



Universidade Federal de Sergipe
Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais

CHARLENE REGINA SANTOS MATOS

*Síntese e Aplicação de Nanocristais
semicondutores inorgânicos ternários*

SÃO CRISTÓVÃO, SE-BRASIL

Junho, 2016.

CHARLENE REGINA SANTOS MATOS

*Síntese e Aplicação de Nanocristais
semicondutores inorgânicos ternários*

ORIENTADOR: PROF^a DR^a IARA DE FATIMA GIMENEZ

CO-ORIENTADOR: PROF^a DR^a ELIANA MIDORI SUSSUCHI

SÃO CRISTÓVÃO, SE-BRASIL

Junho, 2016

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Matos, Charlene Regina Santos
M433s Síntese e aplicação de nanocristais semicondutores inorgânicos ternários / Charlene Regina Santos Matos ; orientador Iara de Fátima Gimenez. - São Cristóvão, 2016.
179f. : il.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2016.

1. Semicondutores. 2. Nanocompósitos (Materiais). 3. Eletrodos. 4. Análise eletroquímica. I. Gimenez, Iara de Fátima, orient. II. Título.

CDU 544.018.47-039.6

"SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES INORGÂNICOS TERNÁRIOS"

Charlene Regina Santos Matos

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe
como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

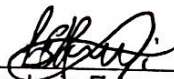
Aprovada por:



Prof. Dra. Iara de Fátima Gimenez



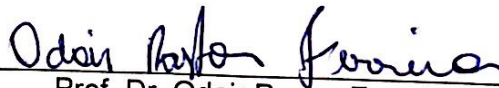
Prof. Dr. Nivan Bezerra da Costa Júnior



Prof. Dr. Luis Eduardo Almeida



Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda



Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Junho/2016

*“Entenda seus medos, mas jamais deixe
que eles sufiquem os seus sonhos.”*

Alice no País das Maravilhas

Agradecimentos

O sentimento mais belo, profundo e genuíno que conheço é a gratidão. ***Esse sentimento vai além de “muito obrigado”, ultrapassa gentilezas, desencadeia o reconhecimento da necessidade da reforma íntima*** porque a gratidão dá, a quem a sente, amostras grátis de felicidade. ***Quando você sente gratidão, você está concentrando sua atenção em Deus e nas bênçãos que Ele lhe presenteia todos os dias da sua vida, como um pai generoso e bom, assim*** ser grato nos conecta com o poder de Deus. ***Seja grato para ser melhor! O pensamento de gratidão está sempre concentrado no melhor, nas coisas que provocam gratidão.*** Por isso quem é grato se torna uma pessoa melhor, atrai o que há de melhor e recebe o que há de melhor.

Tudo o que você quer que a vida lhe oportunize chega a você mais rápido quando você é grato. Grato a quê? Grato a Deus, à vida, à luz e ao calor do Sol, ao verde das árvores, às flores, aos animais, aos *meus pais Reginaldo e Fátima* que souberam me educar, e me conduzir para o caminho do bem (vocês estarão comigo por onde eu andar), ao meu marido/amigo/companheiro *Alisson* por sonhar, acreditar e concretizar os meus sonhos, aos meus filhos de pelo: *Flash, Gugu e Lala*, que ficam a todo o momento ao meu lado, aos meus irmãos *Ytalo e Aloisio*, meus avós, avôs, tias (os), primas (os), *minhas cunhadas Socorro e Walberlânia*, aos meus sogros *Jailton e Aparecida*, aos meus antepassados, aos espíritos amigos; grato às dificuldades que geram excelentes aprendizados e não me deixam permanecer no mesmo lugar, ao passado que me trouxe até aqui e ao futuro que estou construindo.

A minha querida orientadora/tutora/amiga *prof^a Dr^a Iara Gimenez*, a que *me inspira*, a que desmistificou o mundo científico, a quem me dedicou inúmeras horas de histórias, aprendizado, amizade, sinceridade e otimismo.

A *prof^a Dr^a Eliana Midori* pela confiança e dedicação ao meu trabalho, por sua amizade, as suas palavras de incentivo, as gentilezas, por reabrir as portas do LSAM.

Aos *amigos* que reencontrei nessa jornada evolutiva e estiveram e continuam comigo desde a graduação: Ana Clécia, Danielle Barros, Débora Bezerra. Aos *amigos* que dedicaram horas (dia, noite e madrugada) de trabalho e descontração na UFS e no *WhatsApp*: Hélio, Luan, Thalita e Tiago. Aos *amigos do P2CEM*, José Carlos e Ivory, em que passamos horas de estudo, incentivo, agonia e conquistas.

Aos *amigos fora da fronteira da UFS*, Adriana, Emanuel, Cristiane, Felipe, Marcelo, Dudu, Janin, Fátima e principalmente Vivi Tavares por inúmeros momentos de papo cabeça na varanda ou na janela de casa.

Aos *colegas do P2CEM* que fizeram parte desses 6 anos de história, Karine (Kaká), David, Liliane, Viviana, Andrea Macleybiane, Darcio, Cochiran, Ana Paula, Anderson Mansfield, Anderson Ezequiel, Jamilly. E aos colegas do LAN, Mirna, Ricardo, Genelane Douglas e Cristiane.

Aos *professores* que participaram das minhas bancas de pesquisa e aos que corrigirão essa tese.

Ao *prof. Dr. Luis Eduardo* por ser tão carinhoso comigo, e por sempre disponibilizar os equipamentos de caracterização óptica.

Ao *prof. Dr. Marcelo Macêdo* e ao *prof. Dr. Frederico Cunha* (NUPEG) por disponibilizar o laboratório de Corrosão e Nanotecnologia.

Ao *prof. Dr. Luiz Pereira* por horas de Microscopia.

Ao *prof. Dr. Arben Merkoçi* e ao *Dr. Edén Morales* (*Nanobioelectronics and Biosensors Group*) por abrir seus laboratórios tão prontamente, e ao *Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia (ICN2)* pela maravilhosa estadia. Aos colegas que fiz em Barcelona, Lívia Flório, Thiago, Alejandro, Alfredo Gravanullo, Ana, Marisol, Katiane e a Valdeci, os quais dividiram grandes momentos intelectuais, culturais e de descontração.

Ao *prof. Dr. Mário Ernesto* e a *profª Drª Zélia Macedo* por disponibilizar equipamentos de caracterização.

Ao Departamento de Química pelo uso dos equipamentos multiusuários (Grazielle, Dayara e Silvânio) e aos Técnicos Edinalva e Fabrício.

As pessoas que fazem o Centro espírita caminho da redenção, por tanto conhecimento, sensibilidade, e por mostrarem de forma tão simplificada que a ciência e a religião são complementares.

Ao P²CEM, ao CNPq (pela bolsa de Doutorado concedida) e a CAPES (pela bolsa de Doutorado Sanduíche).

Através dessas pessoas, agradeço a todos que contribuíram para essa evolução pessoal e científica.

Resumo da Tese apresentada ao P2CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.Sc.)

SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES
INORGÂNICOS TERNÁRIOS

Charlene Regina Santos Matos

Junho/2016

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Iara de Fátima Gimenez

Co-orientador: Prof^ª Dr^ª Eliana Midori Sussuchi

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Neste trabalho, as ligas de nanocristais semicondutores (NCs), ZnCdTe e MgCdTe foram obtidas via abordagem *Bottom-up*, em síntese aquosa assistida por rota hidrotermal convencional e rota hidrotermal assistida por micro-ondas. Para a síntese de NCs de ZnCdTe foram utilizados diferentes variáveis da síntese como, pH, estabilizantes (ácido mercaptopropiônico e glutathione), proporção Zn/Cd e tempo. Os diferentes parâmetros de síntese (tempo, composição e estabilizantes como, glutathione e glutathione/citrato de sódio) também foram investigados na obtenção de um sistema inédito de NCs semicondutores de MgCdTe. Os espectros de absorção UV-Vis e emissão (PL) mostraram dependência da composição (Zn/Cd e Mg/Cd) que foi alterada dependendo do parâmetro de síntese. Esses resultados foram corroborados pela microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e para os NCs de MgCdTe, sendo que a composição foi estudada quantitativamente pela espectrometria de absorção atômica (AAS). A voltametria cíclica foi utilizada como uma técnica complementar as caracterizações ópticas na determinação do *band gap* dos NCs semicondutores, obtendo resultados aproximados. Novos compósitos de derivados de grafeno (a partir de ácido cítrico e grafite) modificados com NCs de MgCdTe foram preparados satisfatoriamente por síntese hidrotermal *in situ* e caracterizados por PL e TEM. Para avaliar o comportamento eletroquímico dos novos compósitos foram fabricados eletrodos de pasta de carbono *home-made* e modificados com os compósitos, que foram usados pela primeira vez, no estudo da eletrooxidação de Epinefrina e Lidocaína e suas misturas. A voltametria de pulso diferencial (DPV), demonstrou ser uma técnica sensível na determinação de ambas as espécies eletroativas com limites de detecção que chegaram a $9,2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ para Epinefrina e $9,5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ para a Lidocaína.

Palavras – chave: nanocristais semicondutores ternários, síntese aquosa, nanocompósito, eletrodo de pasta de carbono, detecção eletroquímica.

Abstract of Thesis presented to P2CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (D.Sc.).

SYNTHESIS AND APPLICATION OF INORGANIC SEMICONDUCTOR
NANOCRYSTALS TERNARY

Charlene Regina Santos Matos

June/2016

Advisors: D.Sc. Iara de Fátima Gimenez

D.Sc. Eliana Midori Sussuchi

Department: Materials Science and Engineering

In this work, semiconductor nanocrystal alloys (NCs), ZnCdTe and MgCdTe were obtained by the bottom-up approach in aqueous synthesis assisted by conventional and microwave-assisted hydrothermal route. Different synthesis variables such as pH, capping agent (mercaptopropionic acid and glutathione), Zn/Cd ratio and time were used for ZnCdTe nanocrystal synthesis. For MgCdTe synthesis, pH was kept constant while time, Mg/Cd ratio and capping agent were evaluated. UV-Vis absorption and emission spectra (PL) showed composition dependence (Zn / Cd and Mg / Cd) which was altered depending on the synthesis parameter. These results were corroborated by transmission electron microscopy (TEM) as well as for chemical analysis by atomic absorption spectrometry. Cyclic voltammetry was used as a complementary technique to optical characterizations in the determination of semiconductor NCs band gap, obtaining approximate results. Novel nanocomposites of graphene derivatives (from citric acid and graphite) modified with NCs of MgCdTe were satisfactorily prepared by in situ hydrothermal synthesis and characterized by PL and TEM. Homemade modified carbon paste electrodes were built to evaluate the electrochemical behavior of the new composites, being used for the first time to the study of epinephrine and lidocaine eletrooxidation and their mixtures. The differential pulse voltammetry, proved to be a sensitive technique in both determination of electroactive species with detection limits that reached $9.2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, for epinephrine and $9.5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ for lidocaine.

Key-words: ternary nanocrystals Semiconductors, aqueous synthesis, nanocomposite, carbon paste electrode, Electrochemical detection.

Lista de Figuras

- Figura 1.** Representação esquemática (a) de Nanocristais esféricos de ligas homogênea e em gradiente e de estrutura tipo caroço-casca usando como exemplo o NC de ZnCdTe. (b) Diferentes tipos de estrutura caroço-casca com a possível localização do elétron-buraco. _____ 4
- Figura 2.** Ilustração esquemática das mudanças das de densidade de estados quânticos (DOS) em função do número de átomos ou formas (OM: Orbital molecular, OA: orbital atômico, HOMO: orbital molecular mais alto ocupado, LUMO, orbital molecular mais baixo não ocupado). Figura adaptada da Ref.[36]. _____ 5
- Figura 3.** (a) Evolução das estruturas dos níveis de energia de uma molécula diatômica hipotética para um semicondutor bulk. (b) Diagrama hipotético LCAO de uma unidade de CdTe. Figuras adaptadas da Ref [38]. _____ 7
- Figura 4.** (a) Ilustração esquemática dos níveis de energia de elétron (E^e) e buraco (E^h) e as transições ópticas (setas verdes) em um NC semicondutor. (b) Transições ópticas no espectro de absorção de um NC CdTe. Figura adaptada da Ref. [38]. _____ 9
- Figura 5.** (a) Ilustração dos processos de transições eletrônicas; (b) Espectros de Absorção e Emissão de suspensões coloidais de NCs de CdTe em diferentes tamanhos. Figura adaptada da referência [37]. _____ 11
- Figura 6.** (a) Esquema de transições eletrônicas para absorção e emissão óptica; (b) E os correspondentes espectros de Absorção e Emissão. _____ 13
- Figura 7.** Ilustração da superfície química de NCs de semicondutores. Figura adaptada da Ref. [85]. _____ 16
- Figura 8.** Estrutura química de alguns estabilizantes tiolados utilizados na preparação de NCs via rota aquosa. Adaptada da Ref. [76]. _____ 17
- Figura 9.** Espectros de emissão dependentes do tipo de NCs. Adaptada da referência [1]. _____ 18
- Figura 10.** Propriedades fotoluminescentes dependentes do tamanho dos NCs semicondutores. Figura adaptada da Ref. [37] _____ 23
- Figura 11.** Processos de transferência de elétrons (a) Fotoexcitação (PL) e eletroquímicos (EQ) em um cristal simples dividido em duas partes: caroço (parte interna) e superfície e as bandas de energia correspondentes (BV e BC) em conexão com um eletrodo; Representação esquemática dos processos de transferência de carga envolvendo NCs semicondutores. (b) Transferência de um elétron do eletrodo para o

NC; (c) Transferência de um elétron do NC para o eletrodo; (d) Injeção simultânea de um elétron e formação de um buraco em dois NCs não interagidos. _____ 24

Figura 12. Diagrama representativo da relação da Voltametria Cíclica com a estrutura de bandas dos NCs. _____ 25

Figura 13. (a) Estrutura química de uma folha simples de óxido de grafeno de acordo com o modelo de Lerf–Klinowski [151],[152]; (b) Estrutura do óxido de grafeno reduzido [153]. _____ 28

Figura 14. Cálculo da separação de energia das transições $\pi-\pi^*$ como uma função do número de anéis aromáticos (N). Figura adaptada da Ref. [154]. _____ 30

Figura 15. (a) Adaptada da Referência [202]. Esquema modelo para a síntese de Óxido de grafeno (GO). Os pontos pretos representam os átomos de oxigênio do GO. (b) Imagens digitais dos NCs sob luz UV (365 nm). _____ 41

Figura 16. Modelo de eletrodo home-made de seringa de polipropileno. _____ 43

Figura 17. Síntese de NCs de ZnCdTe-MPA-MW em diferentes pH (9,0, 10,0; 11,0; 11,5; 12,0) (a) Espectros de Absorção dos NCs. (b) Espectros de emissão dos NCs excitados em 350nm (c) 450nm (pH12,0). (d) Fotos dos NCs excitados sob luz UV-365 nm. _____ 48

Figura 18. Síntese de NCs de ZnCdTe-MPA-Hidro em diferentes pH (a) Espectros de Absorção das NPs. (b) Espectros de emissão dos NCs excitados em 450nm. (c) Fotos dos NCs excitados sob luz UV-365 nm. _____ 50

Figura 19. Síntese de NCs de ZnCdTe-GSH-MW em diferentes pH (a) Espectros de Absorção dos NCs. (b) Espectros de emissão dos NCs excitados em 450nm. (c) Fotos dos NCs excitados sob luz UV-365 nm. _____ 51

Figura 20. Síntese de NCs de ZnCdTe-Hidrotermal em diferentes pH (9.0, 10.0, 11.0, 11.5, 12.0) (a) Espectros de Absorção dos NCs. (b) Espectros de emissão dos NCs excitados em 450nm. (c) Fotos dos NCs excitados sob luz UV-365 nm. _____ 53

Figura 21. Efeito do pH em relação ao comprimento de onda de emissão das amostras de ZnCdTe com diferentes estabilizantes e tratamento térmico. _____ 54

Figura 22. Rendimento quântico Fluorescentes dos NCs e ZnCdTe-MPA e ZnCdTe-GSH, método hidrotermal. _____ 55

Figura 23. Modelo esquemático de NCs de ZnCdTe-MW estabilizados (a) MPA, (b) GSH. _____ 57

Figura 24. Espectros de absorção de NCs ZnCdTe preparados por micro-ondas com diferentes relações estequiométricas cátions-estabilizantes (2-1,7; 2-2; 2-2,4). (a)MPA, (b)GSH. _____ 58

Figura 25. Síntese de NC de ZnCdTe-MW em diferentes tempos (5, 10, 20, 30, 40 min) (a)Espectros de Absorção dos NCs. (b) Espectros de emissão dos NCs excitados em 450nm. (c) Fotos dos NCs a luz ambiente. (d) Modelo esquemático do band gap de absorção e emissão de um fóton em função do tempo. (e) Fotos dos NCs excitados sob luz UV-365 nm. _____ 62

Figura 26. Voltamogramas cíclicos dos NCs de ZnCdTe-MPA ($1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) em solução tampão pH 9,0 e em $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, preparadas em diferentes pH de síntese.(a) pH 9; (b) pH 11; (c) pH 11,5; (d) pH 12. A linha azul corresponde ao potencial de circuito na direção positiva e a linha vermelha na direção negativa. _____ 65

Figura 27. Voltamogramas cíclicos dos NCs de ZnCdTe-MPA ($1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) em solução tampão pH 9,0 e em $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, preparadas em diferentes pH de síntese: pH 9 (-); pH11 (-); pH11,5 (-); pH12 (-). _____ 69

Figura 28. (a) Diagrama esquemático HOMO-LUMO. (b) Valores de HOMO e LUMO dependente do pH dos NCs. _____ 71

Figura 29. Voltamogramas cíclicos dos NCs de ZnCdTe-MPA ($1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) em solução tampão pH 9,0 e em diferentes velocidades de varredura (v), preparadas em diferentes pH de síntese (a) pH 9; (b) pH11; (c) pH11,5; (d) pH12. _____ 73

Figura 30. Voltamogramas cíclicos dos NCs semicondutores ($1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) em solução tampão pH 9,0 e em $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. Estudo da Influência do tipo de estabilizante de superfície: (a) ZnCdTe-MPA; (b) ZnCdTe-MPA/GSH. _____ 73

Figura 31. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos NCs de ZnCdTe com diferentes estabilizantes e pH (a) ZnCdTe-MPA-pH9; (b) ZnCdTe-MPA-pH11,5; (c) ZnCdTe-GSH-pH9; (d) ZnCdTe-GSH-pH11,5. _____ 76

Figura 32. Microscopia Eletrônica de Transmissão dos NCs de ZnCdTe com diferentes relação metal-estabilizante. (a) Relação metal-estabilizante 2,0; (b) Relação metal-estabilizante 2,4. _____ 77

Figura 33. Microscopia Eletrônica de transmissão de NCs de ZnCdTe dependentes do tempo de síntese. (a) 10 minutos; (b) 20 minutos; (c)/(d) 30 minutos. _____ 78

Figura 34. Ligas ternárias NCs de MgCdTe-GSH com diferentes tempos de tratamento Hidrotermal (20, 30, 40, 50 e 80 min): (a) Espectros de emissão. Os espectros de

emissão foram obtidos com o comprimento de onda de excitação em 400nm. (b) Espectros de absorção no UV-Vis. ; O gráfico inserido relaciona o tamanho calculado a partir da posição da banda de absorção com o tempo de reação. (c) Imagens digitais dos NCs sob luz UV (365nm). _____ 81

Figura 35. Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão dos NCs de MCT-GSH com diferentes tempos de síntese: (a) 20; (b) 30; (c) 50; (d) 80 minutos; (e) Razão Te-Cd-S calculados das % dos elementos obtidos através da Espectrometria de raios X por dispersão em energia (EDX). _____ 84

Figura 36. NCs de MgCdTe-GSH em diferentes tempos de síntese: (a) Voltamogramas Cíclicos realizados em solução tampão pH 9,0 e $v = 20 \text{ mV. s}^{-1}$; (b) Razão das concentrações dos metais Mg:Cd obtidos da Espectrometria de Absorção Atômica (AAS); (c) Band gap eletroquímico a partir do on set dos picos de E_{oxi} e E_{red} (—) e dos picos de E_{oxi} e E_{red} (---); (d) Band Gap óptico obtido do on set da banda de absorção no UV-Vis (—) e da banda máxima de emissão no PL (---). _____ 86

Figura 37. Ligas ternárias NCs de MgCdTe-GSH com diferentes composições Mg75%/Cd25%, Mg50%/Cd50%, Mg25%/Cd75%. (a) Espectroscopia fotoluminescente (PL); (b) Voltametria Cíclica (VC); (c) Band gap óptico e eletroquímico. _____ 89

Figura 38. (a) Espectros de absorção Uv-vis, (b) Fotoluminescência, (c) Voltametria Cíclica, (d) Figura esquemática representado os diferentes sítios de ligação da glutatona e os íons metálicos (1) pH 6.5-8.3, (2) pH 8.3-10.3, (3) pH >10.3 . Adaptada da referência [208]. _____ 90

Figura 39. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos NCs de MCT-GSH com diferentes pH de síntese: (A) 7; (B) 9; (C) 11. _____ 92

Figura 40. (a) Espectros de absorção Uv-vis, Figura inserida relacionada ao cálculo de Band gap, (b) Espectros de Fotoluminescência de NCs de MgCdTe-GSH e MgCdTe-GSH/CitNa. _____ 93

Figura 41. (a) Espectros de Absorção (b) Cálculo do band gap utilizando os dados do espectro de absorção no método Tauc e (c) Emissão fluorescente dos NCs de MgCdTe e do composto MgCdTe-Óxido de grafeno (GO-AC). Imagens digitais inseridas dos NCs sob luz UV (365 nm). _____ 97

Figura 42. Espectro de Emissão fluorescente dos NCs de MgCdTe-GSH-CitNa e do composto MgCdTe-Óxido de grafeno Reduzido (a partir do grafite). Imagens digitais dos NCs sob luz UV (365nm). _____ 99

- Figura 43.** *Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão: (a, b) Óxido de grafeno (GO-AC) – ácido cítrico; (c, d) Compósito de NCs MCT-GO-AC.* _____ 100
- Figura 44.** *Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão: (a, b) Óxido de grafeno (GO); (c, d) Óxido de grafeno reduzido (RGO); (e,f) Compósito de NCs MCT-RGO.* _____ 102
- Figura 45.** *Voltamogramas Cíclicos de NCs de MgCdTe (MCT) e dos compósitos de MgCdTe-óxido de grafeno (MCT-GO) e MgCdTe-óxido de grafeno reduzido (MCT-RGO) realizados em solução tampão borato pH 9,0 e $v = 100 \text{ mV. s}^{-1}$.* _____ 104
- Figura 46.** *Voltametria de pulso diferencial obtido dos NCs de MgCdTe (QD) e dos compósitos MgCdTe-grafeno (QD-RGO e QD-GO) em solução tampão fosfato em diferentes pHs. (a) correspondentes a oxidação em pH 6; (b) correspondentes a oxidação em pH 7; (c) correspondente a oxidação em pH 8.* _____ 105
- Figura 47.** *Comportamento eletroquímico de eletrodos de pasta de carbono em soluções de Ferri-Ferro (a) EPC e eletrodos modificados (b) EPC/QD, (c) EPC/QD-GO, (d) EPC/QD-RGO em diferentes velocidades de varredura. Gráfico do fit linear das correntes de pico A_2 (oxidação) e C_1 (redução) versus $v^{1/2}$.* _____ 108
- Figura 48.** *Variação de potencial (ΔE_p) dependente de diferentes velocidade de varredura (20, 50, 100, 200, 300 mV.s^{-1}) de eletrodos de pasta de carbono e eletrodos de pasta de carbono modificados em soluções de Ferri-Ferro.* _____ 109
- Figura 49.** *Mecanismo de Oxidação da Epinefrina.* _____ 110
- Figura 50.** *Estudo do comportamento eletroquímico por Voltametria Cíclica (50 mV/s) em diferentes eletrodos de pasta de carbono em solução de Epinefrina ($9,65 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) em tampão fosfato pH 7,0.* _____ 110
- Figura 51.** *Estudo do comportamento eletroquímico em diferentes eletrodos de pasta de carbono em solução de Epinefrina ($9,65 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) em tampão fosfato pH 7,0, DPV, 50 mV/s .* _____ 112
- Figura 52.** *DPV de EPC/QD-RGO em tampão fosfato (pH 7) contendo diferentes concentrações de epinefrina (0,11; 0,65; 0,86; 0,96; 1,1; 1,2; 1,4; 1,5; 1,7 $\mu\text{mol.L}^{-1}$). (a) Curva de calibração da corrente de oxidação (I_{pa}) vs. concentração da epinefrina (gráfico inserido).* _____ 112
- Figura 53.** *DPV de EPC/QD-GO em tampão fosfato (pH 7) contendo diferentes concentrações de epinefrina (0,43; 0,54; 0,65; 0,75; 0,86; 0,96; 1,1; 1,3; 1,4; 1,5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$). (a) Curva de calibração da corrente de oxidação (I_{pa}) vs. concentração da epinefrina (gráfico inserido).* _____ 113

- Figura 54.** Mecanismo de oxidação da Lidocaína. _____ 114
- Figura 55.** DPV de EPC/QD-RGO em tampão fosfato (pH 7) contendo diferentes concentrações de lidocaína (2,6; 6,9; 8,8; 10,7; 12,5; 14,4 $\mu\text{mol.L}^{-1}$). (a) Curva de calibração da corrente de oxidação (I_{pa}) vs. concentração da lidocaína (gráfico inserido). _____ 115
- Figura 56.** DPV de EPC/QD-GO em tampão fosfato (pH 7) contendo diferentes concentrações de lidocaína (5,1; 6,9; 8,8; 10,7; 12,5; 14,4 $\mu\text{mol.L}^{-1}$). (a) Curva de calibração da corrente de oxidação (I_{pa}) vs. concentração da lidocaína (gráfico inserido). _____ 116
- Figura 57.** (a) DPV de EPC/QD-RGO em tampão fosfato (pH 7) variando a concentração de epinefrina (EP): 0,54; 0,65; 0,75; 0,96; 1,1; 1,2 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e com lidocaína (LC) fixa: $1,28 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Curva de calibração da corrente (I) vs. concentração da epinefrina (gráfico inserido). (b) DPV de EPC/QD-RGO em tampão fosfato (pH 7) variando a concentração de lidocaína (LC): 5,1; 8,8; 10,7; 14,4 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e com epinefrina (EP) fixa: $1,59 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Curva de calibração da corrente de oxidação (I_{pa}) vs. concentração da lidocaína (gráfico inserido). _____ 117
- Figura 58.** (a) DPV de EPC/QD-GO em tampão fosfato (pH 7) variando a concentração de epinefrina (EP): 0,65; 0,75; 0,86; 1,06; 1,11; 1,39; 1,49; 1,59 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e com lidocaína (LC) fixa: $1,28 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Curva de calibração da corrente (I) vs. concentração da epinefrina (gráfico inserido). (b) DPV de EPC/QD-GO em tampão fosfato (pH 7) variando a concentração de lidocaína (LC): 0,64; 1,91; 2,55; 3,18; 3,82 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e com epinefrina (EP) fixa: $1,59 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Curva de calibração da corrente de oxidação (I_{pa}) vs. concentração da lidocaína (gráfico inserido). _____ 119
- Figura 59.** Estruturas (a) blenda de zinco; (b) wurtzita. Figuras obtida da ref. [249]. _____ 152
- Figura 60.** (a) Relação de dispersão de um elétron no vácuo, (b) Relação de dispersão de um elétron em um cristal unidimensional com parâmetro de rede a . (c) Esquema da zona reduzida para a relação de dispersão dado em (b). Figura adaptada da Ref. [41]. _____ 153
- Figura 61.** Representação da primeira zona de Brillouin para a estrutura cúbica de face centrada. _____ 154
- Figura 62.** Energias de separação das bandas das ligas ternárias obtidas dos semicondutores binários CdTe e MgTe. (a) $\text{Mg}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{Te}$, (b) $\text{Mg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ (c) $\text{Mg}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$. Figura adaptada da Ref.[247]. _____ 155

Figura 63. Separação de bandas de compostos semicondutores de blenda de zinco II-Te. Figura representativa adaptada da Ref. [222]. _____ 157

Figura 64. Representação esquemática da promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução em um semicondutor de band gap direto como resultado da absorção de um fóton. _____ 159

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Fatores de síntese variáveis*:	39
Tabela 2. Valores de comprimento de onda de absorção (λ_{abs}) e emissão (λ_{em}) máxima em nm dos NCs de ZnCdTe.	53
Tabela 3. Propriedades ópticas de NCs de ZnCdTe-GSH com variação da composição química	59
Tabela 4. Dados espectroscópicos de NCs de semicondutores de ZnCdTe-MPA	64
Tabela 5. Valores dos potenciais de oxidação e redução eletroquímico e as energias estimadas dos band gaps óptico e eletroquímico.	67
Tabela 6. Valores da separação de bandas ópticos e eletroquímicos.	91
Tabela 7. Comparação da eficiência de alguns eletrodos utilizados na detecção de epinefrina.	114

SUMÁRIO

Agradecimentos	ii
Resumo da Tese apresentada ao P2CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.Sc.)	iv
Abstract of Thesis presented to P2CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (D.Sc.).	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	xiii
SUMÁRIO	xiv
1. Introdução	1
1.1. Materiais Semicondutores II-VI em escala nanométrica	3
1.1.1. Estrutura e propriedades dos NCs semicondutores II-VI	3
1.1.2. Síntese e propriedades ópticas de NCs semicondutores	14
1.2.3. Propriedades Eletroquímicas de NCs semicondutores	23
1.2. Heteroestruturas baseadas em NCs semicondutores II-VI e grafeno	27
2. Objetivos	34
3. Reagentes e Métodos	36
3.1. Reagentes utilizados	36
3.2. Método geral de preparação de Nanocristais (NCs) de ligas.	36
3.2.1. Preparação de Nanocristais (NCs) de ligas ternárias de ZnCdTe	37
3.2.2. Preparação de Nanocristais (NCs) de ligas ternárias de MgCdTe	38
3.3. Preparação de óxido de grafeno a partir do Ácido Cítrico	40
3.4. Preparação de óxido de grafeno e grafeno reduzido a partir do grafite	41
3.5. Preparação do Compósito de <i>Quantum dots</i> ou Nanocristais de MgCdTe – grafeno	42

3.6. Preparação do Eletrodo modificado de pasta de carbono (EPCM) com <i>Quantum dots</i> de MgCdTe (QD) e Compósito de QD de MgCdTe – derivados de Grafeno	42
3.7. Preparo das soluções de Epinefrina e Lidocaína.	43
3.8. Técnicas de Caracterização:	43
4. Resultados e Discussão	47
4.1. Síntese e Caracterização óptica dos NCs de semicondutores de ZnCdTe	47
4.1.1. Influência do pH na síntese de NCs de ZnCdTe	47
4.1.2. Influência do tipo de tratamento térmico	53
4.1.3. Influência do tipo de estabilizante e da relação metal-estabilizante.	56
4.1.4. Influência da relação estequiométrica dos precursores Cd:Zn	59
4.1.5. Influência do tempo de Síntese	60
4.2. Caracterização Eletroquímica dos NCs de semicondutores de ZnCdTe	62
4.3. Caracterização morfológica dos NCs de ZnCdTe	74
5. Resultados e Discussão	81
5.1. Caracterização dos NCs semicondutores MgCdTe (MCT)	81
6. Resultados e Discussão	96
6.1. Caracterização do Compósito NCs semicondutores-grafeno	96
6.2. Comportamento Eletroquímico dos EPCM com NCs de MCT (QD) e compósitos NCs-grafeno (QD-RGO, QD-GO).	104
6.2.1. Caracterização Eletroquímica dos eletrodos em solução tampão em diferentes pHs.	104
6.2.2. Comportamento Eletroquímico dos eletrodos de pasta de carbono em solução de Ferri-Ferro.	106
6.2.3. Comportamento Eletroquímico dos eletrodos modificados em Epinefrina.	109
6.2.4. Determinação de Epinefrina em diferentes eletrodos modificados.	112
6.2.5. Determinação de Lidocaína em diferentes eletrodos modificados.	114
6.2.6. Determinação simultânea de Epinefrina e Lidocaína em diferentes eletrodos modificados.	116

Capítulo 7. Conclusões	120
8. Referências Bibliográficas	123
Apêndice I.	151

1. Introdução

Os *quantum dots* (pontos quânticos) é uma classe de materiais inorgânicos semicondutores em nanoescala, que têm todas as três dimensões confinadas a uma escala de comprimento de aproximadamente 1 a 50 nm. A literatura também se refere a eles como sistemas zero-dimensionais (0D), nanopartículas de semicondutores (NPs), nanocristal semicondutor (NCs), nanocristal quantum dots, nanocristalitos, *nanoclusters*, *colloids* ou *Q-particles*. Quando confinado em duas dimensões (1D), são produzidos *quantum wires* (fios quânticos), *rods* (bastões) e *tubes* (tubos), e no caso dos confinados em uma dimensão são produzidos *quantum wells* (poços quânticos), estrutura 2D.

Os Nanocristais à base de semicondutores do tipo II-VI são um dos mais importantes tipos de nanomateriais, devido a suas propriedades óptico-eletrônicas únicas tais como, espectro de absorção grande, bandas de emissão estreitas e simétricas e em diferentes comprimentos de onda, que faz com que estes sistemas estejam entre os nanomateriais mais investigados [1], [2] que diferem do semicondutor na forma macroscópica (*bulk*). Estas propriedades são determinadas pelo confinamento quântico, mais exatamente pelo efeito quântico dependente do tamanho, já que a estrutura eletrônica dos NCs é influenciada por seu tamanho. Os NCs do tipo II-VI podem ser preparados em distintos sistemas que são divididos em binários, ligas ternárias ou quaternárias, dopados e em sistemas heteroestruturados de semicondutores com outros tipos de nanopartículas inorgânicas, ou do tipo caroço-casca de semicondutores, e em sistemas híbridos [1], [3]–[6]

Para a obtenção desses diferentes tipos de estruturas de nanocristais semicondutores é de fundamental importância o conhecimento dos tipos de sínteses, que são divididas em duas abordagens: *Top-down* ou métodos físicos e *Bottom-up* ou métodos químicos. As sínteses que mais se destacam atualmente são as obtidas a partir de precursores organometálicos e a síntese aquosa, ambas obtidas da abordagem *Bottom up*. A síntese aquosa utiliza a água como solvente, é biocompatível e mais amigável com meio ambiente, não é restrita a atmosfera inerte, os produtos são facilmente obtidos em escala industrial, e ainda possibilita inúmeros tipos de funcionalizações tanto por interação eletrostática como por ligação covalente [1].

Portanto, a síntese e a investigação das propriedades óptico-eletroquímicas únicas dos NCs têm sido alvo de uma investigação extensiva em diferentes áreas da ciência, engenharia e tecnologia, pois ainda existem muitos desafios. No que diz respeito à síntese, podem ser destacadas a modificação das metodologias existentes ou propor novas metodologias, visando principalmente o controle do tamanho e monodispersividade dos cristais, e a modificação das composições que influencia diretamente a estrutura interna e a superfície. O estudo das propriedades possibilita as diferentes aplicações ópticas, eletroquímicas e fotoeletroquímicas [1], [3], [7]–[9].

Nesta última década, um grande interesse tem sido dado à investigação do grafeno e de seus derivados em áreas como a física, química e ciência dos materiais, biologia e vários tipos de engenharias. O interesse se deve principalmente as propriedades físicas excepcionais do grafeno, que é formado de um plano atômico simples de carbono, o que confere uma estrutura 2D e, assim, podem apresentar propriedades metálicas ou semicondutoras [10], [11]. Possui excelente condutividade, grande área superficial, alta elasticidade, *band gap* ajustável, biocompatibilidade, e especialmente, infinitas possibilidades de modificação ou funcionalização da estrutura carbônica [12]. Isto o torna uma excelente matriz para o crescimento de materiais inorgânicos (Nanopartículas metálicas, óxidos e semicondutores), com grande efeito sinérgico para o desenvolvimento de nanomateriais nos campos óptico-eletrônicos e eletroquímicos, sendo de grande importância na área de sensores químicos e biosensores [11], [13], [14].

1.1. Materiais Semicondutores II-VI em escala nanométrica

Nas últimas três décadas, uma intensa atenção tem sido dada a síntese, caracterização, propriedades e aplicações de Nanocristais semicondutores (NCs) ou Quantum dots (QDs) do tipo II-VI. Os semicondutores ocupam uma das grandes áreas de interesse da nanotecnologia e envolvem pesquisadores de engenharias, física, química, ciência de materiais e biologia molecular [15].

Este grande interesse está relacionado ao fato de os NCs serem uma classe de materiais intermediários entre átomos ou moléculas e semicondutores macroscópicos (*bulk*). Os Nanocristais semicondutores (NCs) podem ser considerados como grandes moléculas ou como cristais constituídos de poucos átomos. Com a diminuição da dimensão, ocorre o efeito de confinamento quântico, resultando em nanomateriais com propriedades dependentes do tamanho na faixa nanométrica [15], [16]. O entendimento da estrutura eletrônica é de grande importância porque leva a obtenção de estruturas específicas e com controle de tamanho e composição, o que favorece as mais diferentes aplicações na área de óptica e eletroquímica [7], [17].

1.1.1. Estrutura e propriedades dos NCs semicondutores II-VI

Os sistemas semicondutores em escala nanométrica do tipo II-VI são formados por elementos químicos que pertencem às famílias IIA, IIB e VIA da tabela periódica. Esses sistemas podem ser subdivididos em sistemas binários (CdS, CdSe e CdTe, HgTe, HgS, ZnS, ZnSe) [1], e sistemas de ligas ternárias homogêneas ou heterogêneas (mistura com contribuições diferentes dos sistemas binários de origem dentro da liga) (Fig. 1) que podem ser subdivididos em: 1) catiônicas formados por dois cátions da família IIA, IIB (MgCdSe, ZnCdSe, ZnCdTe, ZnCdS, HgCdTe) [18]–[22]; 2) ternários aniônicos formados por dois ânions da família VIA (CdSeTe) [23]. Os sistemas quaternários também podem ser formados a partir de dois elementos da família IIB e de dois elementos da família VIA (ZnCdTeSe, ZnCdSeS, CdSeTeS) [24]–[27] e ainda, os sistemas conhecidos por caroço-casca ou heteronanocristais de semicondutores não óxidos (Fig. 1a). Tais sistemas são constituídos por dois ou mais tipos diferentes de semicondutores inorgânicos, que são combinados por uma ou mais heterointerfaces, em 3 classes que são distinguidas por causa da localização dos portadores de carga depois da fotoexcitação e são nomeados de alinhamento de bandas tipo I, tipo I reverso (ou quase tipo II) e tipo II (Fig. 1b). [4], [5], [19], [28]–[35].

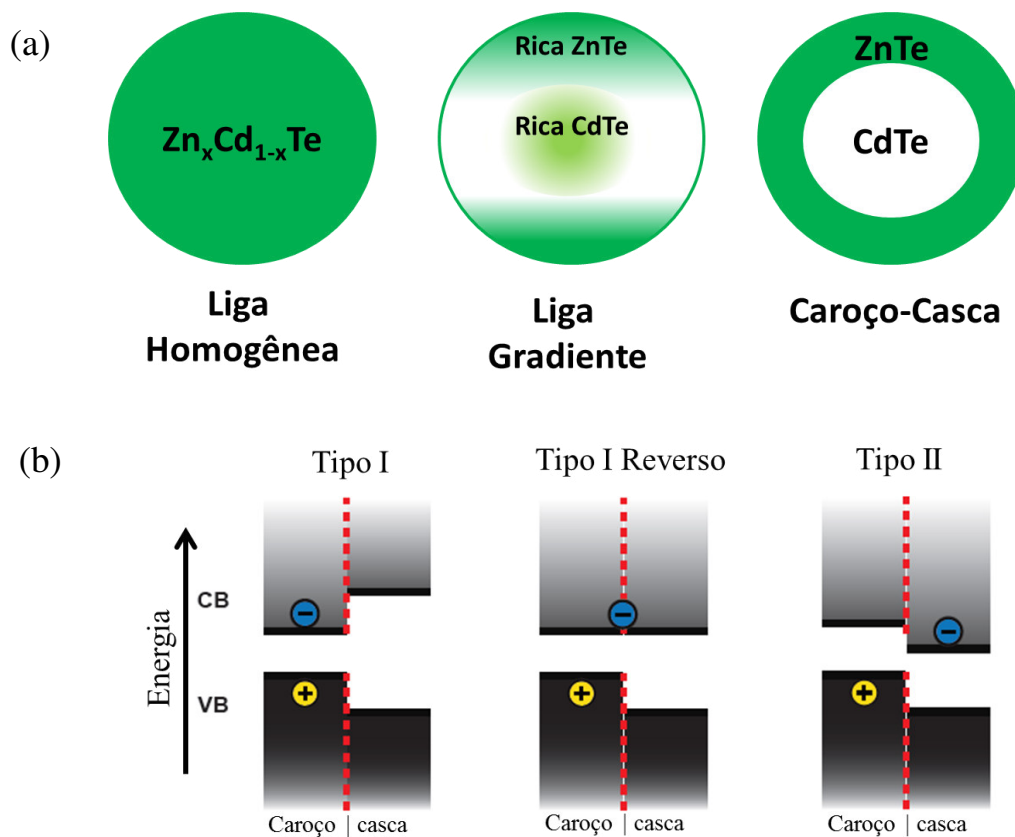


Figura 1. Representação esquemática (a) de Nanocristais esféricos de ligas homogênea e em gradiente e de estrutura tipo caroço-casca usando como exemplo o NC de ZnCdTe. (b) Diferentes tipos de estrutura caroço-casca com a possível localização do elétron-buraco.

Os semicondutores binários em escala nanométrica cristalizam em estruturas estáveis do tipo blenda de zinco (MgSe, MgTe, ZnSe, ZnTe, CdTe) e wurtzita (MgS, ZnS, CdS, CdSe), similares às estruturas observadas nos semicondutores macroscópicos e apresentado no apêndice I. Nestes compostos, poderá haver transição de fase quando forem obtidas ligas de 3 ou mais componentes em que pelo menos um dos componentes seja de estrutura cristalina diferente, sendo necessário para tanto variar alguns fatores como, por exemplo, a composição da mistura dos sistemas binários de origem [36].

Quando comparados aos semicondutores em escala macroscópica, os NCs semicondutores têm propriedades dependentes do tamanho, portanto, é interessante o ajuste do tamanho e também da forma em uma escala nanométrica de 1-50 nm. Essa redução de tamanho modifica diretamente a estrutura eletrônica do semicondutor e provoca o aparecimento do efeito do confinamento quântico, que resulta em duas principais consequências. A primeira é a modificação da densidade de estados nas

bordas das bandas (Fig. 2), originando níveis discretos de energias, com estados de energia bem separados devido ao pequeno número de átomos nos NCs. Podem-se apresentar pequenos cristais com morfologia preferencialmente esférica (0D - Quantum dots), como também é possível o controle da síntese para a obtenção de outras morfologias de dimensões muito pequenas (0D- cubos, estrelas, pirâmides; 1D- nanofitas, fios; 2D – placas, discos, nanoanéis) [37]. A segunda consequência é manifestada nos espectros de absorção e de emissão dos NCs, pois se alteram as energias da separação de bandas que são deslocadas para maiores ou menores energias dependentes do tamanho e do tipo de semiconductor [36], [37].

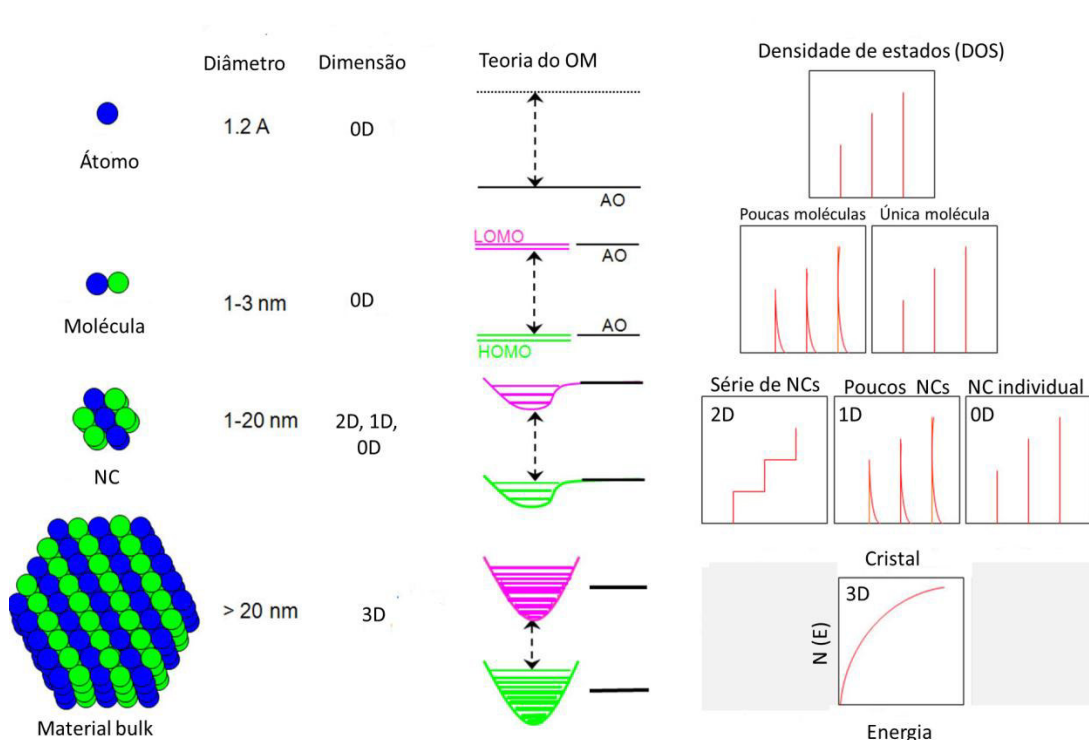


Figura 2. Ilustração esquemática das mudanças das de densidade de estados quânticos (DOS) em função do número de átomos ou formas (OM: Orbital molecular, OA: orbital atômico, HOMO: orbital molecular mais alto ocupado, LUMO, orbital molecular mais baixo não ocupado). Figura adaptada da Ref.[36].

Para explicar o efeito do confinamento quântico, duas abordagens foram propostas: *Top-Down*, baseado na Física do Estado Sólido, na qual o NC é tratado como um pequeno fragmento do semiconductor macroscópico e a abordagem *Bottom-Up*, baseado na Química Quântica, no qual o NC é tratado como uma grande molécula.

Na abordagem *Top-Down*, o éxciton é confinado com a redução do tamanho do semicondutor macroscópico a um NC semicondutor (Fig. 3a) isto é, quando o tamanho do NC torna-se comparável ao raio de Bohr do éxciton do material macroscópico (*bulk*), os níveis de energia do éxciton passam a mudar devido ao confinamento espacial da função de onda do éxciton. Portanto, a função de onda total do éxciton (Ψ_{tot}) é o resultado do produto da função de onda Bloch (ψ_{bloch}) descrevendo as propriedades do semicondutor macroscópico (zona Brillouin e a estrutura de banda - valores de k próximo ao band gap) e da função envelope (ϕ_{env}) ou função de onda de uma partícula no potencial esférico que descreve os efeitos do confinamento nos portadores de carga (elétron, buraco e éxciton). Deste modo, a função envelope resolveria a equação de Schrodinger para uma partícula na caixa. Sendo assim, o NC seria uma representação de uma caixa potencial esférica ou em 3 dimensões (se o confinamento é o mesmo em todas as direções) com os carreadores de carga confinados [38]–[41].

Para investigar os efeitos do confinamento em um par elétron-buraco em estruturas de NCs semicondutores, foram definidos dois principais regimes de confinamento: regime de confinamento forte e fraco, com base na comparação entre o diâmetro do NC (r_{nc}) e o raio de Bohr do éxciton (a_0), e com a energia de interação coulômbica, E_c , relacionada à separação do par elétron-buraco.

No regime de confinamento forte ($r_{\text{nc}} \ll a_0$), a interação entre o elétron e o buraco não é suficientemente forte para formar um éxciton ligado. O potencial confinado e as energias cinéticas dos carreadores de carga tornam-se maiores que a interação coulômbica. Portanto, os elétrons e buracos não são correlacionados e podem ser tratados independentemente [37], [42], [43]. As transições eletrônicas (interbandas) permitidas entre os níveis de energia na banda de valência e na banda de condução, que são regidas pelas regras de seleção, são as de mesmos números quânticos (mostrado posteriormente) [44], [45].

