uma típica base “dura” irá reagir com a maioria dos íons metálicos de transição formados pelos hidróxidos metálicos que ocorrem na síntese aquosa, seja na forma de precipitados ou como complexos solúveis. Dessa forma haverá uma competição entre essa reação e a de formação dos compostos semicondutores.

De acordo com a teoria ácido-base de Lewis, o OH “duro” têm preferência por cátions

"duros". Isso fica evidente ao analisar a afinidade das ligação dos íons OH^- por cátions por exemplo: Zn^{2+} ($\log K_1 = 4.4$) $>$ Cd^{2+} ($\log K_1 = 4.17$) $>$ Ag^+ ($\log K_1 = 2.3$), segundo a sequência da dureza dos cátions: $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ag}^+$, que também pode ser demonstrado na diferença das constantes de produtos de solubilidade (K_{ps}) dos hidróxidos correspondentes: $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{ps}} = 3 \times 10^{-17}$), $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{ps}} = 7,2 \times 10^{-15}$) e AgOH ($K_{\text{ps}} = 2,0 \times 10^{-8}$) (ROGACH *et al.*, 2016).

A química da formação dos nanocristais é outro fator que deve ser considerado para a compreensão da Cinética de Nucleação e Crescimento desses materiais. Diversos são os compostos binários formados pelos nanocristais de semicondutores obtidos em meio aquoso.

Algumas das combinações pertencem aos grupos: I-VI, I-III-VI, II-V, II-VI, III-V e IV-VI. Normalmente, os cátions são Cu^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ga^{2+} , In^{2+} , etc., já os ânions são S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} , N^{3-} , P^{3-} , As^{3-} , etc. Os calcogenetos são bases "moles", e os íons metálicos são ácidos "moles"; então em solução aquosa os protocolos mais sintetizados são II-VI, I-III-VI, I-VI e IV-VI por exemplo: $\text{Zn}(\text{S,Se,Te})$, $\text{Cd}(\text{S,Se,Te})$, $\text{Hg}(\text{S,Se,Te})$, $\text{Pb}(\text{S,Se})$, $\text{CuIn}-(\text{S,Se})_2$, $\text{Ag}_2(\text{S,Se,Te})$ e AgInS_2 , bem como alguns com partículas ligadas tais como: CdHgTe , CdSeTe , ZnSeS , ZnCdSe , ZnHgSe , e ZnSeTe , em vez de nanocristais semicondutores III-V (ROGACH *et al.*, 2016).

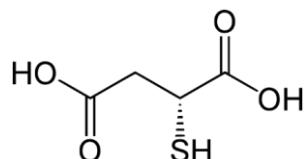
Como já mencionando antes, neste trabalho será realizada a síntese de NCs de ZnSe que pertence ao grupo II-VI, sendo assim serão considerados ao longo deste trabalho as características inerentes a natureza química dos elementos desse respectivo grupo.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE DE PQS DE ZnSe ESTABILIZADOS COM MSA

A metodologia utilizada é uma adaptação do método descrito por Rogach e colaboradores (1996), porém o estabilizante de escolha foi o ácido mercaptosuccínico (MSA) o qual confere maior carga superficial aos PQs devido à presença de dois grupamentos carboxílicos (Figura 10) e, portanto, uma maior estabilidade coloidal (WANG, 2008; ZHU, 2013). Também optou-se por realizar duas sínteses com fontes de Zn^{2+} diferentes, Cloreto de Zinco $ZnCl_2$ e Nitrato de Zinco, $Zn(NO_3)_2$.

Figura 10 - Estrutura do estabilizante MSA.

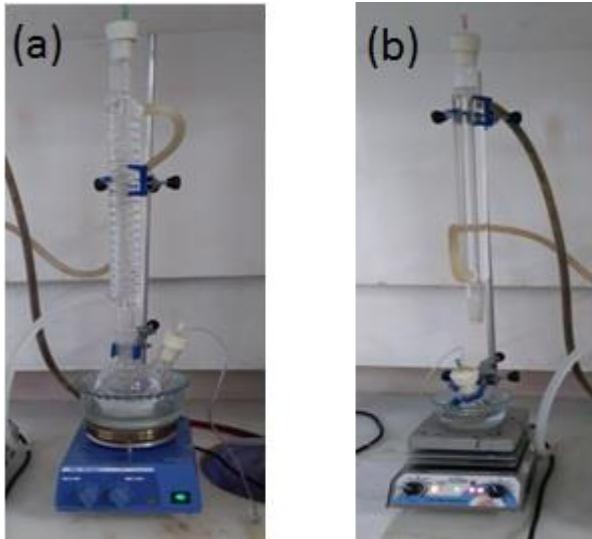


Fonte: Wikipedia - https://en.wikipedia.org/wiki/Thiomalic_acid

Em um balão de fundo redondo contendo cerca de 150,00 mL de água Milli-Q foram adicionados 8,0 mmol do estabilizante escolhido o ácido mercaptosuccínico (*mercaptosuccinic acid*), MSA ($C_4H_6O_4S$) (*Sigma Aldrich*, 97%). Após isso, o pH foi ajustado para 11 com NaOH 2 mol.L⁻¹, utilizando o pHmetro (HANNA pH 21 pH/mV meter). Somente após o ajuste do pH, foi adicionado 2,0 mmol - 0,273 g das fontes precursoras de Zn^{2+} - $ZnCl_2$ (*Sigma Aldrich*), ou Nitrato de Zinco, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (*Sigma Aldrich*).

O pH foi reajustado para 11. O sistema de condensação foi montado e o balão foi acoplado e tampado com um septo, sob atmosfera inerte (gás N₂), agitação e na temperatura de 80°C. A Figura 11(a), mostra o sistema montado. Uma quantidade de 0,0790 g (1,0 mmol) de Selênio elementar (Se) (*Sigma Aldrich* ≥ 99,5%) e 0,0946 g (2,5 mmol) de Borohidreto de sódio ($NaBH_4$, 99,99% *Sigma-aldrich*) foi colocado em frasco sob atmosfera inerte com 200 μ L de NaOH (2 mol.L⁻¹) tendo o $NaBH_4$ sido dissolvido em 5,0 mL de água Milli-Q, como pode ser visto na Figura 11(b).

Figura 11 - (a) Sistema de condensação utilizado na síntese de PQs de ZnSe. Nesse sistema junta-se o Zn^{2+} com o estabilizante MSA. (b) Sistema utilizado para a redução do Se(s) via $NaBH_4$.



Fonte: Fornecido pelo autor

A redução do Se(s) ocorre por aproximadamente 20 min, até que a solução perde a coloração escura e não apresenta nenhum resquício de Selênio, resultando numa solução transparente.

Após o Selênio estar completamente reduzido, efetuou-se sua transferência via seringa para a solução contendo o MSA e o Zn^{2+} , mantidos em pH 10,5, sob N_2 . Após o acréscimo da solução contendo $Se^{2-}(aq)$, a reação foi mantida a $\sim 80^\circ C$ por 90 min, sob atmosfera inerte. A síntese realizada nesta etapa tem como proporção molar utilizada 2:1:8 para Zn:Se:MAS (em mmol).

4.2 MUDANÇA NA PROPORÇÃO DE SÍNTESE

A Síntese de ZnSe foi realizada seguindo os procedimentos descritos na Seção 4.1, porém com o intuito de estudar o efeito da mudança de precursor de Zn e da mudança nas proporções de Zinco, Selênio e MSA fez-se sínteses utilizando dois precursores de Zn^{2+} respectivamente, Cloreto de Zinco, $ZnCl_2$ e Nitrato de Zinco, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Sendo assim, foram utilizados os seguintes parâmetros proporcionais de síntese: Zn:Se:MSA (mmol): 0,2:0,1:0,8; e 0,12:0,1:0,8; para cada proporção, foi feita uma síntese de cada precursor, totalizando seis sínteses.

4.3 EXPERIMENTOS DE FOTOATIVAÇÃO

O procedimento de Fotoativação foi realizado utilizando-se uma câmara de fotoestabilidade, contendo uma lâmpada com emissão no ultravioleta (UV) cuja dose de irradiação foi mensurada através de radiometria, dose por hora = $14,48 \text{ W/m}^2$ desenvolvida por Azevedo *et al*, (2008). As amostras obtidas a partir dos procedimentos descritos nas Seções 4.1 e 4.2 foram coletadas na proporção de 1,5 mL de PQs: 2 mL de H_2O . Cada amostra foi levada à câmara de fotoativação e após o início da incidência da radiação UV, a cada intervalo de tempo determinado para cada condição dos procedimentos, as amostras foram retiradas da câmara, envolvidas em papel alumínio e guardadas em temperatura ambiente para posterior experimentos de absorção e emissão.

4.4 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

As medidas para os espectros de absorção das amostras dos PQs obtidos nas Seções 4.1, 4.2 e 4.3, foram realizadas utilizando o instrumento UV/VIS *Spectro-photometer, Perkin-Elmer* modelo *Lambda6*, com resolução de 0,5 nm, na região de 200 a 700 nm, utilizando a água como referência.

Essa caracterização foi realizada com o intuito verificar a formação dos PQs de ZnSe através das bandas de absorção das mesmas, em solução com água *Milli-Q* (na proporção de 1ml de PQs : 10ml de H_2O), também foi possível ter uma estimativa do tamanho médio das mesmas, através da Equação mostrada no trabalho de Brus *et al* (1991), como já falado na Seção 3.2. As medidas foram realizadas na Central Analítica, no Departamento de Química Fundamental (DQF)-UFPE.

Os espectros de emissão dos sistemas foram realizadas em um espectrofluorímetro *LS 55 PerkinElmer* que tem como fonte de excitação uma lâmpada de xenônio de 300 W. A varredura foi feita de 1 em 1 nm de 390 a 680 nm com comprimento de onda de excitação de 365 nm, fenda de excitação de 15 nm e fenda de emissão de 5 nm.

Através das análises desses espectros é possível inferir em qual região do espectro eletromagnético os pontos quânticos apresentam o máximo de emissão (fluorescência), bem como analisar a eficácia no aumento da fluorescência após os procedimentos realizados nas Seções 4.1, 4.2 e 4.3. Tais medidas foram realizadas no Laboratório de Biofísica Química (LBQ)- UFPE.

4.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

As caracterizações estruturais das nanopartículas foram realizadas através de análises de Difração de Raios-X (DRX) feitas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), Espectroscopia de Infravermelho com ATR e Espectroscopia Raman, realizadas no Instituto de Criminalística Professor Armando Samico na Unidade de Laboratório Criminalístico.