Por outro lado, no regime de confinamento fraco ($r_{\text{nc}} \gg a_0$), a energia de ligação de um éxciton, E_{ex} , é maior que a energia de quantização tanto do elétron quanto do buraco. Deste modo, a energia do éxciton se deve à quantização da movimentação do centro de massa do éxciton, resultando em deslocamentos de níveis de energia muito menores que os encontrados no regime de confinamento forte. O impacto do

confinamento quântico geralmente não é observado para tamanhos 2 ou 3x o raio de Bohr do éxciton dependendo do tipo de semiconductor [37], [45].

No regime de confinamento quântico forte ou fraco, sendo o raio do NC (r_{nc}) menor ou maior que o raio de Bohr (a_0) para semicondutores macroscópico, a escala de comprimento avalia o impacto do confinamento para diferentes NCs semicondutores. Isso significa que o início do confinamento quântico vai ocorrer em diferentes dimensões do NC semiconductor, com relação ao raio de Bohr do éxciton dos distintos tipos de semicondutores macroscópicos. Outro fator importante é que o raio de Bohr também pode ser correlacionado à separação de energia entre as transições ópticas, como por exemplo, a_0 e E_g são, respectivamente, 7,3 nm e 1,56 eV para CdTe; 4,9 nm e 1,75 eV para CdSe; 1,5 nm, 3,7 eV para ZnS, em consequência disso, é possível por meio de experimentos ópticos de absorção e emissão (descritos posteriormente), confirmar o confinamento quântico dos NCs [37], [46].

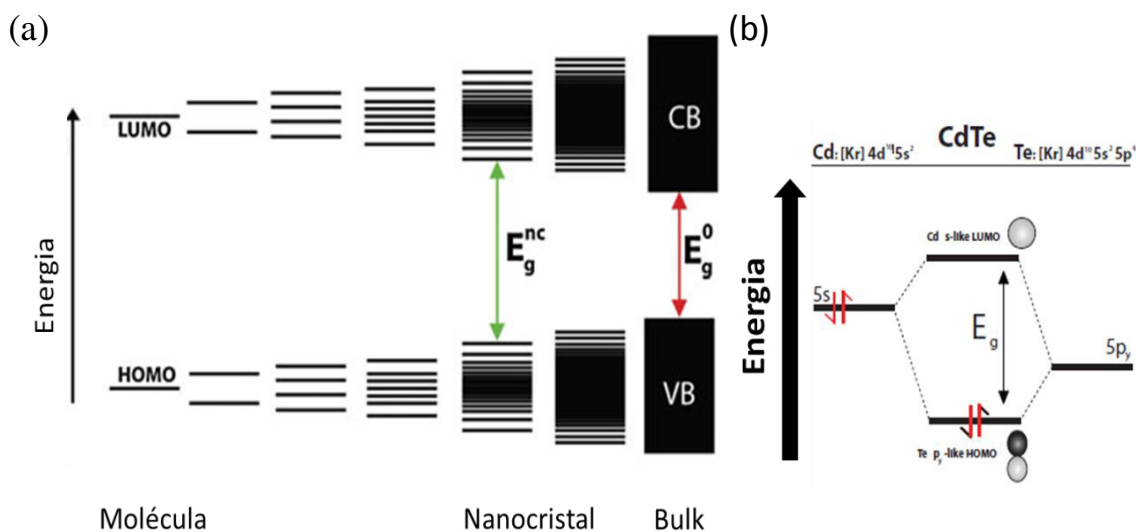


Figura 3. (a) Evolução das estruturas dos níveis de energia de uma molécula diatômica hipotética para um semiconductor bulk. (b) Diagrama hipotético LCAO de uma unidade de CdTe. Figuras adaptadas da Ref [38].

Por outro lado, a abordagem *Bottom-up* é considerada uma abordagem mais química para descrever o efeito do confinamento quântico do NC semiconductor, e está baseada na Combinação Linear de Orbitais Atômicos, LCAO. Nesta abordagem ocorre a formação de orbitais moleculares (OMs), com níveis de energia diferentes e bem definidos, a partir de orbitais atômicos (OAs) individuais de átomos iguais

(homonucleares) ou diferentes (heteronucleares). A teoria pode ser aplicada desde moléculas simples como H_2 , podendo se estender a moléculas de O_2 , CO , alguns corantes, ex. estreptocianinas ou até clusters ou sólidos macroscópicos. Do ponto de vista químico, os NCs semicondutores também poderiam ser representados como grandes moléculas ou clusters e também seriam explicados por essa teoria [47], [48].

Do ponto de vista molecular, o efeito do confinamento quântico é explicado quando comparamos a formação dos OMs do semicondutor em escala nanométrica com o semicondutor bulk. Quando ocorre o aumento do número de átomos na molécula (Ex. $CdTe$, $CdSe$), aumenta o número de OAs que são combinados para a formação de OMs (ligantes e anti-ligantes), levando a um número cada vez maior de níveis de energia. O orbital molecular ocupado mais alto é conhecido como HOMO enquanto, o orbital molecular desocupado mais baixo é o LUMO. A separação de energia (E_g^{nc}) entre HOMO-LUMO diminui com o aumento do número de OMs, sendo o do NC maior que o do semicondutor bulk (E_g^0), como estão representados na Fig. 3a. Quando os níveis de energia são tão numerosos e se tornam muito próximos ou até sobrepostos, um *quasi*-contínuo é formado, isto é, ocorre a formação de bandas de energia: banda de valência (BV) e banda de condução (BC) como, por exemplo, no semicondutor bulk. Como o semicondutor em escala nanométrica apresenta tamanho finito, os níveis discretos de energia aparecem próximos às bordas superior da BV (HOMO) ou inferior da BC (LUMO). Tais níveis serão dependentes do tamanho da molécula, por exemplo, o $CdSe$ de diâmetro de 1,5 nm contendo ~ 50 átomos apresentará mais níveis discretos de energia enquanto um de 10 nm consiste de 10^4 átomos, apresentando menos níveis discretos de energia próximo as bordas das bandas [37], [49].

A aproximação LCAO é bastante útil para compostos semicondutores em escala nanométrica, mesmo que seja empregada de maneira simplificada, considerando apenas os orbitais atômicos de valência dos elementos. Para esses compostos, a formação dos OMs é complexa, pois consistem de muitos átomos e da combinação de OAs não idênticos (em energia ou simetria) e além disso, esses compostos consistem de 2 ou mais elementos com distintas eletronegatividades. Para compostos II-VI, como por exemplo, $CdTe$, a estrutura atômica de Cd e Te são $[Kr] 4d^{10}5s^2$, $[Kr]4d^{10}5s^25p^4$, respectivamente. Sendo assim, para uma unidade simples hipotética de $CdTe$, o HOMO seria formado das contribuições de combinações de orbitais atômicos $5p_y$ de Te e o

LUMO seria formado das contribuições de combinações de orbitais atômicos 5s do Cd (Fig 3b). Como os elementos apresentam eletronegatividades diferentes, o HOMO seria ocupado com os dois elétrons do Cd e está mais próximo em energia do OA do Te enquanto, o LUMO está mais próximo em energia do OA do Cd [37], [50].

Os efeitos do confinamento quântico são refletidos também nas propriedades espectroscópicas de Absorção e Emissão dos NCs semicondutores. No regime de confinamento quântico forte, existe separação de energia entre os níveis discretos da função envelope. Na abordagem *Top-Down*, a função envelope descreve o efeito do confinamento nos portadores de carga e, se for inserida na equação de Schrodinger, leva à solução dos níveis discretos de energia de um elétron confinado em uma esfera. Os níveis discretos são representados como 1º nível de energia E_{10} ($n=1, l=0$) para $1S_e$, $1S_h$, 2º nível de energia E_{11} ($n=1, l=1$) para $1P_e$, $1P_h$ e 3º nível de energia E_{12} ($n=1, l=2$) $1D_e$, $1D_h$, com os subscritos e (elétron) e h (buraco), (Fig. 4a) .

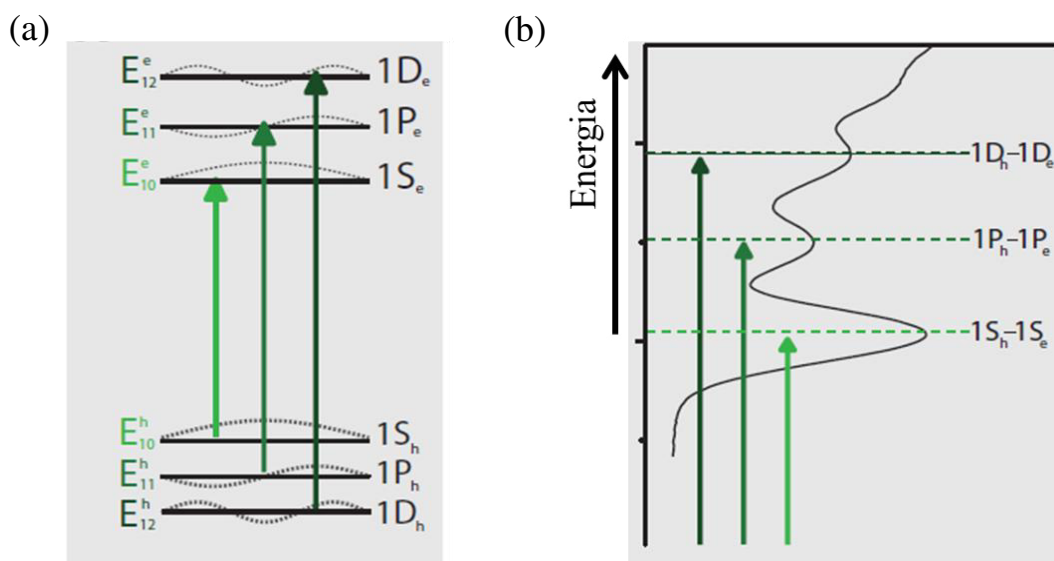


Figura 4. (a) Ilustração esquemática dos níveis de energia de elétron (E_e) e buraco (E_h) e as transições ópticas (setas verdes) em um NC semiconductor. (b) Transições ópticas no espectro de absorção de um NC CdTe. Figura adaptada da Ref. [38].

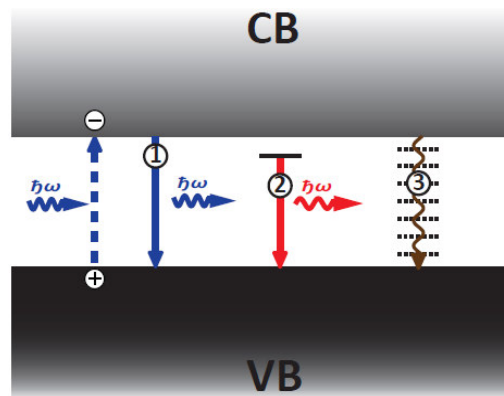
As transições ópticas observadas no espectro de absorção (Fig. 4b) podem ser explicadas utilizando a abordagem Bottom-up (LCAO) que atribui as transições eletrônicas $1S_e - 1S_h$, $1P_e - 1P_h$, $1D_e - 1D_h$, como transições permitidas por paridade, como ilustrado na Fig. 4b para o NC de CdTe. No caso específico do CdTe, os níveis discretos de energia da BV foram originados da contribuição de orbitais p de Te (níveis

de energia do h^+), enquanto, a BC é construída a partir da contribuição de orbitais s de Cd (níveis de energia de e^-). Portanto, quaisquer transições de níveis entre buracos e elétrons vão ocorrer a partir da mesma simetria (por exemplo, $S^{h^+} - S^{e^-}$) e serão caracterizados por um grande momento dipolar elétrico, enquanto transições entre os níveis de simetrias diferentes (por exemplo, $S^{h^+} - P^{e^-}$) serão consideradas proibidas por paridade, com momento dipolar nulo [37].

Em NCs semicondutores o efeito do tamanho e, conseqüentemente, do confinamento quântico, podem ser acompanhados através das espectroscopias de absorção e emissão (Fig. 5). A absorção vai ocorrer quando o NC absorver um fóton de energia igual ou superior à separação de energia entre as bandas de valência e condução e, como consequência, o elétron no estado fundamental vai ser promovido para o estado excitado (Fig. 5a) [37], [51].

Os espectros de absorção NCs de CdTe de diferentes tamanhos (Fig. 5b), são bons exemplos, em que foi possível distinguir claramente a presença de 3 tipos de transições eletrônicas que apareceram como bandas bem resolvidas em tais espectros, no regime de confinamento forte, $r_{nc} \ll a_0$ ($a_0 = 7,3$ nm). Neste caso, principalmente quando o tamanho está cada vez menor, observam-se deslocamentos para maiores energias. Portanto, é esperado que em regime de confinamento fraco $r_{nc} \geq a_0$, as bandas apareçam com pouca ou nenhuma resolução (maior tamanho, deslocamento para menores energias). No espectro de absorção (Fig. 5) foi possível verificar o efeito do confinamento quântico para o NC de CdTe, pois a transição eletrônica de menor energia (1S-1S) [48] para os diferentes tamanhos de NCs apareceu em uma energia inferior ao do semiconductor bulk de CdTe (1,56 eV) [51].

(a)



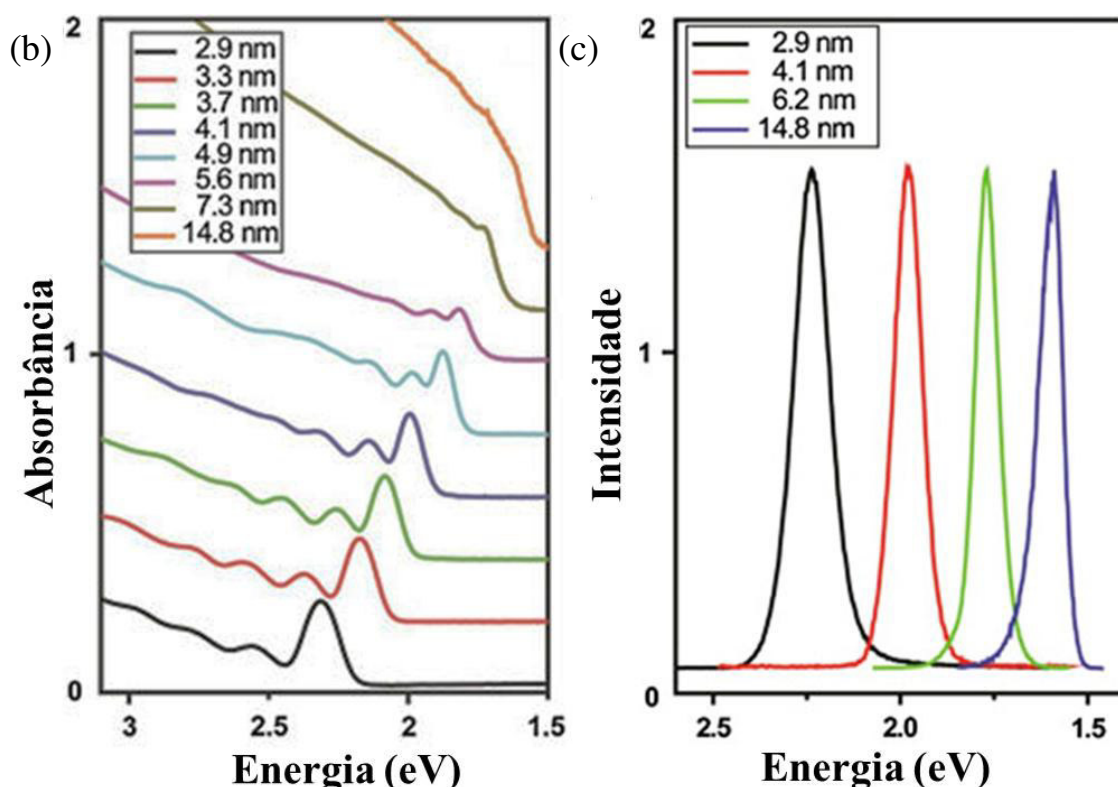


Figura 5. (a) Ilustração dos processos de transições eletrônicas; (b) Espectros de Absorção e Emissão de suspensões coloidais de NCs de CdTe em diferentes tamanhos. Figura adaptada da referência [37].

Outros processos ópticos são gerados no NC, relacionados às propriedades luminescentes. Após a absorção de um fóton, ocorre a formação de um buraco, h^+ , e a possível formação de um par elétron-buraco de maior energia. Posteriormente, o elétron vai ser recombinado com o buraco espontaneamente para um estado de menor energia. Por fim, o excesso de energia após a absorção é relaxado através de recombinação radiativa (emissão direta nas bordas, ou assistida por defeitos) ou de recombinação não radiativa (Fig. 5a – processos 1,2,3).

A recombinação radiativa resulta na emissão de um fóton excitado da borda (ou próximo à borda) da banda de condução para a borda da banda de valência (Fig. 5a). No espectro de emissão dos NCs, a recombinação radiativa direta do éxciton é observada como uma banda bem definida com energia menor que a energia de transição de absorção, com deslocamento para maiores comprimentos de onda com o aumento do tamanho do NC, assim como ocorre no espectro de absorção. A diferença entre os espectros de absorção e emissão está no formato da banda sendo que, para o último, não

ocorre perda de resolução quando o regime de confinamento passa de forte para fraco, como pode ser visto para o NC de CdTe (Fig. 5c) [36], [37].

Os defeitos no NC semiconductor também podem provocar outro tipo de recombinação radiativa (Fig. 5a processo 2). Neste processo, os portadores de carga ficariam aprisionados em uma armadilha por causa dos estados (ou defeitos) de superfície e, em consequência disso, ocorreria uma diminuição da intensidade da emissão do éxciton ou um grande alargamento e o aparecimento de uma segunda banda de emissão em menores energias [37]. Entretanto, em NCs são esperados estados de defeitos na superfície, os quais originam estados de energia fortemente localizados, sendo que isso ocorre justamente por causa da grande razão superfície-volume. Em NCs, os átomos de superfície têm poucos vizinhos comparados aos átomos localizados no interior e, adicionalmente, quanto menor o NC maior a fração de átomos localizados na superfície. Os átomos da superfície de uma face do cristal não estão totalmente ligados à rede cristalina, o que inviabiliza a periodicidade cristalina, deixando um ou mais orbitais incompletos ou ligações erráticas para cada átomo exposto à parte externa do cristal.

Estes orbitais atômicos não compartilhados geram níveis de energia dentro da separação entre as bordas da BV (HOMO) e BC (LUMO), aprisionando portadores de carga, e desse modo, reduzindo a sobreposição entre o elétron e o buraco. (Fig. 5a processo 2) [52]. Por esta razão, a passivação da superfície, por vários métodos, é de suma importância para a eliminação desses orbitais incompletos [36], [37], [51], [53].

Em NCs semicondutores também poderão acontecer processos não radiativos, se a energia absorvida pelo elétron (para a formação do éxciton) for suficientemente maior que a energia da separação entre as bordas, isto é, quando o elétron excitado ocupa estados excitados acima do nível de menor energia 1S (Fig. 6a). Em tal processo, o elétron e o buraco vão interagir com os fônons, vibrações cristalinas ou vibrações moleculares, e terão uma relaxação rápida para seus estados fundamentais de menor energia ($n=1$, 1S), por meio de etapas de relaxamento intrabanda em forma de cascata, através do qual o excesso de energia vai ser dissipado na forma de calor [28], [54]–[57]. As transições vibracionais ocorrerem em um tempo muito curto, 10^{-15} s, porém, com deslocamento significativo do núcleo (deslocamentos atômicos para a minimização da

energia total), dando a probabilidade de transições entre os estados vibracionais, segundo o princípio do deslocamento Frank-Condon (d_{FC}). [54], [58].

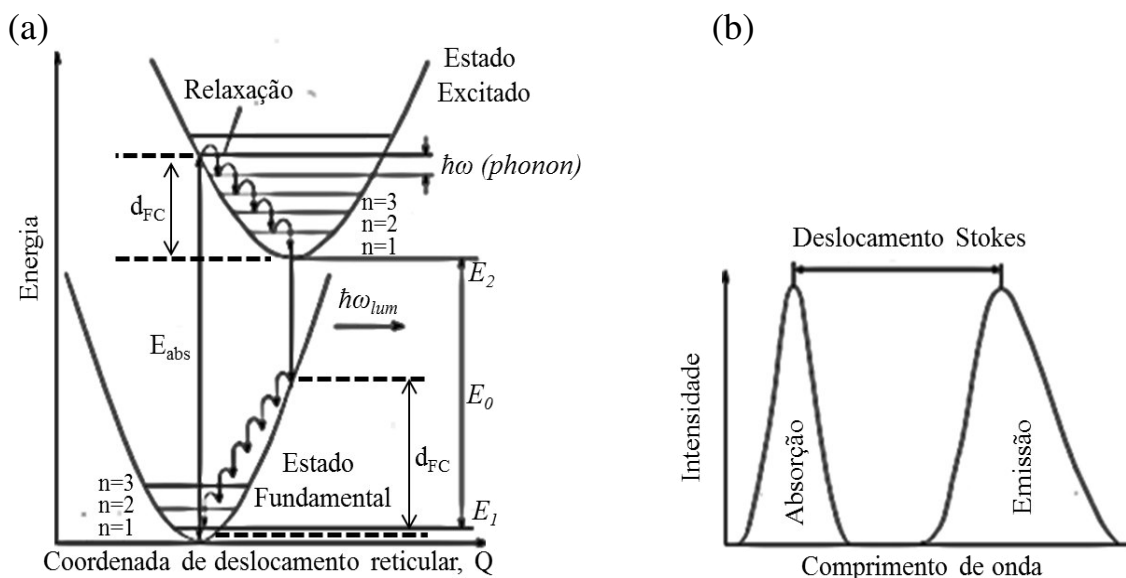


Figura 6. (a) Esquema de transições eletrônicas para absorção e emissão óptica; (b) E os correspondentes espectros de Absorção e Emissão.

Na Figura (Fig. 6b) pode ser observado que, experimentalmente, o espectro de emissão aparece em comprimentos de onda maiores ou em menores energias quando comparado ao espectro de absorção. Este fenômeno chamado de deslocamento *Stokes* é explicado pela perda de energia entre a absorção do fóton e a emissão desse fóton quando o elétron, em estado excitado, é recombinado não radiativamente para seu estado fundamental de menor energia, 1S. Como já discutido no paragrafo anterior, parte dessa energia será perdida na forma de calor, pela interação elétron-fônon em níveis de estados vibracionais.

O deslocamento *Stokes* será dependente do tamanho, sendo assim experimentalmente descreveu-se, para NCs de CdSe (5,6 nm), um deslocamento de 2 meV enquanto, para NCs de CdSe (1,7 nm), o valor seria de 20 meV. Tal resultado é explicado, tanto teoricamente quanto experimentalmente, em termos do aumento da distância entre o estado ativo opticamente e o estado fundamental proibido do éxciton, com a diminuição do tamanho dos NCs [45], [59]. Em moléculas, de uma forma geral, a perda da energia também poderá ocorrer devido a efeitos como do solvente, reações do estado excitado, formação de complexo ou transferência de energia [58], [60], [61].

1.1.2. Síntese e propriedades ópticas de NCs semicondutores

Desde os primeiros estudos destinados a preparação e caracterização das propriedades de NCs semicondutores, publicados por Henglein [62]–[64], até os dias atuais, inúmeros artigos e revisões tem sido devotados a síntese e propriedades de NCs semicondutores do tipo II-VI (família dos calcogenetos metálicos de Cd), como por exemplo, os compostos binários de CdS, CdSe e CdTe, via dois métodos principais que utilizam dos princípios da abordagem *Bottom-up*: Processo de decomposição de solução a quente, organometálica e aquosa. Contudo, não se pode excluir que outros métodos possam ser realizados utilizando os princípios da abordagem *Bottom-up*: micro emulsão, sol-gel, reação química competitiva e eletroquímica (métodos de química úmida). Além destes, estão também os métodos de fase vapor: molecular *beam epitaxy* (MBE), *sputtering* (pulverização catódica), origem de íons metálicos líquidos, ou agregação de monômeros gasosos [36].

Por outro lado, também existe a possibilidade de serem obtidos semicondutores em escala nanométrica a partir de métodos que utilizam os princípios da abordagem *Top-Down*, podendo ser citados como, por exemplo, o método de litografia por feixe de elétrons [36]. Por meio de técnicas físicas, é possível produzir uma grande quantidade de material, no entanto, a obtenção de nanocristais com tamanhos uniformes, isto é, com uma distribuição estreita de tamanhos, torna-se comprometida quando se utilizam tais técnicas. Além disto, considera-se que o maior problema com a abordagem *top-down* é a imperfeição da estrutura da superfície. Essas imperfeições teriam um impacto significativo sobre as propriedades físicas e químicas dos nanomateriais, uma vez que a razão volume sobre a superfície nestes materiais é muito elevada. Contudo, independentemente das imperfeições da superfície e outros defeitos que as abordagens *top-down* podem introduzir, elas continuarão a desempenhar um papel importante na síntese e fabricação de nanoestruturas [65].

A síntese organometálica de NCs semicondutores foi proposta nos anos 90, com o desenvolvimento prático de um mecanismo de nucleação e crescimento controlado [48], como também de NCs com a distribuição de tamanhos estreitos [9].

A rota organometálica utilizada para a preparação de NCs semicondutores é constituída por três componentes: precursores orgânicos, surfactantes e solventes. Os

NCs de calcogenetos metálicos com diferentes tamanhos são produzidos por alteração de parâmetros como tempo de síntese e diferentes tipos de precursores de crescimento de cristal (solventes de coordenação). Como consequência, os comprimentos de onda de emissão serão dependentes do tamanho do cristal e, portanto, serão ajustáveis de acordo com os parâmetros de síntese [22].

Este método consiste inicialmente da seleção de temperatura de injeção e de crescimento entre 150-350 °C, sendo esta temperatura reacional uma das grandes vantagens para a remoção de defeitos cristalinos, o que permite melhores propriedades fluorescentes [36]. Os precursores organometálicos (Ex. $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$) e precursores de S, Se, Te com tri-n-octil-fosfina (S-TOP, Se-TOP, Te-TOP) sofrem pirólise em um solvente de coordenação a quente (Ex. óxido de trioctil-fosfina (TOPO)), permitindo a fabricação de compostos de NCs monodispersos (< desvio padrão médio de tamanho de $\approx 5\%$) [9], [66].

Na síntese de NCs utilizando a rota organometálica, é possível a obtenção de NCs de alta qualidade de compostos binários principalmente CdS, CdSe e CdTe [9], [36], [67], [68], NCs de ligas ternárias de ZnCdS, ZnCdSe, MgCdSe, CdSeTe [3], [9], [18], [69] e sistemas caroço-casca de diferentes tipos [4], [9]. Neste contexto, as suas principais desvantagens consistiram na obtenção de nanocristais praticamente insolúveis em meio aquoso e, portanto, incompatíveis com sistemas biológicos, necessitando de muitas etapas pós-síntese para solubilização em meio aquoso. Outras desvantagens seriam relacionadas ao uso de precursores extremamente tóxicos, pirofóricos, de custo elevado, e que necessitam de altas temperaturas de reação, atmosfera controlada, síntese de difícil controle, instável e com baixa reprodutibilidade [1], [9], [36], [51], [70]–[73].

Por apresentar fatores limitantes a algumas aplicações, principalmente as biológicas e as ambientais, a síntese organometálica de semicondutores II-VI vem perdendo destaque para a síntese aquosa. Apesar de a rota organometálica ter contribuído para a origem dos NCs semicondutores, a síntese aquosa só ganhou mais notoriedade nos anos 90 com o aumento no número de trabalhos e na exploração de seus parâmetros para a melhoria das propriedades ópticas e eletrônicas, como também para suas inúmeras possibilidades de aplicações [1], [74]–[81], [81]–[83].

Nesse contexto, as vantagens da síntese aquosa dos NCs semicondutores podem ser destacadas como: 1) Baixo custo; 2) temperaturas de síntese mais baixas ($\approx 100^\circ\text{C}$); 3) a síntese não é restrita a uma atmosfera inerte 4) Os NCs sintetizados podem ser precipitados e conservados no estado seco, sob condições ambientes, por meses, sem perda das propriedades ópticas e podendo ser solubilizado em água; 5) relativa simplicidade operacional, alta reprodutibilidade e com a mesma eficácia em grande escala; 6) método amigável ao meio ambiente-solvente aquoso; 7) reagentes mais seguros 8) a possibilidade de controlar a carga superficial; 9) os NCs podem ser recobertos por diferentes tipos de moléculas orgânicas com diferentes grupos funcionais, proporcionando a estabilização dos NCs em meio biológico ou ambiental; 10) NCs funcionalizados de modo apropriado para fazer ligações covalentes ou interações eletrostáticas (Fig. 7) [76], [78], [84]. O método de síntese aquoso também apresenta as suas desvantagens quando comparados à rota organometálica: os NCs possuem menor grau de cristalinidade e maior distribuição de tamanhos.

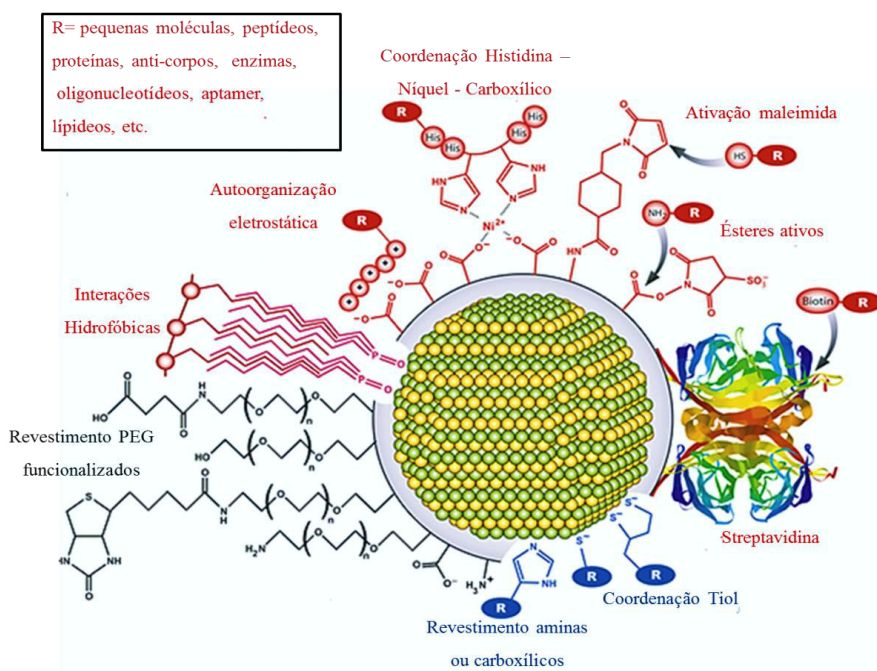


Figura 7. Ilustração da superfície química de NCs de semicondutores. Figura adaptada da Ref. [85].

A modificação de superfície por estabilizantes ou ligantes é um dos parâmetros mais importantes na síntese aquosa e, como consequência, das propriedades dos NCs. Os estabilizantes contribuem para o crescimento e a estabilidade dos NCs

portanto, passavam a superfície quanto às ligações erráticas, apresentam estrutura compacta, com carga, e com estabilidade coloidal mantida via repulsão eletrostática [78].

As propriedades dos semicondutores em escala nanométrica podem ser moduladas a partir de vários parâmetros de síntese. Além dos ligantes/estabilizantes de superfície, também o efeito da concentração, da relação molar dos reagentes e da composição Cd:Te, Cd:S, Cd:Se, Cd:Zn são de grande importância na qualidade dos NCs, que podem apresentar emissão em grande faixa do espectro compreendida entre os comprimentos de onda do ultra violeta-visível-infravermelho próximo (Fig. 9). O pH da solução, geralmente usado entre 8-11,5, é um fator chave que influencia a interação dos estabilizantes de superfície com os NCs na etapa de nucleação, e posteriormente na velocidade de crescimento, assim como no rendimento quântico. A estrutura dos NCs também é dependente da temperatura reacional, com a diminuição dos defeitos de superfície, quando essa temperatura é elevada, sendo possível produzir NCs entre 80 à 180 °C. Por fim, o efeito do tempo de aquecimento permite o controle das propriedades espectroscópicas mediante a variação controlada de diferentes tamanhos de NCs.

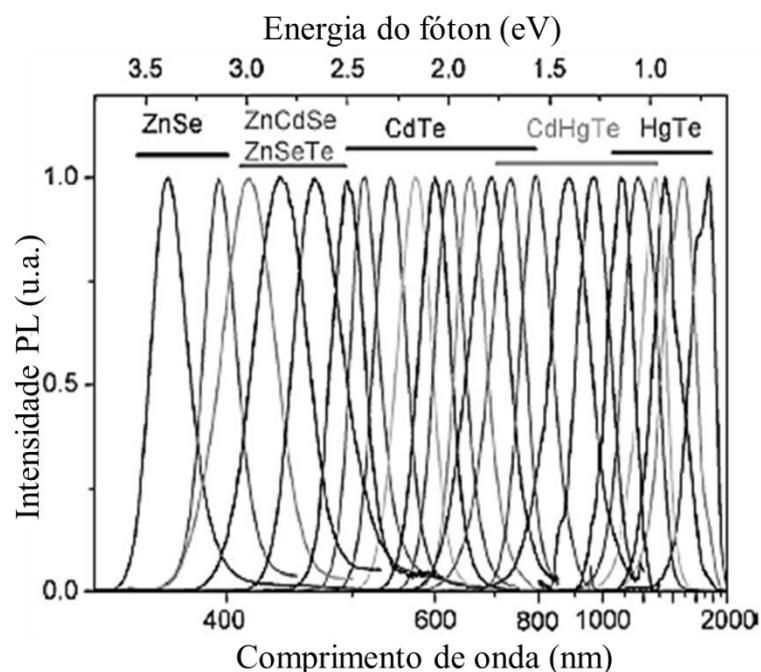


Figura 9. Espectros de emissão dependentes do tipo de NCs. Adaptada da referência [1].

Os primeiros semicondutores formados por síntese aquosa foram os binários do tipo II-VI, NCs de CdS [94], e os resultados obtidos destes foram utilizados como um modelo para a compreensão dos fenômenos relacionados com diferentes NCs de semicondutores. Posteriormente, os sistemas aquosos de CdSe [77] foram se tornando mais interessantes, pois apresentaram uma maior cobertura da faixa de emissão fluorescente compreendendo toda a luz visível, dependendo somente do tamanho das partículas. No entanto, um importante avanço para a rota sintética aquosa foi conseguido em 2002 com a síntese de NCs de CdTe com eficiência fluorescente acima de 40% [95]. Esses NCs de CdTe apresentam um intervalo de bandas mais estreito em relação ao CdSe e CdS, e como consequência, as emissões dos NCs de CdTe podem ser ajustadas na faixa do verde azulado ao infravermelho próximo e com propriedades fluorescentes análogas aos preparados em síntese orgânica [96]. Com isso, os NCs de CdTe solúveis em meio aquoso tornaram-se uma alternativa viável a diversas aplicações.

Nos últimos 20 anos, um grande número de pesquisadores tem se dedicado a síntese aquosa de semicondutores metálicos de CdTe, sendo que a maioria dos artigos encontrados na literatura trata da influência de parâmetros de síntese, principalmente, relacionando os diferentes estabilizantes orgânicos de superfície tipo tióis nas propriedades ópticas [81], [83]. Os NCs de CdTe resultantes são fortemente dependentes da natureza dos tióis, sendo que os mais utilizados são o ácido mercaptopropiônico (MPA) e o ácido tioglicólico (TGA) [81], [83]. Além do MPA e do TGA, ainda podem ser encontrados outros estabilizantes promissores tais como, L-cisteína [97], N-acetil-L-cisteína [98] e glutathione [96], [99] que, em relação aos dois primeiros, têm a vantagem de não ser tóxico [51], [68], [76], [83].

A síntese dos sistemas multicomponentes dos tipos II-II-VI foi consolidada nesta última década e, durante este período de tempo, alguns artigos foram publicados com o estudo da relação dos parâmetros de síntese, correlacionando-os a formação das diferentes estruturas e da dependência das propriedades ópticas. A diminuição da toxicidade depende da composição da estrutura interna e da superfície, que são importantes fatores agregados aos sistemas ternários quando comparados aos sistemas binários de origem, como por exemplo, CdSe, HgSe, ZnSe e, principalmente o CdTe,

ZnTe, ampliando a sua aplicabilidade dependente tanto do tamanho como da composição [3], [98], [100]–[105].

Os NCs de ZnCdSe, MgCdSe e ZnCdTe fazem parte da nova geração de ligas ternárias em escala nanométrica que podem ser sintetizados em meio aquoso utilizando principalmente, aminotióis como agentes estabilizantes (glutathione e L-cisteína, N-acetyl-L-cisteína, ácido mercaptopropiônico) com temperaturas relativamente baixas (100 °C). A inserção de outro cátion (precursores menos tóxicos) como, por exemplo, o Zn ou Mg, substituindo parcialmente o Cd, diminuindo a toxicidade, pode também aumentar a estabilidade dos compostos formados, devido a melhoria nas interações (melhoria da superfície), com os estabilizantes que tem mais de um grupo funcional. Os defeitos estruturais ocasionados na formação dos NCs podem ser minimizados, quando o Zn ou Mg em menores proporções ocupariam os vazios deixados na rede pelo Cd [98], [100]–[104].

A obtenção de ligas de NCs aquosos de ZnCdSe de alta qualidade quando comparada a rota organometálica foi conseguida por Ying e col. [100] que sintetizaram NCs de ZnCdSe estabilizado com glutathione, por incorporação de Cd em NCs pré-formados de ZnSe. Os resultados obtidos mostraram a presença de NCs com espectros de emissão que variaram do azul para o vermelho dependendo da composição, e com rendimento quântico até 50% [100]. Chiang e col., investigaram por fotoluminescência o efeito das variáveis de síntese (razão molar Zn/Cd, pH, reatividade dos precursores, concentração de NaHSe e diferentes monotióis) nos rendimentos quânticos (entre 10-26%) das ligas de ZnCdSe [106]. Lesnyak e col. prepararam NCs de ZnCdSe aquosos emitindo no azul (390-460 nm) e com eficiência quântica fotoluminescente de 20 – 30%, na presença de baixa concentração de Cd [107]. Os NCs do tipo caroço-casca de ZnCdSe-ZnS exibiram um rendimento quântico de ~30% e com emissão na faixa espectral do violeta. Os efeitos das variáveis da síntese tais como, razão molar dos precursores Zn/Cd/Se/N-acetil-L-cisteína, pH e tempo de refluxo, foram avaliados opticamente [19].

Além dos NCs de ZnCdSe na literatura também é possível encontrar artigos de síntese aquosa de NCs de ZnCdTe. Hou e col. investigou ligas de NCs de ZnCdTe com rendimento quântico fluorescente dependentes da composição, variando entre 12,6-20,2% [101]. Por outro lado, Tian e col. prepararam NCs de CdTe com a posterior

adição de Zn, em diferentes concentrações, o que melhorou as propriedades de emissão fluorescente [108]. Nanocristais de ZnCdTe-ácido mercaptopropiônico altamente fluorescentes (rendimento quântico ~80%) foram sintetizados em diferentes pH e tempo de síntese com boa homogeneidade e dispersabilidade [109].

Os NCs de ZnCdTe potencialmente mais promissores são os preparados com estabilizantes de superfície biocompatíveis. Esses estabilizantes apresentam características vantajosas na aplicação biológica, tais como estabilidade, não-volatilidade, caráter inodoro, menor custo (que a rota organometálica), protegendo os NCs da oxidação e lixiviação, como também redução da citotoxicidade celular. Esses estabilizantes possuem 3 grupos funcionais (-SH, -COOH e -NH₂) possibilitando a ligação na superfície dos NCs semicondutores e a bioconjugação com outros materiais. Sun e col. sintetizaram ZnCdTe-glutationa e avaliaram os efeitos positivos do Zn em CdTe. A presença do efeito sinérgico da adição do Zn e a glutatona na superfície garantiu baixa densidade de defeitos, rendimentos quânticos >75% e boa estabilidade fluorescente em meio aquoso e tampão biológico [102]. Zhao e col. também utilizaram glutatona na síntese de NCs ZnCdTe, exibindo rendimentos quânticos que chegaram a 90% dependendo da composição e também do tamanho dos NCs [104]. Liu e col. também avaliaram o efeito positivo nas propriedades ópticas e na toxicidade com a adição do Zn, e da glutatona como estabilizante [103]. Por fim, NCs de ZnCdTe-GSH obtidos por síntese hidrotermal, pH 12, foram bioconjugados eficientemente à concanavalina A (Con-A) [110].

Outro estabilizante biocompatível que vem ganhando destaque é a N-acetil-L-cisteína (NAC). He e col. publicaram 3 artigos com a obtenção de NCs de ZnCdTe-NAC; com rendimentos quânticos que chegaram a ~75% [98]. Nesse trabalho, os NCs de ZnCdTe-NAC funcionalizados com DNA e conjugados com um aptamero específico, exibiram rendimento quântico de 80,5% e excelente fotoestabilidade [111]. Neste último artigo, foram obtidos com sucesso NCs de ZnCdTe – NAC funcionalizado com DNA, pelo método hidrotermal (tempo de síntese máximo – 1h), os quais exibiram rendimento quântico ~70%, tamanho pequeno e baixa toxicidade, requisitos desejáveis para a aplicação em biosensores e bioimagens [112]. NCs ternários e binários de ZnCdTe e CdTe, respectivamente, foram sintetizados com diferentes peptídeos RGD, sequência (arginina-glicina-ácido aspártico), mostrando influência nas propriedades

ópticas, que resultaram em NCs com rendimento quântico $> 15\%$. Quando comparados esses NCs com os NCs obtidos da mistura de cisteína e um tipo de RGD, o rendimento quântico chegou a 60%, apresentado estabilidade em função do tempo, pH e condições salinas [113].

As propriedades ópticas dos NCs semicondutores são investigadas a partir de técnicas espectroscópicas de absorção e emissão, tomando como ponto de partida, a dependência dessas propriedades com o tamanho dos NCs, como demonstrado na Fig. 10, na qual se pode observar que quanto menor o tamanho, maior a separação das bandas de energia (E_g), com deslocamento para o azul.

Os NCs “ideais”, sem defeitos de superfície, irão produzir espectros de emissão estreitos e o E_g poderá ser medido a partir do máximo da banda de emissão, como também pode ser medido do *onset* da banda de absorção [114] ou através do método TAUC que também utiliza os dados do espectro de absorção [115]. Por outro lado, NCs reais com a presença de defeitos de superfície vão ter espectros de absorção e emissão largos, assimétricos e deslocados para o vermelho e com diminuição do rendimento quântico fluorescente. Portanto, os espectros de absorção e emissão proporcionam informações principalmente sobre as transições eletrônicas que ocorrem no interior das NCs (*band gap*), porém também é afetado pelos defeitos de superfície (Fig 11 (a)) [116], [117].

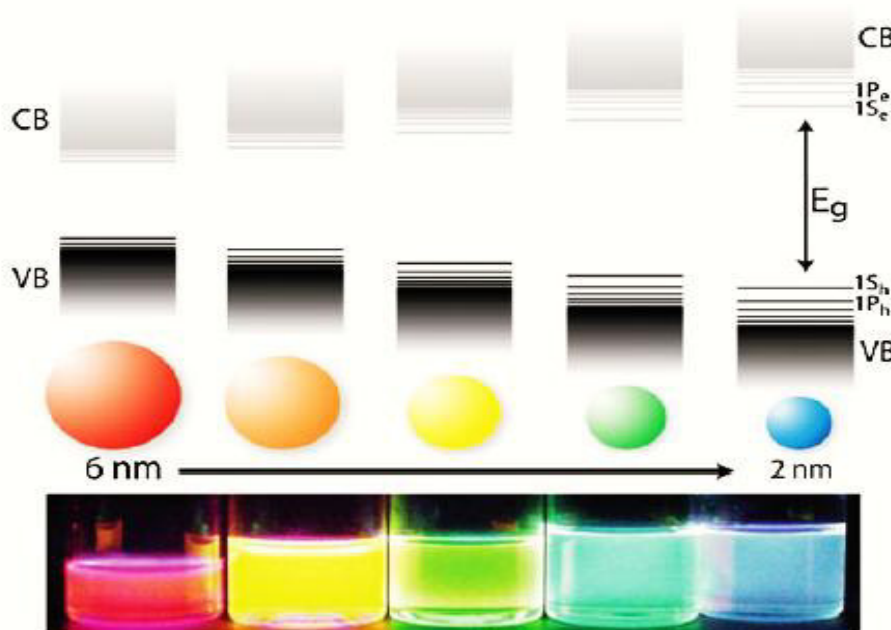


Figura 10. Propriedades fotoluminescentes dependentes do tamanho dos NCs semicondutores. Figura adaptada da Ref. [37].

1.2.3. Propriedades Eletroquímicas de NCs semicondutores

Em eletroquímica, as informações são obtidas da superfície dos cristais, ao contrário do que ocorre para as caracterizações ópticas (Fig. 11 a). [118]. Nos NCs semicondutores assim como, em pequenas moléculas, os parâmetros eletroquímicos obtidos dos potenciais de oxidação e redução proporcionam dados das energias dos OMs (Fig. 11) ou das bordas das bandas de valência e de condução [118], assim como, podem ser correlacionados como *band gap* do NC.

Sob condições eletroquímicas específicas, três processos básicos de transferência de carga envolvendo os NCs podem ser sugeridos [119], Figs. 11 b-d. Nas BV e BC pode ocorrer a remoção de um elétron do NC causando a sua oxidação eletroquímica e a geração de um radical catiônico, $\text{NC}^{\bullet+}$ ($\text{A}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{A}$), Fig. 11b, enquanto que estes NCs podem também aceitar um elétron causando uma redução eletroquímica formando radical aniônico $\text{NC}^{\bullet-}$ ($\text{A} + \text{e}^- \rightarrow \text{A}^-$), Fig. 11c. Em NCs do tipo II-VI, por exemplo, CdS, a adição ou remoção de elétron podem resultar na redução e oxidação dos NCs substituintes: $\text{CdS} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + \text{S}^{2-}$ (injeção do elétron), $\text{CdS} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{S}$ (injeção do buraco) [120]. O terceiro processo está relacionado à transferência de um elétron da BV para a BC de duas partículas que não interagem conhecidas como *quasi*-partículas, Fig. 11d.

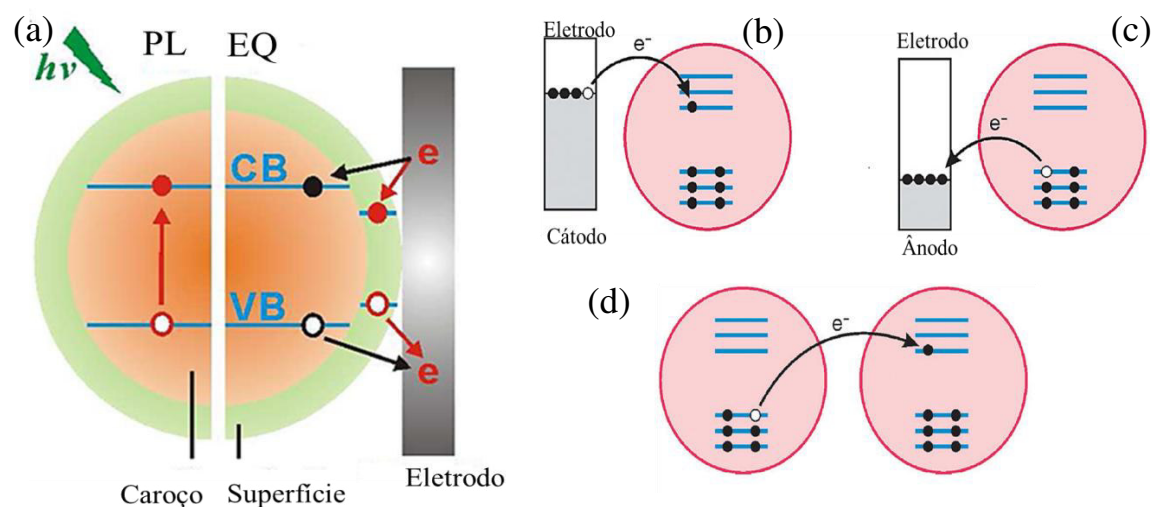


Figura 11. Processos de transferência de elétrons (a) Fotoexcitação (PL) e eletroquímicos (EQ) em um cristal simples dividido em duas partes: caroço (parte interna) e superfície e as bandas de energia correspondentes (BV e BC) em conexão com um eletrodo; Representação esquemática dos processos de transferência de carga envolvendo NCs semicondutores. (b) Transferência de um elétron do eletrodo para o NC; (c) Transferência de um elétron do NC para o eletrodo; (d) Injeção simultânea de um elétron e formação de um buraco em dois NCs não interagidos.

Para estudar os NCs de semicondutores por eletroquímica, a técnica mais utilizada é a de voltametria cíclica (VC), pois esta pode proporcionar informações sobre a energia dos processos redox, a taxa de transferência de elétrons (adição gradual, ou remoção da carga) entre o eletrodo e espécies eletroativas, coeficientes de difusão (D), os parâmetros cinéticos e termodinâmicos de reações químicas possivelmente acopladas com as reações redox, além de informações sobre a estabilidade da partícula mediante a transferência de elétrons [8], [118].