A preparação das amostras para essas caracterizações foi conseguida a partir da precipitação da suspensão em uma centrífuga *Cence TD3 Tabletop Low Speed*. Para isso retirou-se o sobrenadante e ressuspendeu-se utilizando como agente desestabilizante do meio coloidal a Acetona. O material foi gotejado numa lâmina e deixado secar sob vácuo para obtenção do pó.

4.5.1 Difração de Raios-X

A partir da análise dos difratogramas de Raios-X foi possível calcular o tamanho médio das nanopartículas, bem como ter informações referentes ao arranjo estrutural do material e perfil de cristalinidade.

O aparelho utilizado para realizar tais análises foi um Bruker, *D8 Advance Davinci*. Os ensaios foram obtidos na faixa de 2θ , corrente de 30 mA, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,542 \text{ \AA} = 0,1542 \text{ nm}$) varredura de 10 a 60° , com passo de 1 s.

Para identificação dos planos cristalinos, é necessário converter o ângulo (2Θ) dos picos mais intensos, encontrados no difratograma para distância (em ångströms) utilizando a Lei de Brag (Eq. 9):

$$D = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (\text{Eq. 9})$$

Em que:

D = espaçamento interplanar;

λ = comprimento de onda dos Raios-X incidentes (1,542 Å);

Θ = ângulo de incidência do feixe de raio-X no pico mais intenso (*i.e.* $2\theta/2$).

Segundo Suyver (2003), o cálculo do tamanho médio das nanopartículas a partir dos difratogramas de Raio-X é feito utilizando a Equação de Scherrer:

$$0,9 \cdot \lambda = d \cdot B \cdot \cos\theta \text{ (Eq. 10)}$$

Em que:

d = diâmetro médio das nanopartículas (em nm);

λ = comprimento de onda dos Raios-X incidentes ($\lambda = 0,1542$ nm);

B = largura da meia banda do pico de difração de maior intensidade (em radianos);

Θ = ângulo de incidência do feixe de raio-X no pico mais intenso (*i.e.* $2\theta/2$).

4.5.2 Espectroscopia de Infravermelho com Reflexão Total Atenuada ou *Attenuated Total Reflectance* (ATR)

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada neste trabalho, para confirmar a funcionalização e o tipo de grupamento químico do estabilizante MSA que se ligou na superfície dos PQs. Os espectros de infravermelho foram obtidos por um espectrofotômetro *Frontier UATR Universal* operando na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com 4 acumulações, janela de ZnSe, suportado pela marca *Perkin Elmer* e localizado na Unidade de Laboratório Criminalístico do Instituto de Criminalística Professor Armando Samico.

4.5.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada com o objetivo de confirmar a identificação química das amostras, uma vez que é possível detectar os modos vibracionais característicos de cada material.

Os espectros Raman foram obtidos e registrados no microscópio confocal Raman *Bruker* modelo *Senterra II*, com temperatura de resfriamento do laser $T = -62^\circ\text{C}$, com comprimento de onda $\lambda = 785$ nm e potência de 50 mW. Utilizou-se uma objetiva de 50x para focalizar o laser, utilizando-se abertura de fenda de 50 μm , resolução de 3 a 5 cm^{-1} , varredura espectral de 60 a 1520 cm^{-1} com tempo de integração de 3 segundos e 5 acumulações realizadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

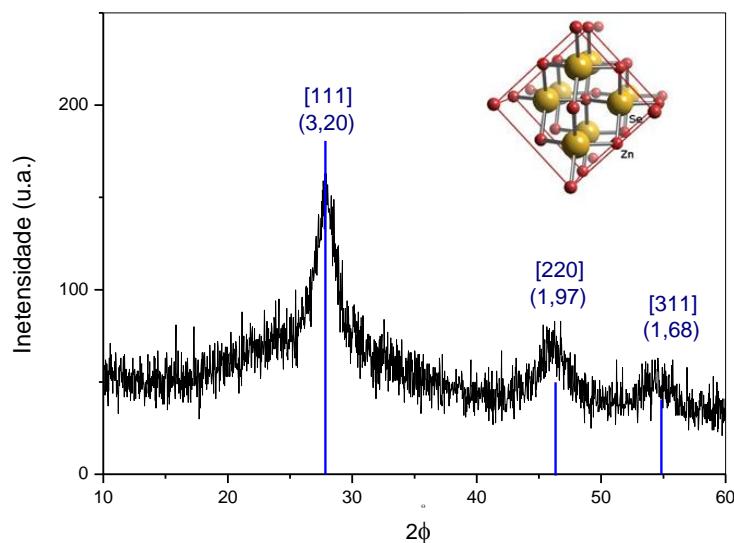
5.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

As caracterizações estruturais foram realizadas a partir da secagem das suspensões. Para isso foi necessário esperar um tempo de “maturação” (cerca de um mês) para que as nanopartículas, estivessem de fato “formadas” na solução. Isso foi observado, pois para suspensões recém- preparadas não foi possível realizar o procedimento descrito na Seção 4.5. A suspensão de ZnSe utilizada durante as caracterizações estruturais, foram amostras representativas dos resultados obtidos na Seção 5.3.

5.1.1 Difração de raios- x

Na Figura 12, têm-se o difratograma de raios-X do material obtido seguindo os procedimentos descritos na Seção 5.2 para a síntese que teve como precursor de Zn^{2+} , o $ZnCl_2$. A atribuição dos picos foi feita utilizando-se o banco de dados da biblioteca JCPDS, (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards, N°: 37-1463*) (SOHEYLI; SAHRAEI; NABIYOUNI, 2017).

Figura 12 - Difratograma de raios- X das nanopartículas de ZnSe. O esquema mostra a estrutura da blenda de zinco: em vermelho os átomos de Zinco e em dourado os átomos de Selênio.



Fontes: do difratograma: Fornecida pelo autor; e
Esquema da estrutura: https://www.webelements.com/compounds/zinc/zinc_selenide.html

Confirmou-se que os picos mais intensos (indicados pelos índices de Muller no difratograma) correspondem ao retículo cúbico simples de estrutura cristalina do tipo blenda de zinco, como esperado para esses tipos de compostos (SANTOS, 2002). O perfil do difratograma apresenta picos alargados indicando o regime de tamanho nanométrico (ou seja, no limite de detecção) das partículas de ZnSe. A conversão do ângulo 2Θ dos picos mais intensos encontrados no difratograma para a distância em ångström (Å) (obtido através da Eq. 9) foram descritas no próprio difratograma (Fig. 12).

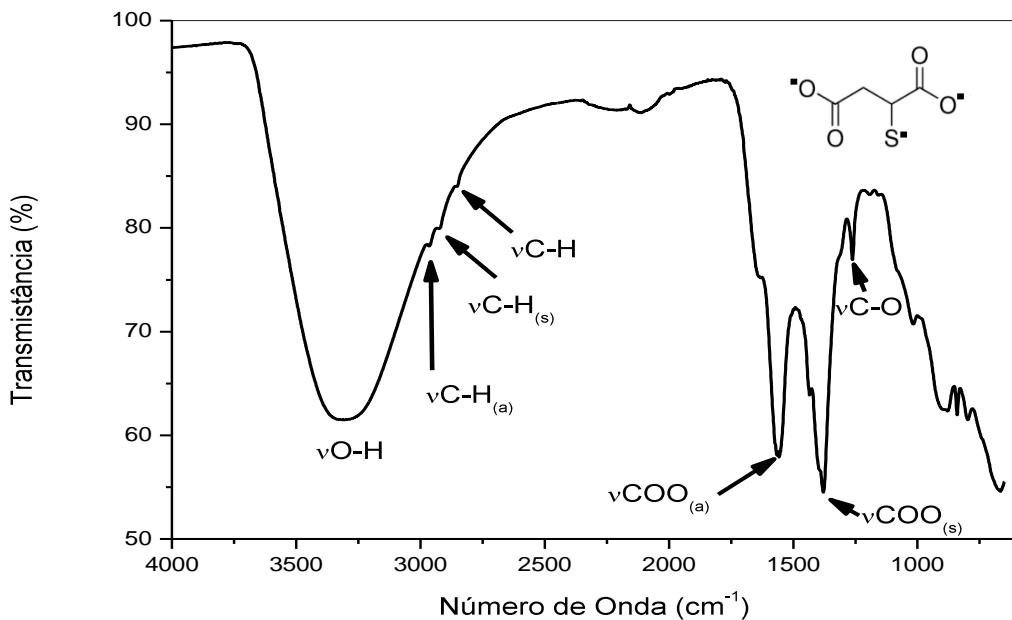
O cálculo do diâmetro médio das partículas foi feito a partir do valor obtido na largura da meia altura da banda do pico de difração de maior intensidade do difratograma de Raio-X utilizando-se a Equação de Scherrer (Eq. 10) e encontrou-se o valor de $d = 4,2$ nm.

5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com Reflexão Total Atenuada ou *Attenuated Total Reflectance (ATR)*

O espectro de IV obtido para uma amostra representativa para a síntese usando $ZnCl_2$ como precursor é mostrado na Figura 13. Nesse espectro devem aparecer os modos vibracionais referentes às ligações presentes no estabilizante utilizado, o MSA. Na região espectral $\nu = 3400$ até 3185 cm^{-1} foi observada uma ampla banda, a qual é associada aos grupos OH, que podem ser advindos de moléculas de água adsorvidas na superfície. Logo em seguida foram observados pequenos picos, atribuídos à ν C-H alifático, sendo eles 2959 cm^{-1} (modo assimétrico) e 2909 cm^{-1} (modo simétrico). A frequência observada em $\nu = 2849\text{ cm}^{-1}$ refere-se ao C-H ligado ao enxofre. A banda da vibração da ligação S-H do MSA (esperada em $\nu = 2574\text{ cm}^{-1}$) não foi observada, sugerindo que o grupo tiol está ligado covalentemente ao ZnSe. Os picos que aparecem em $\nu = 1382$ e 1556 cm^{-1} são referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico do carboxilato -COO-, respectivamente. O pico em $\nu = 1251\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuído à ligação C-O dos grupos carboxilatos.

Todas essas bandas confirmam a existência de grupos carboxílicos na superfície dos PQs de ZnSe e, portanto, indicam que os PQs são estabilizados pelo MSA, facilitando a solubilidade em água.

Figura 13- Espectro de Infravermelho do ZnSe/MSA (precursor $ZnCl_2$)



Fonte: Fornecida pelo autor.

5.4.3 Espectroscopia Raman

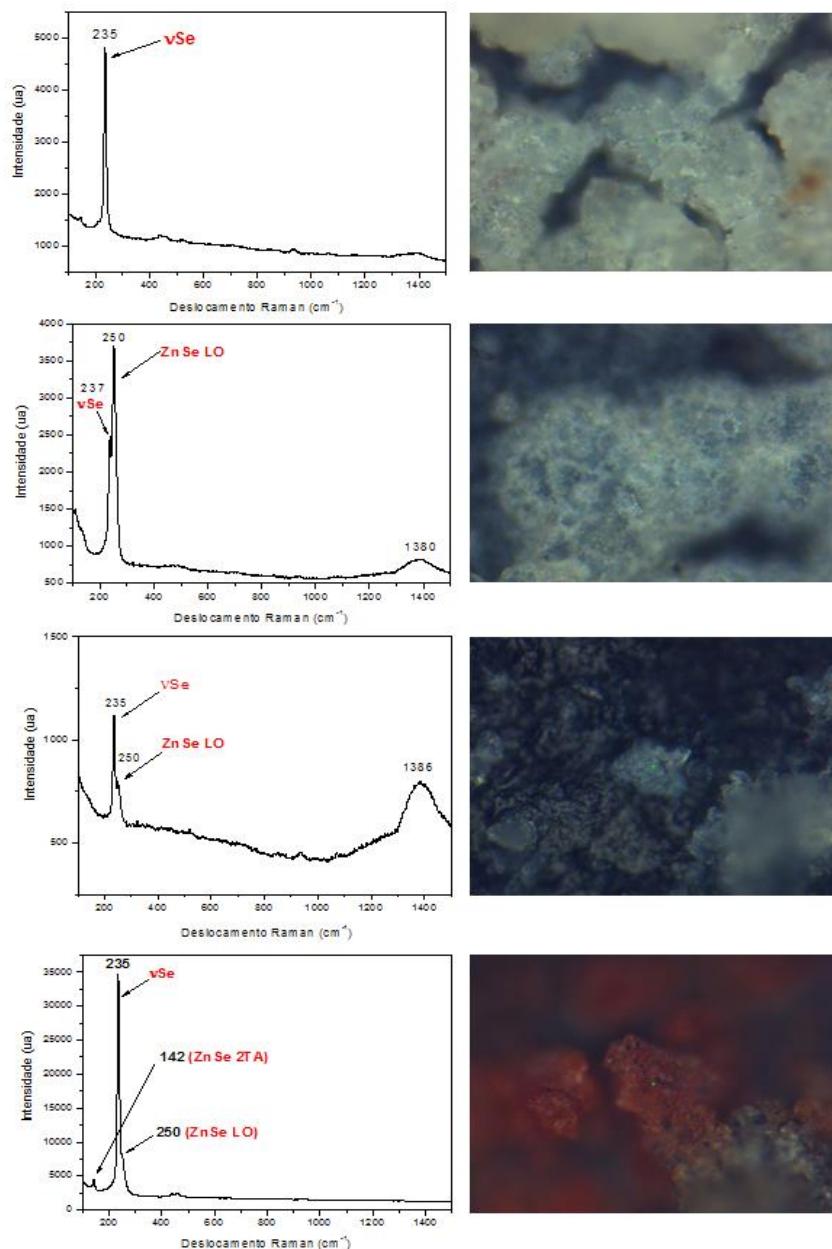
A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva para caracterização estrutural complementar em certos tipos de materiais. As posições dos modos Raman ativos dependem da vibração da rede da amostra (LI *et al.*, 2000).

Essa técnica é bastante utilizada para estudo de materiais semicondutores devido aos modos vibracionais desses compostos estarem presentes em regiões $< 500\text{ cm}^{-1}$, sendo esse o maior problema dos espectrômetros convencionais na região do IV que não visualizam valores abaixo deste número de onda.

A estrutura blenda de zinco do ZnSe apresenta três bandas características no espectro Raman: $\nu = 140\text{ cm}^{-1}$ para o modo acústico transversal (2TA), $\nu = 205\text{ cm}^{-1}$ para o modo transversal óptico (TO) e $\nu = 250\text{ cm}^{-1}$ para o modo longitudinal óptico (LO) (ZHOU *et al.*, 2013). Os espectros Raman das amostras de ZnSe preparadas utilizando-se como precursor $Zn(NO_3)_2$ foram obtidos de amostras secas sobre lâminas de vidro. Observou-se que o aspecto visual das amostras mudou rapidamente (minutos a horas) durante o processo de secagem, indicando instabilidade ao contato com $O_2(g)$. Na Figura 14 encontram-se imagens, obtidas por microscopia confocal, de quatro regiões diferentes de uma mesma amostra, evidenciando esta alteração de coloração. As amostras recém secas apresentam-se brancas, porém evidenciam

alteração para a coloração castanho ou cinza, características das diferentes fases de Se metálico, as quais podem apresentar-se cinza escuro, vermelho ou preto (PROCESS RESEARCH ORTECH INC.). De fato, as bandas observadas nos espectros Raman, characteristicamente na região de baixa frequência ($<400\text{ cm}^{-1}$), evidenciam que além das bandas esperadas para o ZnSe (ou seja, 250 e 140 cm^{-1}), existem bandas referentes ao Se metálico (235 cm^{-1}) (Figura 13). Observou-se também a presença de uma banda alargada em 1380 cm^{-1} não identificada. Sugere-se que esta banda pode ser atribuída a algum modo vibracional da cadeia do MSA.

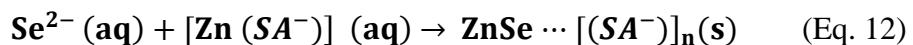
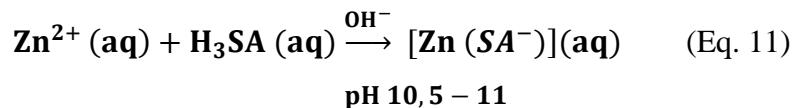
Figura 14- Espectros Raman e imagens obtidas por microscopia confocal dos PQs de ZnSe- MSA.



Fonte: Fornecida pelo autor

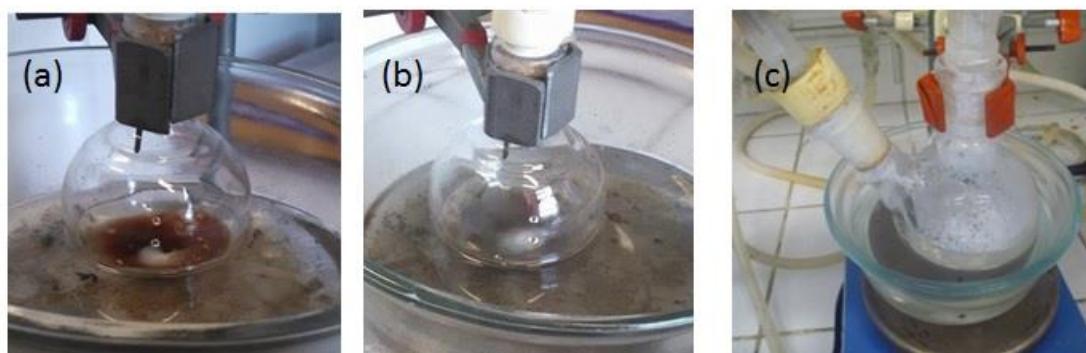
5.2 SÍNTESE DE PQS DE ZNSE-MSA NA PROPORÇÃO 2:1:8

A síntese aquosa de NCs de semicondutores baseia-se principalmente em reações ácido-base de Lewis, como relatado na Seção 3.4. A reação de formação das suspensões de nanopartículas de ZnSe estabilizados com MSA (denotado aqui como H₃SA) ocorre segundo as equações abaixo:



Na Eq. 11, o Zn²⁺ (proveniente de fonte ZnCl₂ ou Zn(NO₃)₂) forma um complexo intermediário com o MSA e, devido ao pH > 10,5, ocorre a desprotonação dos dois grupamentos carboxílicos (pK_{COOH1} = 3,30 e pK_{COOH2} = 4,94) bem como a desprotonação da sulfidrila (pK_{SH}=10,55), resultando numa grande concentração de bases de Lewis no meio reacional. Estas bases se complexam aos íons Zn²⁺ deslocando as moléculas de água de sua esfera de coordenação. A Eq. 12 mostra o selênio já reduzido, porém, a formação desses ânios Se²⁻ passa por uma etapa intermediária de formação do íon Se⁻ o qual dimeriza formando a espécie Na – Se – Se – Na (devido ao agente redutor, NaBH₄) de coloração castanho clara. Na Figura 15 (a) pode ser observada a coloração característica dessa espécie, seguida da mudança de coloração para transparente indicando a redução do Selênio na Figura 15 (b). O selênio já reduzido é injetado ao sistema Zn²⁺/MSA, mostrado na Figura 15 (c), e o PQ de ZnSe estabilizado com o MSA é formado (eq 12).

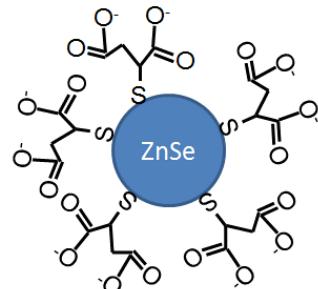
Figura 15 - a) Coloração escura proveniente do Selênio sendo reduzido; b) Selênio completamente reduzido a Se²⁻; (c) Injeção do Se2-(aq) no sistema que contendo Zn²⁺ e MSA.



Fonte: Fornecida pelo autor

Uma representação simplificada (Figura 16) mostra como se espera o PQ de ZnSe obtido durante a síntese.

Figura 16 - Esquema representativo do resultado da Síntese de PQs de ZnSe estabilizados com MSA.



Fonte: Fornecida pelo autor

De uma forma geral, para as sínteses preparadas com o precursor $ZnCl_2$ na proporção 2:1:8 (Zn:Se:MSA), os sistemas turvaram instantaneamente durante a adição de $Se^{2-}(aq)$ resultando um precipitado branco (observado na Figura 17) e, quando observadas à luz ultravioleta ($\lambda = 365$ nm), não apresentaram luminescência. Esse precipitado branco pode ser atribuído à formação de hidróxido de zinco, $Zn(OH)_2$ proveniente da reação dos íons OH^- (em grande excesso) com os íons Zn^{2+} presentes em solução, como sugerido por Rogach *et al.* (2016). O pH da solução é considerado um fator importante, pois como o íon hidroxila (OH^-) é uma típica base “dura” possui tendência em reagir com os íons Zn^{2+} resultando em seu hidróxido em meio aquoso, seja na forma de precipitados ou como complexos solúveis. Dessa forma haverá uma competição entre essa reação e a de formação dos compostos semicondutores.