Os NCs de semicondutores apresentam características interessantes tais como, a dependência do tamanho com a resposta eletroquímica, que está associada ao efeito de confinamento quântico, assim como ocorre para as propriedades ópticas. Uma vez que a separação de energia das bandas, ou *band gap*, Δ_{Eel} , para esses NCs é dependente do tamanho, a posição dos picos de redução e oxidação eletroquímica, que origina a injeção de um elétron do orbital molecular mais baixo não ocupado (LUMO) e a remoção de um elétron do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO), respectivamente, muda também com o tamanho. O *band gap* eletroquímico, Δ_{Eel} , pode ser obtido dos valores de energia absoluto da banda de valência, E_{vb} (ou potencial de ionização - I_p) e banda de condução, E_{cb} (ou afinidade eletrônica - E_a), dos potenciais dos picos da curva de VC [8], [121]–[124], enquanto, em outros casos foram publicados resultados utilizando o *onset* dos potenciais redox, Fig. 12 [125]–[129].

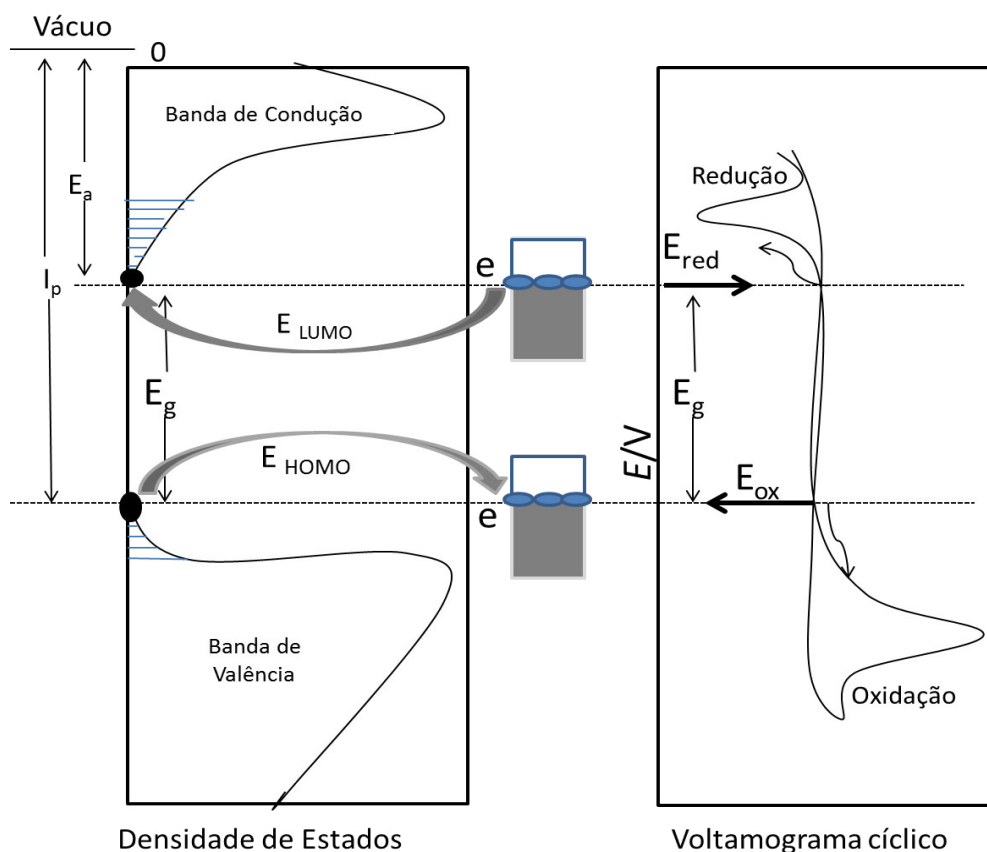


Figura 12. Diagrama representativo da relação da Voltametria Cíclica com a estrutura de bandas dos NCs.

O *band gap* óptico (Δ_{Eop} , correspondente ao processo na Fig. 12a) pode ser medido dos dados espectroscópicos e pode ser relacionado ao *band gap* eletroquímico pela equação 1:

$$\Delta_{Eop} = \Delta_{Eel} - J_{e,h} - E_{ligand}^{bar} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde, $J_{e,h}$ é a energia de interação Coulômbica total do par elétron-buraco. Portanto, para qualquer NC, o intervalo de energia eletroquímica está previsto para ser maior do que a diferença de energia óptica. O E_{ligand}^{bar} é o adicional da barreira de injeção/extração dos ligantes de superfície. Quando comparado ao processo óptico, a redução e oxidação eletroquímica dos NCs sofrem influências significativas de seus ambientes dielétricos, dos ligantes, e das interações Coulômbicas associados com processos de injeção de carga [123], [124], [130]–[133].

Essas características levaram a investigação de sistemas do tipo II-VI, com a publicação dos primeiros artigos de NCs de semicondutores de CdS [120] e CdSe [114].

As medidas de voltametria cíclica de NCs de CdSe em solução e em filmes revelaram uma boa correlação entre o *band gap* óptico e eletroquímico confirmando a dependência do tamanho com o confinamento quântico [122]. A partir dos voltamogramas de NCs de CdSe também foi possível determinar os estados de defeitos de superfície [121], [134], o efeito de outros aspectos físico-químicos, tais como a natureza de solventes em diferentes tipos de NCs [130], [135] e ligantes (carga, constante dielétrica, etc.) [136] [137]. Em todos esses estudos descritos, os picos anódicos e catódicos podem ser relacionados diretamente com a transferência de elétrons do HOMO ou banda de valência para o LUMO ou banda de condução.

A síntese orgânica e a caracterização eletroquímica de NCs Tetrápodes de CdSe, CdTe e da liga ternária CdSeTe também foi realizada, e para esse estudo as posições HOMO-LUMO dos NCs foram estimadas por VC. Nesse estudo destaca-se pela primeira vez a presença de liga ternária com diferentes composições [127]. Em uma investigação eletroquímica mais recente de NCs de CdSe, CdTe e sua liga ternária foram avaliados os efeitos do tamanho e composição nas estruturas de bandas utilizando diferentes solventes orgânicos [129]. No sistema ternário de NCs de CdSSe derivado do binário CdS, investigou-se como a composição pode ser correlacionada ao comportamento eletroquímico, determinado pela VC. Esses resultados experimentais foram comparados a estudos teóricos [138].

Os estudos de caracterização eletroquímica de NCs de CdTe iniciaram com a preparação dos NCs via rota orgânica [118]. Posteriormente, foi possível determinar os parâmetros de estrutura de banda, como função do tamanho dos NCs e compará-los com os valores teóricos [124].

Embora, as sínteses aquosas estejam em desenvolvimento devido à suas inúmeras vantagens (descritas em parágrafos anteriores), poucos trabalhos foram explorados quando relacionados ao comportamento eletroquímico dos NCs semicondutores utilizando as técnicas voltamétricas. Particularmente no caso dos sistemas binários, as publicações mais importantes descreveram a avaliação do comportamento eletroquímico em diferentes tamanhos e dois tipos de estabilizantes tióis (TGA, MPA), por VC, de NCs aquosos de CdTe [139], [140] ou a investigação por voltametria de pulso diferencial (DPV) do efeito de diferentes estabilizantes de superfície do tipo tióis em NCs de CdTe [141]. Neste último artigo, foi investigado o comportamento eletroquímico do CdTe na presença do estabilizante MPA, por ambas

técnicas voltamétricas, VC e DPV. Na primeira foi possível identificar picos redox de MPA, Cd, Te, e na segunda o efeito da adição de diferentes concentrações de Cd ou MPA na dispersão coloidal de CdTe e vice-versa [142]. Em relação a sistemas ternários preparados pela rota aquosa nenhum artigo foi publicado até o momento.

1.2. Heteroestruturas baseadas em NCs semicondutores II-VI e grafeno

Durante a última década, a pesquisa em grafeno e derivados quimicamente modificados como óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (RGO), e nanopartículas de óxido de grafeno têm atraído crescente interesse dos pesquisadores em diferentes áreas como física, química, ciência dos materiais, engenharias, etc.

O foco da pesquisa em grafeno se concentra principalmente em (1) Síntese de grafeno de diferentes fontes, (2) modificação química do grafeno, (3) caracterização do grafeno (suas funções e propriedades), e em (4) combinação de materiais inorgânicos e grafeno, ou em sistemas eletrônicos integrados com outros componentes. A investigação em materiais híbridos de materiais inorgânicos e grafeno é um campo interdisciplinar relativamente novo com foco principal nas propriedades físicas e químicas obtidas a partir do efeito sinérgico de ambos os constituintes [143].

Em aplicações como sensores eletroquímicos e fotoeletroquímicos, são desenvolvidos eletrodos para a detecção de substâncias eletroativas. Os eletrodos à base de carbono são obtidos por métodos de baixo custo, fácil manutenção, boa cinética de transferência de elétrons e atividade eletrocatalítica, boa estabilidade química, biocompatibilidade, e são simples na detecção, com grande sensibilidade frente a uma variedade de analitos biológicos. Os eletrodos mais tradicionais incluem eletrodos de carbono vítreo, fibras de carbono e de grafite (eletrodos de pasta de carbono), eletrodos de nanomateriais de carbono e eletrodos de carbono vítreo ou de pasta de carbono modificados por outras espécies, como por exemplo, nanomateriais [144]–[150].

O óxido de grafeno (GO) tem um arranjo químico de uma folha de espessura atômica e simples de grafite, com átomos de carbono formados de ligações σ e com orbitais π que contribuem para uma rede de elétrons deslocalizados. A estrutura é decorada covalentemente por grupos funcionais contendo oxigênio, seja no plano basal ou nas bordas. O modelo estrutural mais conhecido e citado em vários artigos é o de Lerf- Klinowski (Fig. 13a) [11], [13], [151], [152].

Quando ocorre a redução do óxido de grafeno (GO), pode-se observar um deslocamento estrutural dependente do grau de redução, que consiste de buracos dentro do plano basal devido à perda de CO e CO₂ (Fig. 13b), de acordo com as observações microscópicas [153]. Descobriu-se também que o oxigênio residual (~ 7-8%) em GO completamente reduzido é uma consequência da formação de grupos altamente estáveis, carbonila e éter, que não podem ser removidos sem que haja destruição do plano basal do grafeno. A estrutura atômica de GO é única e mantém o plano basal, embora com grande tensão. Portanto, o GO inicialmente sintetizado é primariamente um material covalente, com ~ 60 % de átomos de carbono no plano basal, com hibridização sp^3 , ligações σ , e com o oxigênio sob a forma de grupos epóxi e hidroxilas [152].

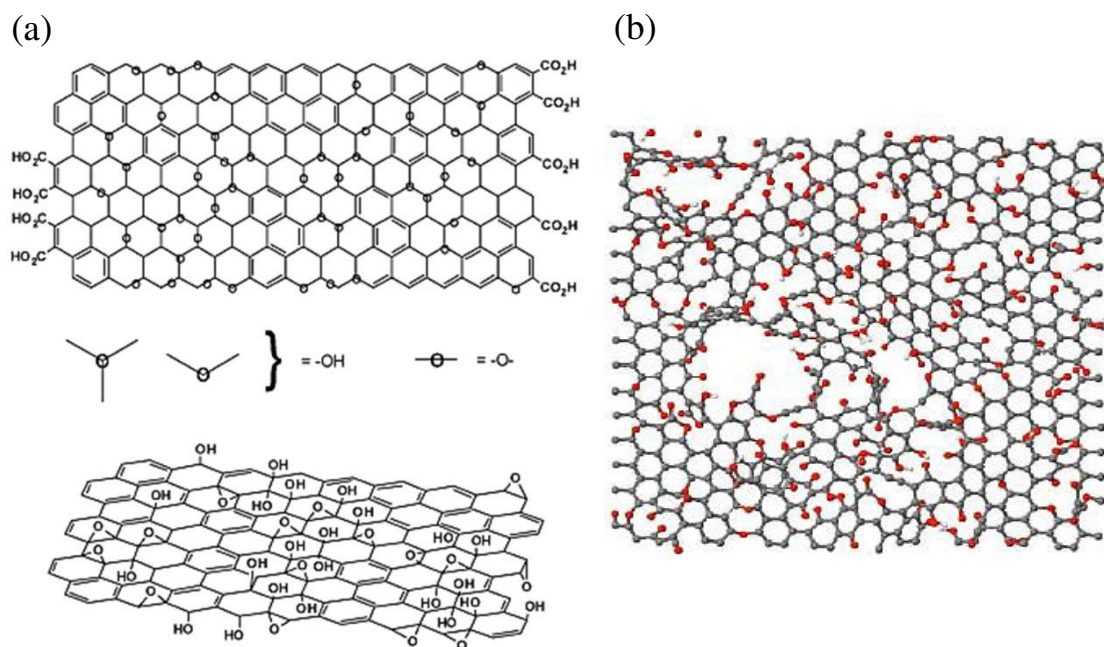


Figura 13. (a) Estrutura química de uma folha simples de óxido de grafeno de acordo com o modelo de Lerf-Klinowski [151],[152]; (b) Estrutura do óxido de grafeno reduzido [153].

O GO é uma rede bidimensional que consiste de variadas concentrações de híbridos sp^2 e sp^3 , em contraste com a estrutura de grafeno ideal, que consistiria inteiramente de átomos de carbono hibridizado sp^2 . O ajuste de maneira controlada da fração sp^2 , com a remoção de grupos específicos de oxigênio, resultaria em inúmeras possibilidades de adaptação as propriedades elétricas, ópticas e / ou químicas de GO. Devido à natureza não estequiométrica de GO, essas propriedades serão dependentes de

uma interação complexa de fatores como: tamanho, a forma e a fração relativa dos domínios sp^2 e sp^3 [154].

As propriedades fluorescentes observadas no espectro Uv-visível-NIR podem aparecer quando o grafeno é transformado em óxido de grafeno (GO) ou quando é reduzido (RGO), em consequência das estruturas eletrônicas e atômicas heterogêneas de ambos. Com isso, assume-se que a fluorescência surge da recombinação de elétrons e buracos em estados localizados provenientes de várias configurações possíveis, em vez de transições nas bordas das bandas, como ocorre para semicondutores [155]–[160].

A presença de aglomerados moleculares sp^2 de tamanho finito, localizados dentro de uma matriz sp^3 , pode levar ao confinamento de elétrons π no GO. A separação de energia é dependente do tamanho dos aglomerados (Fig. 14), e consequentemente, a recombinação radiativa dos pares elétron-buraco em tais aglomerados vai produzir diferentes comprimentos de onda de emissão [161], [162].

Quando são formados aglomerados moleculares sp^2 , de tamanhos menor que 1 nm (~ 20 anéis aromáticos), na matriz sp^3 , o óxido de grafeno resultante poderá apresentar emissão na região do UV-Vis. No entanto, se na estrutura do grafeno os aglomerados sp^2 forem de tamanho maior que 2 nm, estes apresentarão emissão em comprimentos de onda do vermelho ao NIR. O GO pode ter à fluorescência melhorada se este for reduzido para óxido de grafeno reduzido, devido provavelmente a aglomerados sp^2 (C-O-C, COOH, C-OH) contidos na matriz de C-O sp^3 poderem ser isolados, e/ou remoção de alguns átomos de oxigênio da matriz sp^3 gerando defeitos estruturais localizados [163].

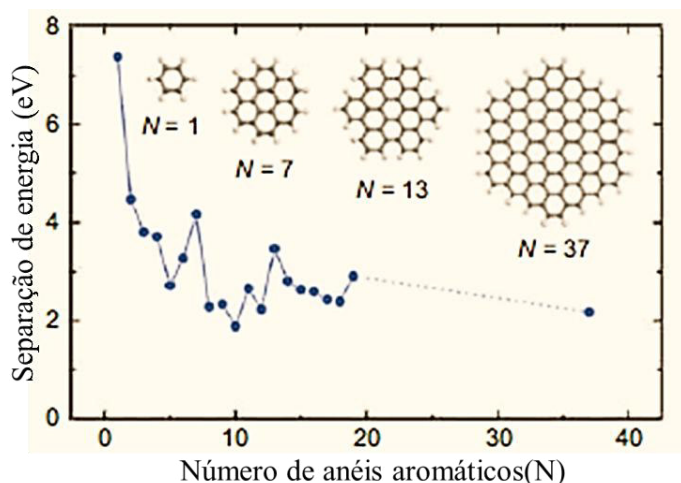


Figura 14. Cálculo da separação de energia das transições $\pi-\pi^*$ como uma função do número de anéis aromáticos (N). Figura adaptada da Ref. [154].

Para a obtenção do óxido de grafeno foram descritas várias estratégias sintéticas, sendo o método de Hummers o mais amplamente difundido, baseado no grafite exfoliado quimicamente, quando utiliza uma combinação de permanganato de potássio e ácido sulfúrico [13], [164]. Outros pesquisadores também utilizam o método de Hummers modificado, com adição do nitrato de sódio, e no final da síntese o peróxido de hidrogênio [165], [166]. O óxido de grafeno reduzido (RGO) pode ser preparado por uma variedade de métodos como, por exemplo, redução química que combina uma dispersão coloidal de GO e alguns reagentes redutores. Certamente o mais comum e o primeiro a ser reportado foi hidrazina e hidrato de hidrazina [167] sendo sua maior desvantagem relacionada à sua alta toxicidade e seu caráter explosivo [168]. O borohidreto de sódio (NaBH_4) mostrou ser um redutor mais efetivo para o GO que a hidrazina, embora, seja lentamente hidrolisado pela água [169]. O ácido L – ácido ascórbico, não tóxico, em condições moderadas, é mais uma alternativa, como um eficiente agente redutor, para produzir óxido de grafeno reduzido [170].

Os fragmentos de óxido de grafeno em nanoescala podem ser produzidos por uma abordagem Top-Down, através de exfoliação ácida [171]–[173], por rotas eletroquímicas [174], ou clivagem do GO por método hidrotermal [175], entre outros métodos. A abordagem Bottom-up também é utilizada na obtenção de GO e grafeno quantum dots (GOQDs) com emissão no azul, por carbonização, quando tratado termicamente alguns precursores orgânicos [163], [176], [177].

As heteroestruturas formadas de NCs semicondutores conjugados aos derivados de grafeno se tornam candidatos potencialmente competitivos para serem explorados, tanto do ponto de vista de sínteses e/ou propriedades de micro à nanoescala, pois, envolve a combinação (efeito sinérgico) de dois (ou mais) materiais constituintes com propriedades químicas ou físicas diferentes, como também da aplicabilidade, por exemplo, no caso de dispositivos optoeletrônicos e eletroquímicos [14], [143].

O desenvolvimento de híbridos de NCs semicondutores de CdTe e óxido de grafeno (GO) ou óxido de grafeno reduzido por síntese aquosa possibilita novos conhecimentos sobre o estudo das interações dependentes das mudanças do tamanho dos NCs na matriz do grafeno (cobertura da matriz) e da concentração do grafeno e nas bioaplicações como sensores.

Os NCs de CdTe foram sintetizados *in situ*, via rota aquosa, em GO, produzindo nanocompósitos de CdTe estabilizados por cisteamina e GO, em que foram avaliados por técnicas espectroscópicas, a velocidade de transferência de elétrons, o decaimento fluorescente, e a fotocorrente sob iluminação de luz visível [178]. Em outros estudos, obteve-se também *in situ*, nanocompositos de CdTe-tioglicerol-RGO, resultando na melhoria da fotocorrente e fotovoltagem devido à transferência de elétrons dos NCs de CdTe para o grafeno [179]. Em híbridos de NCs de CdTe-MPA-RGO, o resultado foi uma eficiente separação de carga ultra-rápida [180]. Em outro estudo com CdTe-MPA-RGO, as técnicas espectroscópicas e voltamétricas foram utilizadas para avaliar a interação de NCs e RGO [165].

Em trabalhos mais recentes foram demonstrados resultados de estudos teóricos da estrutura eletrônica analisando os níveis de energia eletrônicos de nanoestruturas híbridas de grafeno e QDs de CdTe de 4 tamanhos diferentes. Os quantum dots utilizados nesta investigação são do tipo Cd_nTe_n ($n = 17, 34, 65, 98$) estabilizados por grupos tióis, $-SH$, ou 3-aminopropano-1-tiol ($-S-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$). As nanoestruturas também foram dopadas com Se para estudar a engenharia de *band gap* [181]. Em nanoestruturas híbridas obtidas experimentalmente de QDs CdSe-ácido oleico e grafeno funcionalizado foram investigadas as propriedades ópticas, além de propriedades fotocondutivas [182]. Nanocompósito de NCs semicondutores-grafeno são promissores como biosensores baseados em transferência de energia ressonante Fluorescente (FRET) devido à habilidade da transferência de elétrons e/ou energia de

NCs para grafeno ocasionando uma supressão (*quenching*) na emissão dos NCs [60] [183][184].

No campo da fotoeletroquímica, algumas investigações foram realizadas com os NCs semicondutores [7], [185] e com os NCs semicondutores e derivados de grafeno [186]. Nesta abordagem, os NCs semicondutores são fotoexcitados e geram não somente a luminescência, mas também as espécies elétrons – buracos fotogeradas também podem ser comunicados eletricamente com a superfície do eletrodo [187]. Quando combinados com derivados de grafeno, pode haver uma amplificação do sinal fotoeletroquímico em consequência da capacidade do grafeno capturar e transportar elétrons dos NCs excitados [188], [189].

Em nanocompósitos de QDs e grafeno, o grafeno foi descrito como um material que melhora as propriedades de transporte de elétrons dos QDs devido a suas folhas finas possuírem excelentes propriedades condutoras, o que permitiu a fotossensibilização tridimensional (3D) em filmes QD, minimizando a incidência da absorção de luz [190]. Os NCs de CdSe foram investigados no estado excitado em um sistema híbrido com o GO e RGO. Neste estudo foram exploradas as rotas de transferência de elétrons e/ou energia e a resposta da fotocorrente desses diferentes sistemas [191].

Os NCs de CdS-grafeno foram preparados e utilizados na detecção fotoeletroquímica da glutathione (GSH). A excelente capacidade de transporte de elétrons no grafeno facilitou a separação espacial dos fotocarreadores (e^- , h^+) no nanocompósito CdS-grafeno, resultando no aumento da geração de fotocorrente [192]. Em outro estudo, sensores fotoeletroquímicos de NCs de CdS-grafeno foram utilizados na detecção direta de glicose [193].

Eletrodos de carbono vítreo foram modificados com NCs de CdS em grafeno e CdTe em grafeno para aplicações em eletroquímica e fotoeletroquímica. No primeiro, o processo solvotermal foi utilizado na síntese *in situ* de NCs de CdS em grafeno. O nanocompósito foi misturado ao líquido iônico-clorpromazina (CPZ) e foram imobilizados na superfície do eletrodo, no qual foi aplicado um potencial cíclico para oxidar a CPZ para detectar NADH por eletroquímica e fotoeletroquímica. Em outra etapa foi utilizado o mesmo eletrodo modificado com imobilização de álcool desidrogenase (ADH) para utilizar como biosensor de etanol [194]. No segundo, NCs

de CdTe e óxido de grafeno foram sintetizados separadamente e, posteriormente misturados e gotejados na superfície do eletrodo. O comportamento do eletrodo modificado foi avaliado em diferentes concentrações de β -estradiol, sem a presença de luz e na presença de luz visível [166].

Entre todos os eletrodos baseados em carbono, o eletrodo de pasta de carbono (EPC) é um material atraente e amplamente utilizado no campo da eletroquímica, eletroanálises, etc. devido às suas vantagens interessantes, como simples preparação e baixo custo dos materiais, renovabilidade, baixa corrente de *background* e ampla janela de potencial. A preparação de EPC normalmente envolve a dispersão do grafite em um aglutinante hidrofóbico para formar uma pasta homogênea, seguido por enchimento de um tubo (vidro, plástico ou teflon) com a pasta resultante [195].

O grafeno e os NCs semicondutores podem ser excelentes candidatos como modificadores na preparação de novos tipos de eletrodos de pasta de carbono (EPC), pois, apresentam capacidade de condução elétrica superior melhorando assim, o desempenho electroquímico quando comparado ao EPC convencional. Os eletrodos são preparados a partir da mistura de grafite, aglutinante e diferentes concentrações de grafeno. O desempenho eletroquímico do eletrodo modificado pode ser avaliado em espécies eletroativas, como o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, ácido ascórbico, dopamina, ácido úrico e outras moléculas, utilizando as técnicas de voltametria cíclica, impedância, amperometria, entre outras [196]–[200].

2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar, via rota aquosa, Nanocristais Semicondutores Ternários Inorgânicos do tipo II-II-VI e investigar as propriedades ópticas e eletroquímicas dependentes da estrutura e das variáveis de síntese. Posteriormente, estudar os NCs em sistemas compósitos com derivados de grafeno e avaliar a possibilidade de serem utilizados como sensores eletroquímicos para a detecção de espécies orgânicas eletroativas.

Objetivos Específicos

- Investigar o efeito das variáveis de síntese nos sistemas de multicomponentes ternários de NCs de ZnCdTe, MgCdTe tais como, reatividade, estabilidade e relação estequiométrica (Zn/Cd e Zn/Cd/Te e Mg/Cd e Mg/Cd/Te) .
- Estudar os efeitos das variáveis de síntese nas propriedades ópticas e eletroquímicas. Essas variáveis são: tratamento térmico hidrotermal ou micro-ondas, tempo e temperatura de síntese, tipo e/ou mistura de ligantes estabilizantes (ácido mercaptopropiônico; glutatona e citrato de sódio), composição e diferentes pHs de síntese.
- Produzir *in situ* nanocristais de semicondutores em matrizes de derivados de grafeno (óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e grafenos quantum dots) de diferentes fontes como, grafite e ácido cítrico.
- Caracterizar as amostras por meio de técnicas espectroscópicas tais como Espectroscopia de Emissão Fluorescente (PL), Espectroscopia de absorção no UV-vis, e técnicas de caracterização estrutural como Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Técnicas quantitativas e semi-quantitativas para a análise química, como Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) e Espectroscopia de fluorescência de raios-X (XRF) e técnicas eletroquímicas: Voltametria Cíclica (CV) e Voltametria de Pulso Diferencial (DPV).
- Preparar eletrodos de pasta de carbono modificados com os nanocristais semicondutores e os nanocompósitos de nanocristais com derivados de grafeno e

caracterizar quanto ao desempenho eletroquímico utilizando o par redox, como o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.

- Avaliar a viabilidade dos eletrodos modificados como sensores eletroquímicos em diagnóstico, para a detecção de moléculas eletroativas como a epinefrina e lidocaína, e outras moléculas orgânicas.

3. Reagentes e Métodos

3.1. Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados nesse trabalho foram telúrio em pó (~200 mesh, 99,8 %), cloreto de cádmio hidratado ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 98%), cloreto de zinco (ZnCl_2 , 99 %), cloreto de magnésio (MgCl_2 , 99 %), glutatona reduzida (GSH , ≥ 99 %), ácido 3-mercaptopropionico (MPA , ≥ 99 %) e citrato de trisódico dihidratado (CitNa , 99 %) obtidos da Sigma-Aldrich. O acetato de cádmio ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 98%) obtido da Acros Organics e o acetato de magnésio ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) e hidróxido de sódio P.A. foram obtidos da Vetec, enquanto que o grafite em pó, foi adquirido junto a Dinâmica e o ferricianeto de potássio [$\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6$] e ferrocianeto de potássio [$\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6$] da J.T. Baker. Os reagentes dos tampões (pH 7, 8, 9), fosfato de sódio dibásico dodecahidratado P.A. ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), fosfato de sódio monobásico anidro P.A. (NaH_2PO_4), borato de sódio P.A. ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) foram adquiridos da Synth e nitrato de sódio P.A. (NaNO_3) da Cinética. As ampolas de epinefrina ($1\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) e lidocaína 2 % ($20\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) foram obtidas da Hipolabor. Nos experimentos utilizou-se água ultra-pura, com base em antecedentes da literatura.

3.2. Método geral de preparação de Nanocristais (NCs) de ligas.

A preparação dos NCs de semicondutores em fase aquosa é realizada através de 3 etapas principais:

- Formação dos complexos de metal-tiol por dissolução de um sal metálico (Cd, Zn, Mg) em água seguido pela adição de uma quantidade apropriada de tiol, com subsequente ajuste de pH e posterior desaeração por um gás inerte (Ar , N_2);
- Injeção de uma fonte de calcogeneto (Te ou Se, reduzido por borohidreto) na solução aquosa preparada no item anterior, que resulta na formação de uma dispersão coloidal calcogeneto-metal-tiol, que frequentemente são chamados de monômeros;
- Nucleação e crescimento dos NCs por tratamento térmico convencional utilizando frequentemente refluxo ou autoclave (tratamento hidrotermal) ou irradiação em microondas.

As duas primeiras etapas podem ser representadas pelas Equações 2 e 3 (exemplo para a formação de NCs de MCdTe).



Sendo que M=Metal, E= Estabilizante.

A última etapa pode ser seguida do crescimento convencional de NCs de semicondutores, que é explicado pelo mecanismo de *ripening de Ostwald* (OR). Vale salientar, que nos casos como da preparação de NCs de CdTe ou de ligas de CdTe, outro mecanismo de crescimento como o *oriented attachment* (OA) pode coexistir simultaneamente com o OR.

3.2.1. Preparação de Nanocristais (NCs) de ligas ternárias de ZnCdTe

Primeiramente, em um balão de 3 bocas (150 mL), adicionou-se uma solução de cloreto de zinco e cloreto de cádmio (ZnCl_2 , 12,5 mL, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e CdCl_2 , 12,5 mL, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$). Posteriormente, a GSH ou MPA (25 mL, $0,12 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionada. Neste caso, a relação estequiométrica calculada foi de estabilizantes/sais metálicos = 1:1,7; 1:2,0; 1:2,4; e essa solução teve o pH ajustado (9,0;10,0; 11,0; 11,5; 12,0) com uma solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Por fim, a solução resultante foi agitada sob atmosfera de N_2 , em temperatura ambiente durante 30 minutos.

Em uma segunda etapa foi utilizado um tubo schlenk [201], no qual foi adicionado telúrio (Te) em pó (0,064 g, 5 mL H_2O) e a suspensão resultante foi agitada sob atmosfera de N_2 , em temperatura ambiente durante 15 minutos. Em seguida, foi adicionada uma solução de borohidreto de sódio (NaBH_4 , 2,50g/5mL de água destilada – massa em excesso em relação à massa de telúrio) e a mistura das soluções foi agitada sob atmosfera de N_2 , em temperatura de 40°C durante aproximadamente 20 minutos (quando a solução mudou de cor violeta para incolor). Quando a solução resultante de NaHTe ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em relação a quantidade de matéria do Te e o volume de 10 mL) foi transferida ao balão de 3 bocas que contém o complexo MPA/ Cd^{2+} ou GSH/ Cd^{2+} a cor da mistura mudou imediatamente de incolor para laranja, confirmando a formação dos NCs com uma relação inicial de $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{HTe}^-/\text{estabilizante}$ 1/1/0,2/1,2 sem emissão fluorescente. Para o crescimento dos NCs foi realizado um tratamento térmico hidrotermal

convencional ($t = 60$ min) ou assistido por micro-ondas (MARS5-CEM Corporation, utilizando a potência máxima de 800W, $t = 5, 10, 20, 30, 40$ min), $T=100$ °C.

A solução de NCs recém-preparada foi precipitada com 200 mL de 2-propanol, centrifugada, seguido de ressuspensão em uma quantidade mínima de água destilada. O excesso de sais obtidos durante a reação e de agente estabilizante foram removidos pela realização do procedimento de centrifugação em triplicata. As amostras purificadas foram suspensas em 50 mL de água destilada, e a suspensão resultante foi dividida, sendo parte guardada na geladeira a 4 °C e outra parte congelada a -18 °C e liofilizada em um sistema Terroni LS 3000, obtendo assim amostras no estado sólido. Tanto o material líquido como o sólido foi utilizado para as posteriores caracterizações.

3.2.2. Preparação de Nanocristais (NCs) de ligas ternárias de MgCdTe

Esta síntese foi realizada como descrito para a síntese dos NCs de ZnCdTe (item 3.3.) com pequenas modificações. Primeiramente, em um balão de 3 bocas (150 mL), adicionou-se uma solução de cloreto de magnésio e cloreto de cádmio (MgCl_2 , 12,5 mL, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e CdCl_2 , 12,5 mL, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$). Posteriormente, a GSH (25 mL, $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$) ou GSH/CitNa (25 mL, $0,06 \text{ mol L}^{-1}/0,06 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionada. Neste caso, a relação estequiométrica calculada foi de estabilizantes/sais metálicos = 1,2/1,0; e essa solução teve o pH ajustado com adição gota a gota de uma solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) para 9,0. Por fim, a solução resultante foi agitada sob atmosfera de N_2 , em temperatura ambiente durante 30 minutos. As etapas subsequentes foram realizadas como descrito no item 3.3.

Fluxograma do protocolo típico de preparação

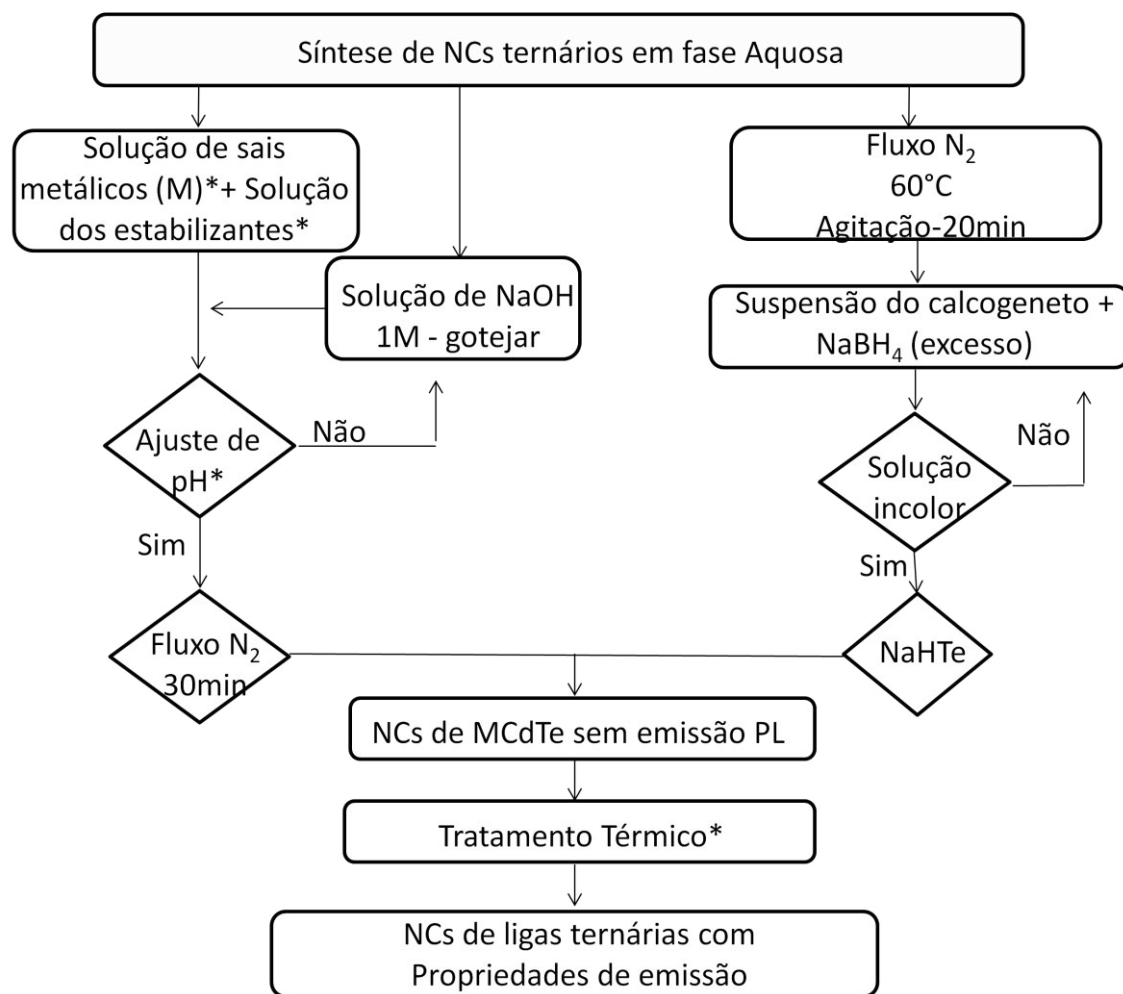


Tabela 1 - Fatores de síntese variáveis*:

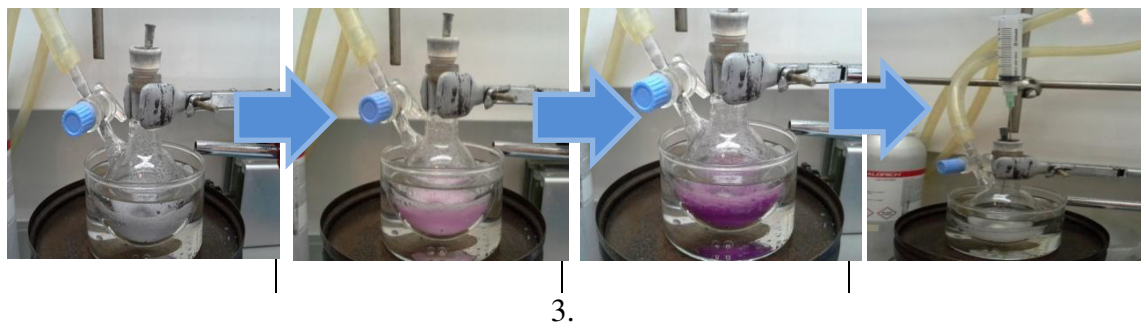
pH	Tipo de estabilizante	Tratamento térmico	Relação metal-estabilizante	Relação de metais Cd/Zn
9,0;10,0;11,0; 11,5; 12,0.	MPA, GSH	Hidrotermal, Micro-ondas	1:1,7; 1:2; 1:2,4	1:1, 1:2

Etapas do procedimento experimental de síntese

1.



2.



3.



3.3. Preparação de óxido de grafeno a partir do Ácido Cítrico

O óxido de grafeno (GO) foi preparado por pirólise direta de ácido cítrico (Fig 15). Para a preparação, 2,00 g de ácido cítrico, contidos em um béquer, foram aquecidos em banho de areia até 200 °C, por 2 h. Ao término do tempo de aquecimento, observou-se a formação de um sólido preto (sugerindo a formação do GO-AC) que foi imediatamente misturado com agitação vigorosa com 50,0 mL de uma solução de 10,0 mg/mL de NaOH (pH ~ 12,0). A solução resultante foi neutralizada para pH 7,0 com HCl 1,00 mol.L⁻¹.

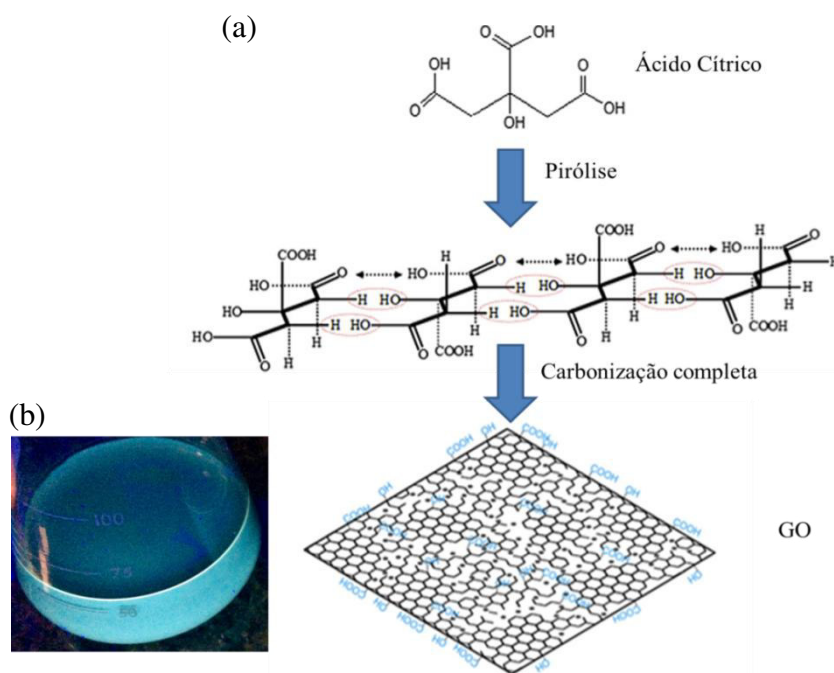


Figura 15. (a) Adaptada da Referência [202]. Esquema modelo para a síntese de Óxido de grafeno (GO). Os pontos pretos representam os átomos de oxigênio do GO. (b) Imagens digitais dos NCs sob luz UV (365 nm).

3.4. Preparação de óxido de grafeno e grafeno reduzido a partir do grafite

A preparação do óxido de grafeno reduzido foi realizada em duas partes: 1) Preparação do óxido de grafeno (GO) a partir do grafite utilizando o método de Hummers modificado [164], [165]. Para essa síntese, foram misturados em um béquer de 500 mL, 15,0 g de Permanganato de potássio e 5,00 g de grafite. Em seguida, a mistura foi colocada em um banho de gelo para a adição gota a gota (com a bureta) de ácido sulfúrico concentrado (98 %, 100 mL) sob agitação constante durante 1 h. Após o tempo de 1 h ocorreu espontaneamente à transformação para uma pasta de cor preta. A solução foi retirada do banho de gelo e foram adicionados rapidamente 400 mL de água deionizada com agitação vigorosa. Essa solução foi colocada em um banho de glicerina, 90 °C, e deixada por mais 1 h, sob agitação constante até a obtenção de um líquido de cor amarelo escuro. A mistura final foi centrifugada e lavada 3 vezes com água para a remoção de resíduo ácido. O precipitado foi posteriormente utilizado na parte 3.9) Na segunda parte foi obtido o óxido de grafeno reduzido (RGO) a partir da redução de 1 g de óxido de grafeno com 10 g de ácido ascórbico em 50 mL de água deionizada, sob agitação constante durante 48 h, à temperatura ambiente [170]. A solução resultante foi posteriormente utilizada para as caracterizações e a preparação dos compósitos *in situ*.

3.5. Preparação do Compósito de *Quantum dots* ou Nanocristais de MgCdTe – grafeno

Para a preparação do compósito de NCs de MgCdTe-GO-AC foi utilizada uma solução de 40 mL de GO-AC, síntese descrita anteriormente (3.3). Em um balão de 3 bocas foram adicionados uma solução de 40 mL de GO e 0,229 g de cloreto de cádmio (Cd), 0,119 g de cloreto de magnésio (Mg), 0,460 g de glutatona (GSH) e 0,410 g de citrato de sódio (CitNa), mantendo-se agitação constante ajustando-se para pH 7. Nesta solução foi adicionado o NaHTe (preparado como descrito no item 3.3) e como resultado uma solução de cor vermelha foi obtida, a qual foi levada para tratamento térmico a 100 °C, por 70 min. Por fim, a amostra foi centrifugada (4000 rpm, lavada 3x) e o precipitado foi guardado na geladeira, 4 °C, para caracterizações posteriores.

Para a preparação do compósito de NCs de MgCdTe-RGO (grafite) foram utilizados 2 mL da solução de RGO, síntese descrita anteriormente (3.8). O procedimento subsequente foi idêntico ao descrito no item 3.9.

3.6. Preparação do Eletrodo modificado de pasta de carbono (EPCM) com *Quantum dots* de MgCdTe (QD) e Compósito de QD de MgCdTe – derivados de Grafeno

Os eletrodos convencionais de pasta de carbono (EPC) foram preparados a partir da homogeneização por 30 minutos, com almofariz e pistilo de ágata, de 140 mg de grafite em pó e 60 mg de óleo mineral (proporção 70%:30%). Os eletrodos modificados de pasta de carbono (EPCM) com QDs de MgCdTe (QD) e os compósitos: QD-óxido de grafeno reduzido, QD-RGO e QD-óxido de grafeno-ácido cítrico, QD-GO(AC) foram preparados por homogeneização de 40,0 mg QD ou QD-RGO ou QD-GO(AC), 120 mg de grafite em pó e 60,0 mg de óleo mineral (proporção 2:5:3). Depois da mistura dos componentes e homogeneização, foram produzidas pastas homogêneas: 1) EPC 2) EPC/QD, 3) EPC/ QD-RGO e 4) EPC/QD-GO(AC) que foram adicionadas em eletrodos *home-made* de seringa de polipropileno com fio de cobre de 3 mm, para o contato elétrico com a pasta (Figura 16). Outras composições de QD ou QD-RGO ou QD-GO(AC) foram testadas: 10 % - 20,0 mg QD ou compósito + 120 mg grafite em pó + 60,0 mg óleo mineral; 30 % - 60,0 mg QD ou compósito + 80,0 mg grafite em pó + 60,0 mg óleo mineral. Os eletrodos preparados foram conservados em geladeira, 4 °C, por 60 dias. Durante os experimentos, a superfície do eletrodo foi regenerada e posteriormente, a superfície foi polida com papel de filtro para obter uma superfície lisa.

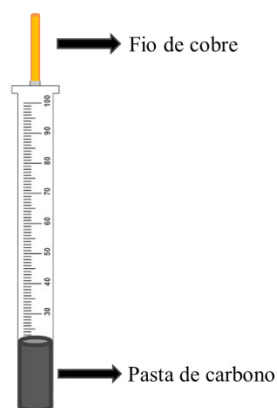


Figura 16. Modelo de eletrodo home-made de seringa de polipropileno.

3.7. Preparo das soluções de Epinefrina e Lidocaína.

As soluções de Epinefrina foram preparadas a partir da diluição da solução aquosa contida em uma ampola de 1 mL, com concentração de $1,00 \text{ mg.mL}^{-1}$ ($5,46 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) de epinefrina para 10,0 mL ($5,46 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) de solução tampão fosfato pH 7,0. Os volumes (μL) foram retirados da nova solução preparada ($5,46 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) e foram diluídos novamente para a cela eletroquímica de 10 mL. As soluções de Lidocaína foram preparadas a partir da diluição de 1 mL de uma solução de 20,0 mg/mL de cloridrato de lidocaína para um volume de 10 mL (0,20 mg/mL, $6,40 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).

3.8. Técnicas de Caracterização:

Espectroscopia de Absorção no ultravioleta visível (UV-vis): As medidas ópticas de absorção foram realizadas no espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 45 na região de 400-700 nm, em temperatura ambiente.

Espectroscopia de Emissão Fluorescente (PL): As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, em um instrumento Perkin Elmer LS 55 na região de 400-800 nm, abertura das fendas 10, 5 nm, com excitação das amostras em dois comprimentos de onda 350 e 450 nm. O Rendimento Quântico foi calculado da referência padrão Rodamina (QY = 95 %, excitação = 400nm) em etanol como uma referência padrão [203].

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM): Os aspectos morfológicos e cristalinos das amostras de ZnCdTe foram obtidos através da aquisição de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, MSC-Jeol 2100 operando a 200kV) localizado no LNNano- Laboratório Nacional de Luz Síncrotron -LNLS. A aquisição de

imagens das amostras de NCs de MgCdTe e dos compósitos de MgCdTe-grafeno foi realizada através de um microscópio eletrônico de transmissão (TEM), Jeol 1400 Plus operando a 120 KV (CMNano-UFS). Para a deposição das amostras, suspensões aquosas (diluídas e testadas para fraco espalhamento visual com apontador laser simples He-Ne) foram ultrassonificadas por 10 min, seguido de retirada de alíquota próxima a superfície do líquido e deposição de 2 gotas sobre as telas. As amostras foram secas a temperatura ambiente.

Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS): Para análise química dos NCs ZnCdTe por Absorção atômica, as amostras foram diluídas em uma mistura padrão de HNO₃/HCl em um sistema de digestão em Microondas, modelo CEM Mars Xpress, em potência de 800W (15 min em 100°C seguido por mais 5 minutos em 150°C) e analisados em um Varian Spectraa 220 FS. Para determinar as concentrações de Mg e Cd nos NCs de MgCdTe, foi realizado a preparação de uma curva de calibração, utilizando padrões dos metais e as dispersões de NCs de MgCdTe foram diluídas (2000x) em água ultra-pura antes da medida. As medidas foram realizadas no espectrofotômetro de Absorção Atômica Shimadzu AA-7000.

Espectrometria de Raios X por dispersão em energia (EDX): Os resultados da composição das amostras de NCs de MgCdTe foram obtidos de um EDX-720 Shimadzu. As amostras em forma de pó foram colocadas no aparelho e as medidas realizadas em ar atmosférico e a temperatura ambiente.

Caracterização Eletroquímica das dispersões coloidais

As dispersões coloidais dos NCs semicondutores foram diluídos, $1,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ para um volume total de 10 mL, em uma solução tampão contendo Na₂SO₄/Na₂B₆O₇ pH 9 ($\mu = 0,1$ mol.L⁻¹). As dispersões coloidais de NCs de semicondutores foram suficientemente estáveis na presença deste eletrólito durante toda a análise eletroquímica. As soluções tampões contendo os NCs de semicondutores foram desaeradas com N₂ por 15 minutos, sob agitação. As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica contendo um eletrodo auxiliar de fio de platina, um eletrodo de trabalho de carbono vítreo e um eletrodo de referência de Ag|AgCl|KCl (sat.). Todos os potenciais foram determinados com respeito a seu eletrodo de referência e em potenciostato/galvanostato μ -AutolabType III e Autolab PGSTAT 100.

Para calcular as concentrações das dispersões coloidais de NCs semicondutores foram utilizados os dados de absorbância e do comprimento de onda máximo de absorção, sendo descrito no tópico de resultados e discussão em detalhes todas as equações utilizadas. As medidas foram realizadas no espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 45 na região de 400-700 nm, em temperatura ambiente. Sendo que as amostras foram diluídas para 100 vezes, sendo esse valor utilizado para o cálculo da concentração real da dispersão coloidal.

Comportamento eletroquímico e avaliação analítica de eletrodos

Os Eletrodos de pasta de carbono (EPC), e os eletrodos de pasta de carbono modificados (EPCM) foram realizados com um potentiostato/galvanostato Autolab PGSTAT 100. Para os estudos foram utilizadas celas eletroquímicas contendo 10 mL de eletrólito suporte, a 25°C, e o sistema convencional de três eletrodos: EPC ou EPCM, um eletrodo de Ag/AgCl e um fio de Platina (Pt) como eletrodos de trabalho, referência e contra eletrodo, respectivamente. ***Voltametria cíclica (CV):*** As medidas de voltametria cíclica foram realizadas utilizando dois tipos de eletrólitos suporte: solução tampão fosfato (pH 6.0, 7.0 e 8.0) e uma solução de 0,1 mol L⁻¹ KCl com 10 mmol L⁻¹ K₃[Fe(CN)₆] - K₄[Fe(CN)₆] (Ferri-Ferro). Foram utilizadas diferentes velocidades de varredura: 20, 50, 100, 200, 300 mV.s⁻¹. ***Voltametria de Pulso Diferencial (DPV):*** As medidas foram realizadas para a caracterização dos eletrodos, em solução tampão fosfato (pH 6.0, 7.0 e 8.0) e também na avaliação do comportamento do eletrodo quando em contato com um substância eletroativa, Epinefrina e Lidocaína. Parâmetros da DPV: velocidade de varredura 10 mV.s⁻¹, tempo de modulação 0,05s; intervalo de tempo 0,1s; passo potencial (V) 0,02; modulação de amplitude (V) 0.05. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente (25 ± 0.5 °C).

Estudo da síntese aquosa, caracterização óptica e eletroquímica de ligas ternárias de NCs de ZnCdTe.

Neste capítulo, será abordada a síntese dos nanocristais semicondutores ternários e os resultados obtidos da síntese realizada com o método *Bottom-up*. Nesse estudo foram avaliados os parâmetros de síntese: Tratamento térmico, composição, razão entre os componentes, pH, tipo de estabilizantes de superfície, e como afetam de forma efetiva a qualidade dos nanocristais formados e as suas propriedades óptico-eletroquímicas. As técnicas mais utilizadas para a caracterização são a Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e a Espectroscopia de fotoluminescência (PL). Essas técnicas permitem determinar parâmetros tais como, *band gap*, concentração, diâmetro e rendimento quântico dos NCs. Os parâmetros eletroquímicos determinados por Voltametria cíclica também são utilizados para corroborar com os dados ópticos.

4. Resultados e Discussão

4.1. Síntese e Caracterização óptica dos NCs de semicondutores de ZnCdTe

As sínteses aquosas de NCs de ZnCdTe foram realizadas, no presente trabalho, por meio de duas etapas prévias, descritas anteriormente na parte experimental. Com a mistura das soluções incolores de NaHTe e de ZnCd-estabilizante à temperatura ambiente, ocorreu uma mudança instantânea da cor para diversas variações do laranja evidenciando assim, o começo da nucleação para a obtenção dos NCs de ZnCdTe. Nesse estágio, os NCs não apresentam fotoluminescência, como observado visualmente sob iluminação UV, devido à superfície desordenada, dado os defeitos serem supressores. Neste contexto, para que ocorra o ordenamento e a reconstrução da superfície são necessários estágios de crescimento térmico ($\approx 100^\circ\text{C}$) que resultam em NCs de ZnCdTe luminescentes.

4.1.1. Influência do pH na síntese de NCs de ZnCdTe

O efeito do pH foi investigado para NCs de ZnCdTe com dois tipos de estabilizantes (MPA e GSH) e em dois tipos de aquecimento: hidrotermal convencional ($t = 60$ min) e hidrotermal assistido por micro-ondas ($t = 30$ min). A relação estequiométrica inicial dos precursores Te:Cd:Zn:estabilizante foi fixada em 0,2:1:1:2,4. O conjunto de espectros eletrônicos de absorção e emissão óptica para os diferentes valores de pH (9,0; 10,0; 11,0; 11,5; 12,0) de ZnCdTe-MPA-MW, ZnCdTe-MPA-Hid, ZnCdTe-GSH-MW, ZnCdTe-GSH-Hid se encontram nas Figuras 17, 18, 19 e 20. De forma geral, os espectros de absorção e emissão dos NCs de ZnCdTe mostram apenas uma banda, que se desloca para maiores comprimentos de onda com o aumento do pH. A presença de somente uma banda emissão é compatível com a ausência de defeitos de superfície e, além disso, a posição da banda de absorção em comprimentos de onda abaixo de 790 nm (posição da banda de absorção do CdTe bulk) evidenciam a presença de confinamento quântico, que é típico de nanocristais.

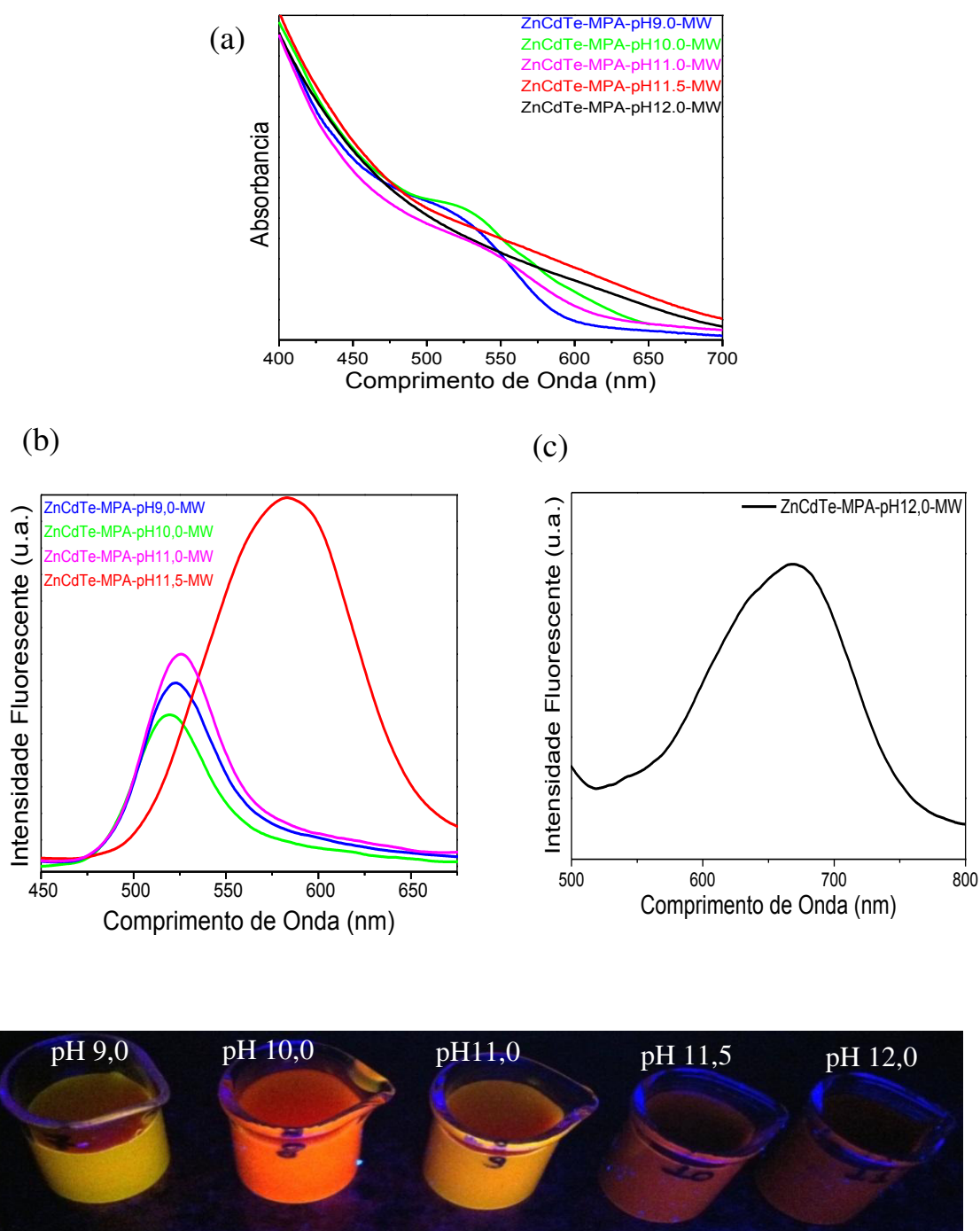


Figura 17. Síntese de NCs de ZnCdTe-MPA-MW em diferentes pH (9,0, 10,0; 11,0; 11,5; 12,0) (a) Espectros de Absorção dos NCs. (b) Espectros de emissão dos NCs excitados em 350nm (c) 450nm (pH12,0). (d) Fotos dos NCs excitados sob luz UV-365 nm.

Durante a variação do pH das sínteses, o comportamento de emissão das amostras foi monitorado visualmente pela observação das amostras sob iluminação UV, 365 nm (prática comum na síntese de NCs de semicondutores ou *quantum dots*) (Fig.

17c), observando variações significativas das cores de emissão. A partir dos espectros e das cores de emissão foi observado que as amostras preparadas com MPA: ZnCdTe-MPA-MW (Fig. 17) e ZnCdTe-MPA-Hidro (Fig. 18) independente do tratamento térmico variaram de forma menos significativa quando comparadas as amostras sintetizadas com GSH: ZnCdTe-GSH-MW (Fig. 19) e ZnCdTe-GSH-Hidro (Fig. 20). Com exceção das amostras de ZnCdTe-MPA-MW preparadas com pH mais altos (11,5 e 12,0), em geral, as amostras preparadas com MPA apresentaram emissão no verde e com menor intensidade que as amostras preparadas com GSH.

As diferentes cores de emissão são associadas ao *band gap* e consequentemente ao confinamento quântico, que poderia ser provocado pelo efeito do tamanho dos NCs e, neste estudo especificamente pelo efeito da composição (cuja análise foram corroboradas por imagens de TEM).

Nesse caso pode ser afirmado que quando estas amostras foram preparadas com alto valor de pH e com o MPA (síntese micro-ondas) e GSH (síntese hidrotermal e micro-ondas) apresentaram um deslocamento para vermelho, consequentemente pelo efeito da composição das ligas, estas são formadas pela contribuição de dois semicondutores binários (ZnTe, CdTe) que apresentam *band gap* diferentes, e se combinam de maneira distinta por influência dos diferentes pH. Por outro lado, NCs de ZnCdTe preparados com MPA (síntese hidrotermal) sofreram somente uma pequena influência na composição quando o pH foi alterado apresentando cores de emissão similares (Figura 18).

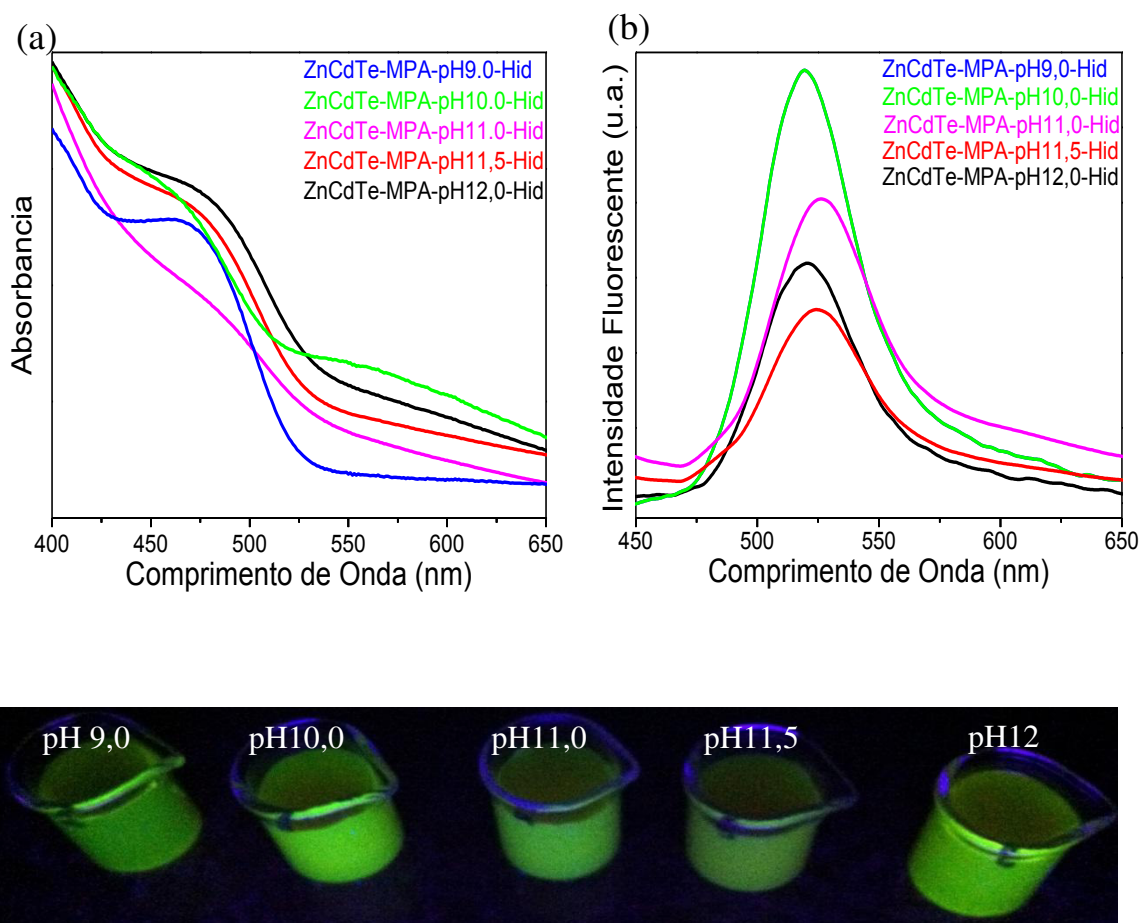


Figura 18. Síntese de NCs de ZnCdTe-MPA-Hidro em diferentes pH (a) Espectros de Absorção das NPs. (b) Espectros de emissão dos NCs excitados em 450nm. (c) Fotos dos NCs excitados sob luz UV-365 nm.

O valor do pH é um fator importante que influencia a síntese dos NCs desde antes da formação das partículas, na geração de complexos estáveis metal-estabilizante, bem como, durante o tratamento térmico na formação das partículas, pois influencia na qualidade da superfície e na taxa de crescimento. Por fim, tem efeito também após a formação, na estabilidade química coloidal e, consequentemente no rendimento quântico fotoluminescente dos NCs já preparados.

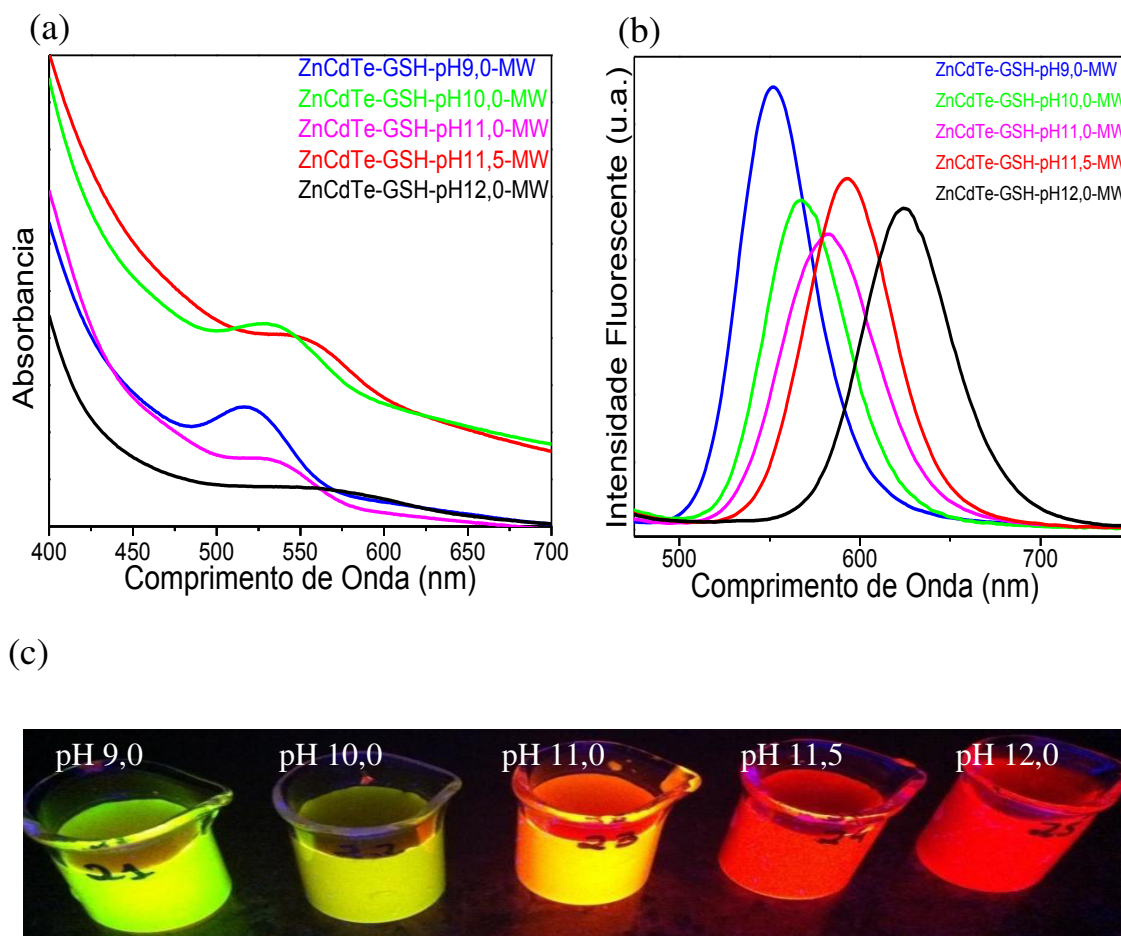


Figura 19. Síntese de NCs de ZnCdTe-GSH-MW em diferentes pH (a) Espectros de Absorção dos NCs. (b) Espectros de emissão dos NCs excitados em 450nm. (c) Fotos dos NCs excitados sob luz UV-365 nm.

É bem conhecido que o cádmio e ligantes do tipo tiol podem formar diferentes complexos polinucleares em água e que a formação de tais complexos depende fortemente do pH da solução [104], [204]. Na mistura das soluções de Cd e MPA e Cd e GSH, com a adição de NaOH, complexos de Cd-MPA e Cd-GSH são formados. Esses complexos são insolúveis em condições ácidas $\text{pH} < 7$ e precipitam depois de um certo tempo, devido a diminuição da solubilidade de tais espécies, consequentemente aumentando a quantidade de agregados em solução. Porém, quando as mesmas são sintetizadas em condições básicas $\text{pH} > 7$, apresentam-se como soluções estáveis e podem existir em estado molecular, que podem suportar o complexo de Cd para a formação de monômeros quando este se liga ao Te em solução, obtendo-se assim a formação de CdTe por nucleação e crescimento dos NCs devido a decomposição dos complexos [205], [206].

Durante a etapa de crescimento, a presença destes ligantes, com a terminação contendo o grupo enxofre ligado à superfície e grupos carboxilatos (ionizados) em contato com o meio aquoso propicia também uma estabilidade coloidal de natureza eletrostática. No caso da GSH que contem em sua estrutura o grupo amino (Fig. 8), este apresenta um efeito extra em termos de interação e estabilidade da superfície. A explicação proposta nos trabalhos prévios é que a ligação do Cd^{2+} ocorre com maior facilidade em condições básicas, uma vez que os ácidos tioalquílicos vão desprotonar e ficar carregados negativamente, estes vão se ligar efetivamente aos íons Cd^{2+} livres da superfície dos NCs de CdTe. Com isso, os estados de armadilha vão ser reduzidos e em consequência, será obtido um alto rendimento quântico [204], [206].

Considerando as diferenças observadas por ambos estabilizantes, a glutatona exibe grupos quimicamente distintos que podem coordenar tanto com o Cd^{2+} através do grupo tiol em todas as faixas de pH como também com o Zn^{2+} , sendo que as diferentes faixas de pH influenciam na coordenação dos diferentes grupos: os grupos tióis (primariamente em pH 6,5-8,3), o grupo amino do resíduo glutamyl (pH 8,3-10,3) e o N do átomo do grupo amida (pH>10,3) como reportado na literatura [207], [208].

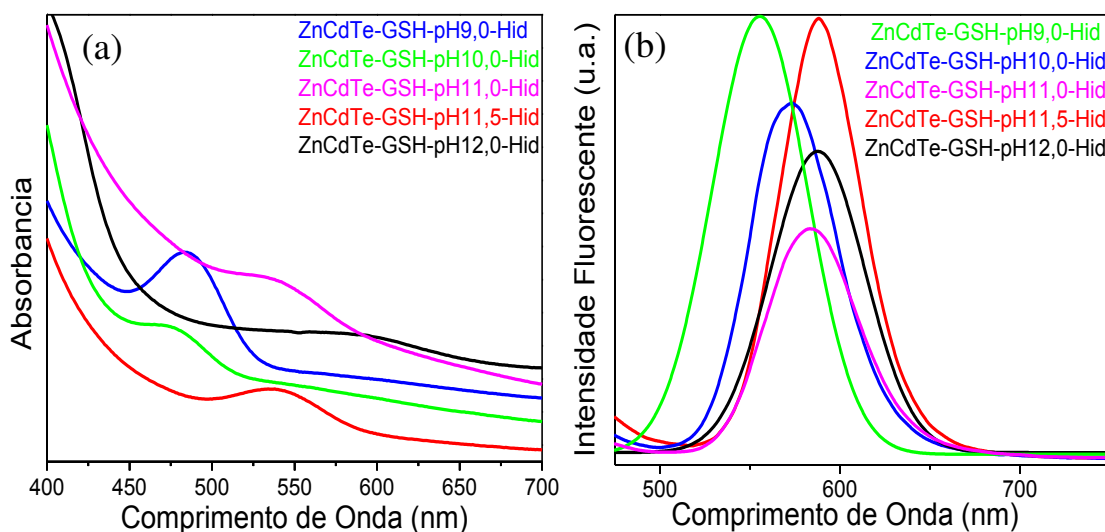




Figura 20. Síntese de NCs de ZnCdTe-Hidrotermal em diferentes pH (9.0, 10.0, 11.0, 11.5, 12.0) (a) Espectros de Absorção dos NCs. (b) Espectros de emissão dos NCs excitados em 450nm. (c) Fotos dos NCs excitados sob luz UV-365 nm.

Os comprimentos de onda relativos às amostras sintetizadas variando o pH, tipo de síntese e de estabilizante estão apresentados na Tabela 2 e a relação desses parâmetros estão na Figura 21.

Tabela 2. Valores de comprimento de onda de absorção (λ_{abs}) e emissão (λ_{em}) máxima em nm dos NCs de ZnCdTe.

Tipos de NCs pH	ZnCdTe-MPA-MW		ZnCdTe-GSH-MW		ZnCdTe-MPA-Hidro		ZnCdTe-GSH-Hidro	
	Uv-vis	PL	Uv-vis	PL	Uv-vis	PL	Uv-vis	PL
9,0	520	522	517	552	465	519	485	555
10,0	523	525	530	567	465	519	485	572
11,0	ND	526	538	582	467	527	536	583
11,5	ND	584	560	593	475	525	542	588
12,0	ND	668	585	624	480	520	ND	588

*ND = Não Detectado.

4.1.2. Influência do tipo de tratamento térmico

As amostras de ZnCdTe foram preparadas via dois métodos de tratamento térmico com parâmetros de síntese fixos, tais como a temperatura e a relação estequiométrica dos precursores, a fim de avaliar como estes influenciam na obtenção de diferentes composições e/ou tamanhos de NCs. A partir dos dados da Tabela 2 e das Figuras 17-20 pode ser verificado que todas as amostras tiveram deslocamentos para maiores comprimentos de onda, exceto para os NCs de ZnCdTe-MPA-Hid (Fig. 18). Nota-se também o deslocamento mais significativo na síntese em micro-ondas

chegando a comprimentos de onda de 669, 663 nm para os NCs de ZnCdTe-MPA-MW e ZnCdTe-GSH-MW, respectivamente. As fotos sob iluminação UV corroboram esse resultado, evidenciando que quando preparadas por MW as amostras apresentaram maior intensidade fluorescente, com um tempo de reação reduzido pela metade (30 min) em relação ao hidrotermal (60 min), o qual foi suficiente para atingir praticamente todas as cores do espectro visível quando foi variado o pH de síntese. Os espectros de absorção e de emissão para as amostras de ZnCdTe-GSH preparadas via síntese hidrotermal também apresentaram deslocamento em todo o espectro do visível.

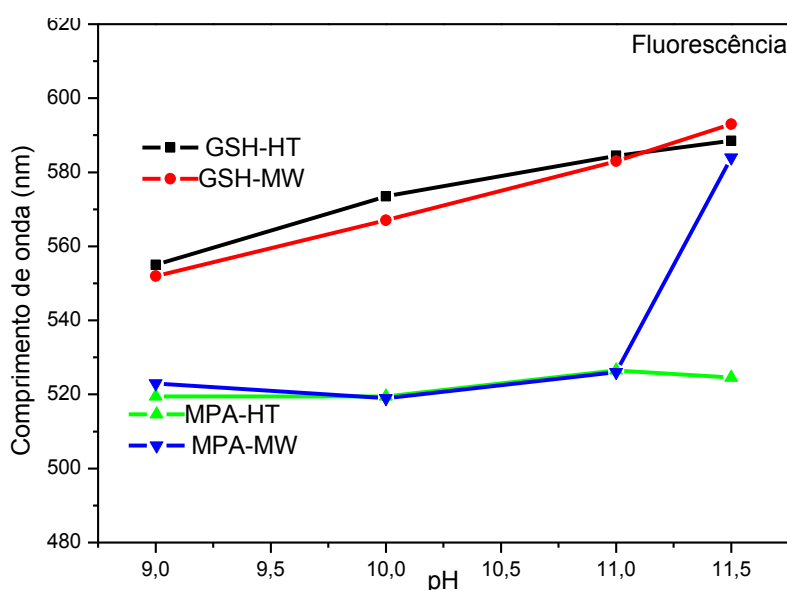


Figura 21. Efeito do pH em relação ao comprimento de onda de emissão das amostras de ZnCdTe com diferentes estabilizantes e tratamento térmico.

Provavelmente uma das explicações para terem ocorrido diferenças significativas entre a síntese de NCs de semicondutores inorgânicos quando se tem diferentes tipos de estabilizantes (GSH, MPA) se deve aos tratamentos térmicos serem conduzidos por fontes de calor diferentes. O tratamento hidrotermal utiliza o aquecimento em condução com origens de calor externa: chapa aquecedora (banho de óleo), manta de aquecimento ou forno. Essa síntese tem limitações como ineficiência no aquecimento que leva a sínteses mais longas quando comparadas a síntese em micro-ondas, porque ela depende das correntes de convecção e da condutividade térmica de vários materiais e substâncias que tem de ser penetradas, e em consequência disso à temperatura do tubo de inox externo, vaso reacional, é consideravelmente maior do que a temperatura da mistura reacional [98],[209]. Por outro lado, o tratamento hidrotermal

via irradiação em micro-ondas produz um rápido e eficiente aquecimento interno, aumentando a temperatura de todo o volume da mistura reacional simultaneamente e uniformemente. Isso se deve ao aquecimento dielétrico, isto é, a habilidade de um material específico (exemplo: solvente e/ou reagentes) absorver energia micro-ondas e convertê-la em calor [26], [104], [210].

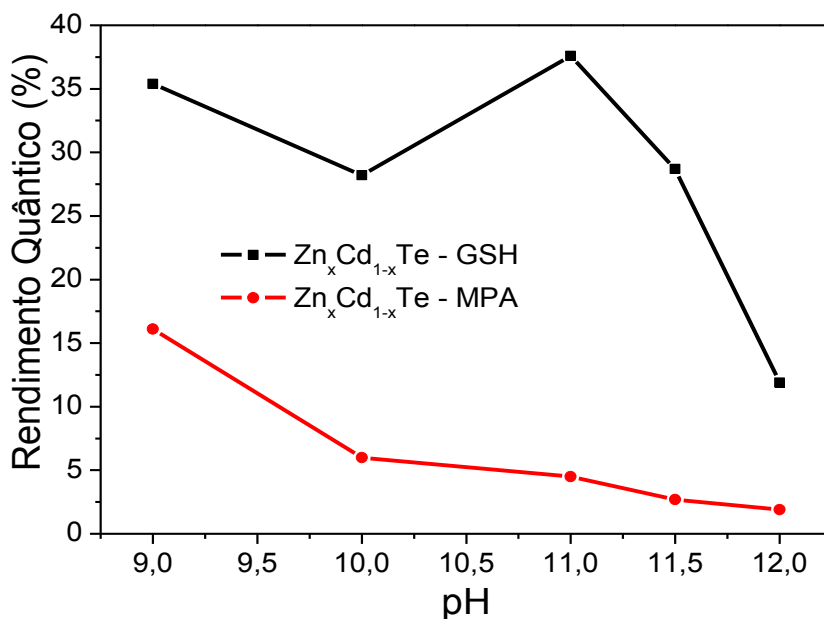


Figura 22. Rendimento quântico Fluorescentes dos NCs e ZnCdTe-MPA e ZnCdTe-GSH, método hidrotermal.

Na Figura 22 foi possível analisar a variação do rendimento quântico fluorescente – QY (%) para amostras preparadas em síntese hidrotermal, estabilizantes GSH x MPA, com diferentes pH. A Glutathione, como agente estabilizante levou a maiores rendimentos quânticos QY (%) – o que havia sido descrito para quantum dots de CdTe. [211]. Uma das explicações está baseada na formação de uma camada CdS sobre a superfície do CdTe pela ocupação de posições Te^{2-} por ânions S^{2-} gerado pela decomposição parcial GSH em prolongados tempos de síntese [211], como também o papel dos complexos de Cd^{2+} -GSH na superfície dos nanocristais (tópico 3.4.2.) [212],[213] formando também uma camada passivadora. Qian e colaboradores discutiram que para o CdTe a concentração de complexos Cd^{2+} -GSH na superfície do NC diminui com o aumento do pH, que poderia explicar o aumento dos valores observados, acima de 35%, em pH 9 – 11,0 e o decréscimo para maiores valores de pH.

4.1.3. Influência do tipo de estabilizante e da relação metal-estabilizante.

No presente trabalho analisou-se também como diferentes estabilizantes tipo tiol (MPA e GSH) e a relação estequiométrica deles com os cátions afetariam a taxa de crescimento, modificando as proporções de ambas as fontes de semicondutores, CdTe e ZnTe, e conseqüentemente as propriedades ópticas resultantes das ligas formadas.

O ácido mercaptopropiônico (MPA) e a glutatona (GSH) são estabilizantes de superfície com grupo tiol que são extensivamente utilizados na preparação de NCs em síntese aquosa por ter características muito favoráveis, tais como ser muito estável em dispersões aquosas, excelente fotoestabilidade, grande reprodutibilidade, e ainda no caso da glutatona, ser biocompatível [214]. Os dois estabilizantes apresentam tipos distintos de grupos funcionais para interagir com os cátions que formam os NCs ternários de semicondutores, sendo que o principal grupo de interação em ambos é o sulfídrico, no entanto em suas estruturas, ainda apresentam um grupo carboxilato para o MPA e dois grupos carboxilatos e uma amina em cada molécula de GSH [26], [76], [82], [103], [104], [209], [214].

Os NCs de ZnCdTe sintetizados com dois tipos de estabilizantes MPA e GSH, em pH 11,5, para o tratamento térmico em micro-ondas (MW) apresentaram comprimentos de onda de emissão que deslocaram de 584 nm para 592 nm, respectivamente (Tabela 3). As cores de emissão também diferiram sendo que os NCs sintetizados com MPA apresentaram cor vinho, visualmente com menos brilho que os NCs sintetizados com GSH, que apresentaram cor vermelho intenso (Fig. 17 e 19).

Os dois tratamentos térmicos favoreceram o deslocamento dos NCs ZnCdTe-GSH para maiores comprimentos de onda, em relação aos NCs de ZnCdTe-MPA, sendo mais perceptível para a síntese realizada com a glutatona. Como já havia descrito anteriormente, a diferença dos dois estabilizantes está relacionada aos sítios de interações e também a estrutura das duas moléculas, sendo que o MPA apresenta cadeias curtas e lineares e a GSH cadeias médias e com ramificações (Figura 23).

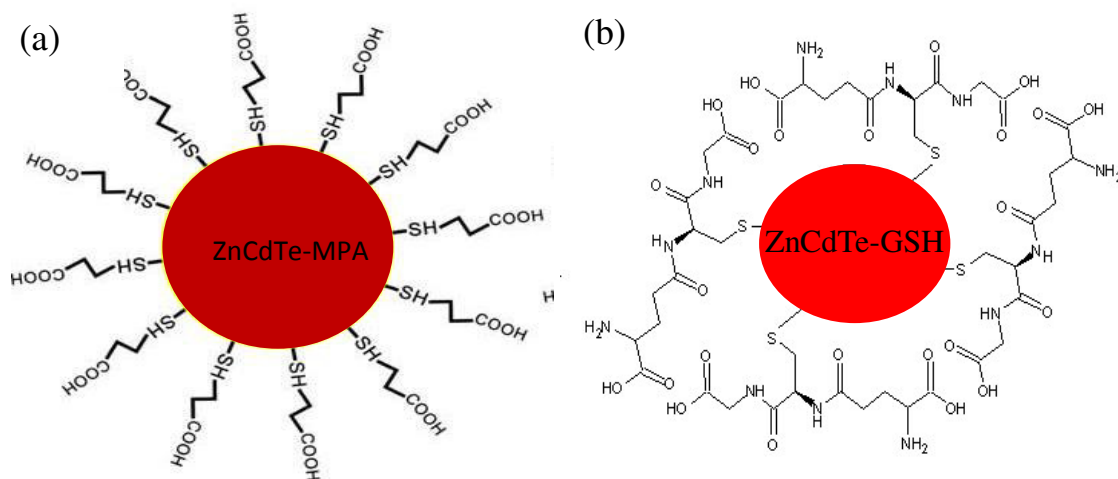


Figura 23. Modelo esquemático de NCs de ZnCdTe-MW estabilizados (a) MPA, (b) GSH.

Então, de acordo com estes casos, podemos inferir que para uma superfície de NCs ligadas às cadeias curtas e rígidas poderia se esperar uma maior passivação, mas, com o crescimento mais lento dos NCs (Fig. 23). No entanto, um estabilizante grande poderia proteger menos a superfície, por causa do impedimento estérico entre as cadeias carbônicas sobre a mesma partícula. Por outro lado, se essas grandes estruturas forem mais flexíveis elas podem se ajustar melhor a superfície, e como resultado a obtenção de dispersões coloidais com cores mais intensas, quando excitadas com a luz UV. Com o favorecimento do crescimento, ou influenciando na proporção dos metais para a formação das ligas destes NCs, resultando em maiores comprimentos de onda em um curto tempo de síntese - 30 min em micro-ondas (Fig. 17,19).

Foi descrito no parágrafo anterior, que ocorreu uma discreta diferença nos espectros de emissão para NCs de ZnCdTe-MPA e GSH preparados em síntese micro-ondas, bem como uma diferença mais significativa para as sínteses realizadas em tratamento hidrotermal, favorecendo as sínteses com GSH. Podemos sugerir que a GSH esteja interagindo com mais de um sítio, ou seja, com cátions de Cd^{2+} e Zn^{2+} . Neste caso, na superfície dos NCs provavelmente haveria uma mistura desses cátions que iriam se ligar com a GSH via dois sítios. De acordo com a teoria de ácidos e bases duros (menos polarizáveis) e moles (mais polarizáveis) pode ser verificado que o Cd^{2+} pode ser uma base mole teria uma maior afinidade pelo S^- que é um ácido mole, e o Zn^{2+} que é uma base dura teria uma maior afinidade pelo N do grupo amida [207].

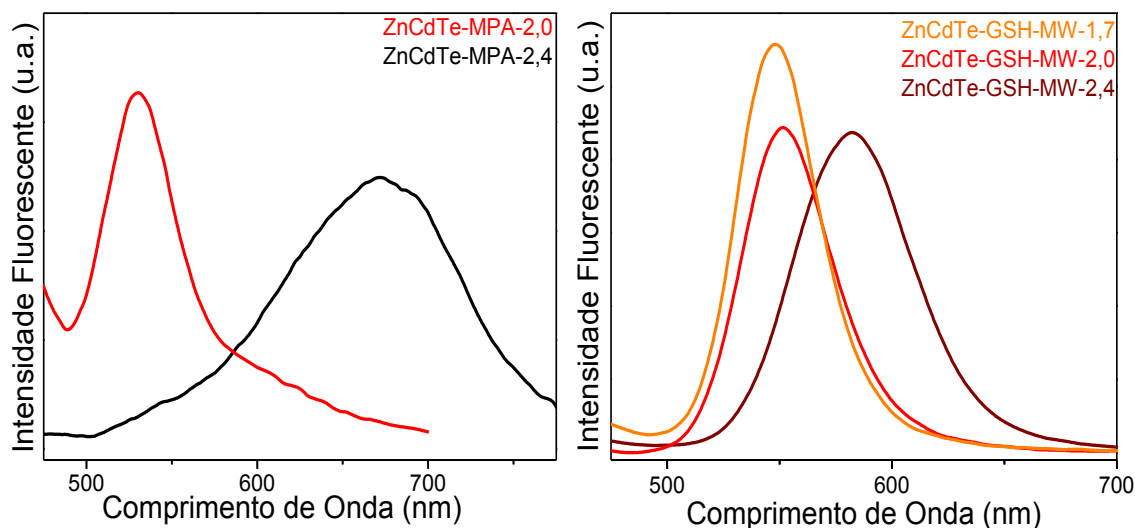


Figura 24. Espectros de absorção de NCs ZnCdTe preparados por micro-ondas com diferentes relações estequiométricas cátions-estabilizantes (2-1,7; 2-2; 2-2,4). (a)MPA, (b)GSH.

A Figura 24 apresenta os espectros de absorção e emissão de NCs de ZnCdTe preparados com diferentes relações estequiométricas de cátion-estabilizantes. Estes espectros sofreram uma pequena variação quando se aumentou a referida relação, indicando que a relação de metal:estabilizante de 2:2,4 foi a que apresentou maior deslocamento. Também foi notado que as soluções dos precursores Cd e Zn com o MPA e GSH em todas as relações estequiométricas estudadas (2:1,2 ; 2:1,7; 2:2; 2:2,4) apresentaram a solução turvada mesmo depois do ajuste de pH até altos valores (pH 12). Este fato é uma evidência indireta do domínio de complexos metal-tiol menos solúveis, não carregados. A turvação em algumas das relações desapareceu durante o tratamento térmico. O precipitado nestas amostras pode desempenhar um papel adicional como fonte de cádmio e zinco e, com isso, a dissolução gradual do complexo Cd-SR e Zn-SR durante o crescimento dos NCs poderia fornecer uma taxa constante de transporte de cátions para as partículas. Sendo assim, um fluxo lento dos precursores proporciona a possibilidade de crescimento dos NCs sobre controle de difusão, que pode por fim estreitar a distribuição de tamanhos e pode ser um fator essencial para a melhoria da qualidade da superfície dos NCs crescentes. Nas amostras em que esse precipitado insolúvel não desapareceu mesmo com o tratamento térmico pode se perceber que ao final ocorreu a supressão de parte da emissão fluorescente e por isso estas amostras não foram abordadas neste trabalho.

4.1.4. Influência da relação estequiométrica dos precursores Cd:Zn

Para investigar a relação entre composição e propriedades ópticas das ligas de NCs de ZnCdTe foram sintetizadas amostras com duas composições diferentes dos cátions (Zn:Cd-1:1, 2:1) com as mesmas variáveis de síntese (pH 11,5, tempo: 20, 30 e 40 min em MW). A Tabela 3 tem informações detalhadas sobre as propriedades destes NCs preparados.

Quando se aumentou a quantidade de Zn, com o tempo de 30 min, a banda de emissão (Tabela 3) deslocou de 664 para 594 nm (deslocamento para o azul). Foi também observado que, independentemente do tempo de síntese, em todos os casos ocorreu deslocamento das bandas de emissão para menores comprimentos de onda quando aumentou a proporção de Zn no sistema ternário.

O valor do comprimento de onda de emissão, sendo deslocado para menores comprimentos de onda com a adição do Zn, também é uma forte evidência da formação das ligas de NCs, sendo uma consequência do aumento na proporção de Zn^{2+} incorporado na estrutura, já que o *band gap* do ZnTe ($E_g \approx 2.26$ eV) é maior do que o *band gap* do CdTe ($E_g \approx 1,4$ eV), consequentemente, se há uma menor proporção de Zn na estrutura, maior contribuição do Cd na formação da estrutura e uma intermistura dos *band gaps* será obtido [98].

Tabela 3. Propriedades ópticas de NCs de ZnCdTe-GSH com variação da composição química

	ZnCdTe	ZnCdTe	ZnCdTe	ZnCdTe	ZnCdTe	ZnCdTe
Amostras	1:1-	2:1-	1:1-	2:1 –	1:1-	2:1-
	20min	20min	30min	30min	40min	40min
λ_{em} (nm)	635	553	664	594	669	604
FWHM(nm)	59	47	66	56	68	62

A distribuição de tamanho pode ser determinada pela largura da banda de emissão a meia altura (FWHM) [215]. Pode se verificar a partir dos resultados da Tabela 3 que os NCs apresentam maior valor de FWHM com o tempo de síntese. No entanto, os NCs de ZnCdTe com uma relação maior de Zn apresentaram menor FWHM. Esses resultados mostram que o aumento da fração molar de Zn melhorou a distribuição

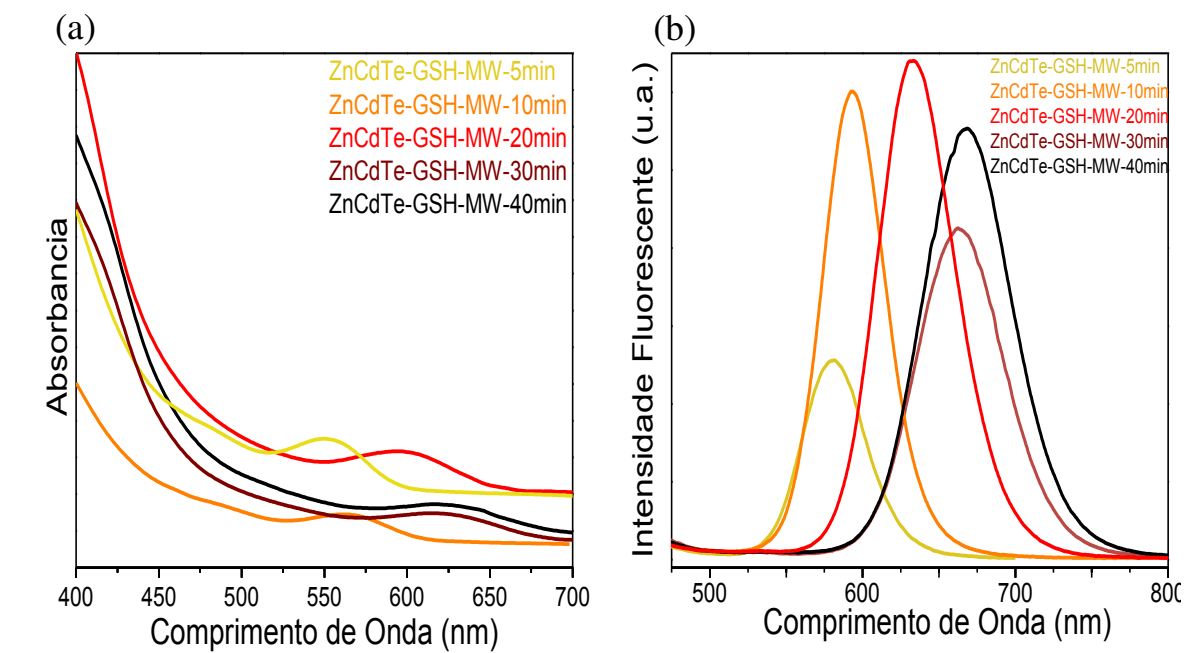
de tamanho dos NCs, porém não melhorou a estabilidade química coloidal. Sendo assim esses NCs precipitaram formando um pó branco depois de alguns dias de síntese.

Pode-se sugerir que ocorreu a decomposição de parte do ZnCdTe, produzindo Zn(OH)_2 e/ou ZnO sob condições fortemente alcalinas. Com isso, podemos propor que as propriedades ópticas podem ser melhoradas quando a razão molar de Zn for menor ou igual a do Cd, e isso se deve a redução de defeitos de vacância do Cd nos cristais de CdTe com a incorporação de Zn na liga. Entretanto, quando a razão é maior que a do Cd defeitos intrínsecos relacionados ao Zn pode aparecer na estrutura da liga afetando as propriedades ópticas [102], [104].

4.1.5. Influência do tempo de Síntese

Os espectros de absorção (Fig. 25a) e de emissão (Fig. 25b) dos NCs também foram investigados em relação à evolução temporal (5, 10, 20, 30, 40 min) da síntese em micro-ondas com os fatores de síntese fixos: relação dos precursores (Zn: Cd: Te: GSH 1:1:0,2:1,2) e pH 11,5. Nestes espectros foi possível observar que o aumento contínuo de tempo favoreceu o crescimento da partícula, e ambas as bandas de absorção e de emissão *band-edge* deslocaram sistematicamente para maiores comprimentos de onda. Com o tempo de síntese, os NCs produzidos emitiram em diferentes comprimentos de onda do visível (Fig. 25b) e que maiores tempos produziram um alargamento nestas bandas referente ao tamanho de partícula e ao correspondente efeito de um menor confinamento quântico [26], [81], [82], [101], [103].

Também pode ser interpretado que, com o aumento do tempo de síntese, a quantidade de complexos metálicos de cátions (Cd^{2+} , Zn^{2+})-GSH na superfície das ligas vai proporcionar uma passivação química crucial, pois, o aumento do tempo favorece a remoção dos sítios de recombinação levando a uma melhoria da recombinação elétron-buraco (emissão) e, consequentemente redução de defeitos de superfície [101].



(c)

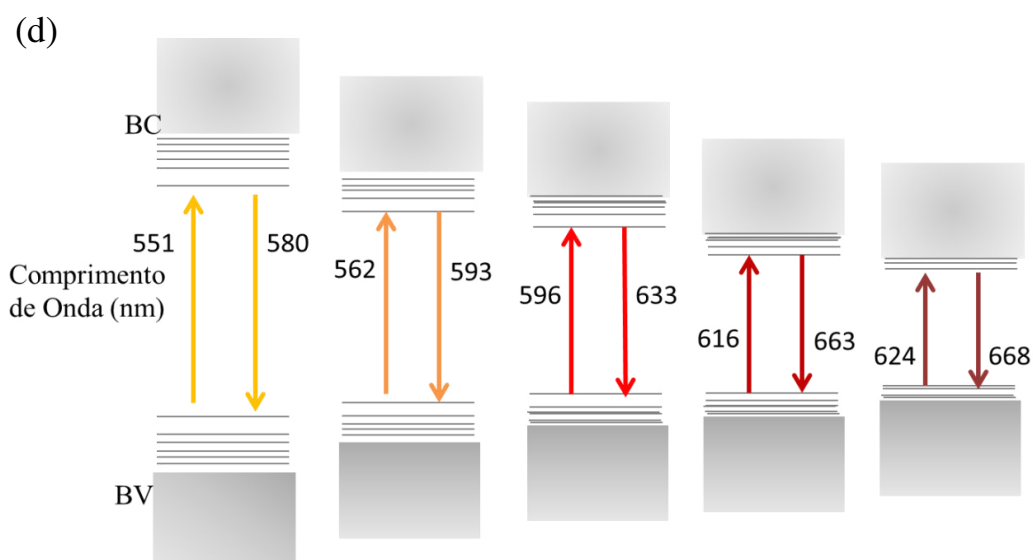




Figura 25. Síntese de NC de ZnCdTe-MW em diferentes tempos (5, 10, 20, 30, 40 min) (a) Espectros de Absorção dos NCs. (b) Espectros de emissão dos NCs excitados em 450nm. (c) Fotos dos NCs a luz ambiente. (d) Modelo esquemático do band gap de absorção e emissão de um fotón em função do tempo. (e) Fotos dos NCs excitados sob luz UV-365 nm.