Figura 17 - Sistema apresentando precipitado branco proveniente de $Zn(OH)_2$.

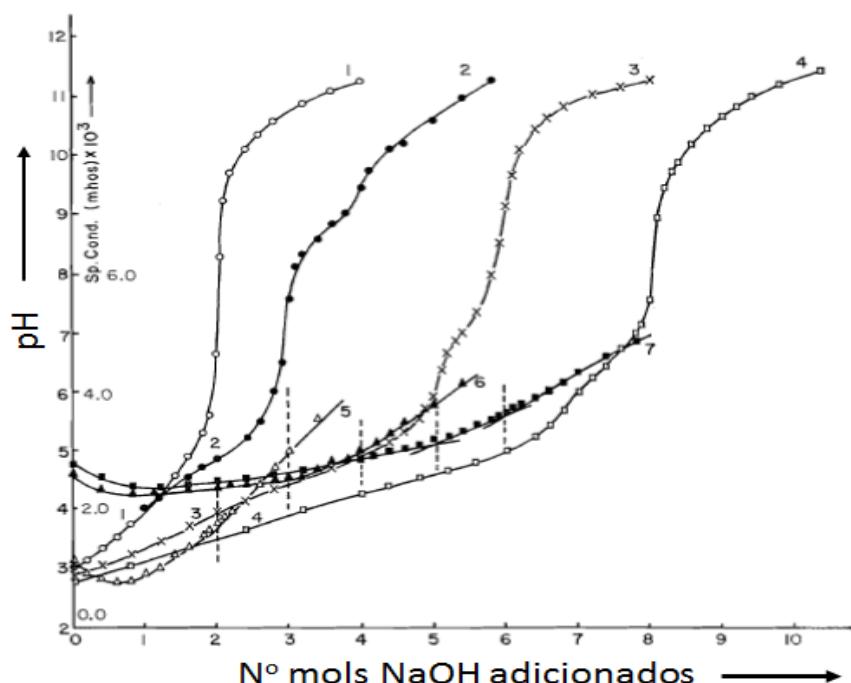


Fonte: Fornecida pelo autor

De acordo com a teoria ácido-base de Lewis, o OH- “duro” têm preferência por cátions “duros”. Isso fica evidente ao se analisar a afinidade das ligações dos íons OH⁻ pelo cátion Zn²⁺ que possui um $\log K_1 = 4.4$ e uma constante de produto de solubilidade $K_{ps} = 3 \times 10^{-17}$ (ROGACH *et al.*, 2016).

A complexação do MSA com o Zn²⁺ foi estudada por Saxena, Gupta e Mital (1968) através de titulação potenciométrica. As curvas referentes à variação potenciométrica de soluções contendo Zn²⁺ e MSA (para Zn:MSA em várias proporções), em função do pH está disposta na Figura 18. Observa-se que a adição de íons OH⁻ na solução contendo apenas MSA (curva 1 da Figura 18) desloca o potencial de forma homogênea até atingir-se um *plateau*. Ao se adicionar Zn²⁺ ao meio (curva 2 da Figura 18) o aumento do pH resulta no aparecimento de outras inflexões referentes à desprotonação dos grupos carboxilatos e do tiol, e a complexação do MSA com o Zn²⁺, mas ainda assim trata-se de um material solúvel. Em seguida, vê-se que após a complexação do MSA com Zn²⁺ na presença de OH⁻ há a formação de um precipitado o Zn(OH)₂. À medida que a concentração do MSA aumenta, há a formação de complexos intermediários, pois há mais prótons disponíveis, dentre eles a formação do MSA livre e de H₂O, portanto não havendo mais a presença de precipitados voltando a ser um meio solúvel.

Figura 18 - Titulações potenciométricas e condutimétricas do MSA na ausência e presença de Zn²⁺ com NaOH 0,1 M: curvas 1 e 5:3,33x10⁻³ M de MSA; curvas 2 e 6:3,33x10⁻³ M de MSA + 3,33x10⁻³ M de ZnSO₄; curvas 3 e 7: 6,66x10⁻³ M de MSA + 3,33x10⁻³ M de ZnSO₄; e curva 4: 10x10⁻³ M de MSA + 3,33x10⁻³ M de ZnSO₄.



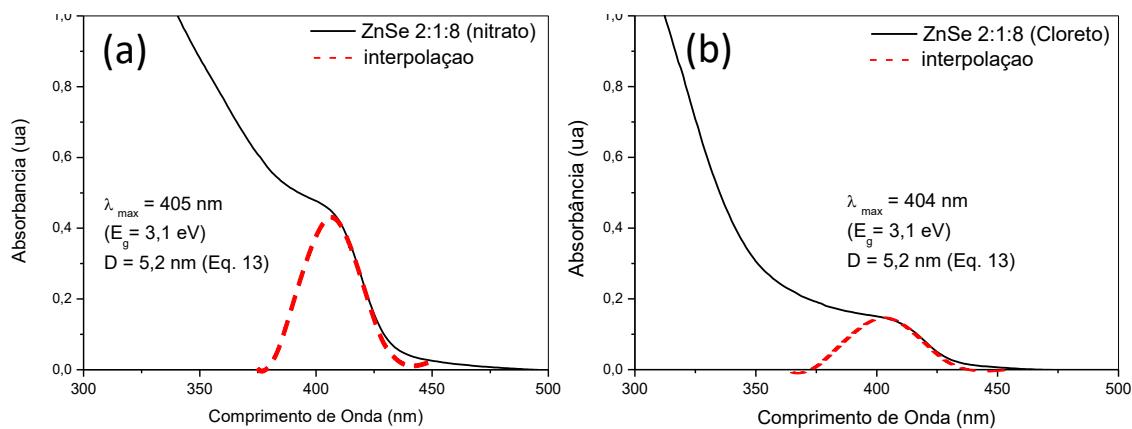
Fonte: Adapatado de Saxena, Gupta, Mittal (1968)

5.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DAS SÍNTESES DE PQS DE ZNSE-MSA 2:1:8

A fim de verificar a luminescência dessas suspensões e estimar o tamanho médio das nanopartículas foram realizados os espectros de absorção e emissão das mesmas. Os espectros de absorção e emissão dos PQs de ZnSe-MSA na proporção 2:1:8 para ambos os precursores podem ser vistos nas Figuras 19 e 21, respectivamente.

O primeiro máximo de absorbância $\lambda \sim 404$ nm (próximo a região azul do espectro) foi obtido a partir de interpolação gráfica e fazendo uso desse valor pode-se calcular o diâmetro médio das nanopartículas com a Equação de Brus, como discutido na Seção 3.2.

Figura 19 - Espectro de Absorção Eletrônica representativo dos PQs estabilizados com MSA na proporção de 2:1:8 utilizando as fontes precursoras $Zn(NO_3)_2$ (a) e $ZnCl_2$ (b).



Fonte: Fornecida pelo autor

Segundo Suyver (2003), usando os valores conhecidos dos parâmetros para o ZnSe ($m_e = 0,17$, $m_h = 0,60$, e $E_g = 2,8$ eV), a Equação de Brus (Eq. 2) torna-se a Equação 13:

$$E_g(r) = 2,8 - \frac{0,32}{r} + \frac{2,84}{r^2} \quad (\text{Eq. 13})$$

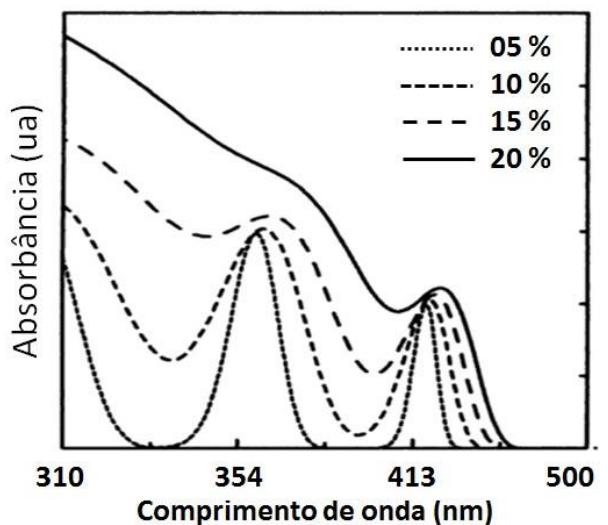
Onde $E_g(r)$ refere-se ao *bandgap* dos PQs de ZnSe preparados e r o raio das partículas.

Um máximo de absorbância em 404 nm equivale a um *bandgap* (E_g) de 3,1 eV, aplicando-se a Eq. 13 para ambos sistemas, resulta numa estimativa de tamanho de partículas com raio $r = 2,6$ nm, menores que as dimensões do raio de Bohr do macrocristal (*bulk*) do ZnSe que é 3,8 nm evidenciando o regime de confinamento quântico das partículas.

Através dos espectros de absorção é possível verificar qualitativamente a homogeneidade de tamanho das partículas, ou seja, a dispersão de tamanhos (BÁNYAI; KOCH, 1993). Bánayai & Koch (1993) simularam a inhomogeneidade óptica resultante da dispersão de tamanho de PQs, gerando gráficos do perfil de absorção em função da dispersão de tamanho esperada (Figura 20). Como já é esperado e observado por outros autores, a formação de partículas coloidais por precipitação em meio aquoso na presença de estabilizante e sem controle direto da cinética de crescimento resulta numa dispersão entre 20 a 25%. Comparando-se o perfil espectral observado na Figura 19 (um máximo de absorção pouco definido na região entre 430 e 476 nm) com as simulações da Figura 20 observa-se um alargamento superior ao perfil de distribuição de tamanho de 20%.

De fato, considerando a afirmação de que o controle da concentração de monômeros na primeira fase da formação de partículas (Fase I do Diagrama de LaMer, Seção 3.4), depende diretamente de sua concentração no meio, e que a rápida reação entre as espécies favorece o crescimento rápido e descontrolado, observa-se que este é de fato o caso aqui. Como os precursores (Zn^{2+} e S^{2-}) não possuem espécies competidoras para retardar o processo e o K_{ps} é extremamente baixo ($K_{psZnSe} = 3 \times 10^{-26}$), ele ocorre quase que instantaneamente no meio coloidal. A falta de controle nesta etapa é determinante para a grande dispersão de tamanhos observada.

Figura 20- Representação da simulação de alargamento de banda devido à dispersão de tamanho de PQs coloidais.

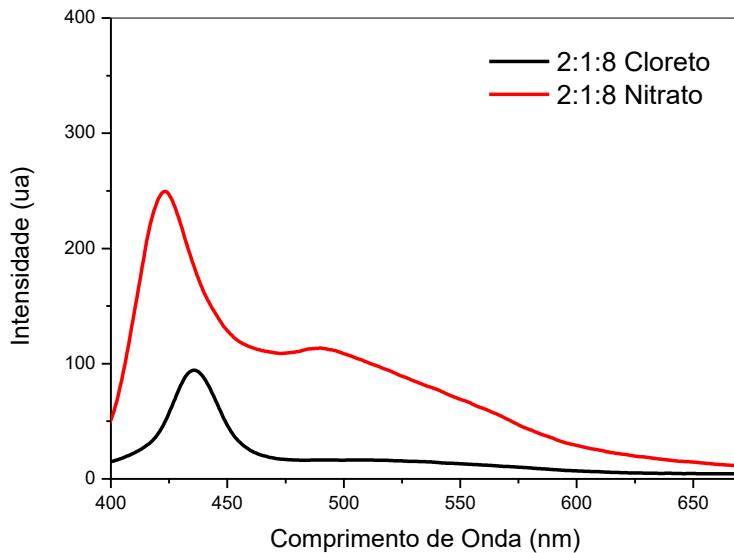


Fonte: Adaptado de Bánayai; Koch (1993)

A diferença observada na intensidade da absorção dos espectros de ambas suspensões recém preparadas evidencia que aproximadamente o dobro de partículas foram formadas

utilizando-se $Zn(NO_3)_2$ como fonte. Como em ambos os casos foi observada a formação de precipitado, provavelmente $Zn(OH)_2$, e a formação deste hidróxido ocorreu visivelmente com maior proporção para o sistema utilizando $ZnCl_2$ como precursor.

Figura 21 - Espectro de Emissão representativo dos PQs estabilizados com MSA na proporção 2:1:8 utilizando-se $ZnCl_2$ como fonte precursora.



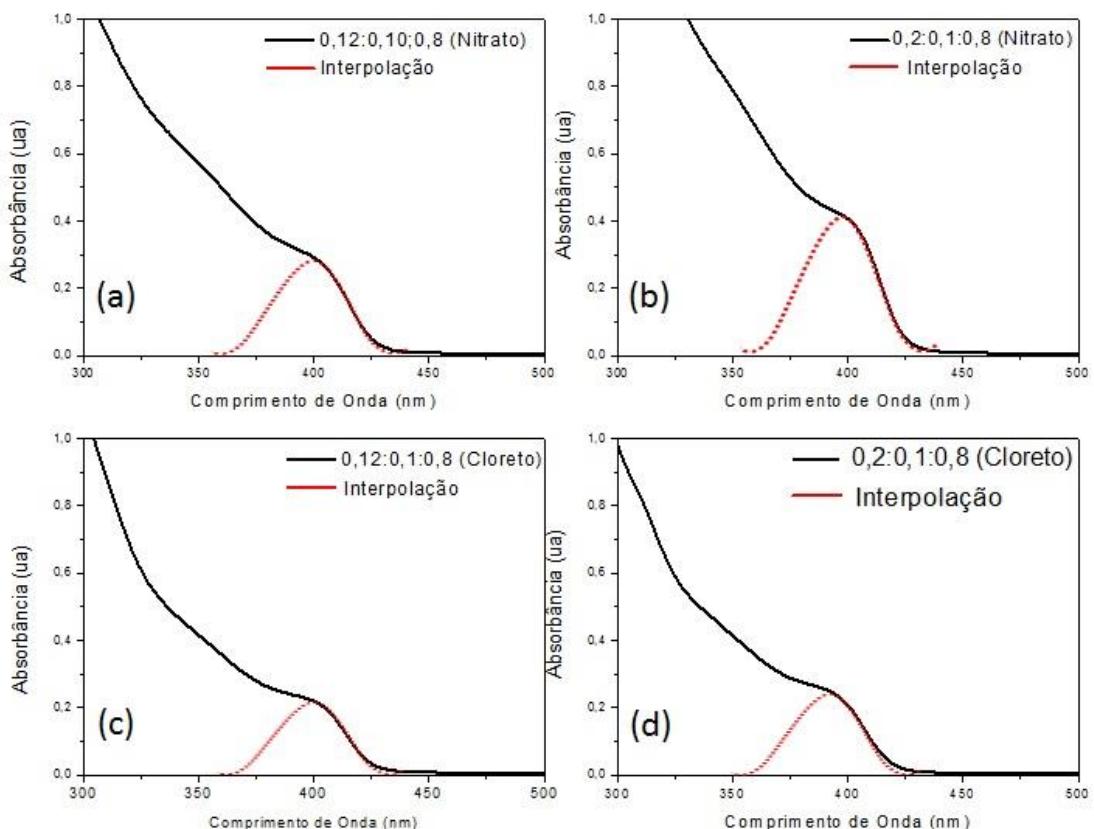
Fonte: Fornecida pelo autor

O espectro de emissão de ambas suspensões mostra duas bandas, uma mais intensa com máximo em 423 nm e a outra 435 nm (para a fonte Nitrato e Cloreto, respectivamente) e outra fraca e bastante alargada (450 – 600 nm) observada em ambas. A banda mais intensa nos dois espectros refere-se à recombinação excitônica apresentando uma intensidade de emissão muito baixa. Acredita-se que a formação de $Zn(OH)_2$ tenha aumentado a quantidade de defeitos superficiais devido a vacâncias de Zn^{2+} (Ding *et al.*, 2015) existentes pela menor quantidade de Zn^{2+} em equilíbrio no meio. A largura de banda à meia altura (*Full Width at Half Maximum-FWHM*) da banda de emissão de maior intensidade é $FWHM = 26$ nm (fonte Cloreto) e 30 nm (fonte Nitrato) característica de recombinação excitônica do par elétron-buraco para PQs de ZnSe. A banda larga com máximo em torno de 460 nm já foi relatada em outros sistemas semelhantes e é caracterizada como emissão originada por defeitos existentes na estrutura do cristal, principalmente defeitos inerentes da rede cristalina e da superfície (Suyver, 2003), Bhargava *et al* 2008), como discutido na Seção 3.3.

5.4 MUDANÇA NA PROPORÇÃO DOS PRECURSORES NA SÍNTESE DE PQS DE ZNSE

Nesta etapa, a síntese de PQs de ZnSe foi realizada seguindo o procedimento convencional, descrito na Seção 4.1 alterando-se as proporções molares de Zn:Se:MSA (0,2:0,1:0,8; e 0,12:0,1:0,8). As sínteses realizadas nesta etapa apresentaram-se transparentes e incolores por até dois meses de visualização. Os espectros de absorção de todas as sínteses são apresentados na Figura 22. Como se pode observar nos espectros, as suspensões de PQs de ZnSe obtidas pelas sínteses com diferentes precursores, mostraram o máximo de absorção (obtidas através da interpolação gráfica) na região entre $425 > \lambda > 400$ nm, ou seja, dentro do regime de confinamento quântico.

Figura 22 - Espectros de absorção dos PQs de ZnSe preapradados em diferentes proporções para os dois precursores de Zn^{2+} (nitrato e cloreto).



Fonte: Fornecida pelo autor

Os *band gaps* dos PQs relativos aos espectros da Figura 22 bem como os diâmetros estimados pela Equação 13 (Seção 5.3) são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de band gap e tamanho, estimados pela aproximação de Brus (Eq.13), para os PQs de ZnSe preparados em diferentes condições experimentais.

Proporção/Precursors de Zn²⁺ (Zn:Se:MSA)	Cl ⁻		(NO ₃) ⁻	
	Eg (eV)	D (nm)	Eg (eV)	D (nm)
0,20 : 0,1 : 0,8	3,14	4,6	3,31	4,2
0,12 : 0,1 : 0,8	3,18	4,6	3,10	5,2

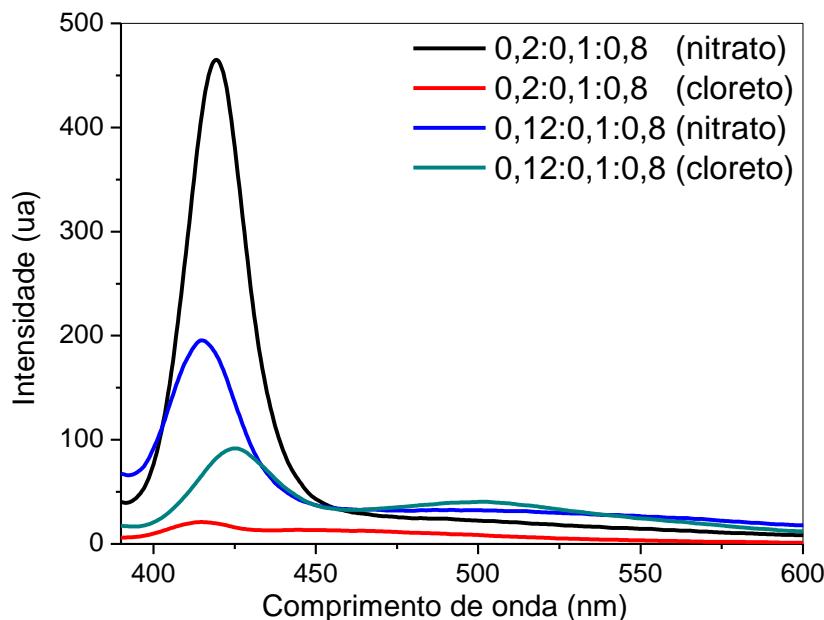
Fonte: Elaborada pelo autor

Novamente observa-se que as sínteses utilizando ZnCl₂ resultaram em amostras com menor intensidade de absorbância, refletindo uma menor quantidade de PQs formados. Outra observação geral é que a dispersão de tamanho também se manteve acima de 20% comparando-se qualitativamente o perfil dos espectros com a simulação de Bánýai & Koch (1993). Apesar da formação das partículas ter ocorrido num meio mais diluído, o padrão final de crescimento continuou similar ao mais concentrado, ou seja, este fator provavelmente não altera a cinética rápida de formação dos núcleos.