Os NCs iluminados pela lâmpada UV (Fig. 25e) emitem fortemente em diferentes cores, quando comparados as amostras sem iluminação UV (Fig. 25c), confirmando o efeito do confinamento quântico e a ocorrência do deslocamento dos estados de energia para níveis mais altos ou mais baixos. Quanto maiores forem às partículas, uma menor separação energética existirá entre banda de valência e a banda de condução (Fig. 26d).

4.2. Caracterização Eletroquímica dos NCs de semicondutores de ZnCdTe

Nesta etapa do trabalho, explorou-se pela primeira vez a relação de alguns parâmetros de síntese com as propriedades eletroquímicas dos NCs da liga catiônica ZnCdTe preparada via rota aquosa. Além disso, foram correlacionados os resultados obtidos da caracterização eletroquímica com os de caracterização óptica.

As amostras preparadas foram selecionadas a partir de três variáveis de síntese principais: variação de pH (NCs de diferentes composições ou tamanhos), diferentes estabilizantes de superfície (ácido mercaptopropiônico –MPA e Glutathione – GSH) e tratamento térmico em micro-ondas. Para a caracterização eletroquímica, essas amostras foram diluídas e o cálculo da concentração foi obtido a partir de algumas fórmulas empíricas e do uso da equação de Lambert-Beer, que são descritas a partir dos valores da posição da principal banda de absorção obtidos nos ensaios de UV/Vis [46].

Experimentalmente, observa-se que a largura da banda de absorção é dependente da distribuição de tamanhos dos nanocristais (NCs) e a sua posição no espectro é fortemente dependente do seu tamanho. Com isso, pode ser feita uma correlação entre

os comprimentos de onda dos máximos de absorção (λ_m) descritos na Tabela 4 e os diâmetros dos NCs de ZnCdTe, através da função de ajuste empírico (Equação 4). Com isso, foram obtidos os valores dos diâmetros sabendo que esta função de ajuste não é válida para os tamanhos de NCs de CdTe fora da faixa de diâmetros de 1-9 nm [4], [46].

$$D = (9.813 \times 10^{-7}) \lambda^3 - (1.715 \times 10^{-3}) \lambda^2 + (1.006) \lambda - 194.84 \quad \text{Equação 4}$$

Como o diâmetro dos NCs é diretamente relacionado à posição da banda de absorção no espectro UV-Vis, e o coeficiente de extinção molar (ϵ) dependente do tamanho, este pode ser determinado também por meio de uma equação empírica (Equação 5) [4], [46].

$$\epsilon = 10043(D)^{2.12} \quad \text{Equação 5}$$

A concentração dos diferentes NCs de ZnCdTe obtidos experimentalmente foram calculados através da equação de Lambert-Beer (Equação 6), tendo como referência a concentração de $1 \text{ mol} = 6,21 \cdot 10^{23}$ partículas por litro. O resultado da concentração foi multiplicado por 100, já que durante a análise foi realizado um fator de diluição de 100.

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad \text{Equação 6}$$

Sendo, respectivamente: A , ϵ , c e l , absorvância, coeficiente de extinção molar ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), concentração dos NCs ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e comprimento do caminho óptico ao passar pela cubeta (cm). Apesar de o cálculo ser baseado em três fórmulas empíricas, as quais contêm certo nível de erro, o procedimento apresentado simplifica significativamente a estimativa da concentração de NC sem uma dada dispersão. A vantagem do método descrito é ser inteiramente baseado nas propriedades do caroço inorgânico, neste caso, ZnCdTe, sem interferência da camada de agente estabilizante orgânico que está presente na superfície, dando resultados mais precisos e que, em geral, são validados pelas imagens de TEM e HRTEM [4], [46].

Tabela 4. Dados espectroscópicos de NCs de semicondutores de ZnCdTe-MPA

	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	d (nm)	C (mol.L ⁻¹)
ZnCdTe-MPA-pH9	522	525	2,6	$3,33.10^{-4}$
ZnCdTe-MPA-pH11	536	526	2,8	$2,41.10^{-4}$
ZnCdTe-MPA-pH11,5	570	584	3,1	$1,90.10^{-4}$
ZnCdTe-MPA-pH12	590	669	3,2	$1,47.10^{-4}$

As propriedades eletroquímicas das dispersões coloidais de ZnCdTe preparadas com o MPA como estabilizante de superfície, e em diferentes pHs (9; 11; 11,5 e 12) foram investigadas por voltametria cíclica (VC) e são apresentadas na Figura 27. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos a partir de diferentes regiões de varredura. Os voltamogramas cíclicos normais (linha preta) começam e terminam nos potenciais negativos. Os voltamogramas cíclicos com potenciais realizados em duas direções: positiva (linha azul) em que os potenciais foram $0 > 1,25 > -2,3 > 0$ e a negativa (linha vermelha) $0 > -2,3 > 1,25 > 0$.

Os NCs sintetizados em diferentes pHs apresentaram perfis de voltamogramas semelhantes, com a presença de picos referentes à oxidação (potencial positivo) e a redução (potencial negativo), sendo os picos de redução os que apresentaram maior ou menor intensidade de corrente dependente das direções dos potenciais escolhidos. Com o aumento do pH de síntese dos NCs de ZnCdTe-MPA-pH 9 para ZnCdTe-MPA-pH 12 ocorreu um deslocamento em relação aos picos, sendo que os potenciais de oxidações foram deslocados para potenciais mais positivos e o de redução para potenciais mais negativos. Para as amostras de pHs mais baixos ZnCdTe-pH 9,0 e ZnCdTe-pH 11,0 (Figuras 26a, 26b) foram observados picos bem definidos e com maior intensidade quanto as amostras de maiores pHs de síntese ZnCdTe-pH 11,5 e ZnCdTe-pH 12 (Figuras 26c, d) apresentaram mais picos relacionados a redução.

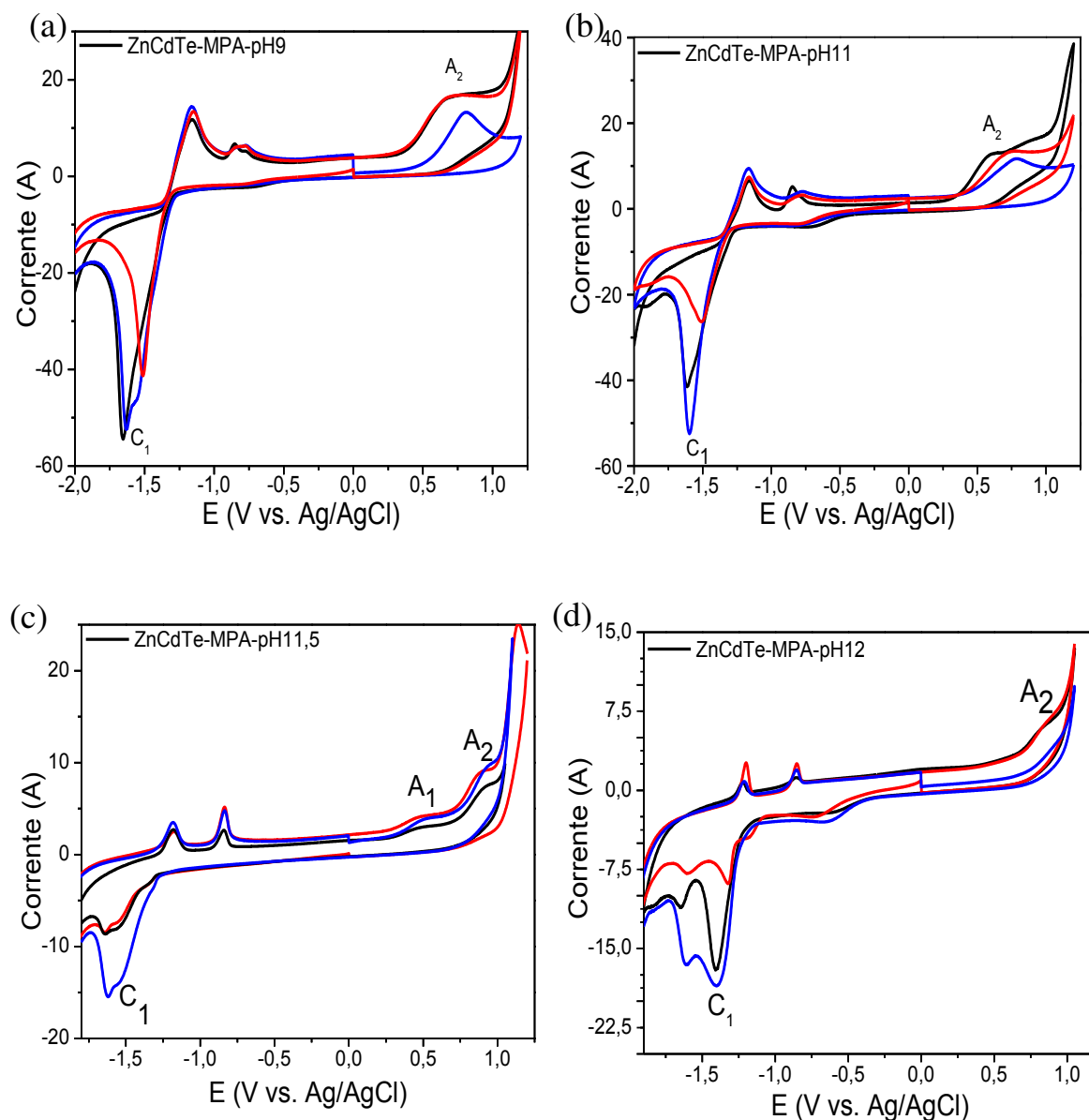


Figura 26. Voltamogramas cíclicos dos NCs de ZnCdTe-MPA ($1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) em solução tampão pH 9,0 e em $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, preparadas em diferentes pH de síntese. (a) pH 9; (b) pH 11; (c) pH 11,5; (d) pH 12. A linha azul corresponde ao potencial de circuito na direção positiva e a linha vermelha na direção negativa.

Os picos de oxidação e redução que aparecem nos voltamogramas cíclicos podem ser correlacionados diretamente com a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução formando um par elétron-buraco em dois NCs que não interagem entre si. A diferença entre os potenciais podem ser obtidas dos valores de *onset* de oxidação ($E_{\text{ox,onset}}$) e do *onset* de redução ($E_{\text{red,onset}}$) ou do pico de oxidação

(E_{ox}) e do pico de redução (E_{red}) sendo que, os valores de *onset* poderiam estar relacionados mais diretamente as bordas das bandas de valência e condução [121].

Os deslocamentos desses potenciais ocorrem para valores mais positivos (ox) e mais negativos (red) quando ocorre a diminuição de pH. Neste caso, se for considerada uma diminuição de tamanho, é esperado o confinamento quântico de cargas. No entanto, a pequena diferença de tamanho (calculado a partir das fórmulas empíricas) pode levar a outra justificativa, relativa ao efeito da composição nos NCs de ZnCdTe, ligas ternárias. Estas apresentam a mistura de dois componentes binários que passam a ter contribuições diferentes alterando a composição. Sendo assim, o cálculo da diferença do potencial de oxidação e do potencial de redução será o *gap* quase partícula ou *band gap* eletroquímico (Equação 7) [114], [120], [122], [123], [127], [129].

$$\Delta E_{Elet} = E_{ox} - E_{red} \dots\dots\dots \text{Equação 7}$$

Segundo a literatura, os valores obtidos do *band gap* eletroquímico, ΔE_{el} , podem ser comparados ao *band gap* óptico, ΔE_{op} , que são medidos de dados espectroscópicos tais como: *onset* da banda de absorção UV-Vis e banda máxima de emissão fluorescente – PL. Sendo assim, essa relação é dada pela Equação 1.

Como descrito anteriormente, os NCs apresentam *band gaps* que variam em função da composição ou tamanho. No entanto, para determiná-los, foram utilizados dois métodos ópticos e dois métodos eletroquímicos (Tabela 5). Para obter esses valores ópticos, foram utilizados os valores *onset* (nm) do final da banda de absorção, $E'_{g,opt}$, e o comprimento de onda na banda máxima de emissão (nm), $E_{g,opt}$. Para determinar o eletroquímico foi utilizado os potenciais de oxidação, E_{ox} , e redução, E_{red} , obtidos dos picos e os potenciais obtidos do *onset*, $E_{ox-onset}$, $E_{red-onset}$ da voltametria cíclica de NCs de ZnCdTe de diferentes pHs [8], [114], [120], [121], [126], [130].

Os resultados apresentados na Tabela 5 para o E_g óptico apresentaram a mesma tendência, maior pH (maior influência do CdTe na composição) – menor separação de bandas. Entretanto, entre os métodos ópticos ocorreu certa discrepância nos valores, comparados com ΔE_{onset} quando os NCs foram de maiores pHs, 11,5 e 12,0 nm, respectivamente. Provavelmente, tal discrepância se deve a maior dificuldade em

encontrar o *onset* do final da banda de absorção, já que estas bandas são largas e com menos definição, provavelmente devido à polidispersividade de tamanho dos NCs ou efeito da composição. Por outro lado, os espectros de emissão mostram bandas mais definidas comparadas aos espectros de absorção, provavelmente porque na técnica de emissão utiliza apenas um comprimento de onda de excitação.

Para os *band gaps* eletroquímicos, ocorreu uma descontinuidade nessa tendência quando comparados aos E_g óptico, pois, a amostra sintetizada em pH 11,5 aparece com o valor fora do esperado. Quando esses *band gaps* foram determinados a partir dos valores de *onset*, ficou nítido que essa discrepância de valores ocorreu para os NCs sintetizados em pHs mais baixos, ou NCs com maior influência do ZnTe na liga ternária. Nestes casos, podemos afirmar que os *band gaps* (ΔE_{elet}) de NCs de menores pHs (pH9,0 e pH11,0) e os *band gaps* ($\Delta E_{\text{elet, onset}}$) de NCs de maiores pHs (pH 11,5 e pH12,0) estão de acordo, com os valores encontrados para *band gap* óptico, $E_{g,\text{opt}}$, obtido do espectro de emissão (Equação 8).

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \dots\dots\dots \text{Equação 8}$$

Onde: $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$; $c = 2,998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ e o comprimento de onda $\lambda = \text{m}$.

Tabela 5. Valores dos potenciais de oxidação e redução eletroquímico e as energias estimadas dos *band gaps* óptico e eletroquímico.

	ZnCdTe	ZnCdTe	ZnCdTe	ZnCdTe-
	MPA	MPA	MPA	MPA
	pH 9	pH11	pH11,5	pH12
$E_{g,\text{opt}}$	2,37	2,36	2,12	1,85
$E'_{g,\text{opt}}$	2,05	1,92	1,89	1,84
E_{ox}	0,70	0,72	0,89	0,82
E_{red}	-1,65	-1,63	-1,53	-1,40

ΔE_{elet}	2,36	2,35	2,41	2,22
$E_{\text{ox,onset}}$	0,37	0,37	0,73	0,72
$E_{\text{red,onset}}$	-1,27	-1,32	-1,38	-1,15
$\Delta E_{\text{elet,onset}}$	1,63	1,69	2,11	1,87

De acordo com os dados eletroquímicos da Tabela 5, e o perfil dos voltamogramas apresentados na Figura 27 para os quatro diferentes NCs, podemos afirmar que os voltamogramas têm diferenças significativas em relação aos apresentados na literatura [124], [139]. Neste estudo, estamos avaliando a relação do E_g em função da composição dos NCs do sistema ternário ZnCdTe preparado via rota aquosa em diferentes pHs sendo que, a maioria dos estudos eletroquímicos apresentados na literatura está voltado a sistemas binários e ternários aniônicos em meio não aquoso.

O sistema ternário ZnCdTe apresenta dois cátions que contribuem para a banda de condução, sendo que ainda não é possível prever como ocorre a mistura de ambos e como isso afetaria o E_g . Neste sentido, é provável que o *band gap* do sistema ternário seja formado através dos E_g de ambos os compostos binários que formam o ZnCdTe (ZnTe E_g = 2.26 eV, CdTe E_g =1.4eV) [104]. Em alguns artigos da literatura, discutiu-se que tanto os valores de *onset* (linhas pontilhadas) como os valores dos máximos dos picos (linhas sólidas) poderiam ser correlacionados ao cálculo de E_g (Fig. 27), sendo que os valores do *onset* geralmente são menores que o valor do bulk do semiconductor estudado [114]. Nossos resultados ΔE_{onset} apresentaram valores mais aproximados que o ΔE obtido do pico quando comparados ao $E_{g,\text{opt}}$, principalmente em relação a amostra preparada em pH 11,5.

A tendência geral nesses voltamogramas cíclicos é que, com o aumento do pH dos NCs, o potencial de redução (C1) desloca para potenciais menos negativos e o potencial de oxidação (A2) desloca para potenciais menos positivos (Figura 27).

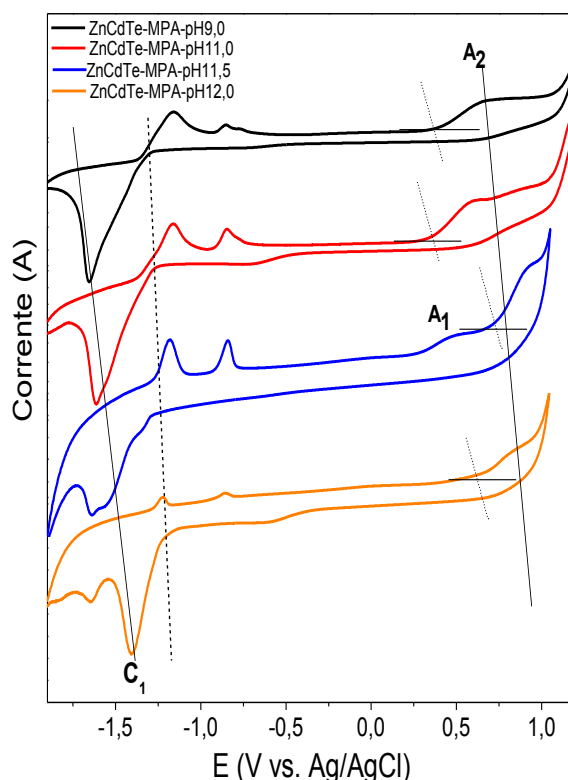


Figura 27. Voltamogramas cíclicos dos NCs de ZnCdTe-MPA ($1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) em solução tampão pH 9,0 e em $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, preparadas em diferentes pH de síntese: pH 9 (-); pH11 (-); pH11,5 (-); pH12 (-).

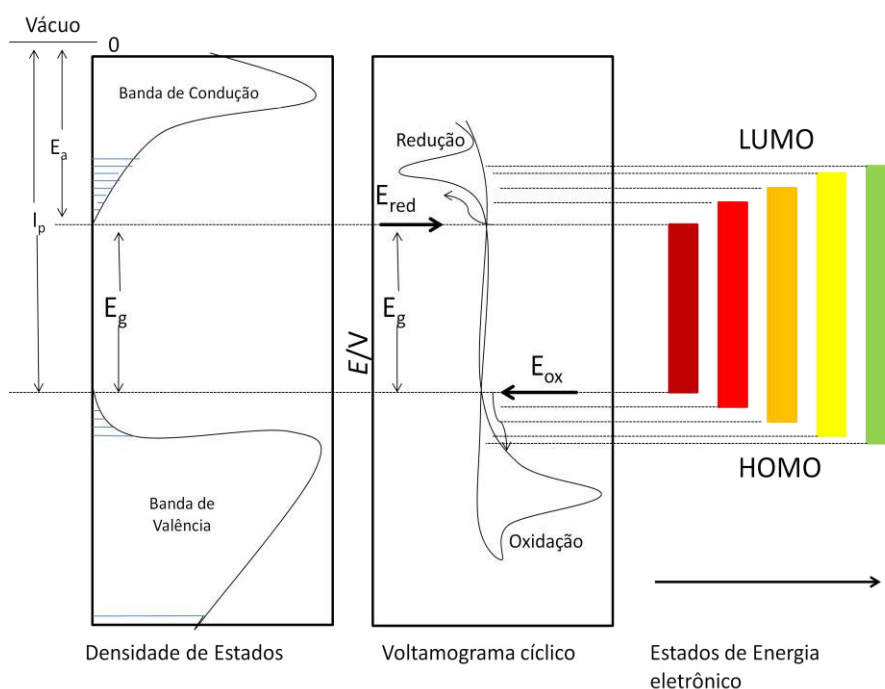
Na Figura 27 também podemos destacar que somente a amostra ZnCdTe-pH11,5 apresentou dois picos anódicos irreversíveis na região positiva entre 0,25-1,0V. O Pico A_2 (0,885 V) pode ser atribuído à oxidação anódica na superfície do eletrodo de acordo com a reação: $\text{ZnCdTe} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cd}^{2+} + \text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$ [139]. O outro pico de oxidação denominado A_1 , poderia ser relacionado a defeitos de superfície ou intrabanda. Sendo um dos processos associados a defeitos de superfície, a oxidação do Te, seria o mais provável para essa amostra. Uma das formas para se provar a presença do defeito intrabanda seria com a presença de uma segunda banda no espectro de emissão, o que não ocorreu para a amostra analisada [118], [134], [216]. Em todas as amostras, independentemente do pH, foi verificada a presença de picos anódicos em potenciais negativos, sendo o pico em aproximadamente -1,17V complementar ao pico de redução C_1 , de modo que este par indica que a redução do NC forma um radical

aniônico relativamente estável (ZnCdTe^-) [120], [124].

Além dos estudos espectroscópicos, as medidas de voltametria cíclica também apresentam informações em relação aos processos de transferência de elétrons. Entretanto, esses processos podem ser descritos em diferentes caminhos: (1) Adição de um elétron dentro de um NC neutro; (2) Extração de um elétron de um NC neutro; (3) Remoção de um elétron de um NC e adição de um elétron em outro NC idêntico em uma distância infinita (criação de um par elétron-buraco não interagido); (4) Formação de um par elétron-buraco dentro do mesmo NC (Fig. 11a-d) [8], [124].

Na Figura esquemática 28a pode ser observada indiretamente, a remoção de um elétron de h_I (HOMO) de um NC de semiconductor neutro (ou oxidação no eletrodo de trabalho) e a adição de um elétron em e_I (LUMO) de um NC de semiconductor neutro idêntico separado por uma distância infinita (ou do eletrodo para o NC). A energia requerida para esse processo é a diferença entre o potencial de ionização (I_p) e a afinidade eletrônica (E_a).

(a)



(b)

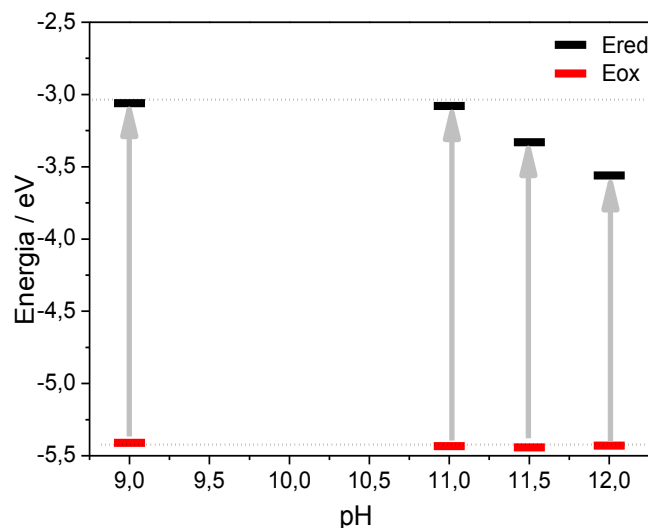


Figura 28. (a) Diagrama esquemático HOMO-LUMO. (b) Valores de HOMO e LUMO dependente do pH dos NCs.

A partir dessas considerações, os valores do potencial de ionização (I_p) e da afinidade eletrônica podem ser calculados dos valores *onset* dos potenciais de oxidação e de redução, como também dos valores dos picos, de acordo com as Equações 9 e 10 [122], [127]. Portanto, $E'_{red} = onset$ ou pico do potencial de redução e E_{ref} relacionado ao eletrodo de referência de Ag/AgCl = +4,71 eV, onde 4,71 eV é a diferença entre o potencial do vácuo do eletrodo de hidrogênio normal e o potencial do eletrodo de Ag/AgCl [217].

$$E_{HOMO} = -I_p = -(E'_{ox} + E_{ref}) \text{ eV} \quad (\text{Equação 9})$$

$$E_{LUMO} = -E_a = -(E'_{red} + E_{ref}) \text{ eV} \quad (\text{Equação 10})$$

Na Figura 28(b) são apresentados os resultados das posições de HOMO e LUMO dos NCs de ZnCdTe em diferentes pHs de síntese. Para calcular as posições de HOMO e LUMO dos NCs de pH 9, 11 foi necessário utilizar os valores dos picos. Provavelmente os NCs sintetizados em menores pHs apresentam mais átomos na superfície, facilitando o processo de transferência de carga de um NC para outro NC idêntico ou do NC para o eletrodo. Assim, os resultados dos picos de oxidação e redução foram mais apropriados para a determinação do *band gap* eletroquímico, do que os resultados do *onset* (Tabela 5).

Nota-se na Figura 29 que, com o aumento da velocidade de varredura, ocorreu um deslocamento do onset e/ou pico de redução (C1) para potenciais mais negativos e do onset e/ou pico de oxidação (A2) para potenciais mais positivo, assim como, descrito para a Figura 27.

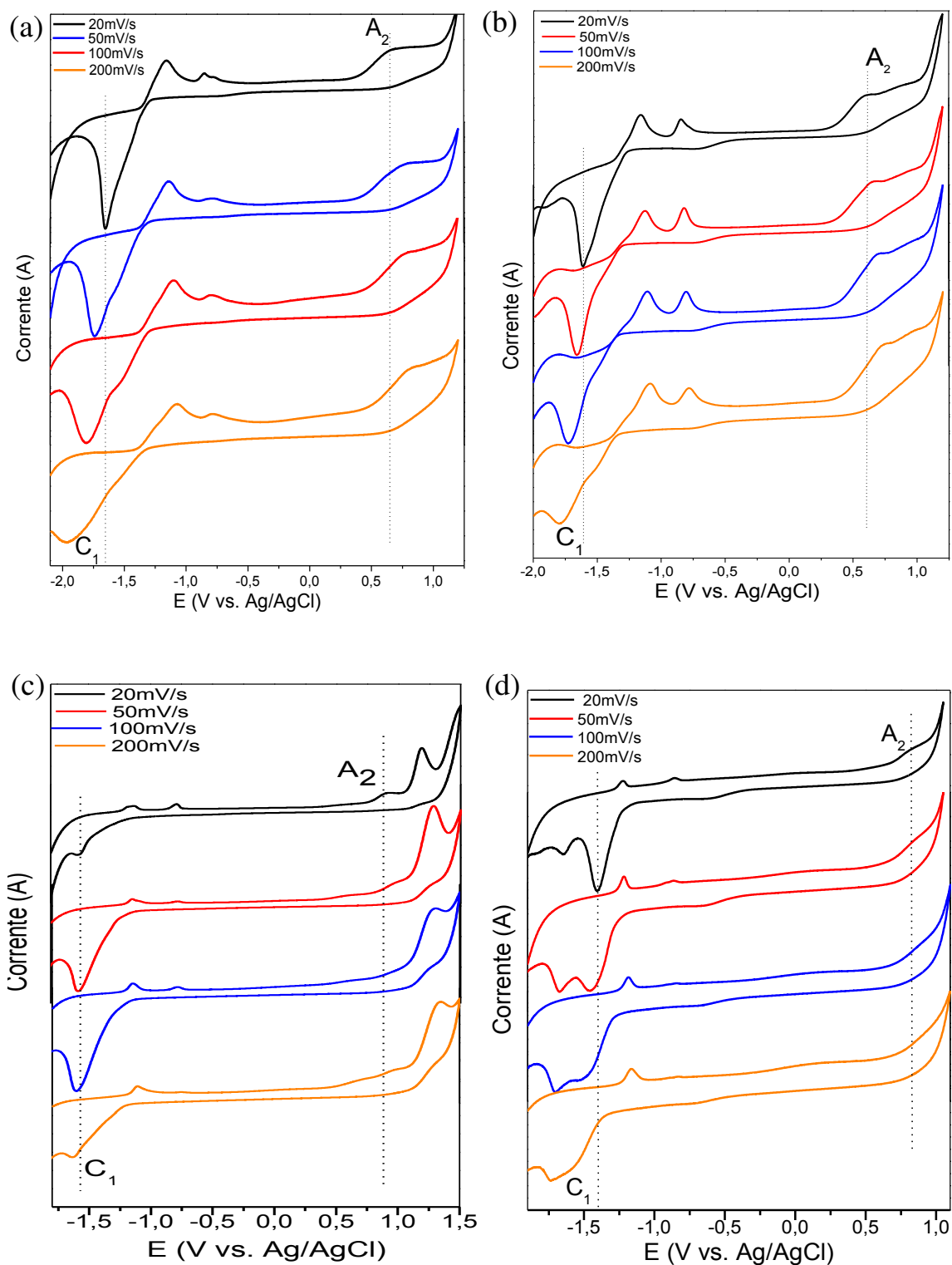


Figura 29. Voltamogramas cíclicos dos NCs de ZnCdTe-MPA ($1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) em solução tampão pH 9,0 e em diferentes velocidades de varredura (v), preparadas em diferentes pH de síntese (a) pH 9; (b) pH11; (c) pH11,5; (d) pH12.

A Figura 30 apresenta o estudo do comportamento eletroquímico de NCs de ZnCdTe preparados à partir de dois tipos de estabilizantes de superfície tipo tióis (MPA e GSH). A diferença fundamental entre esses dois estabilizantes é o tamanho da cadeia carbônica e os tipos de grupos funcionais. O perfil dos voltamogramas cíclicos são diferentes, sendo que a amostra preparada com MPA apresenta os picos de oxidação e redução referentes ao NC mais bem definidos, enquanto na amostra preparada por GSH observou-se a ausência do pico de oxidação (A₂). Provavelmente, a presença de um estabilizante de superfície com uma longa cadeia, dificulta a visualização da transferência do elétron quando é utilizada a técnica de voltametria cíclica [139][141].

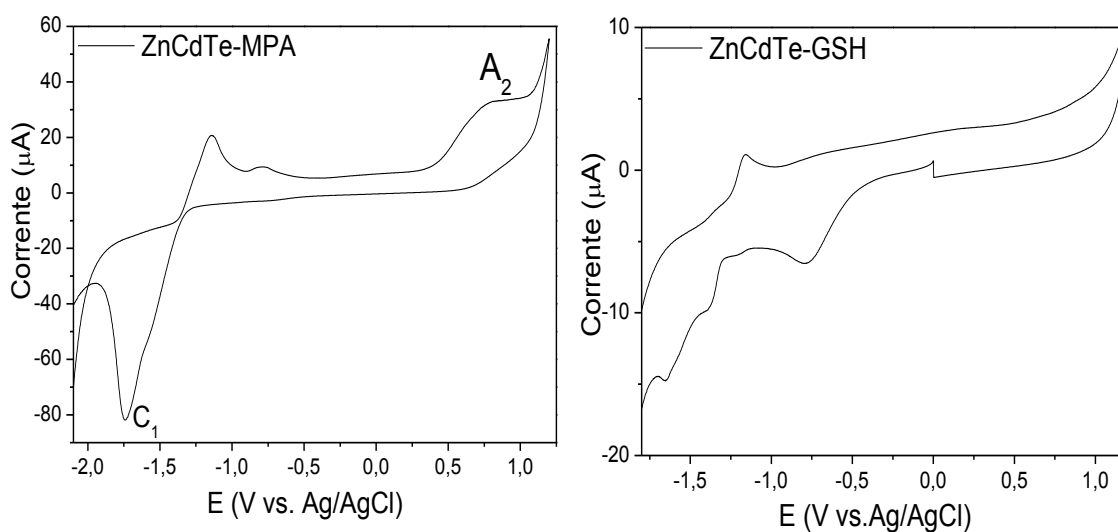


Figura 30. Voltamogramas cíclicos dos NCs semicondutores ($1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) em solução tampão pH 9,0 e em $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. Estudo da Influência do tipo de estabilizante de superfície: (a) ZnCdTe-MPA; (b) ZnCdTe-MPA/GSH.

4.3. Caracterização morfológica dos NCs de ZnCdTe

Os efeitos no mecanismo de crescimento e na morfologia dos NCs quando foram variados o pH inicial das sínteses, os agentes estabilizantes/ligante e os métodos de aquecimento foram avaliados baseados nos dados de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Os dados espectroscópicos de absorção deixaram claro o efeito de cada parâmetro de síntese estudado, sendo que o pH influenciou de uma forma mais acentuada para a GSH, que para o MPA. Por outro lado, o método de aquecimento não teve nenhum efeito significativo sobre a posição de emissão.

A fim de entender cada efeito, será considerado primeiro o efeito do ligante. Os nanocristais obtidos utilizando como agente estabilizante GSH emitem em comprimentos de onda maiores do que aqueles obtidos utilizando MPA para todas as condições estudadas. Isto poderia ser tanto um efeito de tamanho como o de composição dos precursores, como já foi discutido na literatura que para uma proporção de Cd maior que a de Zn, são esperados nanocristais maiores ou maior contribuição do *band gap* do CdTe na estrutura da liga, que resultam em emissão de comprimentos de onda maiores.

Por outro lado, para um determinado tamanho de nanocristais, quanto maior a proporção do Zn em relação ao Cd espera-se um menor comprimento de onda de emissão. De acordo com as imagens de TEM, Figura 31, os nanocristais estabilizados com GSH são menores do que os estabilizados com MPA e, assim, seriam esperados emissões em comprimentos de onda menores. No entanto, as diferenças observadas provavelmente não foram resultados do efeito de tamanho. Excluindo o efeito do tamanho, as observações espectroscópicas poderiam ser um efeito específico da natureza química dos agentes estabilizantes/ligantes que influenciam a composição dos nanocristais, em particular, a relação Zn/Cd nos nanocristais. As diferenças observadas por cada ligante (MPA e GSH) discutidas anteriormente no tópico 4.1.3. permitiram a correlação dos dados espectroscópicos com os dados morfológicos, e pode ser explicado a menor proporção de Zn:Cd em nanocristais estabilizados com GSH quando comparados ao MPA.

O papel dos complexos formados pelos cátions metálicos e as moléculas de ligantes na formação de nanocristais está relacionado com a estabilidade do complexo e

a liberação de íons metálicos catiônicos livres que serão reinseridos no processo de nucleação dos nanocristais, como discutido por Wang e colaboradores [218]. Os complexos são tratados como monômeros para a formação de nanocristais, assim, quanto mais estável o complexo, ou menos reativos os monômeros, conduziriam a uma diminuição na taxa de formação dos nanocristais. Assim, os resultados aqui apresentados para os NCs ZnCdTe-GSH que tem uma menor proporção Zn:Cd e apresentam tamanhos menores, seria provavelmente o resultado da maior estabilidade dos complexos de Zn^{2+} : GSH quando comparados aos análogos com MPA. Isso também pode explicar por que nanocristais estabilizados com glutathione são mais sensíveis ao efeito do pH: com o aumento do pH ocorrem mudanças em relação ao modo de ligação dos íons Zn^{2+} com a glutathione que vai de monodentado para bi- e tridentado, tornando-se cada vez mais difícil para liberar íons cátiônicos Zn^{2+} livres para a nucleação e crescimento do nanocristal.

Os Nanocristais estabilizados com MPA também exibiram efeito do pH sobre os comprimentos de onda de emissão, embora menos pronunciada do que as amostras estabilizadas por GSH. O máximo de emissão foi alterado para comprimentos de onda maiores com o aumento do pH que pode ser consistente com uma menor incorporação de zinco. Neste caso, o efeito do pH pode ser relacionado com a formação de precipitado de Zn(OH)_2 [98].

As imagens de TEM (Fig. 31) mostram também que a formação de estruturas do tipo caroço-casca em vez de um material de liga pode ocorrer como resultado de nucleação separada dos NCs de CdTe e ZnTe (e / ou Zn(OH)_2), Figura 32(a). Por exemplo, isso foi observado em algumas regiões para a amostra crescida em pH 9,0 com MPA. O TEM também mostrou que, embora ambos os agentes estabilizantes resultassem em grandes distribuições de tamanho, em geral o aumento do pH não afetou efetivamente os tamanhos médios, que foram aparentemente menores em NCs com glutathione comparados aos NCs com MPA.

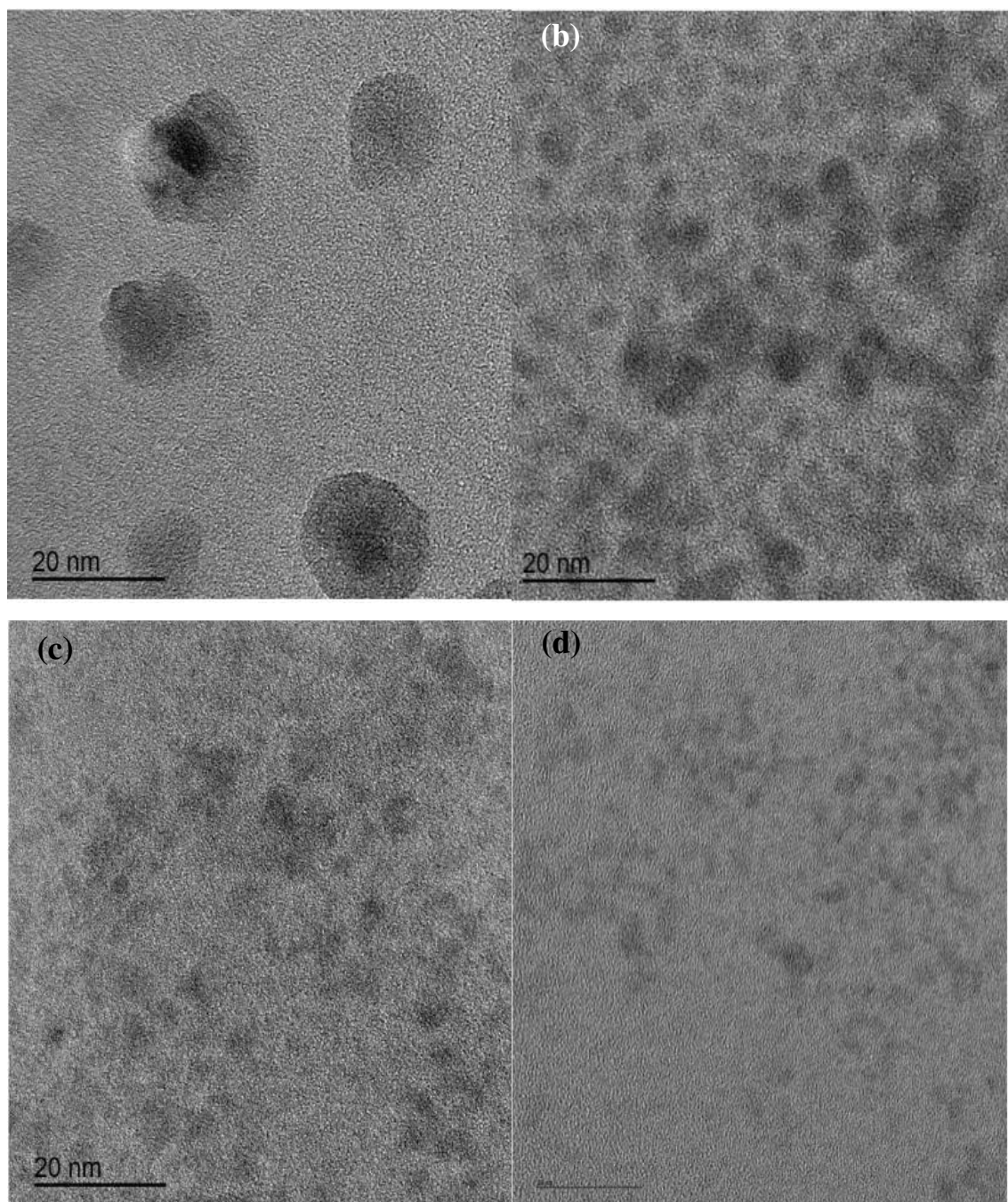


Figura 31. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos NCs de ZnCdTe com diferentes estabilizantes e pH (a) ZnCdTe-MPA-pH 9; (b) ZnCdTe-MPA-pH 11,5; (c) ZnCdTe-GSH-pH 9; (d) ZnCdTe-GSH-pH 11,5.

Com o aumento da quantidade relativa de tiol (estabilizante), espera-se que a concentração de complexos metal-estabilizante aumente no meio reacional. Considerando que complexos $M-(SR)_2$ são mais estáveis do que os $M-SR$, acredita-se que o complexo formado $M-(SR)_2$ tem um efeito de diminuição da concentração de íons

Cd^{2+} livres, diminuindo assim a taxa de crescimento, bem como levando a distribuição de tamanho mais acentuada. No entanto, a presença de dois metais diferentes aumenta a complexidade do mecanismo. As observações espectroscópicas mostram que o aumento da quantidade relativa de tiol deslocou a emissão PL para maiores comprimentos de onda para os dois estabilizantes, o que poderia estar relacionado com a presença de nanocristais maiores ou nanocristais com quantidade de zinco inferior (tópico 4.1.4.) Observando as imagens de TEM (Fig. 32) que sugerem insignificante o efeito de tamanho, as observações espectroscópicas são susceptíveis de terem resultado de uma quantidade de zinco menor nos nanocristais para maiores quantidades de agentes estabilizantes (tópico 4.1.4.).

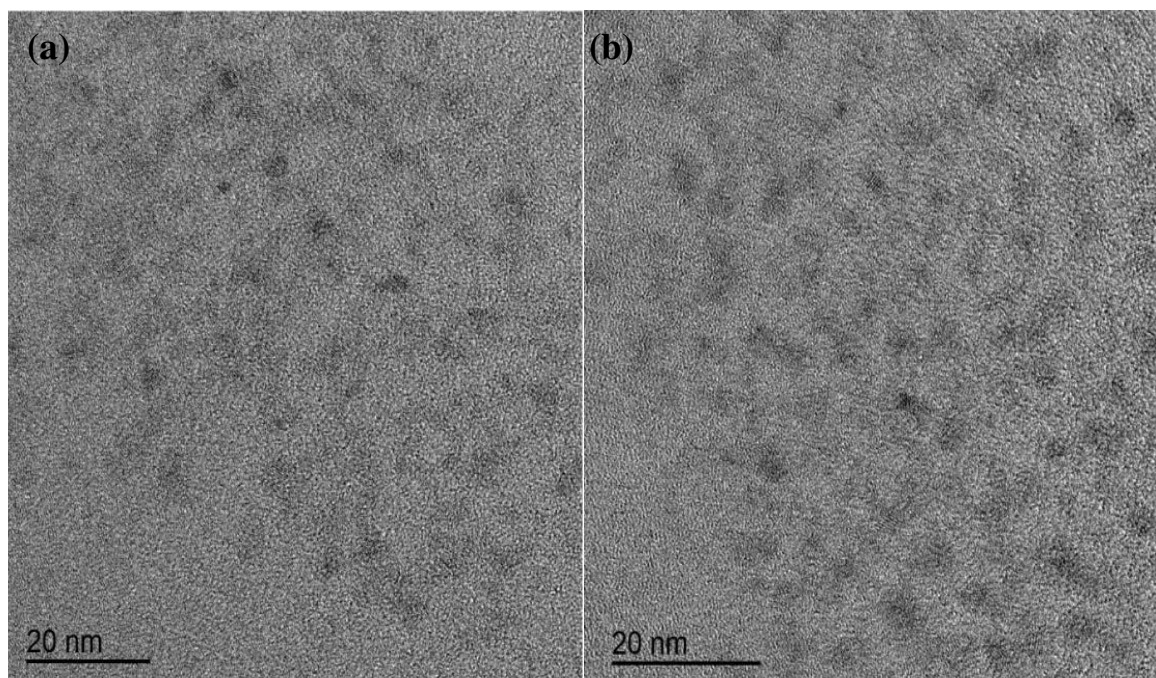


Figura 32. Microscopia Eletrônica de Transmissão dos NCs de ZnCdTe com diferentes relação metal-estabilizante. (a) Relação metal-estabilizante 2,0; (b) Relação metal-estabilizante 2,4.

O crescimento dos nanocristais está evidente nas imagens de TEM, Figura 33, para os diferentes tempos de síntese as amostras apresentam uma morfologia quase esférica. Com a imagem de TEM também foi possível verificar que a amostra obtida em 30 minutos de tratamento térmico exibe a presença de aglomerados de NCs menores individuais formando uma morfologia quase hexagonal com dimensão superior a 150 nm, sem alterar as propriedades ópticas finais.

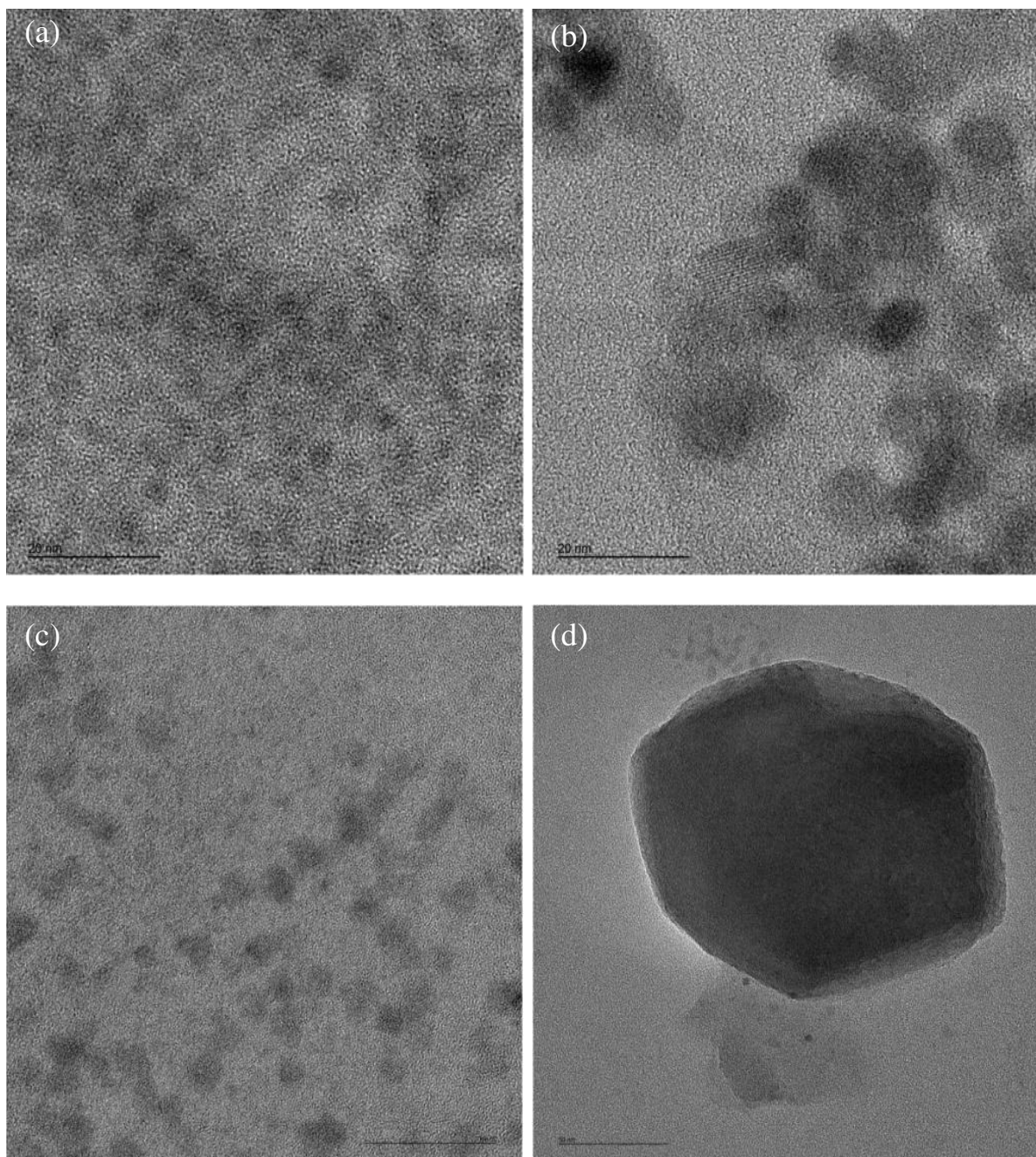


Figura 33. Microscopia Eletrônica de transmissão de NCs de ZnCdTe dependentes do tempo de síntese. (a) 10 minutos; (b) 20 minutos; (c)/(d) 30 minutos.