Por outro lado, grandes contrastes na intensidade de fluorescência dos mesmos sistemas podem ser observados na Figura 23. Os melhores resultados ocorreram para as sínteses utilizando o NO₃⁻ como fonte precursora. Enquanto que para a proporção 0,2:0,1:0,8 utilizando-se NO₃⁻ fica bem evidenciada a predominância da banda excitônica sobre a contribuição dos defeitos, os PQs preparados usando a fonte Cl⁻ mostraram emissão fraca dominada por defeitos.

A luminescência observada na região de $\lambda = 475$ até 550 nm na Figura 23, atribuída à recombinação em defeitos de superfície relacionados à vacância de íons selenetas nas ligações terminais ZnSe do cristal ou radicais Se²⁻ (denominados armadilhas profundas) (SPANHEL *et al.*, 1987; WELLER 1993), é constante em todos os espectros. Uma representação esquemática desses defeitos tanto em compostos semicondutores macroscristalinos como para nanométricos, foi mostrada na Seção 3.3, Figura 7.

Figura 23 - Espectros de Emissão de PQs recém preparados para os dois precursores de Zn^{2+} .

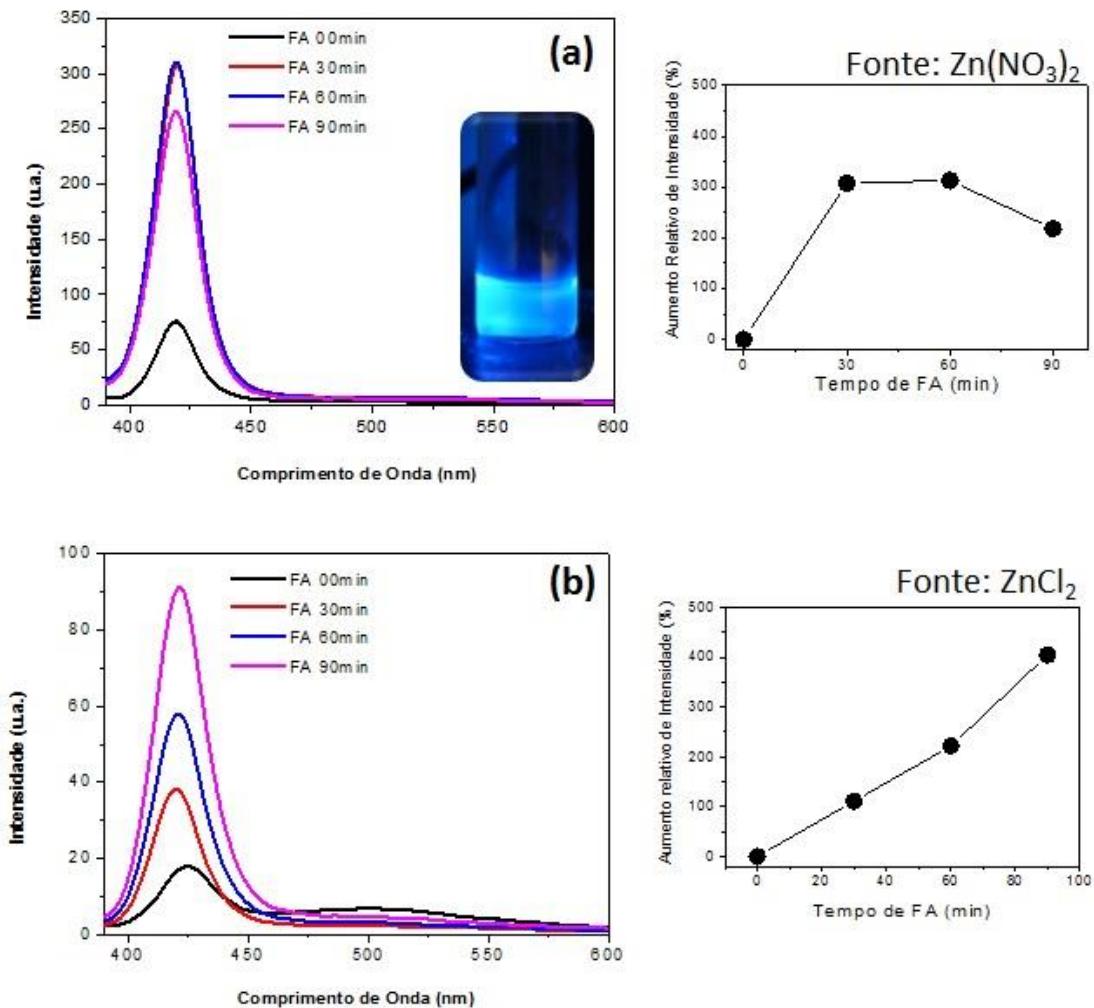


Fonte: Fornecida pelo autor

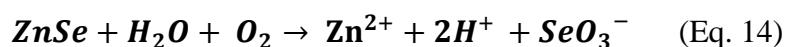
Como pretendia-se buscar uma condição de síntese de ZnSe para cada fonte de Zn^{2+} que apresentasse uma boa fluorescência, selecionou-se a partir das melhores intensidades de emissão, as suspensões: $ZnCl_2$ na proporção molar 0,12:0,1:0,8 (Zn:Se:MSA) e $Zn(NO_3)_2$ na proporção molar 0,2:0,1:0,8 (Zn:Se:MSA) e realizou-se o procedimento de Fotoativação (FA) seguindo os procedimentos relatados na Seção 4.4. A Figura 24 mostra os espectros de emissão dessas sínteses sujeitas ao processo de fotoativação em diferentes tempos, bem como o gráfico do aumento relativo de fluorescência durante o processo.

As amostras preparadas com $Zn(NO_3)_2$ apresentaram um aumento relativo em torno de 300% após 60 min de FA. Por outro lado, o aumento da intensidade de fluorescência observada para os PQs obtidos com a fonte $ZnCl_2$ foi linear até o máximo observado, 90 min, resultando um aumento relativo de 400%, chegando a superar a fluorescência do outro sistema.

Figura 24 - Evolução da emissão de PQs de ZnSe submetidos à fotoativação até 90 min. (a) fonte: $Zn(NO_3)_2$ na proporção, 0,12:0,1:0,8 e (b) Fonte $ZnCl_2$ 0,2:0,1:0,8.



A prolongada irradiação para 90 min dos PQs obtidos a partir da fonte nitrato levou à redução da intensidade de fluorescência em torno de 100%, bem como a separação de fases do sistema coloidal, sugerindo um evento fotoinduzido que reduz a ação dos estabilizantes superficiais. Carrión *e colaboradores* (2009) sugerem que, na presença de água e oxigênio, a radiação UV leva à formação do ânion trióxido de selênio (SeO_3^-) (Eq. 14), (amostra exemplificada na Figura 25), desestabilizando a suspensão coloidal e consequentemente diminuindo a intensidade de fluorescência.



De fato, observou-se que a amostra, que reduziu a fluorescência, apresentou separação de fase e o aspecto do material aglomerado adquiriu uma coloração castanha clara. O aspecto do sistema desestabilizado foi fotografado e encontra-se na Figura 25.

Figura 25 - Fotocorrosão seguida de desestabilização ocorrida na suspensão de ZnSe após 90 min de irradiação.



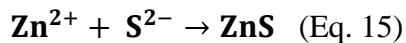
Fonte: fornecida pelo autor

Para a amostra preparada com a fonte nitrato, a largura de banda à meia altura (*Full Width at Half Maximum- FWHM*) da banda de emissão de maior intensidade foi de 20 nm e não sofreu variação nas demais bandas observadas. Nessas suspensões a fotoativação contribuiu para a diminuição dos defeitos de superfície, o que pode ser verificado, pois não há banda de absorção nas regiões entre $\lambda = 475$ e 600 nm. Da mesma forma, para a amostra preparada com a fonte cloreto, a largura de banda à meia altura (*FWHM*) da banda de emissão antes da FA foi de 30 nm e diminuiu após 90 min de FA para 25 nm, indicando que o processo de FA foi efetivo no “estreitamento” da banda e, portanto, diminuição de defeitos superficiais. No entanto, ainda alguma contribuição residual da banda entre 475 e 600 nm persiste para este sistema, sugerindo a permanência de defeitos residuais, provavelmente relacionados a defeitos de vacância do cristal.

De um modo geral, os ganhos na intensidade de fluorescência descritos após a FA são explicados por Carrión *et al.* (2009) através do seguinte mecanismo (esquematizado na Figura 26):

Etapa 1- ocorre a fotooxidação dos grupos tióis presentes na superfície do nanocristal, produzindo moléculas de dissulfeto, que são solúveis em água. Consequentemente, a superfície hidrofóbica do PQ é exposta ao ambiente aquoso.

Etapa 2- as moléculas de H_2O ou moléculas de ZnS são adsorvidas na superfície do PQ, passivando a superfície do nanocristal o que irá diminuir os defeitos e aumentar a luminescência do semicondutor (Eq. 15):



Etapa 3- ocorre fotooxidação da superfície do PQ, devido à presença de $O_2(g)$ (Eq. 16), resultando na formação de dióxido de selênio (SeO_2) que também funcionará como agente de passivação, diminuindo os defeitos de superfície e assim contribuindo para o aumento da luminescência.

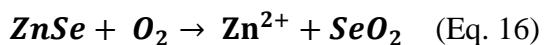
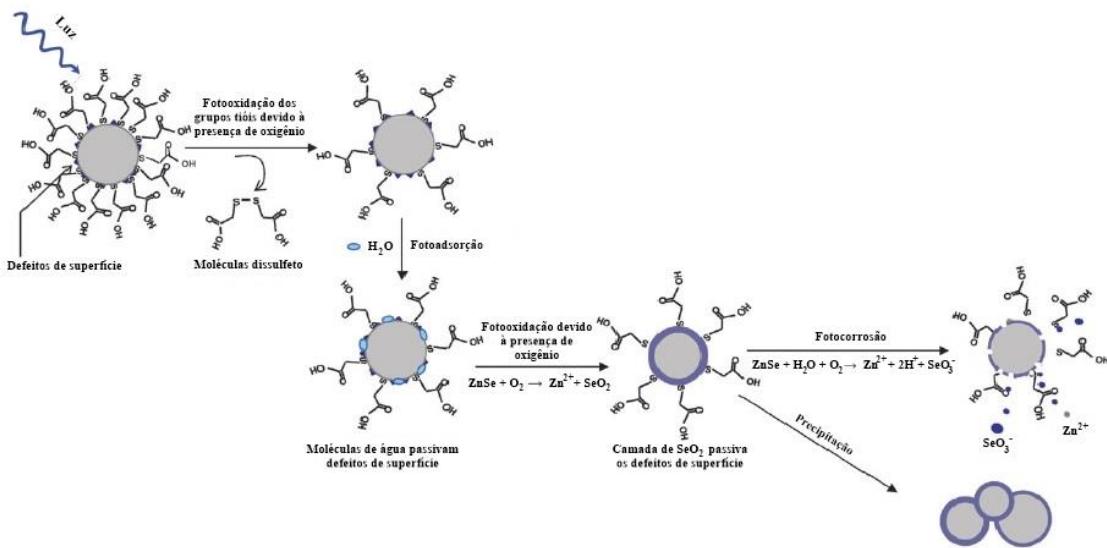
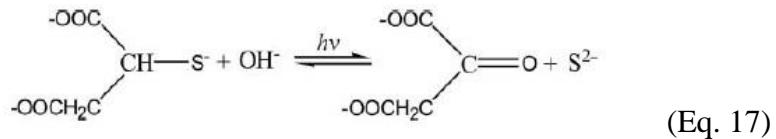


Figura 26 - Esquema dos possíveis mecanismos de PA que ocorrem no ZnSe em meio aquoso.



Fonte: Adaptado de Carrión *et al* (2009)

A formação de ZnS na superfície de NCs, relatada por Carrión na etapa 2 desse mecanismo, também é explicada por Chang *et al*, (2007) que sugere que nanocristais de ZnSe preparados em meio aquoso e estabilizados com diferentes grupos alquil-tióis, resultam na formação de ligações Zn-S (Eq. 16 e 17) que atuam como um agente de passivação na camada superficial dos PQs, diminuindo os defeitos de superfície existentes e, portanto, aumentando a fluorescência.



O principal objetivo deste trabalho era buscar uma condição de síntese que melhorasse a intensidade de fluorescência dos PQs de ZnSe. As nanopartículas iniciais sintetizadas na Seção 4.1, apresentavam baixa fluorescência então, testando um dos fatores que poderiam influenciar na cinética do crescimento e nucleação dos NCs (Seção 3.4) optou-se por alterar (diluir) a quantidade dos precursores síntese, mantendo-se a proporção molar original.

Algumas informações podem ser obtidas a partir disso: a proporção utilizada da síntese na Seção 4.1 era 2:1:8 mmol de Zn:Se:MSA respectivamente e, como discutido na Seção 3.4, na etapa 3 do diagrama de Lamer a formação dos NCs acaba quando a taxa de crescimento chega a zero, momento em que não há mais precursores, isso sugere que o precursor utilizado influencia no crescimento da partícula. É de se esperar que o crescimento mais lento proporcione uma esperada melhoria da superfície das partículas. Desta forma, sugere-se que a presença de íons nitrato adsorvidos na superfície das partículas, poderiam ser indutores de uma melhoria da superfície das partículas, resultando nas melhores intensidades de fluorescência por recombinação excitônica.

Fez-se uso de dois precursores solúveis de Zn^{2+} - ZnCl_2 e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Nesse caso têm-se dois ânions nitrato estabilizando um cátion pequeno de carga +2, gerando um aumento expressivo na energia de rede e, em paralelo, aumentando também a energia de hidratação (SILVA; MARTINS; ANDRADE, 2004). Porém, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ tem uma solubilidade 3x inferior (137,7g/100ml) ao do ZnCl_2 (432 g/100 ml) indicando que, em teoria, o íon Cl^- se dissocia mais rapidamente do Zn^{2+} em comparação ao NO_3^- deixando-o livre mais rapidamente para se ligar ao Se^{2-} evitando a formação do precipitado $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Ou seja, esta componente cinética pode estar predominando sobre os resultados.

6 CONCLUSÕES

A síntese de nanocristais do semicondutor ZnSe em meio aquoso (pontos quânticos ou *quantum dots*) foi estudada observando-se algumas condições experimentais fundamentais para o controle de tamanho e de suas propriedades ópticas. Compreender os parâmetros que regem a cinética de nucleação e crescimento dos nanocristais foi fundamental para estabelecer a melhor condição de síntese a partir dos precursores de Zn^{2+} utilizados e da proporção utilizada no meio reacional. Dentre as condições de síntese analisadas, foram estabelecidas as melhores (em termos de fluorescência) para a síntese dos nanocristais que teve como fonte de Zn^{2+} , $Zn(NO_3)_2$ na proporção de Zn:Se:MSA 0,2:0,1:0,8 mmol respectivamente.

Os resultados obtidos após a mudança do precursor de Zinco e na proporção, indicou que o que rege a estabilidade das suspensões de ZnSe/MSA foi o precursor de Zn^{2+} utilizado. Observou-se que o precursor nitrato, mesmo possuindo solubilidade inferior ao do cloreto, o que se viu foi que as melhores intensidades de fluorescência foram obtidas com o $Zn(NO_3)_2$, sugerindo que os íons respectivos estariam adsorvidos na superfície induzindo a uma melhoria da superfície das partículas.

Os PQs de ZnSe sintetizados possuíram um diâmetro médio de 4,4 nm estabelecido pela análise do espectro de absorção e pelo difratograma de raios-X. Os experimentos de Fotoativação mostraram-se efetivos no aumento da fluorescência das suspensões dos PQs de ZnSe, os quais apresentaram intensa luminescência azul ($\lambda_{máx} \cong 420$ nm) .

7 PERSPECTIVAS

- Realizar um estudo quimiométrico para analisar os fatores que influenciam na cinética de nucleação e crescimento dos nanocristais de modo a obter um melhor controle dos fatores que levam à maior eficiência da fluorescência dos PQs de ZnSe;
- Calcular o rendimento quântico relativo ou absoluto para as nanopartículas sintetizadas;

REFERÊNCIAS

- ALIVISATOS, P.; **Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals.** *J. Phys. Chem.*, 100 (31) 13226-13239, 1996.
- ALIVISATOS, P.; **The use of nanocrystals in biological detection.** *Nature Biotechnology*, v. 22, p.42-47, 2004.
- ANDRADE, Juliana J. *et al.*; **Biocompatible water soluble UV-blue-emitting ZnSe quantum dots for biomedical applications.** *Colloidal Quantum Dots For Biomedical Applications V*, [s.l.], p.757-763, 11 fev. 2010.
- ATKINS, P.; JONES, L.; **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente.** 5. ed. Porto Alegre: Bookman Companhia Editora, 2012.
- AZEVEDO FILHO, C. A.; **Construção da câmara de fotoestabilidade, estudo da fotodegradação da vitamina A e ação antioxidante do polifosfato de sódio em misturas de nutrição parenteral.** *Dissertação de Mestrado em Ciências Farmacêuticas*, Universidade Federal de Pernambuco: Recife, 2008.
- BÁNYAI, L.; KOCH, S. W.; **Semiconductor Quantum Dots.** Danvers: World Scientific Publishing Co, 1993.
- BERA, D. *et al.*; **Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review.** *Materials*, [s.l.], v. 3, n. 12, p.2260-2345, 24 mar. 2010. MDPI AG.
- BHARGAVA, R. N.; HARANATH, D.; MEHTA, A.; **Bandgap Engineering and Doping of ZnO and ZnOS Nanocrystals.** *Journal of the Korean Physical Society*, 53 (5) 2847-2851, 2008.
- BOL, A. A.; MEIJERINK, A. J.; **Luminescence Quantum Efficiency of Nanocrystalline ZnS:Mn²⁺. 1. Surface Passivation and Mn²⁺ Concentration.** *J. Phys. Chem. B*, 105, 10203, 2001.
- BOL A. A.; MEIJERINK, A.; **Luminescence Quantum Efficiency of Nanocrystalline ZnS:Mn²⁺. 2. Enhancement by UV Irradiation.** *J. Phys. Chem. B*, 105 (42) 10197-10202, 2001.
- BRUCHEZ JR., M. *et al.*; **Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels.** *Science*, 281 (5385) 2013-2016, 1998.
- BRUS, L. E.; **Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state.** *J. Chem. Phys.* 80 (9) 4403-4409, 1984.
- BRUS, L. E.; **Nonlinear Optical Materials: Quantum crystallites and nonlinear optics,** *Appl. Phys. A*, 53 (6) 465-474, 1991.
- CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G.; **CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS UMA INTRODUÇÃO.** 8. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2012.
- CARRIÓN, C. C. *et al.*; **Quantum dots luminescence enhancement due to illumination with UV/Vis light.** *Chem. Commun.*, 35, 5214-5226, 2009.
- CASTRO NETO, A. G. de.; **Nanocristais fluorescentes de Seleneto de Cádmio/Sulfeto de Cádmio (CdSe/CdS):** Síntese coloidal em meio aquoso, caracterização óptica e estrutural.

2011. 73 f. *Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência de Materiais*, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

CESAR, C. L.; **Quantum Dots as Biophotonics Tools**. In: FONTES, A.; SANTOS, B. S.; **Quantum Dots: Applications in Biology**. 2. ed. Nova Iorque: Humana Press, 2014. Cap. 1. p. 3-9.

CHAN, W. C.; NIE S.; **Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection**. *Science*, 281 (5385) 2016-2018, 1998.

CHAVES, C. R.; **Síntese e caracterização de nanopartículas de sulfeto de cádmio: aplicações biomédicas**. 2006. 112 f. *Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência de Materiais*, Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, 2006.

CHAVES, C. R.; **Síntese, silanização e caracterização de pontos quânticos de CdTe/CdS e CdS/Cd(OH)2 para aplicações em sistemas biológicos**. *Tese de Doutorado em Ciências de Materiais*. Recife: Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, 2011.

CHEN, N. *et al.* **The cytotoxicity of cadmium-based quantum dots**. *Biomaterials*, [s.l.], v. 33, n. 5, p.1238-1244, fev. 2012. Elsevier BV.

CORDEIRO, S. R. *et al.*; **Photo-activated Luminescence of CdSe Quantum Dot Monolayers**, *Phys. Chem. B*, 104 (51) 12137-12142, 2000.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J.; **Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles**. *Chemical reviews*, v. 104, n. 9, p. 3893–946, set., 2004.

DEPING, W.; LU, W.; WENHAI, H.; **Selective Synthesis and Advanced Characteristic of CdSe Semiconductor Quantum Dots by Aqueous Phase**. *Journal of Wuhan University of Technology*, 21 (1) 32-37, 2006.

DEY, S.c.; NATH, S.s.; **Electroluminescence of colloidal ZnSe quantum dots**. *Journal Of Luminescence*, [s.l.], v. 131, n. 12, p.2707-2710, dez. 2011. Elsevier BV.