O mecanismo de crescimento de NCs de CdTe em meio aquoso, é dividido em duas etapas praticamente indistinguíveis durante o processo. A primeira consiste de um estágio de nucleação rápido, seguido por crescimento lento chamado mecanismo de crescimento de *Ripening de Ostwald* (OR). Além do OR, outro mecanismo também considerado, *Oriented Attachment* (OA) pode ocorrer simultaneamente ao OR, principalmente nos estágios iniciais do crescimento da partícula. No primeiro

mecanismo as partículas pequenas são consumidas por partículas maiores durante o crescimento e no segundo mecanismo (OA) duas ou mais partículas se orientam cristalograficamente para se combinarem e juntas elas começam a formar aglomerados sem afetar as propriedades ópticas resultantes [76], [83].

Síntese e Caracterização de Nanocristais ternários inorgânicos MgCdTe.

Neste capítulo será explorada pela primeira vez a síntese aquosa de NCs ternários de MgCdTe. Esse novo sistema nos permite ampliar as possibilidades de contribuição na área de nanomateriais. A síntese aquosa ainda é muito desafiadora e, para esse estudo, foram avaliados alguns parâmetros de síntese: tempo, composição e pH. Para a caracterização, várias técnicas foram utilizadas dentre elas, a Espectroscopia de absorção no UV-vis, Espectroscopia fotoluminescente, Voltametria cíclica, Microscopia eletrônica de transmissão e além destas, as técnicas de análise química: Espectroscopia de absorção atômica e Espectrometria de raios X por dispersão em energia. A obtenção dos NCs a partir dessa síntese foi satisfatória, porém, é necessário investigar outros parâmetros e o controle do crescimento dos NCs, o que indica que o caminho é bastante promissor.

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização dos NCs semicondutores MgCdTe (MCT)

Os espectros de emissão (Fig. 34a) e absorção (Fig. 34b) dos NCs foram investigados em relação à evolução temporal (20, 30, 40, 50 e 80 min) da síntese em tratamento hidrotermal com os fatores de síntese fixos: relação dos precursores (Mg:Cd:Te:GSH 1:1:0,2:1,2) e pH 9. Nos espectros de absorção e emissão foi possível observar que o aumento contínuo de tempo favoreceu o deslocamento para maiores comprimentos de onda, devido ao crescimento da partícula ou a variação da razão Cd:Mg. Deve-se deixar claro que, além do tamanho, os nanocristais de ligas semicondutoras possuem propriedades fotoluminescentes dependentes da composição. No entanto, vamos discutir inicialmente o efeito de tamanho. A presença de uma banda larga de absorção e emissão indica a presença de transição eletrônica 1S-1S nas bordas das bandas de valência (BV) e de condução (BC) – *band edge*. Os maiores tempos de síntese produziram um alargamento nestas bandas, com perda de definição na banda de absorção, referente à polidispersividade no tamanho dos cristais e ao correspondente efeito de um menor confinamento quântico (aumento no número de átomos) [26], [81], [82], [101], [103].

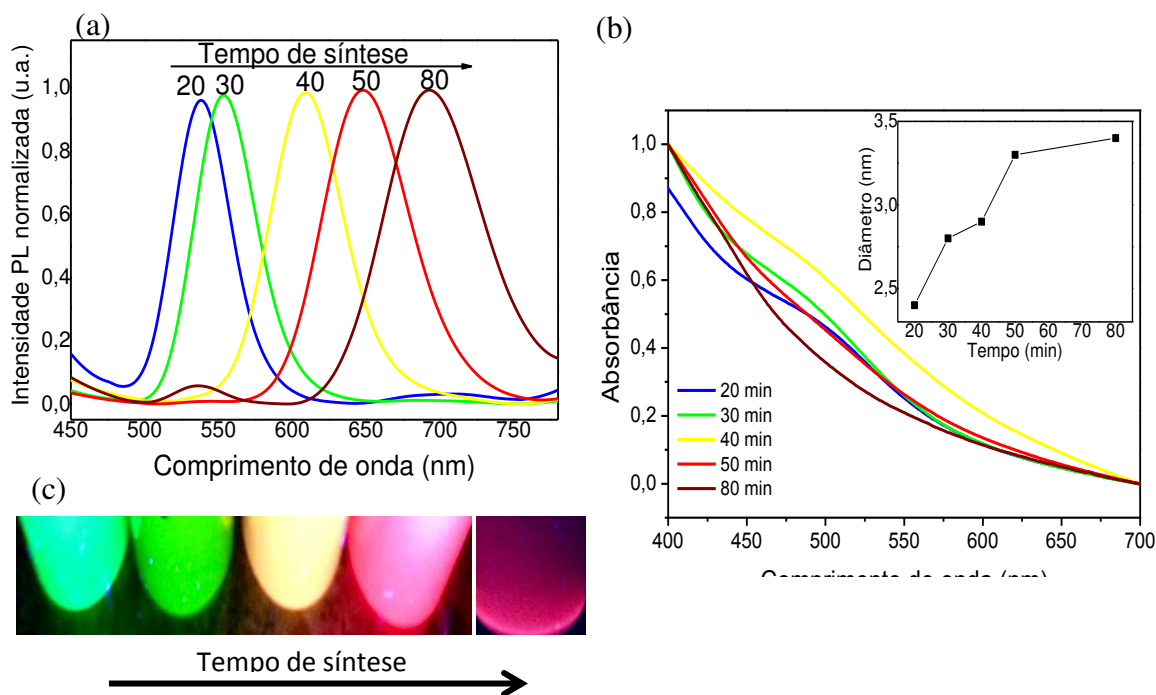


Figura 34. Ligas ternárias NCs de MgCdTe-GSH com diferentes tempos de tratamento Hidrotermal (20, 30, 40, 50 e 80 min): (a) Espectros de emissão. Os

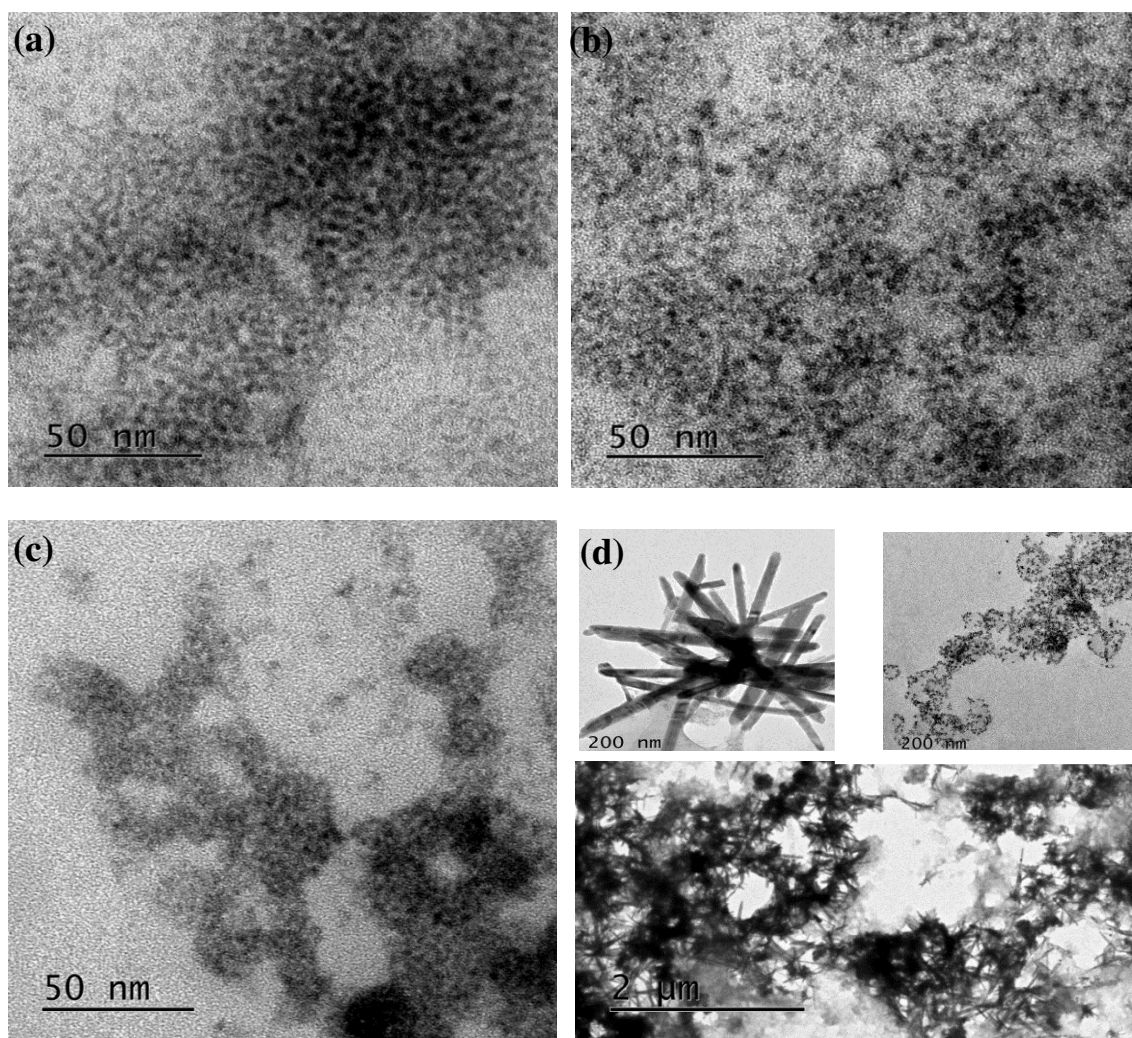
espectros de emissão foram obtidos com o comprimento de onda de excitação em 400nm. (b) Espectros de absorção no UV-Vis. ; O gráfico inserido relaciona o tamanho calculado a partir da posição da banda de absorção com o tempo de reação. (c) Imagens digitais dos NCs sob luz UV (365nm).

Os NCs de ligas semicondutoras de MgCdTe apresentaram propriedades fotoluminescentes fortemente dependentes do tamanho (Fig. 35a, c) devido ao efeito de confinamento quântico forte (QCE) para uma composição fixa [36], [37], [69], [81]. Esse efeito é observado quando o raio do NC é menor que o raio de Bohr de éxciton, raio correspondente a distância do par elétron-buraco no semicondutor *bulk*, neste caso, para o MgCdTe serão os raios do *bulk* dos binários que o originam: MgTe-CdTe. Os valores médios dos tamanhos (Fig. 34b) dos NCs formados por via hidrotermal foram calculados a partir do máximo da banda larga de absorção [46]. Os resultados obtidos da média dos tamanhos foram menores (2,4; 2,8; 2,9; 3,3 e 3,4 nm), independente do tempo de síntese (20 – 80 min, respectivamente), que o valor dos respectivos semicondutores binários de origem, MgTe- 3,4nm e CdTe - 6,8 nm [6]. Com os dados dos espectros de emissão e do padrão Rodamina também foi possível calcular o rendimento quântico dos NCs (2,7 %; 12,1 %; 15,3 %, 20,9 % e 10,7 %) nos diferentes tempos de síntese (20, 30, 40, 50 e 80 min), respectivamente. O aumento do rendimento quântico até o tempo de 50 min corrobora com os dados obtidos no EDX (Fig. 35e) como resultado de uma maior relação estequiométrica entre Cd/GSH gerando assim, uma passivação mais efetiva da superfície [102]. Provavelmente, a formação de agregados em 80 min pode ter contribuído na diminuição do rendimento quântico.

As morfologias dos NCs de MCT-GSH preparados por vários tempos de síntese foram estudadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As amostras sintetizadas nos tempos de 20 e 30 minutos (Fig. 35 a, b) apresentaram morfologias esféricas e uniformes. Para a amostra sintetizada em 50 minutos (Fig. 35c) a morfologia foi de agregados esféricos, enquanto que 80 minutos (Fig. 35d) apresentou uma morfologia não convencional para NCs sintetizados via rota hidrotermal (ver discussão a seguir).

Os resultados obtidos a partir da técnica de TEM demonstraram que a baixas temperaturas de síntese, 100 °C, diferentes reatividades dos precursores e meio reacional aquoso favoreceram a taxa de crescimento lenta do NC, quando comparada a rota

organometálica [76]. Com isso, são produzidos NCs muito pequenos mesmo aumentando o tempo de síntese. Provavelmente esses NCs formados com Mg-Cd-Te tiveram suas morfologias alteradas por dois fatores principais: o tempo de síntese e a composição dos núcleos formados dos semicondutores binários MgTe e CdTe no estágio de nucleação. Essa evidência da alteração morfológica dependente da composição pode ser sugerida no caso do aumento do tempo de 50 para 80 minutos, em que a morfologia de nanoesferas aglomeradas se transformou em nanofios aglomeradas de diferentes tamanhos, como o resultado de uma maior incorporação do Mg na estrutura cristalina do Cd-Te. Outros autores observaram essa alteração de morfologia em sistemas de nanopartículas de ZnO dopados com alta concentração de Mg [219], [220].



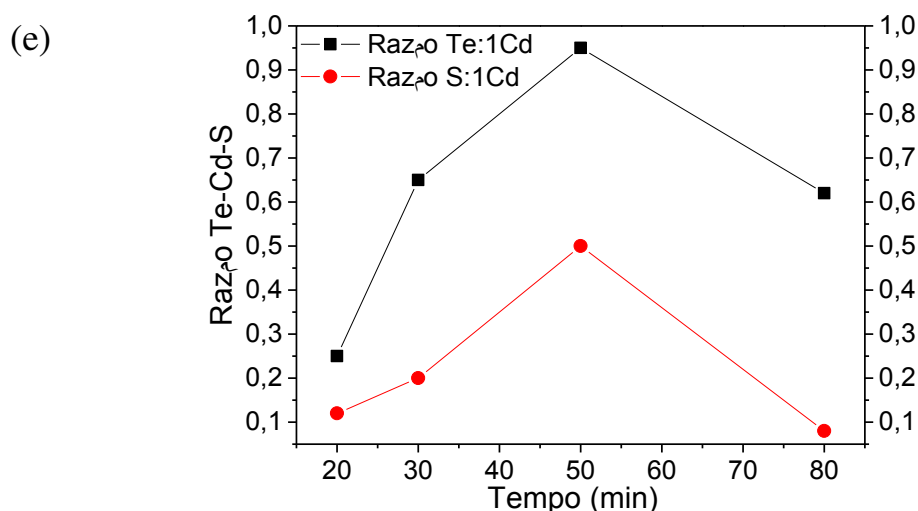
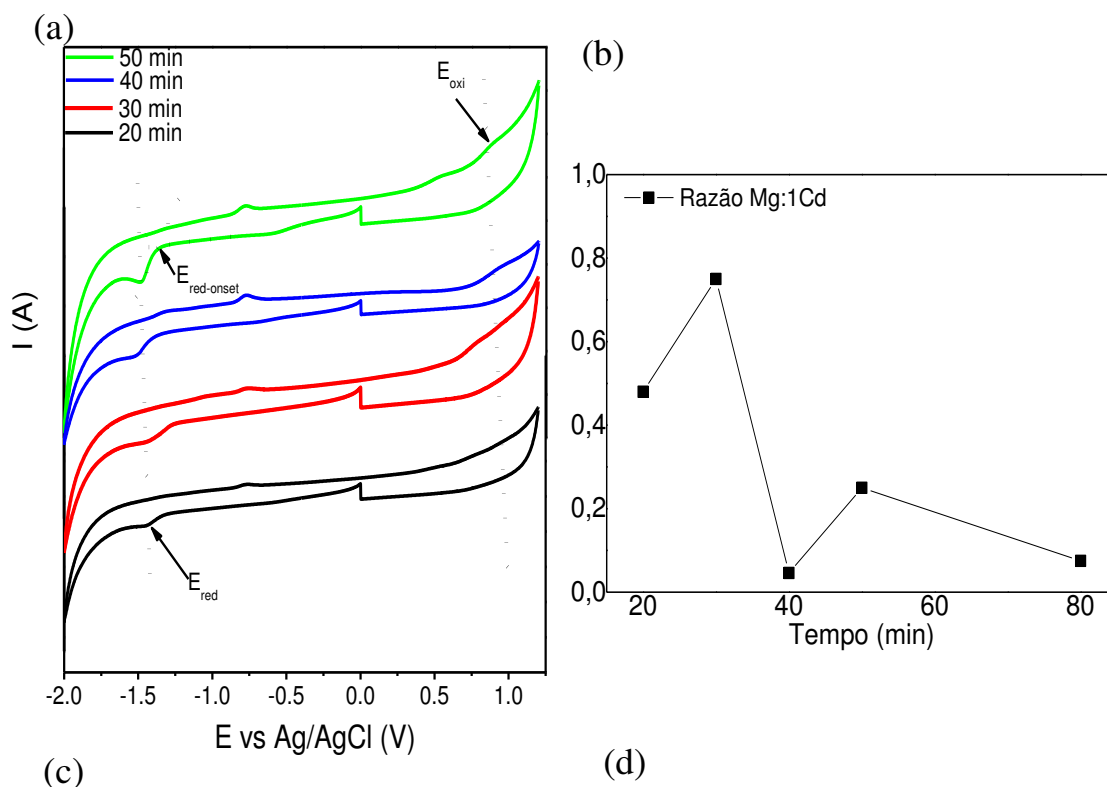


Figura 35. Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão dos NCs de MCT-GSH com diferentes tempos de síntese: (a) 20; (b) 30; (c) 50; (d) 80 minutos; (e) Razão Te-Cd-S calculados das % dos elementos obtidos através da Espectrometria de raios X por dispersão em energia (EDX).

Na Figura 35e, observaram-se os resultados da análise semi-quantitativa da composição da superfície da liga de NCs de MgCdTe. Para isso foi realizado o cálculo das razões percentuais do Te e do S em relação ao Cd, sendo que o Mg não pode ser detectado em nenhuma das amostras sintetizadas devido à limitação do equipamento de EDX utilizado (não detectou elementos com números atômicos abaixo de 12). Com os dados obtidos, podemos investigar a interação dos elementos na formação da estrutura dependente do tempo de síntese. Neste contexto, foi constatado que o aumento do tempo de síntese até 50 minutos favoreceu o aumento da relação calcogeneto-metal, sendo que em 50 minutos a relação chegou a aproximadamente 0,95:1. Esse mesmo perfil pode ser encontrado em relação ao S, referente ao estabilizante glutaciona, ligado ao Cd.

A voltametria cíclica é um método eletroquímico dinâmico, onde a curva potencial-corrente é obtida em taxas de varredura bem definidas, sendo uma ferramenta muito útil para investigar a estrutura eletrônica dependente do tamanho, estimando os valores de energia absolutos da banda de valência, E_{BV} (ou energia de ionização - I_p), banda de condução, E_{BC} (ou afinidade eletrônica - E_a) e o Band gap eletroquímico de NCs semicondutores [129].

Quando o NC semiconductor é tratado como uma molécula grande: construído átomo por átomo, as bandas de valência (BV) ou HOMO e banda de condução (BC) ou LUMO podem ser formadas a partir dos orbitais atômicos (OAs) dos elementos que constituem o NC. Para compostos semicondutores como, por exemplo, CdTe ou MgTe, é mais complicado pois, apresentam elementos com diferentes eletronegatividades e a combinação de diferentes tipos de OAs. De forma simplificada, provavelmente a borda da BC é formada de combinações lineares dos orbitais atômicos vazios 5s de Cd^{2+} e 3s de Mg^{2+} , enquanto a BV pode ser considerada como uma combinação linear de orbitais p de Te^{2-} [37][221]. Os voltamogramas cíclicos de NCs de MCT-GSH apresentaram ambos os picos de oxidação eletroquímica (E_{ox}), referentes à remoção do elétron da banda de valência para o eletrodo e consequentemente, o pico de redução eletroquímica (E_{red}) para a transferência do elétron do eletrodo para a banda de condução (Fig. 36a). Com o aumento do tempo da reação (20 – 50 min) foi possível verificar que os picos de oxidação e redução tornam-se mais nítidos e, neste caso, provavelmente a transferência de elétrons foi facilitada com o aumento da razão dos componentes da liga Te-Cd-S (Fig. 35e). No voltamograma obtido para a amostra de 80 minutos, não foram detectados nenhum dos dois picos principais e por isso, tal voltamograma não consta na Figura 36a. Provavelmente esse resultado se deve à dificuldade de transferência de carga provocada pela diminuição dos componentes da liga e pela agregação dos NCs.



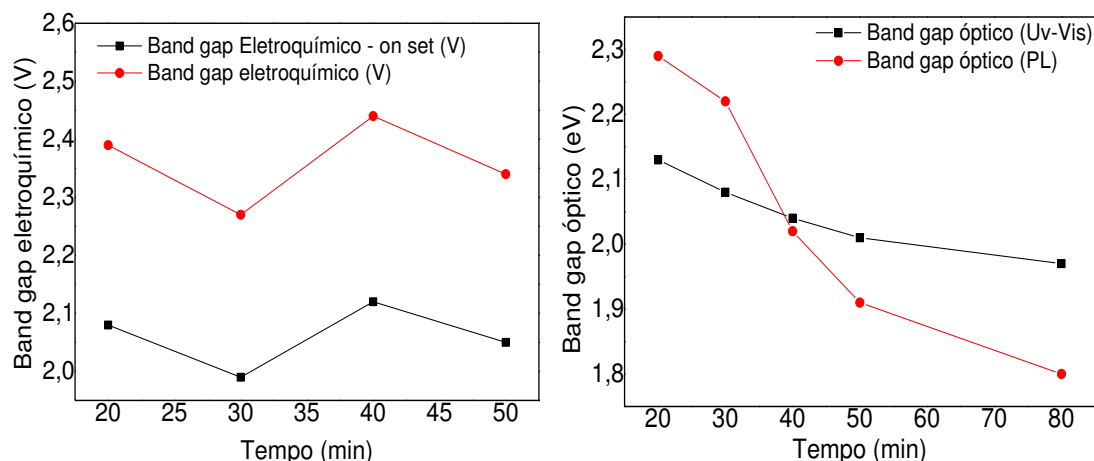


Figura 36. NCs de MgCdTe-GSH em diferentes tempos de síntese: (a) Voltamogramas Cíclicos realizados em solução tampão pH 9,0 e $v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) Razão das concentrações dos metais Mg:Cd obtidos da Espectrometria de Absorção Atômica (AAS); (c) Band gap eletroquímico a partir do on set dos picos de E_{oxi} e E_{red} (—) e dos picos de E_{oxi} e E_{red} (—); (d) Band Gap óptico obtido do on set da banda de absorção no UV-Vis (—) e da banda máxima de emissão no PL (—).

Em parágrafos anteriores foi descrito que por meio do valor de *onset* do potencial de redução, é possível obter o valor de energia da banda de condução, E_{BC} (ou afinidade eletrônica - E_a) [123], [127], [129], [130] dada pela equação $E_{\text{LUMO}} = -E_a = -(E'_{\text{red}} + E_{\text{ref}}) \text{ eV}$, sendo: $E'_{\text{red}} = \text{onset}$ do potencial de redução e E_{ref} relacionado ao eletrodo de referência de Ag/AgCl = +4,71 eV, onde 4,71 eV é a diferença entre o potencial do vácuo do eletrodo de hidrogênio normal e o potencial do eletrodo de Ag/AgCl [217]. Os resultados E_{LUMO} obtidos são: 6,06 eV; 6,12 eV; 5,98 eV; 6,03 eV para os tempos reacionais 20, 30, 40 e 50 min, respectivamente. O valor não linear obtido E_{LUMO} (= BC), corroboram com a razão molar não linear entre Mg/Cd (Fig. 36b), calculados da concentração pós-reação dos metais utilizando a técnica quantitativa de AAS, quando aumenta o tempo de síntese, comprovando que a banda de condução é formada pela mistura de orbitais atômicos de ambos os metais e provando assim, a existência da liga entre Mg-Cd-Te. Além disto, a tendência de diminuição da quantidade incorporada com o aumento do tempo de reação também foi observada por Tao e col. para ZnCdTe, sugerindo que os íons Te^{2-} reagem com os dois cátions com diferentes velocidades [102], o que também pode estar ocorrendo aqui.

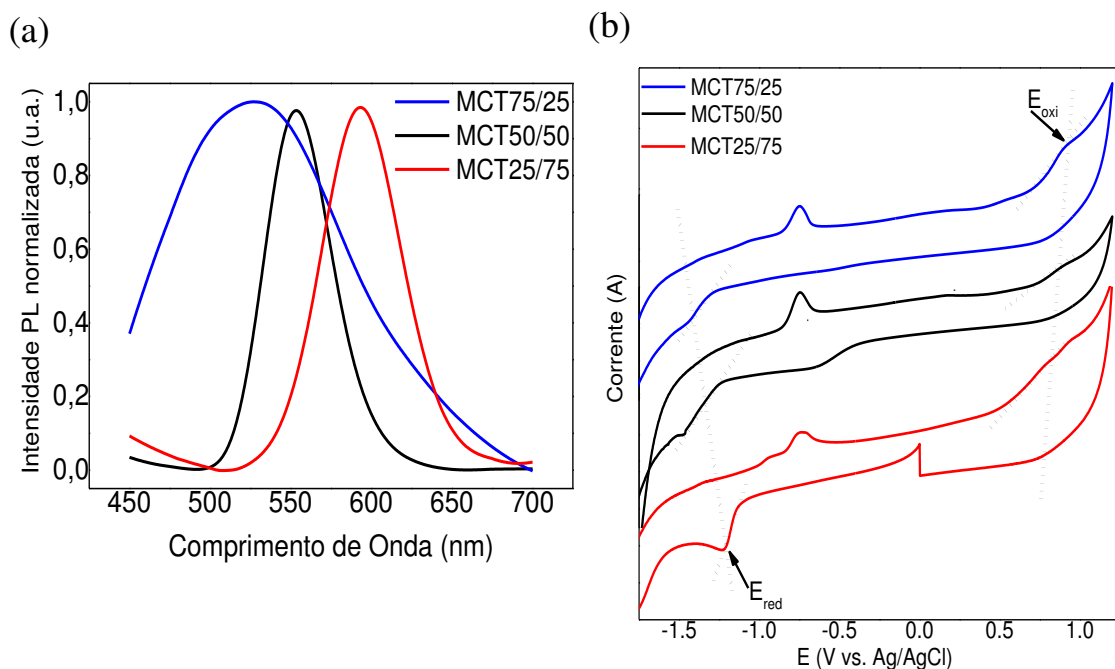
Para investigar o parâmetro *band gap*, foram realizados os cálculos do *band gap* eletroquímico: $\Delta E_{Elet} = E_{ox} - E_{red}$, utilizando os dados do onset dos picos: $\Delta E_{Elet-onset}$ e também os valores dos próprios picos de oxidação e redução: ΔE_{Elet} (Fig. 36c) e os cálculos do *band gap* óptico $E_g = \frac{hc}{\lambda}$, independente do método óptico (Fig. 36d).

O comparativo dos resultados entre os $\Delta E_{Elet-onset}$ e o ΔE_{Elet} mostra perfis similares, sendo os valores de *band gap* de *onset* inferiores ao obtidos dos picos (Fig. 36c). Em ambos, ocorreu o aparecimento da não linearidade com o aumento do tamanho, sendo que isso se deve muito provavelmente porque, com o aumento do tempo de síntese, a mistura entre os precursores provocou variações na composição inicial teórica de 1:1(Mg:Cd); 0,2:1(Te:Cd) e 1,2:1(S:Cd) para diferentes proporções com o aumento do tempo (Fig. 35e e 36b). Os *band gaps* obtidos dos métodos ópticos apresentaram um resultado esperado, qual seja o decréscimo do *band gap* como o aumento de tamanho do NC, efeito de um menor confinamento quântico, já discutido para o conjunto de Figuras 34. A diferença encontrada entre ambas as técnicas provavelmente ocorreu porque a técnica eletroquímica trata fundamentalmente da superfície dos NCs semicondutores, sofrendo influência significativa de seu ambiente dielétrico, estabilizantes de superfície, ligações erráticas (efeito da composição dos elementos precursores) e interações coulombicas associadas com o processo de injeção de carga, enquanto as medidas ópticas são usualmente relacionadas a processos que ocorrem dentro do NC (maior efeito relacionado ao tamanho – número de átomos – aumento do número de vacâncias ou deformações estruturais) [8], [114], [118], [124], [129].

As técnicas eletroquímica e óptica também foram utilizadas para investigar a estrutura eletrônica e comparar o *band gap* de ligas de semicondutores de MgCdTe em escala nanométrica, variando a composição inicial, quando o tempo reacional foi constante (Fig. 37). A formação da liga ternária foi evidenciada quando se estudou a variação da composição das mesmas (proporções iniciais no meio reacional). No espectro de emissão (Fig. 37a) foi observado que uma maior proporção de Mg_{75%} favoreceu um deslocamento para menores comprimentos de onda, enquanto uma menor proporção do Mg_{25%} o deslocamento ocorreu para comprimentos de onda maiores. Os resultados dos voltamogramas do MgCdTe variando a composição de Mg_{75%} → Mg_{25%}

(Fig. 37b) corroborou com os resultados apresentados no espectro de emissão, apresentando os picos de oxidação (BV) e redução (BC) deslocados para potenciais menos positivos e menos negativos, respectivamente. Neste caso, como os tempos ficaram fixos, provavelmente os tamanhos foram próximos e somente o efeito de composição foi preponderante, levando a concordância entre os resultados das duas técnicas.

A formação da liga provavelmente se deve a valores intermediários entre os *band gaps* dos compostos binários de MgTe ($E_g \approx 3,5$ eV) e CdTe ($E_g \approx 1,5$ eV) formados na etapa de nucleação. A diferença no intervalo do band gap do MgTe para o de CdTe se deve aos orbitais de Mg ou Cd e Te, sendo que, de acordo com a teoria da combinação Linear dos orbitais atômicos, LCAO, tanto as bandas de condução como as bandas de valência são ocupadas. Na banda de condução o estado s do Mg é maior do que o do Cd, e na banda de valência ocorre o efeito de acoplamento dos orbitais d preenchido do Cd e p do Te. Conclui-se que, tanto o máximo da banda de valência quanto o mínimo da banda de condução aumentam na direção do Mg para o Cd [222].



(c)

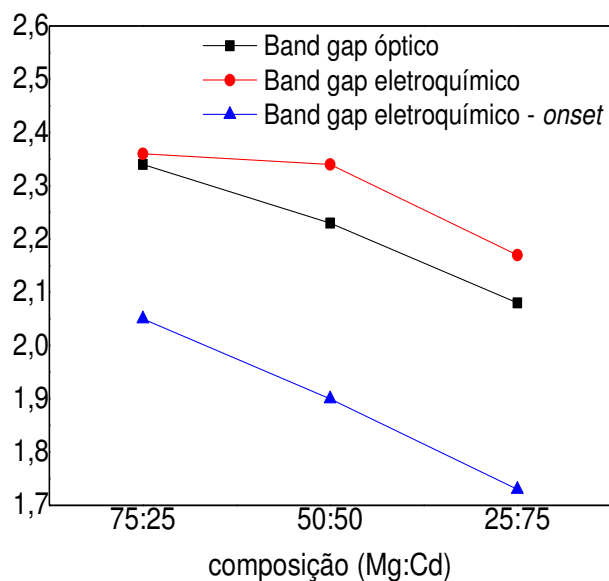


Figura 37. Ligas ternárias NCs de MgCdTe-GSH com diferentes composições Mg75%/Cd25%, Mg50%/Cd50%, Mg25%/Cd75%. (a) Espectroscopia fotoluminescente (PL); (b) Voltametria Cíclica (VC); (c) Band gap óptico e eletroquímico.

Os valores de band gap óptico e eletroquímico (Fig. 37c) das composições sintetizadas de MgCdTe decresceram com o efeito da menor incorporação do MgTe na liga ternária, estando em conformidade com o esperado. Neste caso, ocorreram discrepâncias nos resultados obtidos a partir do *onset* eletroquímico quando comparado ao óptico. Para a comparação, os resultados do *band gap* eletroquímico calculado a partir da diferença dos picos de oxidação e redução foram comparáveis ao *band gap* óptico, que foram obtidos do máximo da banda do espectro de emissão, demonstrando que ambas as técnicas detectaram em conformidade os processos de transferência de carga tanto da superfície quanto do interior da estrutura da liga [8].

Outro parâmetro de grande interesse é o comportamento da superfície dos NCs aquosos, que são alterados principalmente pelo uso de diferentes ligantes/estabilizantes de superfície. Dentre esses, um sistema de grande destaque é a glutatona, pois, apresenta 3 diferentes grupos funcionais que podem coordenar com os átomos da superfície, que apresentam orbitais incompletos. Com isso, formam-se compostos com os metais de sistemas binários ou ternários, podendo ainda promover o controle da estabilidade coloidal, controle da estrutura e das propriedades dos NCs [208].

Para avaliar o comportamento dos NCs ligados à glutatona, foram utilizadas técnicas ópticas e eletroquímicas, além do pH de síntese como uma variável do processo. Na Figura 38 foram observados deslocamentos não lineares nos espectros de absorção (Fig. 38a) e emissão (Fig. 38b) e da voltametria cíclica (Fig. 38c) para os diferentes pHs, possivelmente originados da alteração composicional dos precursores.

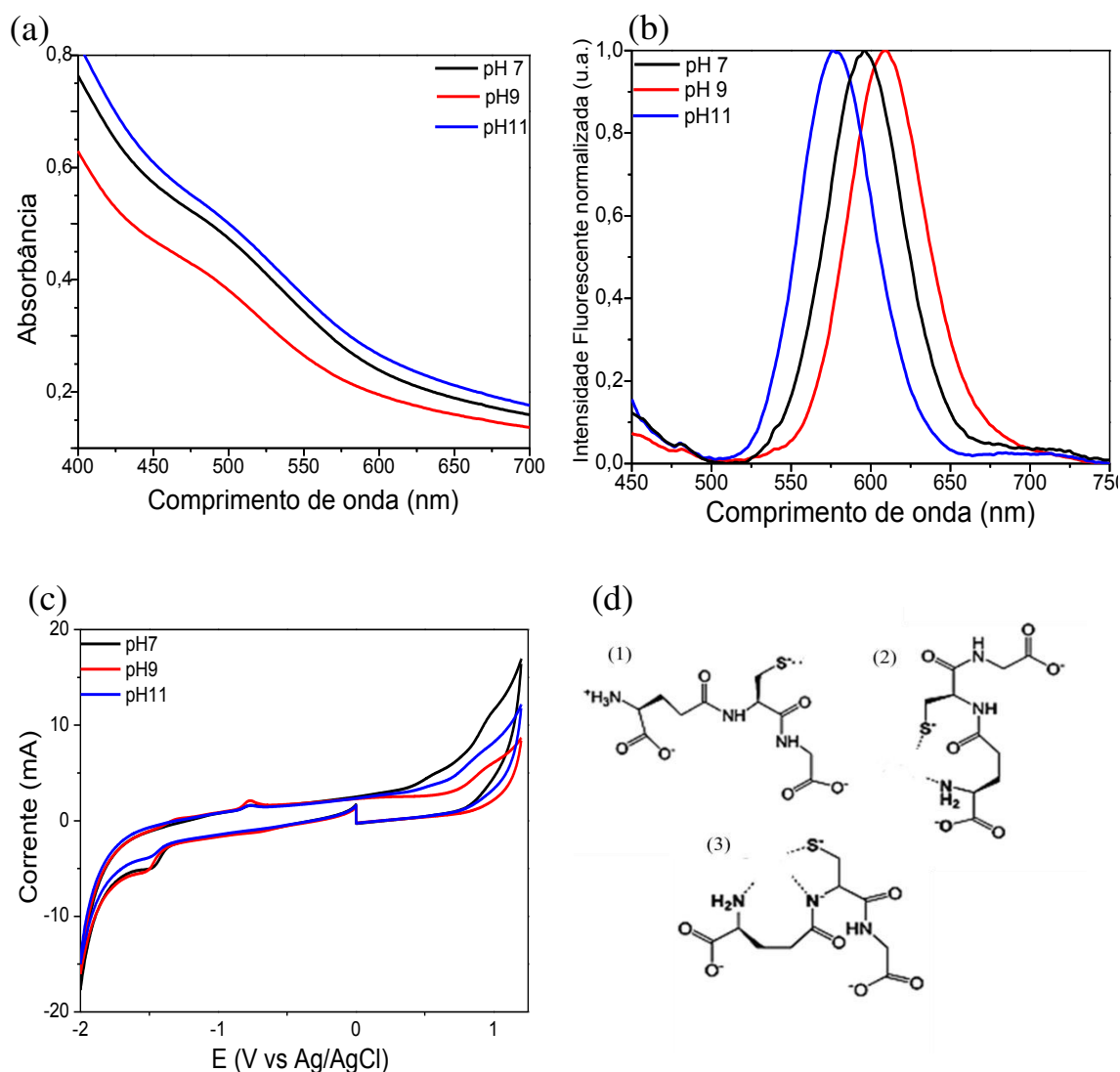


Figura 38. (a) Espectros de absorção Uv-vis, (b) Fotoluminescência, (c) Voltametria Cíclica, (d) Figura esquemática representado os diferentes sítios de ligação da glutatona e os íons metálicos (1) pH 6.5-8.3, (2) pH 8.3-10.3, (3) pH >10.3 . Adaptada da referência [208].

Quando o pH de síntese é modificado, a glutatona sofre alterações estruturais que favorecem as ligações dos metais com os seus diferentes grupos funcionais, como

discutido anteriormente no capítulo 3 para sistemas ternários de ZnCdTe, sendo possível a formação de complexos como: Mg-GSH e/ou Cd-GSH dependente do pH (Fig. 38d), para o sistema ternário MgCdTe na etapa de nucleação. As estruturas do caroço inorgânico podem ser organizadas de maneiras distintas, contribuindo para a formação de ligas homogêneas e/ou na forma de gradiente, em que é possível ter regiões ricas em MgTe ou regiões ricas em CdTe [3].

Os valores de separação de bandas foram calculados a partir do espectro de emissão e a partir do *onset* da curva da voltametria cíclica (Tabela 5) e os resultados de ambas as técnicas estão em concordância. No estudo deste parâmetro, não foi possível o cálculo do band gap pelo espectro de absorção porque estes apresentaram uma banda larga e pouco definida (explicada pela podispersividade dos tamanhos), apesar de estar claro que ocorreram deslocamentos nos espectros quando foi variado o pH de síntese.

Tabela 6. Valores da separação de bandas ópticos e eletroquímicos.

	pH 7	pH 9	pH 11
λ (nm)	595	608	578
E_{g-opt} (eV)	2,08	2,03	2,14
$E_{ox,onset}$	0,72	0,68	0,76
$E_{red,onset}$	-1,35	-1,37	-1,39
$\Delta E_{eletr} = E_{g-eletr}$ (eV)	2,07	2,04	2,15
E_{BC} (eV)	6,06	6,08	6,10

Os dados de análise química obtidos pelas técnicas de AAS para a relação Mg/Cd foram utilizados para corroborar com os resultados relacionados ao valor do onset do potencial de redução, a partir do qual é possível calcular a energia da banda de condução, E_{BC} ou afinidade eletrônica, E_a [130]. Com esses resultados pode-se inferir que, quando se tem uma proporção crescente de Mg/Cd 0,18/1, 1,28/1, 1,5/1, para os pH 7, 9, 11, respectivamente, ocorre deslocamento na banda de condução (Tabela 5).

Os valores das proporções, em diferentes pH, obtidos para Te/Cd (0,60, 0,59, 0,62 para os pH 7-11) foram próximos entre si, enquanto os valores para Cd/S sofreram variações (0,11, 0,084, 0,081 para os pH 7-11). Isto pode ser também um reflexo dos resultados da relação Mg/Cd e da energia da banda de condução, comprovando assim o efeito dos pH no estabilizante de superfície e consequentemente na composição [130].

Na Figura 39 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras preparadas em diferentes pH de síntese. Foi possível verificar que, em todas as imagens, os NCs se apresentaram com a morfologia quase esférica, bem dispersas e sem a presença de aglomerados, sendo provável que a influência do pH não afetou diretamente o tamanho dos NCs.

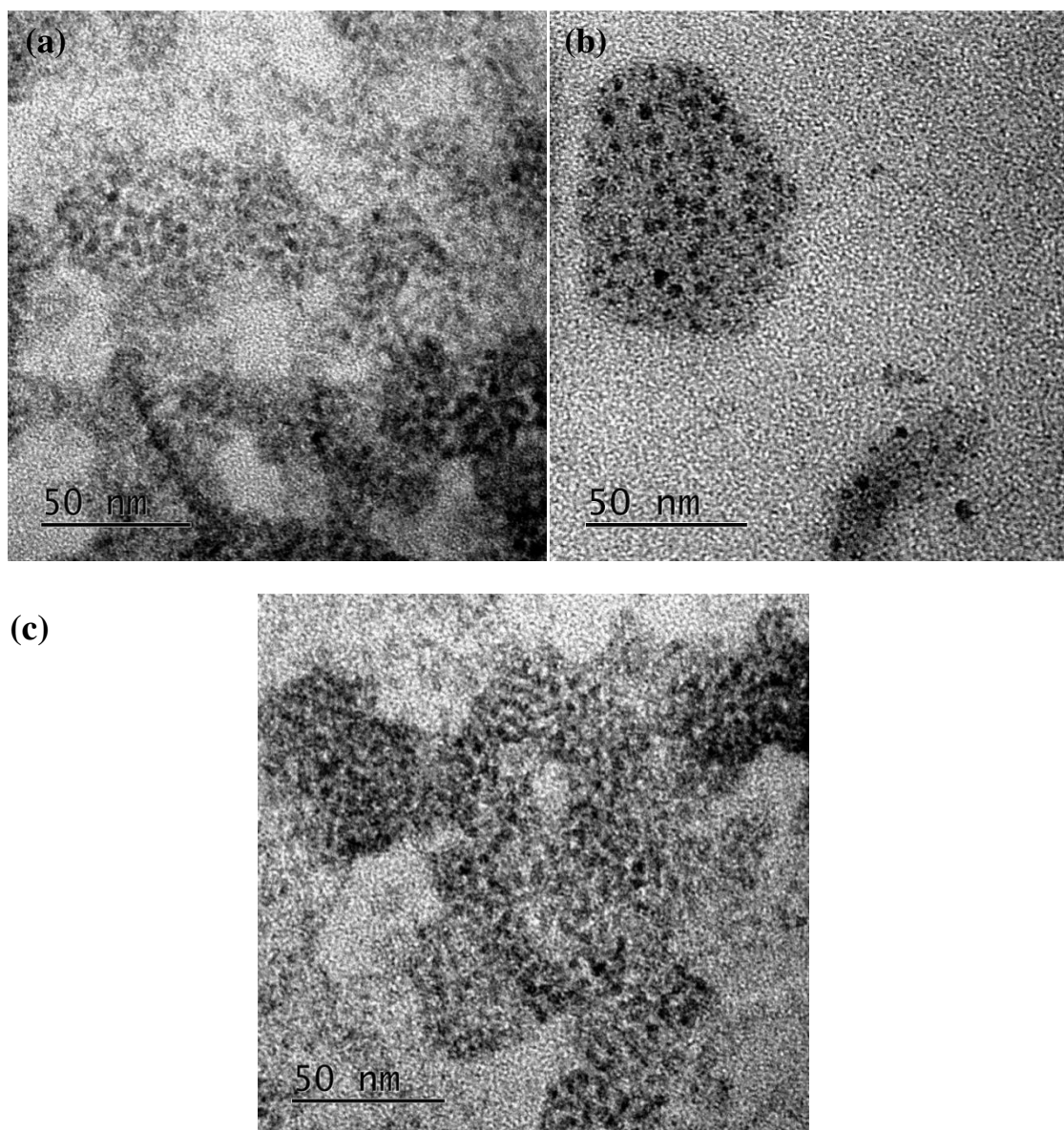


Figura 39. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos NCs de MCT-GSH com diferentes pH de síntese: (A) 7; (B) 9; (C) 11.

O efeito da mistura de estabilizantes nas propriedades ópticas está apresentado na Figura 40. Nesse estudo foi realizada a mistura de citrato de sódio na proporção 0,6:0,6 com a glutatona, comparando-se à glutatona pura na proporção inicial de 1,2, em pH 9 e tempo/composição fixos. Os espectros de absorção e emissão foram

deslocados para menores comprimentos de onda com a adição do citrato de sódio, apresentando uma maior separação de bandas, $E_{g-opt} = 2,72$ eV quando comparado ao MCT-GSH $E_{g-opt} = 2,58$ eV, calculado a partir do espectro de absorção óptica e quando calculados pelo espectro de emissão MCT-GSH/CitNa, $E_{g-opt} = 2,38$ eV e MCT-GSH, $E_{g-opt} = 2,24$ eV. No entanto, as diferenças podem ser relacionadas à técnica empregada, uma vez que o espectro de absorção excita em todos os comprimentos de onda e para o cálculo é utilizado o valor de *onset* do final da curva de absorção (Método Tauc), enquanto no espectro de emissão é utilizado o valor máximo da banda de emissão para um comprimento de onda de excitação fixo [115]. Apesar dos resultados de ambas as técnicas não concordarem, a diferença do *band gap* entre os dois tipos de NCs preparados é a mesma (0,14) mostrando uma boa correlação entre elas.

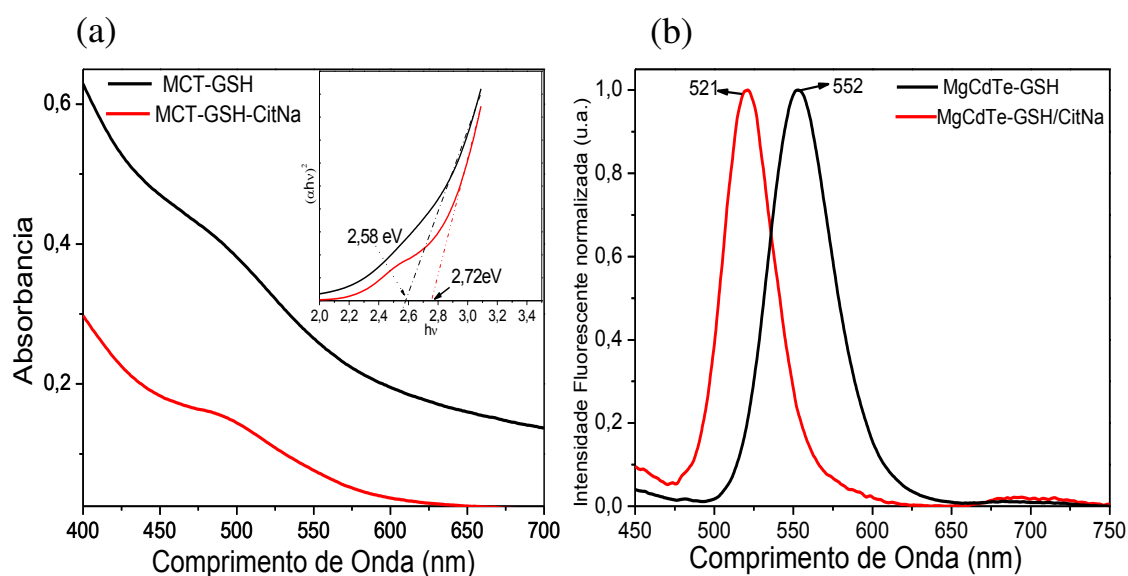


Figura 40. (a) Espectros de absorção Uv-vis, Figura inserida relacionada ao cálculo de Band gap, (b) Espectros de Fotoluminescência de NCs de MgCdTe-GSH e MgCdTe-GSH/CitNa.

Em sínteses aquosas de sistemas de multicomponentes, é bem conhecida a necessidade do ajuste de reatividade entre precursores catiônicos para evitar a separação de fase e a não formação de sistemas de ligas. Nesse estudo, usam-se metais como Mg e Cd com diferentes reatividades, de acordo com a teoria de ácido-base duros-moles, considerados como ácido duro e ácido mole, respectivamente, podendo influenciar o mecanismo de crescimento para a formação ou não de uma liga ternária. O Cd^{2+} sendo

um ácido mole teria mais afinidade pelo grupo tiol da glutathione e, como vimos em discussões anteriores, dependerá ainda do pH da síntese. Por outro lado, o Mg^{2+} poderia formar um complexo de baixa estabilidade com a glutathione, o que acarretaria em uma diminuição e até perda das propriedades fluorescentes pós síntese. Devido a isso, poderia ser inserido o citrato de sódio, base dura contendo multigrupos carboxilatos para equilibrar a reatividade [223][224].