DING, L. *et al.*; **Preparation and Effect of Lighting on Structures and Properties of GSH Capped ZnSe QDs**. *J. Fluor.*, [s.l.], 25(6) 1663-1669, 2015.

DRBOHLOVA, J. *et al.*; **Quantum Dots -Characterization, Preparation and Usage in Biological Systems**. *Int. J. Mol. Sci.* 10, 656-673 2009.

FOJTIK, A. *et al.*; *Phys. Chem.* 88. 969-977, 1984.

GOLDSTEIN, A. N.; ECHER, C. M.; ALIVISATOS, A. P.; **Melting in Semiconductor Nanocrystals**. *Science*, 256 (5062) 1425-1427, 1992.

LI, H. D. *et al.*; *Appl. Phys. Lett.* 76-2053, 2000.

HINES, M. A.; GUYOT-SIONNEST, P.; **Bright UV-Blue Luminescent Colloidal ZnSe Nanocrystals**. *J. Phys. Chem. B* , 3655–3657, 102 (19) 3655-3657, 1998.

JAECKEL, G. Z.; *Tech. Phys.*, 6, 301-304, 1926.

JIANG, Lu-wen *et al.*; **Microwave-assisted synthesis of surface-passivated doped ZnSe quantum dots with enhanced fluorescence**. *Chemical Physics Letters*, [s.l.], v. 510, n. 1-3, p.135-138, jun. 2011. Elsevier BV.

- JONES, M. *et al.*; **Photoenhancement of luminescence in colloidal CdSe quantum dot Solutions.** *J. Phys. Chem. B*, 107 (12) 11346-11352, 2003.
- LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H.; **Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols.** *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 72, p. 4847-4854, 1950.
- LAN, Guo-yu *et al.*; **Photo-assisted synthesis of highly fluorescent ZnSe(S) quantum dots in aqueous solution.** *Journal Of Materials Chemistry*, [s.l.], v. 17, n. 25, p.2661-2667, 2007. Royal Society of Chemistry (RSC).
- LESNYAK, V.; GAPONIK, N.; EYCHMÜLLER, A.; **Colloidal semiconductor nanocrystals: the aqueous approach.** *Chem. Soc. Rev.*, [s.l.], v. 42, n. 7, p.2905-2929, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC).
- LI, L. S. *et al.*; **High quality ZnSe and ZnS nanocrystals formed by activating zinc carboxylate precursors.** *Nano Lett.*; 4 (11) 2261-2264, 2005.
- LIANG, Q. *et al.*; **Hydrothermal synthesis of ZnSe: Cu quantum dots and their luminescent mechanism study by first-principles.** *Journal Of Luminescence*, [s.l.], v. 143, p.185-192, nov. 2013. Elsevier BV.
- MA, J. *et al.*; **Photostability of thiol-capped CdTe quantum dots in living cells: the effect of Photooxidation.** *Nanotechnology*, 17 (9) 2083-2089, 2006.
- MICHALET, F. F. *et al.*; **Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging and Diagnostics.** *Science*, 307 (5709) 538-544, 2005.
- MIRNAJAFIZADEH, F. *et al.*; **Hydrothermal synthesis of highly luminescent blue-emitting ZnSe(S) quantum dots exhibiting low toxicity.** *Materials Science And Engineering: C*, [s.l.], v. 64, p.167-172, jul. 2016. Elsevier BV.
- MOOS, R.; **Produção e caracterização de pontos quânticos a base de sulfeto de zinco via ablação a laser em meio líquido.** 2015. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.
- MORRINSON, M. A.; ESTLE, T. L.; LANE N. F.; **Quantum States of Atoms, Molecules, and Solids.** Nova Jersey, Prentice-Hall, 1976.
- MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G.; **Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites.** *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 8706, 1993.
- PEREIRA, G. *et al.*; **Quantum Dots.** In: Margarita Sanchez-Dominguez, Carlos Rodriguez-Abreu. (Ed.). *Nanocolloids - A Meeting Point for Scientists and Technologists*. 1ed.: Elsevier, v. 1, p. 131-158, 2016.
- PILENI, M. P.; **Nanosized Particles Made in Colloidal Assemblies.** *Langmuir*, [s.l.], v. 13, n. 13, p.3266-3276, jun. 1997. American Chemical Society (ACS).
- PROCESS RESEARCH ORTECH INC.; Disponível em: <<https://processresearchortechincselenium.weebly.com/extraction--properties.html>>. Acesso em: 05/02/2018.
- REZENDE, S. M.; **Materiais e dispositivos eletrônicos.** 2. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.

- RIBEIRO, R. T. *et al.*; **Electrochemical synthetic route for preparation of CdTe quantum-dots stabilized by positively or negatively charged ligands.** Green Chemistry, [s.l.], v. 15, n. 4, p.1061-1066, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC).
- ROGACH, A. L. *et al.* **Aqueous Based Semiconductor Nanocrystals.** Chemical Reviews, [s.l.], v. 116, n. 18, p.10623-10730, 2 set. 2016. American Chemical Society (ACS).
- ROGACH, A. L.; **Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Application.** Springer Wien: New York, cap. 1, 2008.
- ROGACH, A. L.; *et al.*; **Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals.** Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie, [s.l.], v. 100, n. 11, p.1772-1778, nov. 1996. Wiley-Blackwell.
- SANTOS, B. S. *et al.*; **Applied Physics A.** Materials Science & Processing, 89, 957-961, 2007.
- SANTOS, B. S.; **Obtenção de nanopartículas de CdS em sistemas amorfos e a investigação de suas propriedades óptico não lineares em meio aquoso.** *Tese de Doutorado em Química.* Recife: Universidade Federal de Pernambuco- UFPE, 2002.
- SANTOS, B. S. *et al.*; **Size and Band-Gap dependences of the First Hyperpolarizability of Cd_xZn_{1-x}S,** *Journal of Physical Chemistry. B*, 106 (21) 5325-5334 2002.
- SANTOS, B. S.; FARIAS, P. M. A. de ; FONTES, A.; **SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS FOR BIOLOGICAL APPLICATIONS.** In: Mohamed Henini (Editor in Chief). (Org.). *Handbook of Self Assembled Semiconductor Nanostructures Novel Devices in Photonics and Electronics.*: Elsevier, 2008.
- SAXENA, R. S.; GUPTA, K. C.; MITTAL, M. L.; **Potentiometric and conductometric studies on the composition and stability of zinc complexes of thiomalic acid.** Canadian Journal Of Chemistry, [s.l.], v. 46, n. 2, p.311-315, 15 jan. 1968. Canadian Science Publishing.
- SCHMID, G.; **Nanoparticles From Theory to Application.** Weinheim, WILEYVCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
- SHAVEL, A.; GAPONIK, N.; EYCHMÜLLER, A.; **Efficient UV-Blue Photoluminescing Thiol-Stabilized Water-Soluble Alloyed ZnSe(S) Nanocrystals.** The Journal Of Physical Chemistry B, [s.l.], v. 108, n. 19, p.5905-5908, maio 2004. American Chemical Society (ACS).
- SILVA, A. C. A.; **Pontos Quânticos Semicondutores Sintetizados via Soluções Coloidais Aquosas: Estudos e Aplicações Nanobiotecnológicas.** 2014. 142 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.
- SILVA, F. O. *et al.*; **O Estado da Arte da Síntese de Semicondutores Nanocristalinos Coloidais.** Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del-Rei, Campus Dom Bosco, MG, Brasil. Quim. Nova, Vol. 33, Nº 9, 1933-1939, 2010.
- SILVA, L. A.; MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B. de. **Por que todos os nitratos são solúveis?** *Química Nova*, [s.l.], v. 27, n. 6, p.1016-1020, dez. 2004. FapUNIFESP (SciELO).
- SILVA, T. G. da.; **Obtenção e Caracterização de Pontos Quânticos Fluorescentes de ZnSe:Mn.** 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Farmácia, Centro de Ciências da Saúde, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

- SOHEYLI, E.; SAHRAEI, R.; NABIYOUNI, G.; **PH-dependent optical properties of N-acetyl-L-cysteine-capped ZnSe(S) nanocrystals with intense/stable emissions.** Journal Of Nanoparticle Research, [s.l.], v. 19, n. 3, p.91-106, 28 fev. 2017. Springer Nature.
- SPANHEL, L. *et al.*; **Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles.** J. Am. Chem. Soc., 109 (19) 5649-5655, 1987.
- SUN, Y.; **Controlled Synthesis of Colloidal Silver Nanoparticles in Organic Solutions: Empirical Rules for Nucleation Engineering.** Chemical Society Reviews, v. 42, p. 2497-2511, 2013.
- SUYVER, J. F.; **Synthesis, Spectroscopy and Simulation of Doped Nanocrystals, Ph. D thesis,** Physics and Chemistry of Condensed Matter, Debye Institute: Utrecht, 2003.
- VISWANATHA, R.; SARMA, D. D.; **Growth of Nanocrystals in Solution.** Nanomaterials Chemistry, [s.l.], p.139-170, maio 2007. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- WANG, Y.; HERRON, N.; **Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties.** *J. Phys. Chem.*, 95 (2) 525-532, 1991.
- WANG, Y. *et al.*; **Mechanism of Strong luminescence photoactivation of citrate-stabilized water-soluble nanoparticles with CdSe cores.** *J. Phys. Chem. B*, 108, 15461, 2004. (WANG et al., 20, 2004).
- WANG, C.; MA, Q.; SU, X.; **Synthesis of CdTe nanocrystals with mercaptosuccinic acid as stabilizer.** *Journal of nanoscience and nanotechnology*, v. 8, n. 9, p. 4408-4414, 2008.
- WELLER, H.; **Colloidal semiconductor Q-particles: Chemistry in the transition region between solid state and molecules.** *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32 (1) 41-53, 1993.
- YANG, D.; CHEN, Q.; XU, S.; **Synthesis of CdSe/CdS with a simple non-TOP-based route.** *J. Luminescence*, 126 (2) 853-858, 2007.
- ZHOU, W. *et al.*; **The effect of dopant and optical micro-cavity on the photoluminescence of Mn-doped ZnSe nanobelts.** *Nanoscale Research Letters*, [s.l.], v. 8, n. 1, p.314-324, jul. 2013. Springer Nature.
- ZHU, Y. *et al.*; **One-pot preparation of highly fluorescent cadmium telluride/cadmium sulfide quantum dots under neutral-pH condition for biological applications.** *Journal of colloid and interface science*, v. 390, n. 1, p. 3-10, 2013.