O citrato também já foi utilizado para investigar o efeito da camada ligante, pois, a adição dele permite quebrar a restrição no uso da proporção de 1,2, aumentando assim a solubilidade dos complexos formados na etapa de ajuste do pH. A maioria dos artigos que utilizam síntese aquosa, inclusive o presente trabalho, utiliza a relação de metal-estabilizante: 1:1,2, sendo que a síntese de NCs com tióis acima desse valor gera excesso de estabilizante, que precipita ao final da síntese interferindo nas propriedades estudadas (já comentado no Cap. 4). Com proporções abaixo de 1,2 o precipitado branco se forma durante o ajuste de pH e, mesmo com o aumento de pH até 11,5. Na maioria das vezes, não é possível dissolver todo o precipitado, que é composto principalmente do complexo monotiol-Cd com estrutura cíclica de carga neutralizada com ambos grupos carboxílicos e tióis coordenados ao Cd. Assim sendo, o citrato de sódio permite a utilização de várias proporções de estabilizantes tióis, formando uma estrutura linear entre tiol-Cd, possibilitando ajustar as propriedades ópticas e eletroquímicas sem a mudança de parâmetros como tempo e composição inicial da síntese [225].

Síntese aquosa de heteroestruturas NCs de MgCdTe - grafeno e preparação de eletrodos modificados de pasta de carbono de NCs de MgCdTe e do compósito MgCdTe-grafeno.

Neste Capítulo serão apresentados resultados da síntese *in situ* de um novo sistema de ligas ternárias de nanocristais e grafeno. O método aquoso foi escolhido para a preparação desses compósitos, os quais foram avaliados tanto por técnicas ópticas quanto por técnicas eletroquímicas e microscopia de transmissão. Eletrodos de pasta de carbono e de pasta de carbono modificado com o compósito de NCs semicondutores-grafeno foram preparados por um método *home-made* e avaliados em meio a espécies eletroativas, por técnicas eletroquímicas.

6. Resultados e Discussão

6.1. Caracteriza  o do Compósito NCs semicondutores-grafeno

As propriedades ópticas das dispersões coloidais aquosas de NCs de MgCdTe e dos compósitos produzidos dos NCs com grafeno, MgCdTe-GO, foram determinadas utilizando técnicas espectroscópicas de absor  o Uv-vis e de emissão fluorescente. Para as amostras de MgCdTe-RGO, só foi possível a caracteriza  o pela técnica de emissão de fluorescência. Os espectros de absor  o e emissão são mostrados na Figura 41. Nos espectros de absor  o (Fig. 41a) para os NCs de MgCdTe e MgCdTe-GO, foi possível identificar duas bandas de absor  o: A transi  o de menor energia ou a primeira transi  o eletrônica, que pode ser atribuída ao nível $1S_h - 1S_e$ (h = buraco, e = elétron) foi observada em 527 nm e próximo a 550 nm, enquanto a transi  o eletrônica de maior energia ou a segunda transi  o eletrônica que pode ser atribuída ao nível $1P_h - 1P_e$ foi observada em 395 nm e próximo a 378 nm para MgCdTe e MgCdTe-GO, respectivamente [37]. As duas bandas de absor  o para os NCs de MgCdTe mostraram uma melhor defini  o, enquanto, que para o compósito MgCdTe-RGO s   a primeira foi claramente observada. A segunda se apresentou com uma banda deslocada e mais larga com perda de resolu  o, que ocorreu provavelmente pelo aumento do diâmetro dos NCs, além de uma possível polidispersividade dos NCs na matriz de grafeno. Sendo assim, para uma melhor observa  o dos deslocamentos entre as bandas tanto dos NCs quando do nanocompósito, podem ser utilizados os valores do *band gap* (método TAUC) que proporcionam um conveniente parâmetro para avaliar o impacto do confinamento quântico nas propriedades dos semicondutores [115].

Os NCs de MgCdTe sintetizados com o grafeno apresentaram deslocamentos nos valores de *band gap* (Fig 41.b), tanto para a primeira: de 2,47 para 2,52 eV como para a segunda transi  o: de 4,55 para 4,37 eV MgCdTe e MgCdTe-GO, respectivamente, e    provável que essa altera  o tenha ocorrido devido ao grafeno alterar o efeito cinético dos precursores na etapa de crescimento da síntese. Essa altera  o pode ser atribuída a forte intera  o de NCs com grafeno que facilita a nuclea  o e o crescimento ou, ainda ao efeito da composi  o, o que geraria mudanças de estados de carga e transferência de carga na superfície da matriz. O efeito cinético

também pode ser alterado por adi  o de aditivos, concentra  o dos precursores, tempo de síntese [32][102].

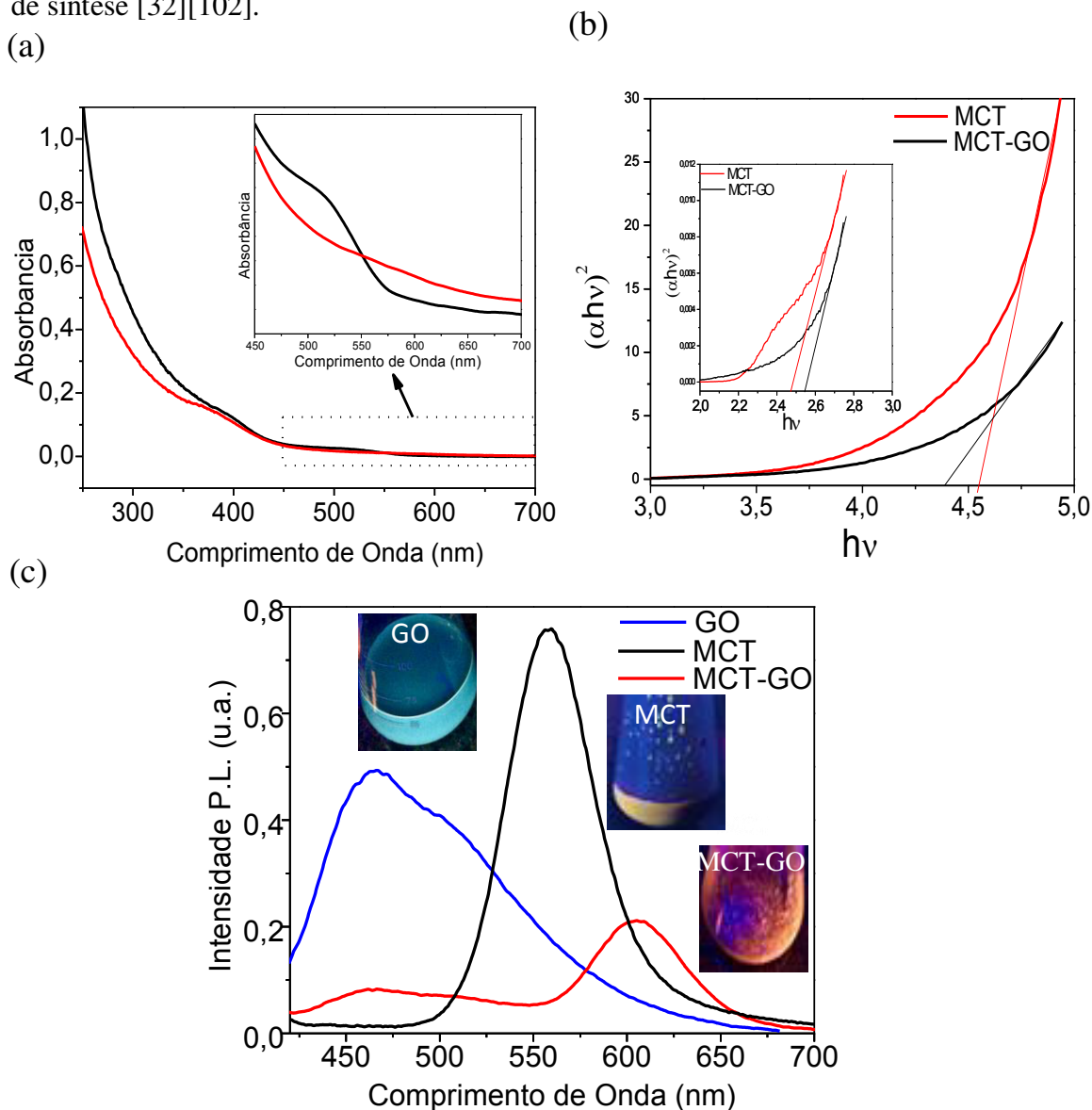


Figura 41. (a) Espectros de Absor  o (b) Cálculo do band gap utilizando os dados do espectro de absor  o no método Tauc e (c) Emissão fluorescente dos NCs de MgCdTe e do compósito MgCdTe  xido de grafeno (GO-  C). Imagens digitais inseridas dos NCs sob luz UV (365 nm).

Os espectros de emissão dos NCs, GO-  C e NCs-GO-  C foram medidos com um comprimento de onda de excita  o de 400 nm (Figura 41c). Para esses espectros, foi confirmada a obten  o do óxido de grafeno, com emissão em 465 nm, cor azul, a partir do ácido cítrico utilizando uma síntese simples, de etapa única, como já descrito anteriormente na literatura [163]. O mecanismo de emissão do GO preparado por essa

rota sint  tica ainda não está bem estabelecido, porém pode estar relacionado com a matriz sp^3 . A emissão no azul do GO-AC se originou provavelmente da recombina  o do par elétron-buraco, localizado dentro de pequenos aglomerados sp^2 isolados e ordenados, com tamanhos de cerca de 1 nm, que se comportam como centros luminescentes e estão incorporados dentro da matriz C-O sp^3 incluindo C-O-C, COOH, C-OH [154]–[156]. O espectro de emissão alargado seria o reflexo de diferentes tamanhos de aglomerados sp^2 e diferentes locais de emissão de cada aglomerado sp^2 [226].

Na Figura 41c, também foi observada a banda de emissão relacionada aos NCs em 558 nm, com cor de emissão amarela, bem como a banda de emissão do compósito MgCdTe-GO, com dois comprimentos de onda de emissão 465 e 605 nm. A primeira banda pode ser relacionada ao GO-AC. Nesse caso, a segunda banda poderia ser o resultado da intera  o de GO e NCs, por transferência de energia ou carga, pois, comparada a banda do MgCdTe puro gerou um deslocamento de 47 nm, para maiores comprimentos de onda. Isto corrobora com o deslocamento observado na primeira transi  o do espectro de absor  o, que também sofreu deslocamento para maiores comprimentos de onda, e como consequência, alterando a cor de emissão para laranja.

Para amostras sintetizadas com o óxido de grafeno reduzido, utilizando como precursor o grafite (Fig. 42), verificou-se a diminui  o da intensidade fluorescente quando comparado ao NC sugerindo com isso, o aparecimento do efeito *quenching* (supressão de parte da emissão) que    atribuída a transferência de elétrons dos NCs excitados. Ou seja, uma transi  o do elétron da borda da banda de condu  o de NC para as folhas de grafeno, em consequência de forte intera  o que ocorre entre ambos [191], [227]. As fotos inseridas na Fig. 42 foram obtidas a partir da emissão das dispersões coloidais das amostras preparadas, que foram excitadas em luz UV, 365 nm. Nessa amostra, a mudança significativa na cor de emissão foi confirmada com o deslocamento da banda de emissão para maiores comprimentos de onda, e se deve a mudança na distribui  o de tamanhos ou composi  o dos precursores dos NCs de MgCdTe após adsor  o na superfície do grafeno [165], [179], [191].

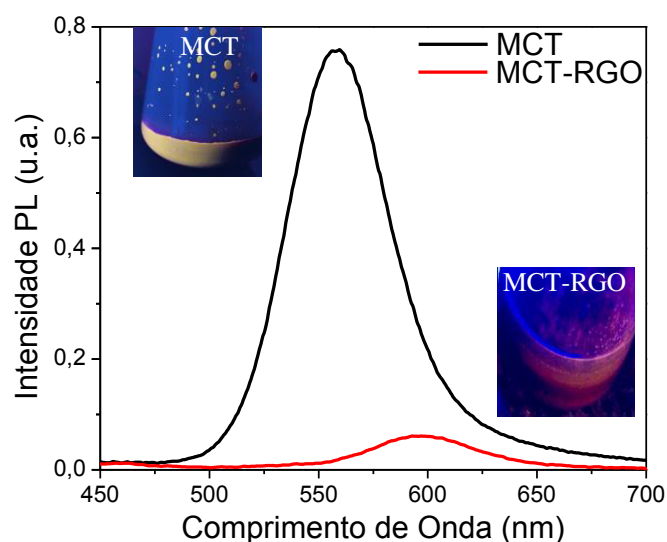


Figura 42. Espectro de Emissão fluorescente dos NCs de MgCdTe-GSH-CitNa e do compósito MgCdTe-  xido de grafeno Reduzido (a partir do grafite). Imagens digitais dos NCs sob luz UV (365nm).

A forma  o do compósito de NCs MgCdTe e grafeno foi avaliada por meio da microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Na Figura 43 a,b podemos afirmar que a síntese para a obten  o do óxido de grafeno, utilizando a carboniza  o do precursor ácido cítrico, foi satisfatória ocorrendo a forma  o de uma folha em monocamada, transparente [163]. Outra observa  o    relativa às partes mais escuras, que apresentam aspecto rugoso ou com dobras. Neste caso, podemos supor que a morfologia enrugada pode reduzir a energia superficial e formar folhas estáveis, suportando assim os NCs por adsor  o em sua superfície, nas etapas de nuclea  o, e posteriormente, crescimento [165].

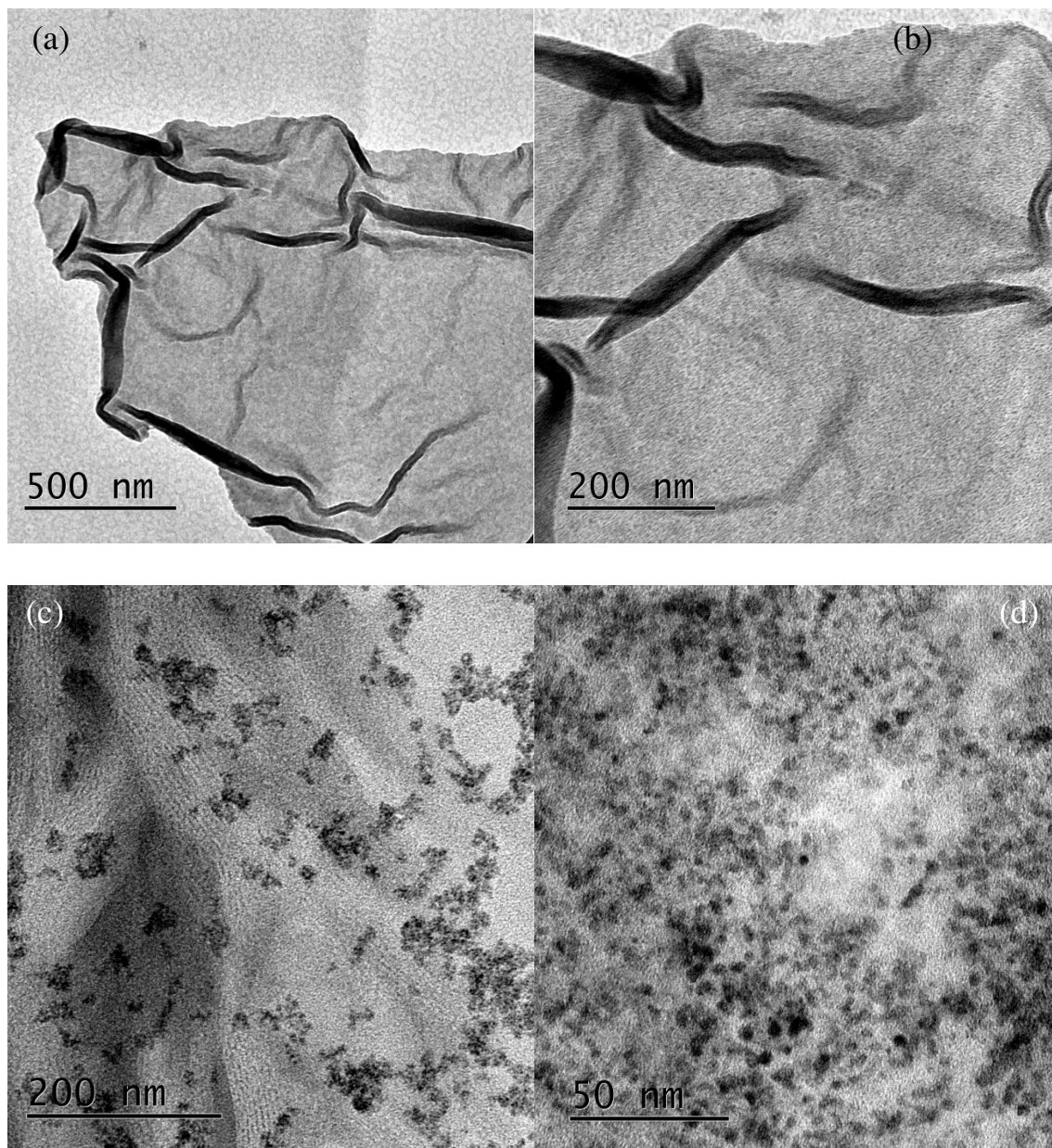


Figura 43. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão: (a, b)   xido de grafeno (GO-AC) –   cido cítrico; (c, d) Compósito de NCs MCT-GO-AC.

Na Figura 43c pode ser confirmado que os NCs formaram grupos de aglomerados na superfície da folha de grafeno, e que o aspecto da folha após tratamento térmico para o crescimento dos NCs foi mais enrugado que a folha de grafeno pura. Os NCs cresceram segundo, a sua morfologia energeticamente mais favorável, a morfologia quase esférica, independente de o crescimento ter ocorrido sob uma matriz (Figura 43d).

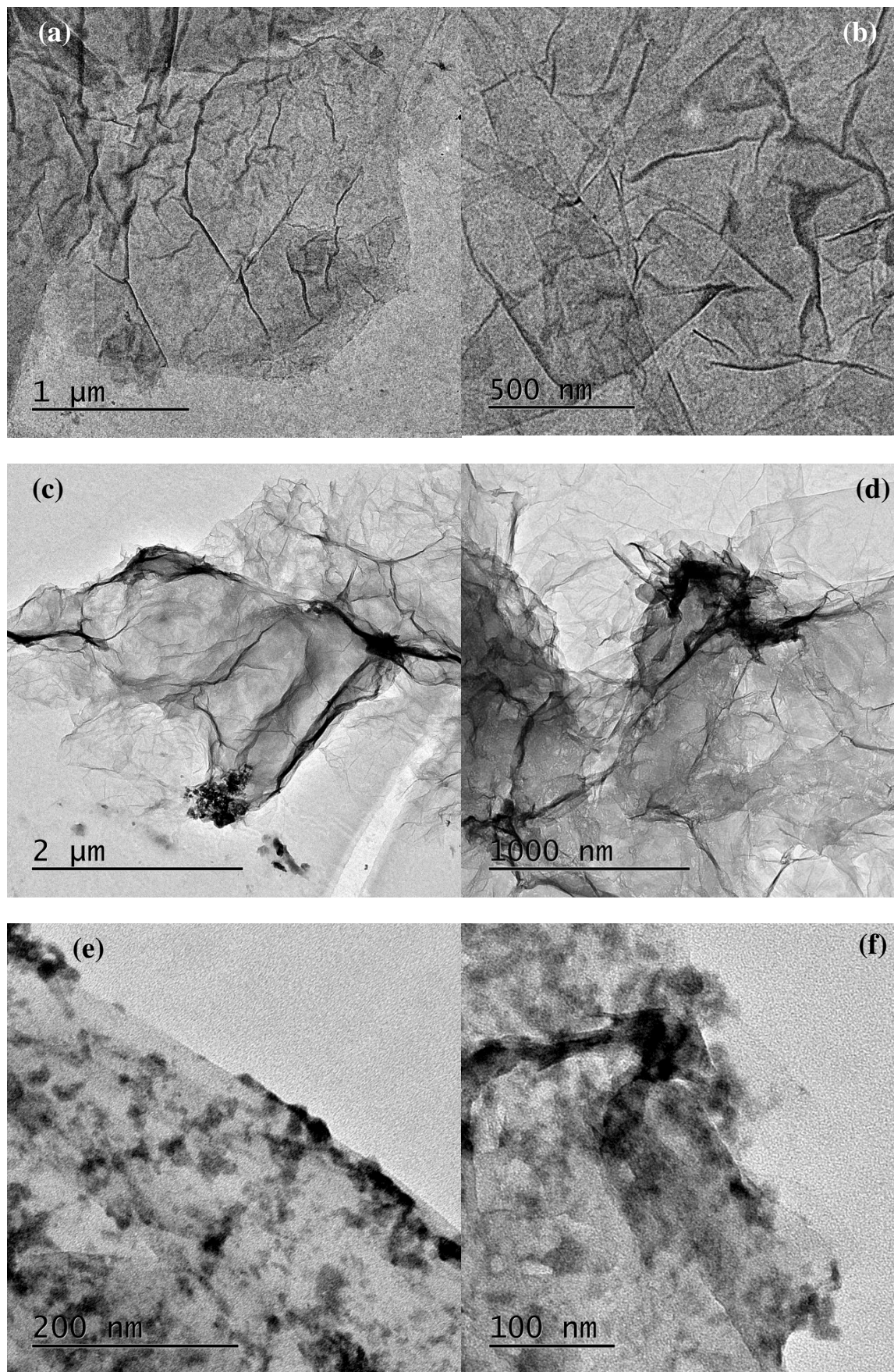


Figura 44. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão: (a, b) Óxido de grafeno (GO); (c, d) Óxido de grafeno reduzido (RGO); (e,f) Compósito de NCs MCT-RGO.

A síntese de óxido de grafeno utilizando grafite como precursor foi realizada pelo método de Hummers modificado [165], e para reduzir o óxido de grafeno foi utilizado o ácido ascórbico como agente redutor. Ambas as morfologias foram investigadas usando TEM, como ilustrado na Figura 44 a-d. O óxido de grafeno apresentou a morfologia de folhas em estrutura 2D com aparência rugosa e/ou com dobras, o que poderia ocorrer devido à repulsão entre as lamelas moles e flexíveis (Fig. 44a,b) [166], [228], [229]. De forma similar às imagens obtidas para o GO-ácido cítrico. Na Figura 44 c,d foi possível verificar que, após a redução do óxido de grafeno, a morfologia praticamente não foi alterada e mostrou ainda ter vários graus de transparência, o que vai depender da espessura da estrutura de lamelas simples ou da sobreposição de várias lamelas.

A morfologia do óxido de grafeno reduzido no compósito NCs-RGO manteve-se com as mesmas características dele puro, e com um abundante número de NCs distribuídos uniformemente e sem aglomeração aparente, ao contrário do que foi observado para GO-ácido cítrico. Além disso, aparentemente nenhuma nanopartícula cresceu fora da matriz de RGO, o que pode ser comprovado, com o crescimento em toda a extensão das folhas até o limite das bordas de RGO (Fig. 44e,f) . Na microscopia não foi possível distinguir se as partículas de MgCdTe encontram-se crescidas na superfície, ou se estão impregnadas nas lamelas da estrutura de grafeno, e provavelmente, a morfologia característica quase esférica dos NCs manteve-se após a síntese *in situ*. Neste caso, a nucleação para a formação dos NCs ocorreria primeiramente em solução, e posteriormente esses núcleos atacariam as folhas de grafeno e cresceriam segundo a sua morfologia mais favorável energeticamente. No entanto, se os NCs fossem nucleados diretamente nas folhas, vários fatores como: velocidade de crescimento, direção de crescimento e morfologia seriam alterados [227], [230].

Pode-se concluir que o grafeno, independente do tipo de precursor, utilizado para síntese dos compósitos em meio aquoso, apresenta uma grande área superficial

específica o que proporciona muitos sítios de intera  o/liga  o para os NCs e com isso, desempenham um importante papel como material suporte para crescimento de NCs de semicondutores [228], [229].

As dispersões coloidais dos NCs e dos compósitos preparados foram caracterizadas por voltametria cíclica, técnica frequentemente usada para a caracteriza  o de estados redox em espécies eletroativas, como por exemplo, os NCs semicondutores. No capítulo 5 foi apresentado que os NCs de MgCdTe-GSH/citNa apresentam dois picos característicos relacionados a oxida  o e a redu  o.

Os NCs de MgCdTe e dois tipos de compósitos exibiram um pico correspondente a oxida  o do NC (Fig. 45). Os resultados voltamétricos obtidos para os compósitos resultaram em picos de oxida  o deslocados para potenciais menos positivos, $E_{pa} = +0,86$ V para a fonte de grafeno do ácido cítrico e $E_{pa} = +0,89$ V para a fonte de grafeno do graf  te quando comparados ao NC, $E_{pa} = +0,98$ V, sendo esse deslocamento um efeito da intera  o entre o NC e o grafeno. No entanto, não foi possível a detec  o do pico relacionado    redu  o independente do sistema estudado. Esta dificuldade na detec  o (ou na transferência de elétrons) deve ser provavelmente atribuída ao tipo de estrutura do estabilizante de superfície e, neste caso, o uso da mistura glutatona/citNa, pode causar impedimento estérico [141]. Outro provável resultado poderia ser a deposi  o de partículas formadas, após a oxida  o, na superfície do eletrodo [165]. Sendo assim, com os resultados obtidos dos voltamogramas não foi possível determinar os parâmetros eletroquímicos, como por exemplo, o *band gap*.

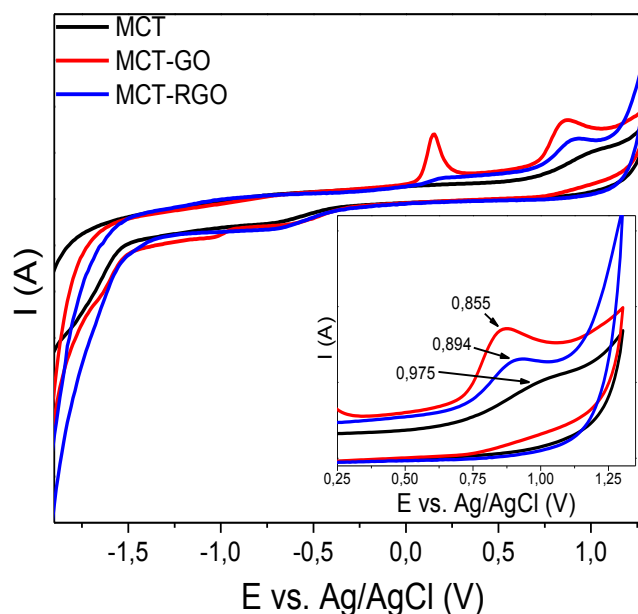


Figura 45. Voltamogramas Cíclicos de NCs de MgCdTe (MCT) e dos compósitos de MgCdTe  xido de grafeno (MCT-GO) e MgCdTe  xido de grafeno reduzido (MCT-RGO) realizados em solução tampão borato pH 9,0 e $\nu = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

6.2. Comportamento Eletroquímico dos EPCM com NCs de MCT (QD) e compósitos NCs-grafeno (QD-RGO, QD-GO).

6.2.1. Caracteriza  o Eletroquímica dos eletrodos em solução tampão em diferentes pHs.

Os NCs e os compósitos MCT-RGO e MCT-GO incorporados    pasta de carbono foram investigados em diferentes pHs, por voltametria de pulso diferencial que    uma técnica mais sensível para espécies eletroativas quando comparada a voltametria cíclica. Na Figura 46, foi possível detectar nos voltamogramas picos que provavelmente correspondem aos metais que d  o origem ao NC [142].

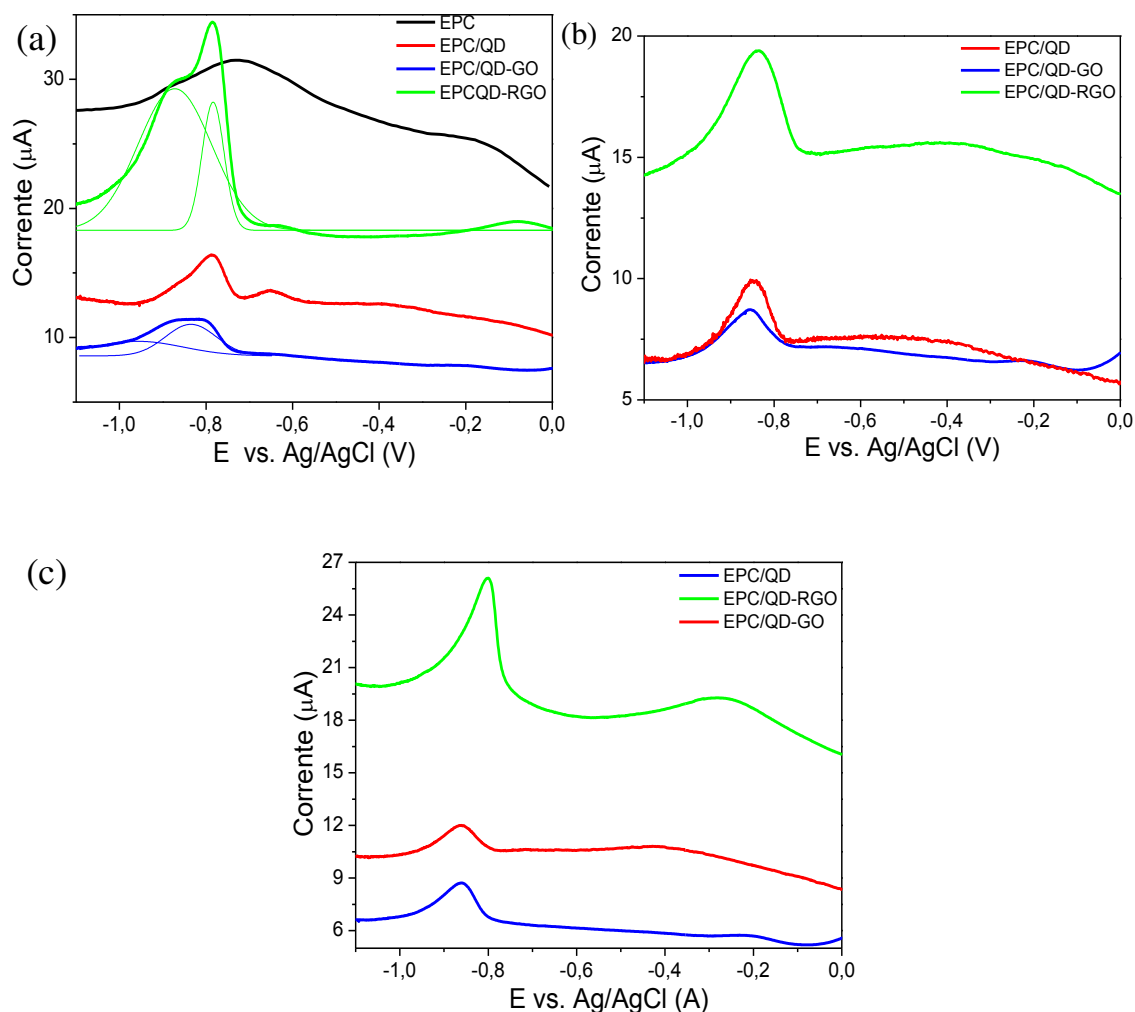


Figura 46. Voltametria de pulso diferencial obtido dos NCs de MgCdTe (QD) e dos compósitos MgCdTe-grafeno (QD-RGO e QD-GO) em soluço tampão fosfato em diferentes pHs. (a) correspondentes a oxida  o em pH 6; (b) correspondentes a oxida  o em pH 7 ; (c) correspondente a oxida  o em pH 8.

Nas voltametrias de pulso diferencial realizadas em soluço tampão, pH 6, foi possível detectar dois picos de oxida  o em potenciais negativos para todos os eletrodos modificados, enquanto o eletrodo de pasta de carbono não apresenta nenhum pico (Fig. 46a). Para a pasta de carbono com os NCs de MCT, os picos separados apareceram em potenciais de -0,78 V e -0,65 V (menor intensidade) e podem estar relacionados    oxida  o dos íons metálicos precursores Cd^{2+} e Mg^{2+} , que formam os NCs de MgCdTe (Fig. 46a) [142], [231].

O eletrodo modificado com o nanocompósito formado com o MgCdTe e o óxido de grafeno reduzido apresentou no voltamograma dois picos de oxida  o (-0,88

V e -0,78 V) (Fig 46a). Comparados a pasta de carbono somente com o NC MgCdTe (QD), esses picos foram mais intensos, deslocados e sobrepostos, sendo possível a separa  o dos mesmos a partir da análise de deconvolu  o (*fit multi peaks*). Para o nanocompósito QD-GO pode se destacar que além dos picos estarem sobrepostos, estes tiveram a sua intensidade reduzida em compara  o com os outros eletrodos citados anteriormente. Os picos (-0,95 V e -0,83 V) também foram separados utilizando o mesmo procedimento adotado anteriormente (Fig 46a).

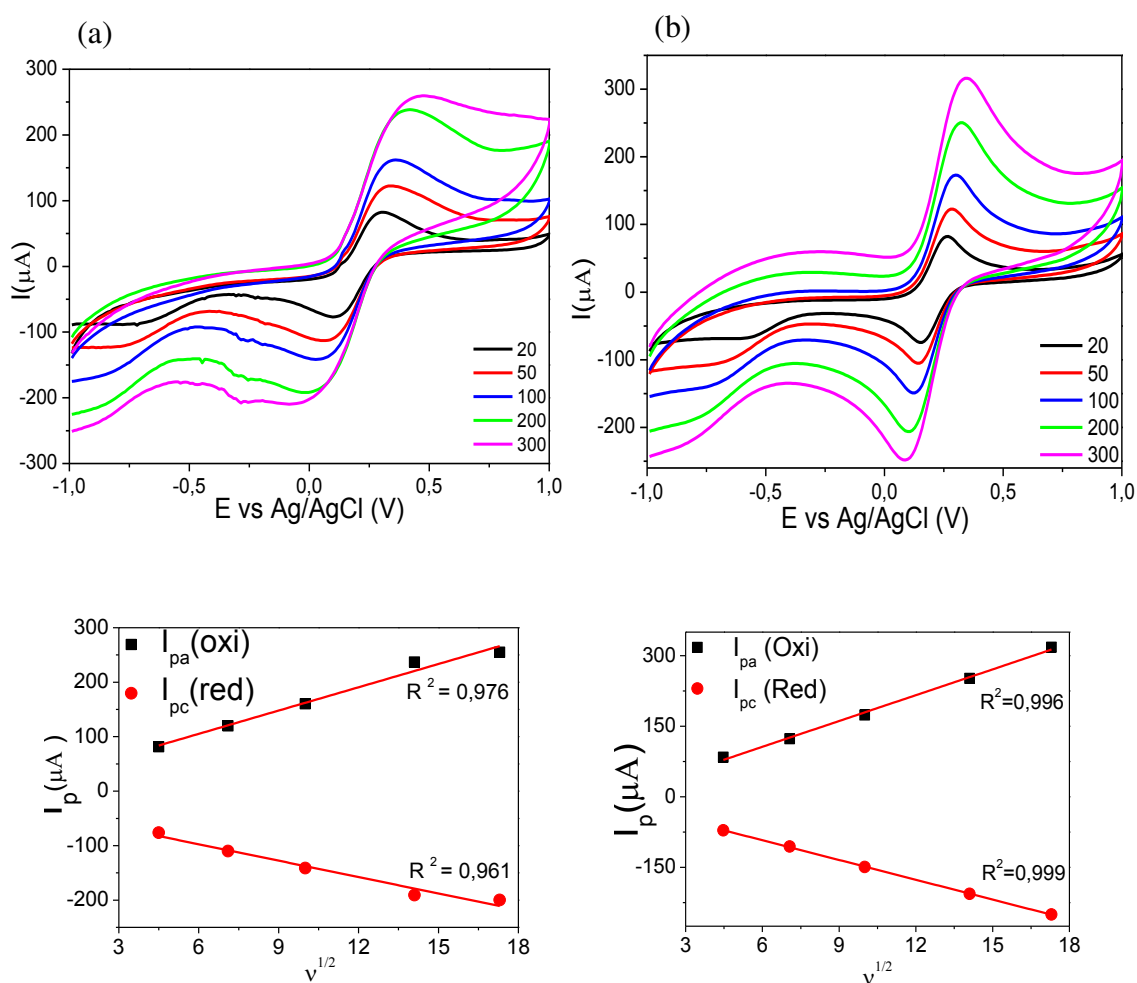
Em todos os eletrodos de pasta de carbono, a porcentagem utilizada de modificador foi de 20 %, sendo assim, pode ser inferido que as diferenças de intensidade dos picos podem ser um resultado da quantidade de NCs crescidos na superfície das folhas de grafeno ou da facilidade de transferência de elétrons dos eletrodos no meio tamponado   cido [141].

Os voltamogramas realizados nos eletrodos de pasta de carbono modificados no pH 7 (Fig. 46b), somente apresentaram um pico na região de potencial negativo, provavelmente do íon Cd^{2+} , com os potenciais de -0,85 V, -0,84 V, -0,85 V para os eletrodos modificados com QD, QD-RGO e QD-GO, respectivamente. O eletrodo modificado com MCT-RGO apresentou uma maior intensidade do pico na região de potencial negativo. Os resultados dos voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo de pasta de carbono modificado, pH 8 (Fig. 46c), foram similares aos resultados obtidos com o pH 7, sendo os picos mais intensos para os compósitos que o NC-MCT e com potenciais (-0,86 V, -0,80 V e -0,86 V para EPC/QD, EPC/QD-RGO e EPC/QD-GO, respectivamente).

6.2.2. Comportamento Eletroquímico dos eletrodos de pasta de carbono em soluço de Ferri-Ferro.

Os eletrodos de pasta de carbono e pasta de carbono modificado com NCs semicondutores, bem como com os nanocompósitos foram avaliados por voltametria cíclica. Com essa técnica,    possível obter informa  es úteis sobre as mudanças ocorridas na superfície dos diferentes eletrodos, sendo que para avaliar o comportamento eletroquímico dos eletrodos foi escolhido o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ como um padrão para investigar as propriedades de transferência de elétrons dos diferentes tipos de eletrodos de pasta de carbono. Segundo a literatura as propriedades de transferência

de elétrons do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, que    fortemente dependente da superfície química assim como, da microestrutura do eletrodo [196], [197], [200], [232]. Na Figura 47 foi possível verificar que o perfil eletroquímico dos eletrodos modificados, principalmente o EPC/QD, Fig. 47b, O processo de transferência reversível de elétrons    bem nítido quando comparados ao EPC sem modifica  o. O EPC apresentou um pico mais alargado, inclusive com perda de defini  o dos picos de redu  o, resultando também em uma maior varia  o dos potenciais, ΔE_p , entre os picos de oxida  o (positivo) e redu  o (negativo) Fig 47. Entretanto, todos os eletrodos de pasta de carbono modificados apresentaram uma resposta eletroquímica melhorada com menores valores ΔE_p , que pode ser justificado levando-se em considera  o que a transferência de elétrons    facilitada. Para a velocidade de 20 mV.s^{-1} , esses valores foram 0,17 V, 0,10 V, 0,14 V, 0,15 V, para os eletrodos de EPC, EPC/QD, EPC/QD-GO e EPC/QD-RGO, respectivamente.



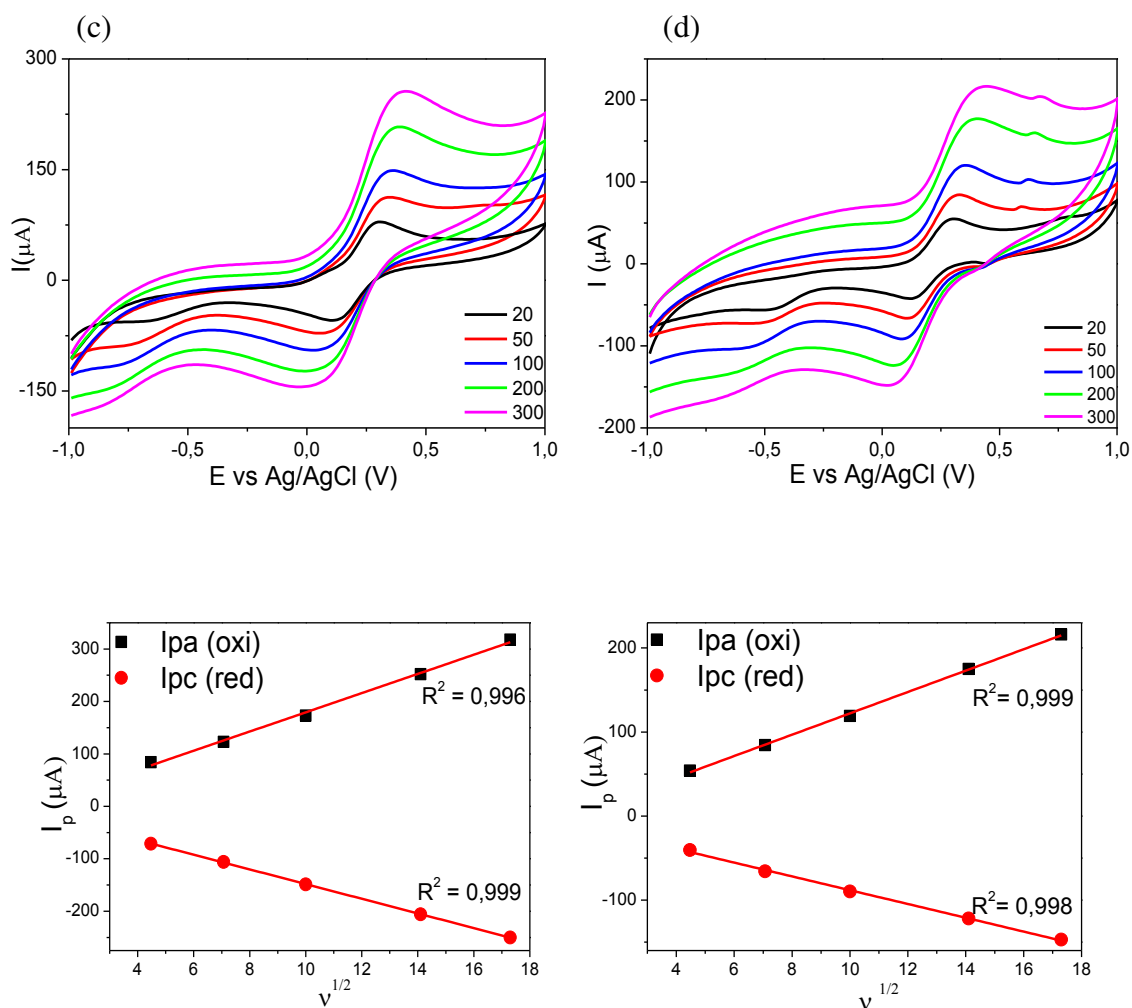


Figura 47. Comportamento eletroquímico de eletrodos de pasta de carbono em solu  es de Ferri-Ferro (a) EPC e eletrodos modificados (b) EPC/QD, (c) EPC/QD-GO, (d) EPC/QD-RGO em diferentes velocidades de varredura. Gráfico do fit linear das correntes de pico A_2 (oxida  o) e C_1 (redu  o) versus $v^{1/2}$.

A Figura 47 apresenta os resultados do estudo do efeito das diferentes velocidade de varredura na corrente dos picos anódicos (I_{pa}) e catódicos dos eletrodos (I_{pc}) (Fig 47). Nas figuras inseridas, observa-se que a intensidade de pico da corrente de oxida  o e redu  o foi diretamente proporcional   raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), indicando um processo eletroquímico controlado por difusão (Fig 47) [121][139][196].

Os NCs de semicondutores apresentam uma grande área superficial, que pode justificar o fato da resposta redox do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ter uma transferência eletrônica

facilitada para esse eletrodo (Fig. 48), mesmo que esse apresente um ligante de superfície com uma cadeia maior que ocasiona um impedimento estérico, que dificultaria os processos de transferência de elétrons, como discutido anteriormente. Para os eletrodos dos nanocompósitos, estes também apresentaram valores de ΔE_p menores que o eletrodo de pasta de carbono (Fig. 48), no entanto, maiores quando comparados ao eletrodo de NCs, em consequência do tipo de intera  o dos NCs na superfície do grafeno provavelmente alterando os processos de transferência de elétrons.

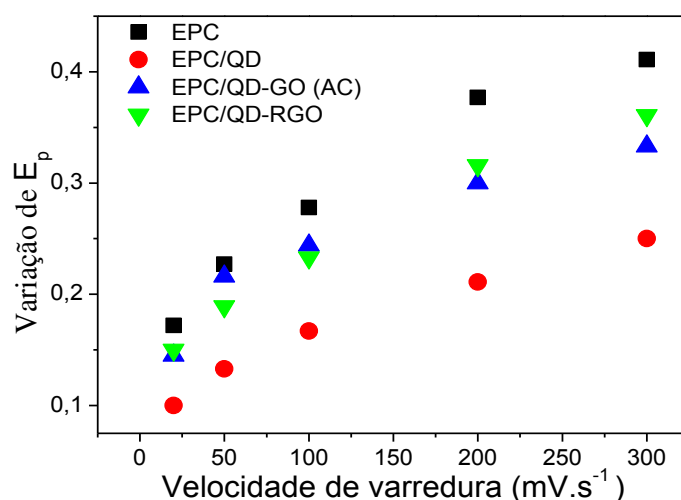


Figura 48. Varia  o de potencial (ΔE_p) dependente de diferentes velocidade de varredura (20, 50, 100, 200, 300 mV.s⁻¹) de eletrodos de pasta de carbono e eletrodos de pasta de carbono modificados em solu  es de Ferri-Ferro.

6.2.3. Comportamento Eletroquímico dos eletrodos modificados em Epinefrina.

Tal como acontece com outras catecolaminas, a epinefrina tem grupos eletroativos, e o processo de oxida  o da epinefrina para quinona tem sido estudado por alguns grupos de pesquisa (Fig. 49) [233]–[238]. Contudo, existe uma grande dificuldade para estudar seu comportamento eletroquímico, porque as taxas de transferência eletrônica são tão lentas que quando adsorvidos na superfície do eletrodo, resultam na passiva  o do mesmo [239]. Sendo assim, existe a necessidade do desenvolvimento de novos eletrodos modificados para o monitoramento de epinefrina e outras catecolaminas.

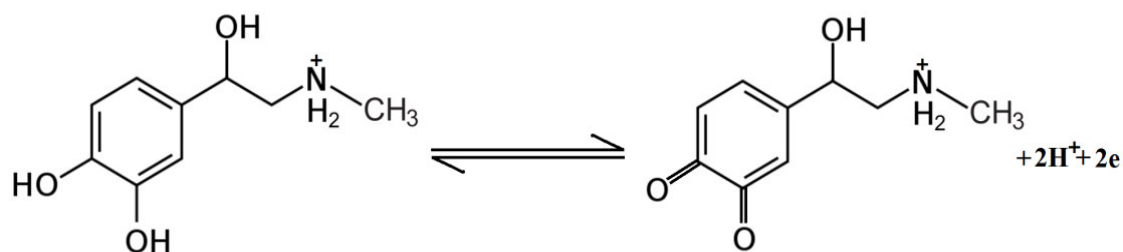


Figura 49. Mecanismo de Oxida  o da Epinefrina.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) e pasta de carbono modificados com NC-MgCdTe (EPC/QD), e dos compósitos de MgCdTe-grafeno (EPC/QD-GO, EPC/QD-RGO) são mostrados na Figura 50. Nos voltamogramas cíclicos obtidos da epinefrina com EPC e EPC/QD foram verificados picos redox de baixa intensidade, enquanto nos voltamogramas dos compósitos, EPC/QD-GO, EPC/QD-RGO, foram observados picos de oxida  o e redu  o com maiores intensidades de corrente.

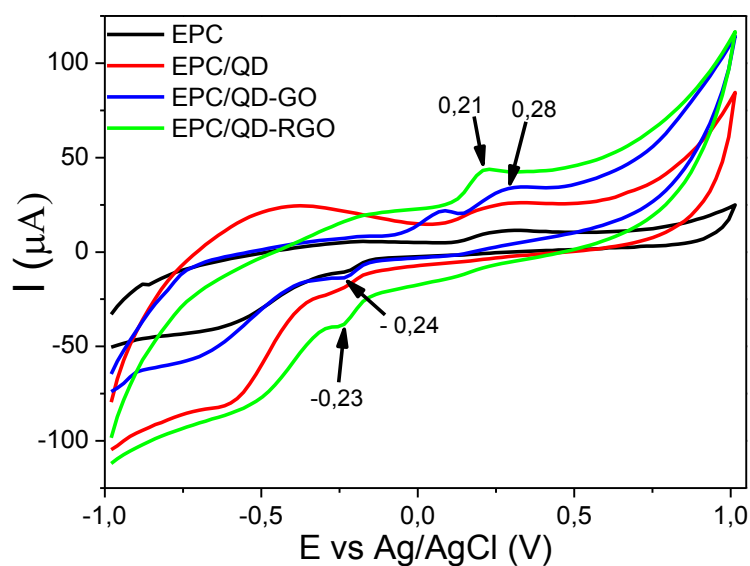


Figura 50. Estudo do comportamento eletroquímico por Voltametria Cíclica (50 mV/s) em diferentes eletrodos de pasta de carbono em soluço de Epinefrina ($9,65 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) em tampão fosfato pH 7,0.

O pico anódico em 0,28 V para EPC/QD-GO e 0,21 V para EPC/QD-RGO pode ser atribuído como a oxida  o da epinefrina para a quinona [239], [240] (Fig.50). A quinona, primeiro produto na oxida  o eletroquímica,    conhecida por ser procedida da

desprotona  o em soluço de $\text{pH} > 3$ (Fig. 50). Por outro lado, o pico catódico $-0,24$ V para EPC/QD-GO e $-0,23$ V para EPC/QD-RGO pode ser referente   redu  o da quinona para epinefrina (Fig. 50).

O desempenho dos eletrodos de pasta de carbono e pasta de carbono modificado para a determina  o da epinefrina têm foram estudados empregando a técnica de voltametria de pulso diferencial (Fig. 51) que apresenta como vantagem o aumento de sensibilidade, comparada a voltametria cólica [8].

Os eletrodos de pasta de carbono não modificado e o modificado somente pelo NC semicondutor apresentaram um pico de oxida  o da epinefrina, de pouca intensidade em ambas as técnicas voltamétricas. Enquanto isso, as intensidades dos picos de epinefrina foram mais elevadas para os eletrodos modificados com os compósitos (Fig. 51). Os potenciais dos picos apresentaram um pequeno deslocamento, sendo de $0,17$ V, $0,16$ V, $0,15$ V e $0,15$ V para EPC, EPC/QD, EPC/QD-GO e EPC/QD-RGO, respectivamente. A melhoria da resposta do eletrodo quando modificado com os compósitos pode ser atribuída ao aumento na área ativa do eletrodo devido a distribui  o dos NCs MgCdTe nos derivados de grafeno. Isto   particularmente importante nos nanocompósitos que apresentaram uma boa distribui  o na superfície da matriz de grafeno, como foi verificado na microscopia eletrônica de transmissão (Fig. 44d, e), favorecendo o processo de transferência de elétrons na superfície do material [179][188] e assim, melhorando a sensibilidade do eletrodo [235].

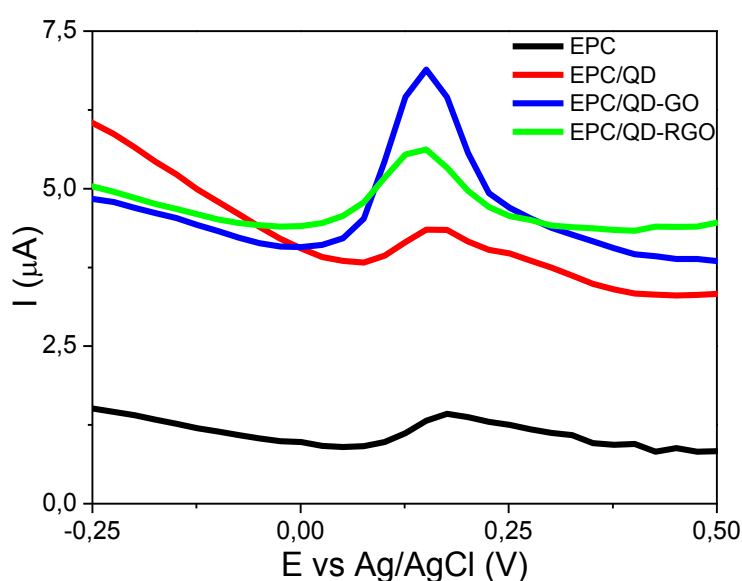


Figura 51. Estudo do comportamento eletroquímico em diferentes eletrodos de pasta de carbono em soluço de Epinefrina ($9,65 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) em tampão fosfato pH 7,0, DPV, 50mV/s.

6.2.4. Determina  o de Epinefrina em diferentes eletrodos modificados.

A epinefrina foi determinada por dois tipos de eletrodos modificados, EPC/QD-RGO e EPC/QD-GO utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV). A curva analítica da corrente *versus* concentra  o da epinefrina (EPC/QD-RGO) foi obtida do pico de oxida  o que aumentou linearmente e proporcionalmente com a concentra  o de epinefrina na faixa de $1,09 \times 10^{-7}$ a $1,49 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (gráfico inserido na Fig. 52). Esse pode ser expresso pela equa  o linear $y = 3,03 \times 10^{-5} + 8,11 [\text{epinefrina}]/\mu\text{mol.L}^{-1}$, com a linearidade $R^2 = 0,997$.

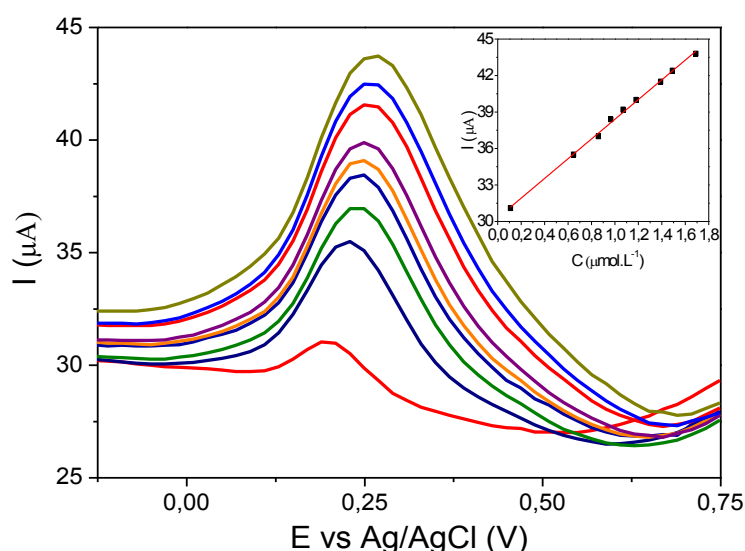


Figura 52. DPV de EPC/QD-RGO em tampão fosfato (pH 7) contendo diferentes concentra  es de epinefrina (0,11; 0,65; 0,86; 0,96; 1,1; 1,2; 1,4; 1,5; 1,7 $\mu\text{mol.L}^{-1}$). (a) Curva de calibra  o da corrente de oxida  o (I_{pa}) vs. concentra  o da epinefrina (gráfico inserido).

As amostras de epinefrina também foram detectadas como o eletrodo EPC/QD-GO e a curva analítica da corrente *versus* concentra  o da epinefrina foi proporcional com o aumento da concentra  o de epinefrina na mesma faixa de concentra  o de

$4,33 \times 10^{-7}$   $1,49 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ (gráfico inserido na Fig. 53). Esse foi expresso pela equa  o linear $y = 9,64 \times 10^{-6} + 6,05 \cdot [\text{epinefrina}] / \mu\text{mol.L}^{-1}$, com a linearidade $R^2 = 0,998$.

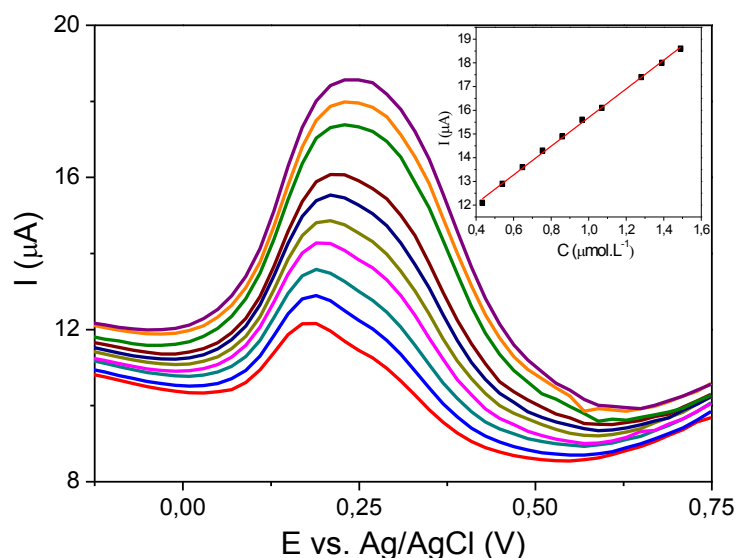


Figura 53. DPV de EPC/QD-GO em tampão fosfato (pH 7) contendo diferentes concentra  es de epinefrina (0,43; 0,54; 0,65; 0,75; 0,86; 0,96; 1,1; 1,3; 1,4; 1,5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$). (a) Curva de calibra  o da corrente de oxida  o (I_{pa}) vs. concentra  o da epinefrina (gráfico inserido).

Os limites de detec  o (LOD) da epinefrina para os eletrodos EPC/QD-RGO e EPC/QD-GO foram calculados usando a rela  o $3\sigma/\text{slope}$ (onde σ   o desvio padrão da corrente média de 5 voltamogramas do pulso diferencial do branco – eletrodo na soluço tampão sem epinefrina). Os valores obtidos foram $9,2 \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹ e $4,1 \times 10^{-7}$ mol.L⁻¹ EPC/QD-RGO e EPC/QD-GO, respectivamente. De acordo, com exames clínicos, a concentra  o mínima de epinefrina na urina humana para indivíduos normais   de $1,2 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ [241]. Sendo assim, os eletrodos preparados com os compósitos de grafeno e NCs semicondutores (ou quantum dots) apresentam um LOD compatível com os valores mínimos dessa espécie presentes na urina e também podem ser comparados a outros eletrodos modificados (Tabela 7).

Tabela 7. Compara  o da eficiência de alguns eletrodos utilizados na detec  o de epinefrina.

Eletrodo	Modificador	Método	LOD	Referência
Carbono vítreo	Vanilina	Voltametria cíclica	$7,6 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$	[242]
Carbono vítreo	Nanocompósitos de ouro/grafeno	Voltametria cíclica	$7,0 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$	[234]
Pasta de carbono	Brometo am��nio tetradeciltrimetil	Voltametria de pulso diferencial	$0,12 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	[243]
Carbono vítreo	SiO ₂ /��xido de grafeno/NPsAg	Voltametria de onda quadrática	$0,27 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	[235]
Pasta de carbono	MgCdTe/��xido de grafeno reduzido	Voltametria de pulso diferencial	$9,2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$	Nesse estudo
	MgCdTe/��xido de grafeno		$4,1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$	

6.2.5. Determina  o de Lidocaína em diferentes eletrodos modificados.

A lidocaína    uma amida sintetizada da cocaína, de grande interesse como anestésico tanto individualmente como associada    epinefrina. Assim, como as catecolaminas, a lidocaína também    eletroativa (Fig. 54) e pode ser detectada por técnicas voltamétricas. Nesse estudo a lidocaína também foi determinada pelos eletrodos modificados, EPC/QD-RGO e EPC/QD-GO em tampão fosfato, pH 7,0. O pico de oxida  o da lidocaína em ambos os eletrodos foi encontrado em aproximadamente 1,0 V (Fig. 55).

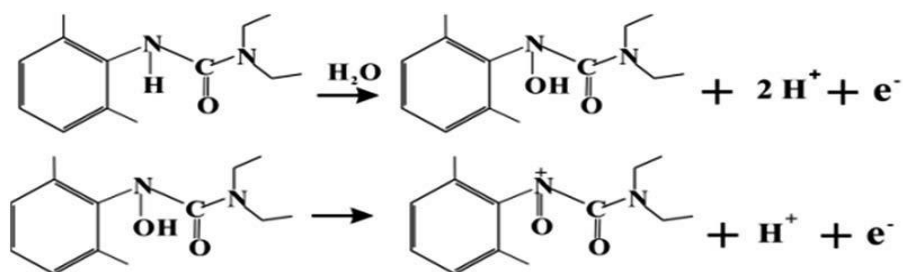


Figura 54. Mecanismo de oxida  o da Lidocaína.

A curva analítica da corrente do pico de oxida  o *versus* concentra  o da lidocaína (EPC/QD-RGO) foi obtida do pico de oxida  o DPV que aumentou linearmente com a concentra  o de lidocaína, na faixa de $2,55 \times 10^{-6}$ a $1,44 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ (gráfico inserido na Fig. 55). Esse pode ser expresso pela equa  o linear $y = 3,76 \times 10^{-5} + 0,944 [\text{lidocaína}]/\mu\text{mol.L}^{-1}$, com a linearidade $R^2=0,995$ e LOD = $9,5 \times 10^{-7}$ mol.L⁻¹.

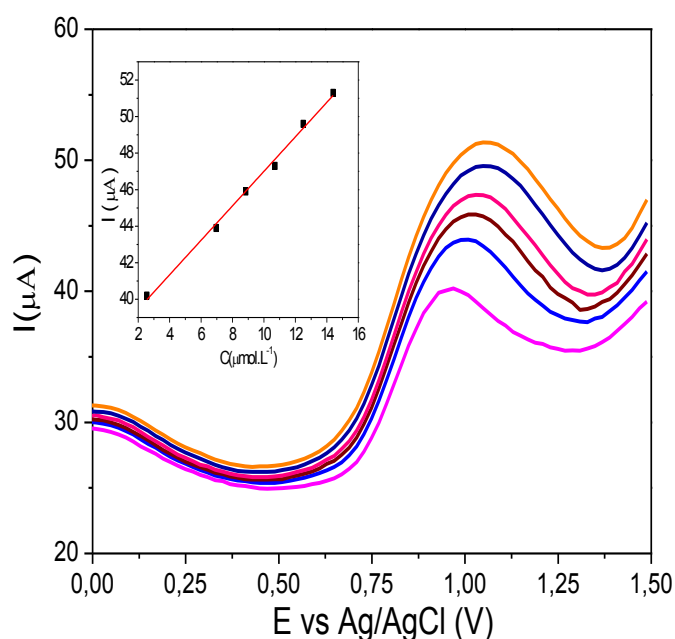


Figura 55. DPV de EPC/QD-RGO em tampão fosfato (pH 7) contendo diferentes concentra  es de lidocaína (2,6; 6,9; 8,8; 10,7; 12,5; 14,4 $\mu\text{mol.L}^{-1}$). (a) Curva de calibra  o da corrente de oxida  o (I_{pa}) *vs.* concentra  o da lidocaína (gráfico inserido).

No eletrodo de pasta de carbono modificado com QD-GO (AC), a curva analítica da corrente do pico de oxida  o *versus* concentra  o da lidocaína foi determinada na faixa linear de $5,08 \times 10^{-6}$ a $1,44 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ (gráfico inserido na Fig. 56), com a equa  o linear $y = 2,33 \times 10^{-5} + 0,579 [\text{lidocaína}]/\mu\text{mol.L}^{-1}$, com a linearidade $R^2=0,991$ e LOD = $1,1 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹. Os limites de detec  o (LOD) de lidocaína nos eletrodos modificados com grafeno e NCs de MgCdTe são eficientes e comparáveis aos eletrodos encontrados na literatura [244]–[246].

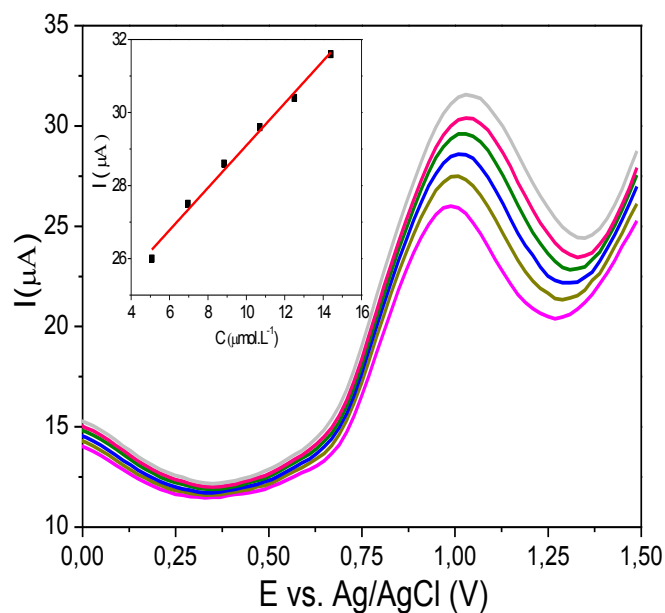


Figura 56. DPV de EPC/QD-GO em tampão fosfato (pH 7) contendo diferentes concentra  es de lidocaína (5,1; 6,9; 8,8; 10,7; 12,5; 14,4  mol.L⁻¹). (a) Curva de calibração da corrente de oxidação (I_{pa}) vs. concentração da lidocaína (gráfico inserido).

6.2.6. Determinação simultânea de Epinefrina e Lidocaína em diferentes eletrodos modificados.

A lidocaína e a epinefrina são encontradas associadas em fármacos e seus efeitos tóxicos, por superdosagem ou reações a outros medicamentos, podem causar doenças no sistema nervoso central e no cardiovascular. Nesse sentido, a detecção simultânea de ambas as espécies    de grande importância do ponto de vista da aplicabilidade analítica. Até o momento nenhum estudo foi publicado com a detecção das espécies simultaneamente utilizando as técnicas eletroquímicas.

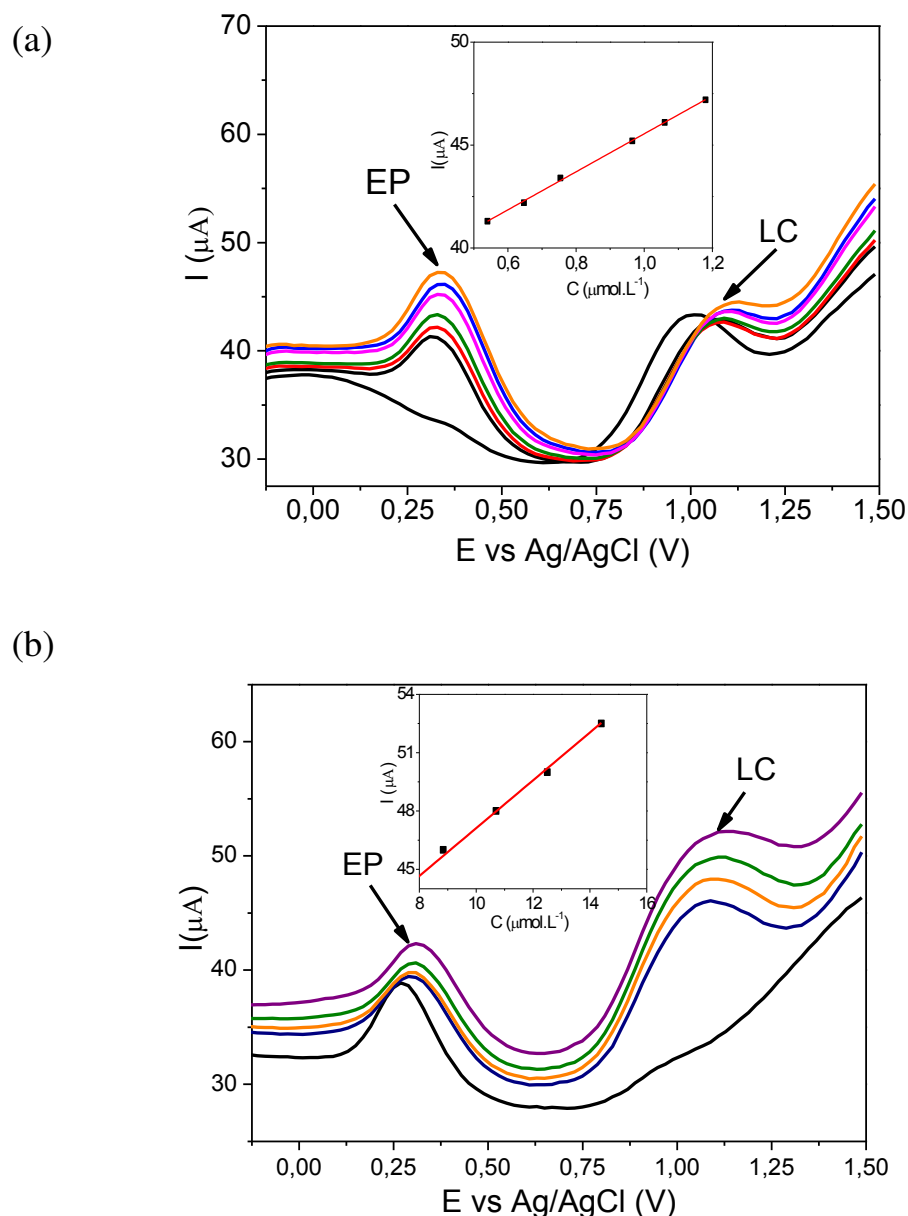


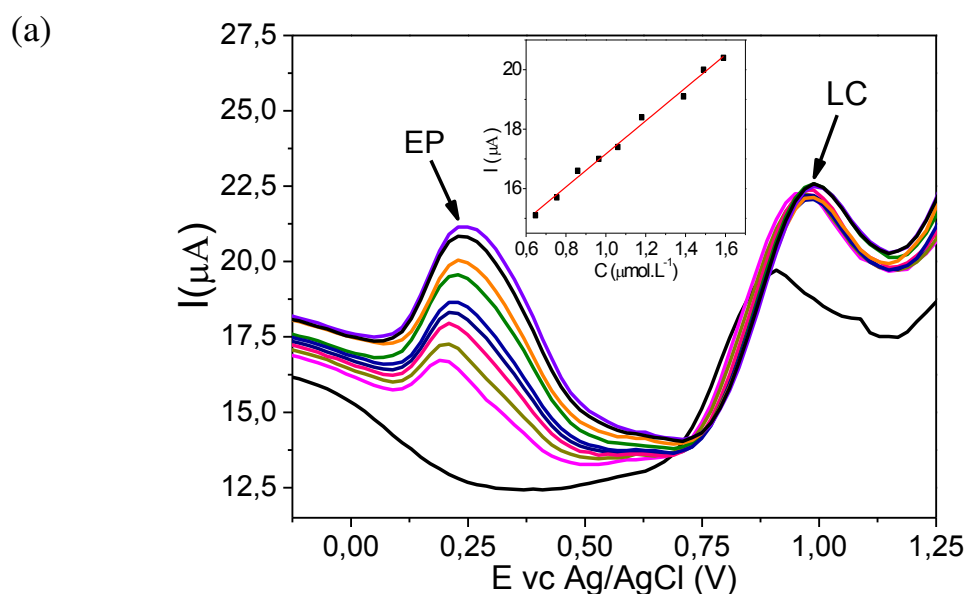
Figura 57. (a) DPV de EPC/QD-RGO em tampão fosfato (pH 7) variando a concentra  o de epinefrina (EP): 0,54; 0,65; 0,75; 0,96; 1,1; 1,2 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e com lidocaína (LC) fixa: $1,28 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Curva de calibra  o da corrente (I) vs. concentra  o da epinefrina (gráfico inserido). (b) DPV de EPC/QD-RGO em tampão fosfato (pH 7) variando a concentra  o de lidocaína (LC): 5,1; 8,8; 10,7; 14,4 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e com epinefrina (EP) fixa: $1,59 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Curva de calibra  o da corrente de oxida  o (I_{pa}) vs. concentra  o da lidocaína (gráfico inserido).

A determina  o eletroquímica simultânea das misturas de epinefrina e lidocaína foram realizadas com eletrodos de pasta de carbono modificados com derivados do grafeno. Os gráficos da Figura 57 (a) foram obtidos com a varia  o da concentra  o da

epinefrina de 0   $1,18 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, enquanto a concentra  o da lidocaína se manteve fixa em $1,28 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Na Figura 57 (b) os gráficos foram obtidos a partir da epinefrina fixa em $1,59 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e a lidocaína variável de 0   $1,44 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Quando o aumento da concentra  o da epinefrina foi variada, a intensidade da lidocaína se manteve fixa, ocorrendo apenas um deslocamento discreto para um maior potencial (Fig. 57 (a)) e com o aumento da concentra  o da lidocaína ocorreu um pequeno deslocamento na intensidade da epinefrina (Fig. 57 (b)), que provavelmente foi ocasionado por alguma influência dos produtos de oxida  o, o que não chega a ser considerado como interferentes, pois, ambos os picos aparecem intensos e bem definidos em seus respectivos potenciais.

A curva analítica da corrente *versus* concentra  o da epinefrina na presença de lidocaína foi determinada na faixa linear de $5,40 \times 10^{-7}$ a $1,18 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (gráfico inserido na Fig. 57 (a)), com a equa  o linear $y = 3,63 \times 10^{-5} + 9,23 [\text{epinefrina}]/\mu\text{mol.L}^{-1}$, com a linearidade $R^2=0,999$ e $\text{LOD} = 9,6 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. Enquanto isso, para a lidocaína a faixa linear utilizada foi de $6,39 \times 10^{-7}$ a $1,44 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (gráfico inserido na Fig. 57 (b)), com a equa  o linear $y = 3,48 \times 10^{-5} + 1,23 [\text{lidocaína}]/\mu\text{mol.L}^{-1}$, com a linearidade $R^2=0,999$ e $\text{LOD} = 6,1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Os resultados encontrados foram próximos aos valores LOD calculados individualmente (discussão no item. 6.2.4. e 6.2.5.).



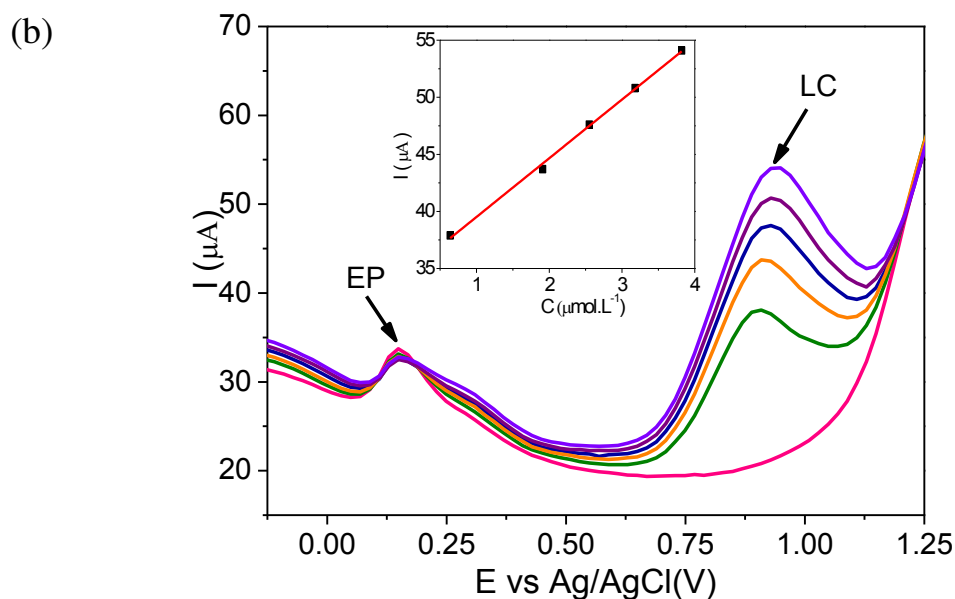


Figura 58. (a) DPV de EPC/QD-GO em tampão fosfato (pH 7) variando a concentra  o de epinefrina (EP): 0,65; 0,75; 0,86; 1,06; 1,11; 1,39; 1,49; 1,59 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e com lidocaína (LC) fixa: $1,28 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Curva de calibra  o da corrente (I) vs. concentra  o da epinefrina (gráfico inserido). (b) DPV de EPC/QD-GO em tampão fosfato (pH 7) variando a concentra  o de lidocaína (LC): 0,64; 1,91; 2,55; 3,18; 3,82 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e com epinefrina (EP) fixa: $1,59 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Curva de calibra  o da corrente de oxida  o (I_{pa}) vs. concentra  o da lidocaína (gráfico inserido).

A curva analítica da corrente *versus* concentra  o da epinefrina na presença de lidocaína foi determinada na faixa linear de $5,40 \times 10^{-7}$ a $1,18 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (gráfico inserido na Fig. 58a), com a equa  o linear $y = 1,14 \times 10^{-5} + 5,69 [\text{epinefrina}]/\mu\text{mol.L}^{-1}$, com a linearidade $R^2=0,998$ e $\text{LOD} = 1,2 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Enquanto isso, para a lidocaína a faixa linear utilizada foi de $6,39 \times 10^{-7}$ a $1,44 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (gráfico inserido na Fig. 58 b), com a equa  o linear $y = 3,44 \times 10^{-5} + 5,14 [\text{lidocaína}]/\mu\text{mol.L}^{-1}$, com a linearidade $R^2=0,997$ e $\text{LOD} = 4,8 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Os resultados encontrados podem ser comparados aos valores de LOD de $4,1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ calculados da epinefrina e lidocaína, respectivamente, com esse eletrodo (discussão no item. 6.2.4. e 6.2.5.).

Os resultados obtidos dos picos das espécies eletroativas utilizando o eletrodo de pasta de carbono modificado com o óxido de grafeno reduzido originado do grafite (Fig. 57 a,b) apresentaram comportamento similar aos eletrodos modificados o óxido de grafeno preparado do ácido cítrico (Fig. 58 a,b), o que demonstra o potencial para a aplica  es de ambos eletrodos na detec  o diferentes substâncias eletroativas .

Capítulo 7. Conclusões

A partir dos resultados apresentados no capítulo 4, pode ser observado que foram preparados com êxito nanocristais de sistemas ternários de ZnCdTe via rota aquosa em tempos de síntese curtos (máximo 40 min-microondas) e baixa temperatura (100 °C), quando comparados a outros sistemas ternários publicados na literatura.

Com os resultados de espectroscopia de absorção Uv-vis e de emissão fluorescente, foi possível confirmar o efeito das variáveis de síntese nas propriedades ópticas de NCs de ZnCdTe, sendo essas técnicas imprescindíveis para esse tipo de estudo. As variáveis de síntese tais como, o tempo, tipo e quantidade de estabilizante, e pH alteraram de forma global as propriedades ópticas. No caso específico, a alteração do pH proporcionou provavelmente uma modificação em relação à formação da estrutura nos nanocristais, e assim, os resultados evidenciados nas caracterizações ópticas foram reflexo da alteração da estrutura cristalina com a entrada de maior ou menor quantidade de Zn (efeito de composição). Por análise da microscopia foi verificado que houve somente uma pequena alteração em relação ao tamanho dos nanocristais formados.

A alteração do pH também pode ter provocado a formação de diferentes complexos de Zn e Cd com os ligantes principalmente, a glutatona e por último, a alteração do mecanismo de crescimento, podendo em alguns casos coexistir simultaneamente os dois mecanismos possíveis OR e OA. Neste último caso, podendo levar a formação de ligas do tipo homogênea ou heterogênea ou a formação do sistema caroço-casca.

A partir da voltametria cíclica foi possível estudar, pela primeira vez, o comportamento eletroquímico de NCs de ZnCdTe. Com esses estudos, foi possível verificar o aparecimento de picos típicos de oxidação e redução para NCs de semicondutores e a dependência da composição com a posição dos picos. Os potenciais de oxidação e redução também possibilitaram os cálculos das energias do HOMO e do LUMO. O método de voltametria cíclica tem demonstrado ser complementar as caracterizações ópticas e ainda podem ser correlacionados, obtendo como resultado dados de *band gap* bem aproximado.

Os resultados obtidos, no c  pulo 5, utilizando as diferentes técnicas de caracteriza  o espectroscópica, comprovam ser descrita aqui pela primeira vez, a obten  o de NCs de MgCdTe estabilizados com glutatona e com a mistura de estabilizantes glutatona-citrato de sódio, por síntese hidrotermal. O deslocamento das bandas nos espectros de absor  o e de emissão e o *band gap* dos NCs de MgCdTe-GSH e MgCdTe-GSH/CitNa indicam a dependência da composi  o, em consequência das variáveis de síntese como, tempo, quantidade de precursores e pH. O efeito do tempo reacional em rela  o    morfologia foi discutido por meio da técnica de microscopia de eletrônica de transmissão. A morfologia foi modificada em tempos maiores, sendo mais evidenciada na amostra de 80 minutos, na forma  o de nanofitas.

Os resultados de composi  o dos precursores foram obtidos a partir da espectrometria de absor  o atômica e espectrometria de fluorescência de raios X e corroborados com a técnica eletroquímica de voltametria cíclica. A técnica de VC pode explicar as tendências obtidas para as rela  es de Te/Cd, Cd/S e Mg/Cd, determina  o da varia  o do *band gap* com o tempo, composi  o e por fim, o valor de energia da banda de condu  o.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão apresentadas no c  pulo 6 confirmaram a síntese de óxido de grafeno utilizando como precursores tanto o ácido cítrico como o grafite. A morfologia t  pica do óxido de grafeno foi de folhas em estrutura 2D com certa transparência, dependendo da sobreposi  o das lamelas e com aparência rugosa e/ou com dobras. O   xido de grafeno reduzido por ácido ascórbico também apresentou morfologia semelhante ao seu material de partida. A síntese *in situ* dos NCs semicondutores de MgCdTe e a matriz de grafeno também foi confirmada pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão, quando foi possível visualizar NCs semicondutores em toda a extensão da superfície ou entre as lamelas da matriz.

Com as técnicas ópticas foi confirmada a supressão de parte da emissão dos NCs semicondutores com óxido de grafeno reduzido, no entanto, quando a síntese foi realizada com o óxido de grafeno do ácido cítrico, com cor de emissão no azul, ocorreu um deslocamento para maiores comprimentos de onda. Em ambos os casos, esses dados confirmam a intera  o dos NCs com o grafeno.

Os eletrodos de pasta de carbono modificados foram preparados por incorpora  o de 20 % tanto do NC semiconductor como dos nanocompósitos NC-grafeno, quando foram caracterizados em diferentes pHs de soluço tampão, sendo possível detectar em potenciais negativos os picos relacionados aos íons metálicos que formam a liga de MgCdTe. A técnica de Voltametria Cíclica foi utilizada para avaliar o comportamento eletroquímico dos eletrodos frente ao ferricianeto de potássio, e como resultado foi possível constatar que os eletrodos modificados apresentaram uma transferência de elétrons facilitada quando comparado ao eletrodo de pasta de carbono.

Os eletrodos modificados com os nanocompósitos apresentaram sinal eletroquímico tanto para a epinefrina quanto a lidocaína pela técnica Voltametria de Pulso diferencial. Com esses resultados foi possível obter os valores de limite de detec  o (LOD) para a epinefrina QD-RGO/EPC e QD-GO/EPC, $9,2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e $4,1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente. Com isso, poderiam ser utilizados como sensores para análises clínicas, pois em exames clínicos para epinefrina, verificou-se que a concentra  o mínima encontrada na urina humana para indivíduos normais    de $1,2 \mu\text{mol.L}^{-1}$. No caso da lidocaína foi encontrado os LOD $9,5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ para os eletrodos de pasta de carbono modificados com QD-RGO/EPC e QD-GO/EPC, respectivamente. Na determina  o simultânea das duas espécies eletroativas, epinefrina e lidocaína, os LOD encontrados quando utilizado o QD-RGO/EPC foram $9,6 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e $6,1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente. Enquanto que para o QD-GO/EPC foram $1,2 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ e $4,8 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamante.

8. Referências Bibliográficas

- [1] GAPONIK, N., HICKEY, S. G., DORFS, D., ROGACH, A. L., EYCHMULLER, A., “Reviews: Progress in the Light Emission of Colloidal Semiconductor Nanocrystals”, *Small*, v. 6, pp. 1364 – 1378, 2010.
- [2] RESCH-GENGER, U., GRABOLLE, M., CAVALIERE-JARICOT, S., NITSCHKE, R., NANN, T., “Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels”, *Nature Methods*, v. 5, pp. 763 – 775, 2008.
- [3] REGULACIO, M.D, HAN, M.Y., “Composition-tunable semiconductor nanocrystals”, *Acc. Chem. Res*, v. 43, pp. 621 – 630, 2010.
- [4] LI, L., REISS, P., PROTIE, M., “Reviews: Core / Shell Semiconductor Nanocrystals”, *Small*, v. 5, pp. 154 – 168, 2009.
- [5] CARBONE, L., COZZOLI, P. D., “Colloidal heterostructured nanocrystals : Synthesis and growth mechanisms”, *Nano Today*, v. 5, pp. 449 - 493, 2010.
- [6] VASILIEV, R. B., DIRIN, D. N., GASKOV, A. M., “Semiconductor nanoparticles with spatial separation of charge carriers: synthesis and optical properties”, *Rus. Chem. Rev.*, v. 80, pp. 1139 – 1158, 2011.
- [7] GILL, R., ZAYATS, M., WILLNER, I., “Semiconductor Quantum Dots for Bioanalysis”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 47, pp. 7602 – 7625, 2008.
- [8] AMELIA, M., LINCHENEAU, C., SILVI, S., CREDI, A., "Electrochemical properties of CdSe and CdTe quantum dots", *Chem. Soc. Rev.*, v. 41, pp. 5728 – 5743, 2012.
- [9] FARKHANI, S. M., VALIZADEH, A., “Review : Three synthesis methods of CdX (X = Se, S or Te) quantum dots”, *IET Nanobiotec.*, v. 8, pp. 59 – 76, 2014.
- [10] TANG B. L., WANG Y., LI Y., FENG H., LU J., LI J., “Preparation, Structure and Electrochemical Properties of Reduced Graphene Sheet Films”, *Adv. Func. Mater.*, v. 19, pp. 2782 – 2789, 2009.
- [11] ZHU, B. Y., MURALI, S., CAI, W., LI, X., SUK, J. W., POTTS, J. R., RUOFF,

- R. S., “Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications”, *Adv. Mater.*, v. 22, pp. 3906 – 3924, 2010.
- [12] SREEJITH, S., ZHAO, Y., “Graphene Oxide Wrapping on Squaraine-Loaded Mesoporous Silica Nanoparticles for Bioimaging”, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 134, pp. 17346 – 17349, 2012.
- [13] DREYER, D. R., PARK, S., BIELAWSKI, W., RUOFF, R. S., “The chemistry of graphene oxide”, *Chem. Soc. Rev.*, v. 39, pp. 228 – 240, 2010.
- [14] CHOUDHURY, B., GOMATHI, A., MANNA, A. K., PATI, S. K., “Interaction of Inorganic Nanoparticles with Graphene”, *ChemPhysChem.*, v. 12, pp. 937 – 943, 2011.
- [15] SCHMID, G., "Nanoparticle: From Theory to Application", *Wiley-VCH*, 2004.
- [16] WELLER, H., “Colloidal Semiconductor Q-Particles: Chemistry in the Transition Region Between Solid State and Molecules”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 32, pp. 41 – 53, 1993.
- [17] BIJU, V., ITOH, T., ANAS, A., “Semiconductor quantum dots and metal nanoparticles: syntheses, optical properties and biological applications”, *Springer*, v. 391, pp. 2469 – 2495, 2008.
- [18] GAO, F., LIU, Y., FAN, Y., ZHAO, D., “Synthesis of N-acetyl-L-cysteine-capped ZnCdSe quantum dots via hydrothermal method and their characterization”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, v. 15, pp. 055001 – 055009, 2014.
- [19] CAO, J., XUE, B., LI, H., DENG, D., GU, Y., “Facile synthesis of high-quality water-soluble N-acetyl-L-cysteine-capped $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se/ZnS}$ core/shell quantum dots emitting in the violet–green spectral range”, *J. Colloid Interface Sci.*, v. 348, pp. 369 – 376, 2010.
- [20] ZHONG, X., FENG, Y., KNOLL, W., HAN, M., “Alloyed $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ Nanocrystals with Highly Narrow Luminescence Spectral Width”, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 125, pp. 13559 – 13563, 2003.
- [21] QIAN, H., DONG, C., PENG, J., QIU, X., XU, Y., REN, J., “High-Quality and

- Water-Soluble Near-Infrared Photoluminescent CdHgTe/CdS Quantum Dots Prepared by Adjusting Size and Composition”, *J. Phys. Chem. C*, v. 111, pp. 16852 – 16857, 2007.
- [22] SHUKLA, N., NIGRA, M. M., ONDECK, A. D., “One-Step Synthesis and Photoluminescence Evaluation of Cadmium-containing Quantum Dots”, *Nano-Micro Letters*, v. 4, pp. 52 – 56, 2012.
- [23] LIANG, G., LIU, H., ZHANG, J., ZHU, J., “Talanta Ultrasensitive Cu²⁺ sensing by near-infrared-emitting CdSeTe alloyed quantum dots”, *Talanta*, v. 80, pp. 2172 – 2176, 2010.
- [24] JANG, E. J., AHN, T. K. "Alloy-type Semiconductor Nanocrystals", Patent nº US 7,829,18B2, 2010.
- [25] PENG, X. "Band gap and Composition Engineering on a Nanocrystal (BCEN) in Solution”, *Acc. Chem. Res.*, v. 43, pp. 1387 – 1395, 2010.
- [26] YANG, F., XU, Z., WANG, J., ZAN, F., DONG, C., REN, J., “Microwave-assisted aqueous synthesis of new quaternary-alloyed CdSeTeS quantum dots and their bioapplications in targeted imaging of cancer cells”, *Lumin.*, v. 28, pp. 392 – 400, 2013.
- [27] ZENG, R., SUN, Z., CAO, S., SHEN, R., LIU, Z., LONG, J., ZHENG, R., SHEN, Y., LIN, X., “A Facile Route to Aqueous Ag:ZnCdS and Ag:ZnCdSeS Quantum Dots: Pure Emission Color Tunable over Entire Visible Spectrum”, *J. Alloys Comp.*, v. 632, pp. 1 - 9, 2015.
- [28] IVANOV, S. A., ACHERMANN, M., “Spectral and Dynamic Properties of Excitons and Biexcitons in Type-II”, *ACS Nano*, v. 4, pp. 5994 - 6000, 2010.
- [29] LAW, W., YONG, K., ROY, I., DING, H., HU, R., ZHAO, W., PRASAD, P. N., “Aqueous-Phase Synthesis of Highly Luminescent CdTe / ZnTe Core / Shell Quantum Dots Optimized for Targeted Bioimaging”, *Small*, v. 5, pp. 1302 – 1310, 2009.
- [30] BAE, W. K., NAM, M. K., CHAR, K., LEE, S., “Gram-Scale One-Pot Synthesis

- of Highly Luminescent Blue Emitting $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnS}$ Nanocrystals”, *Chem. Mater.*, v. 20, pp. 5307 – 5313, 2008.
- [31] PARK, C., YOON, T. H., “L-Cysteine-induced photoluminescence enhancement of CdSe / ZnSe quantum dots in aqueous solution”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 75, pp. 472 – 477, 2010.
- [32] WANG, J., HAN, H., “Hydrothermal synthesis of high-quality type-II CdTe/CdSe quantum dots with near-infrared fluorescence”, *J. Colloid Interface Sci.*, v. 351, pp. 83 – 87, 2010.
- [33] ZHAO, D., HE, Z., CHAN, W. H., CHOI, M. M. F., “Synthesis and Characterization of High-Quality Water-Soluble Near-Infrared-Emitting CdTe/CdS Quantum Dots Capped by N-Acetyl-L-cysteine Via Hydrothermal Method”, *J. Phys. Chem. C*, v.113, pp. 1293 – 1300, 2009.
- [34] LIU, Y., YU, J., “In situ synthesis of highly luminescent glutathione-capped CdTe/ZnS quantum dots with biocompatibility”, *J. Colloid Interface Sci.*, v. 351, pp. 1 – 9, 2010.
- [35] WANG, C., ZHANG, H., ZHANG, J., LI, M., SUN, H., YANG, B., “Application of Ultrasonic Irradiation in Aqueous Synthesis of Highly Fluorescent CdTe/CdS”, *J. Phys. Chem. C*, v. 111, pp. 2465 – 2469, 2007.
- [36] BERA, D., LEI, Q., TSENG, T.K., HOLLOWAY, P.H., “Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review”, *Mater.*, v. 3, pp. 2260 – 2345, 2010.
- [37] KOOLE, R., ROENEVELD, E., VANMAEKELBERGH, D., MEIJERINK, A., DONEGÁ, C. M., “Size Effects on Semiconductor Nanoparticles”, *Nanoparticles*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, cap. 2, 2014.
- [38] GROENEVELD, E., "Synthesis and optical spectroscopy of (hetero)-nanocrystals" Ph.D. Thesis, Utrecht University, Utrecht, 2012.
- [39] KRAUSS, T. D., BRUS, L. E., “Electronic properties of single semiconductor nanocrystals: optical and electrostatic force microscopy measurements”, *Mater. Sci. Eng. B*, v. 70, pp. 289 – 294, 2000.

- [40] MULVANEY, P., GO, D. E., “Optical properties of single semiconductor nanocrystals”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 8, pp. 4989 – 5011, 2006.
- [41] GAPONENKO, S. V., *"Introduction to Nanophotonics"*, New York, Cambridge University Press, 2010.
- [42] EKIMOV, A. I., EFROS, A. L., ONUSHCHENKO, A. A., “Quantum Size effect in Semiconductor”, *Solid State Communications*, v. 56, pp. 921 – 924, 1985.
- [43] POKUTNYI, S. I., “Size quantization of excitons in quasi-zero-dimensional semiconductor structures”, *Physics Letters A*, v. 168, pp. 433 – 436, 1992.
- [44] SMITH A. M., NIE, S., “Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering”, *Acc. Chem. Res.*, v. 43, pp. 190 – 200, 2010.
- [45] EFROS, A. L., ROSEN, M., “The Eletronic Structure of Semiconductor Nanocrystals”, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v. 30, pp. 475 – 521, 2000.
- [46] YU, W. W., QU, L., GUO, W., PENG, X., “Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe and CdS Nanocrystals”, *Chem. Mater.*, v. 15, pp. 2854 – 2860, 2003.
- [47] BAWENDI, M. G., STEIGERWALD, L., “The Quantum Mechanics of larger Semiconductor Clusters (Quantum Dots)”, *Annu. Rev. Phys. Chem*, v. 41, pp. 477 – 496, 1990.
- [48] BRUS, E., “Semiconductor Crystallites: A Class of Large Molecules”, *Acc. Chem. Res.*, v. 23, pp. 183 – 188, 1990.
- [49] BRUS, L. E., BRUS, L. E., “Electron – electron and electro-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state”, *J. Chem. Phys.*, v. 80, pp. 4403 – 4409, 1984.
- [50] NIRMA M., BRUS, L., “Luminescence Photophysics in Semiconductor Nanocrystals”, *Acc. Chem. Res.*, v. 32, pp. 407 – 414, 1999.
- [51] ROGACH, A.L., GAPONIK, N., “Aqueous synthesis of semiconductor”, *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy*

- and Application*, pp. 73 – 99, New York, USA, Springer Wien, 2008.
- [52] ALIVISATOS, A. P., “Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals”, *J. Phys. Chem.*, v. 100, pp. 13226 – 13239, 1996.
 - [53] SAPRA, S., SARMA, D. D., “Evolution of the electronic structure with size in II-VI semiconductor nanocrystals”, *Phys. Rev. B*, v. 69, pp. 125304-1 – 125304-7, 2004.
 - [54] LANNOO, M., ALLAN, G., “Theory of radiative and nonradiative transitions for semiconductor nanocrystals”, *J. Lumin.*, v. 70, pp. 170 – 184, 1996.
 - [55] ZHANG, J. Z., “Interfacial Charge Carrier Dynamics of Colloidal Semiconductor Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. B*, v. 134, pp. 7239 – 7253, 2000.
 - [56] KLIMOV, V. I., “Spectral and Dynamical Properties of Multiexcitons in Semiconductor Nanocrystals”, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, v. 58, pp. 635 – 673, 2007.
 - [57] KAMBHAMPATI, P., “Hot Exciton Relaxation Dynamics in Semiconductor Quantum Dots : Radiationless Transitions on the Nanoscale”, *J. Phys. Chem. C*, v. 115, pp. 22089 – 22109, 2011.
 - [58] LAKOWICZ, J. R., "Principles of Fluorescence Spectroscopy", 3^a Ed., New York, Springer, 2006.
 - [59] ROSEN, M., KUNO, M., NIRMAL, M., NORRIS, D. J., BAWENDI, M., “Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states”, *Phys. Rev. B*, v. 54, pp. 4843 – 4856, 1996.
 - [60] DONG, H., GAO, W., YAN, F., JI, H., JU, H., “Fluorescence Resonance Energy Transfer between Quantum Dots and Graphene Oxide for Sensing Biomolecules”, *Anal. Chem.*, v. 82, pp. 5511 – 5517, 2010.
 - [61] CHEN, Z., BERCIAUD, S., NUCKOLLS, C., HEINZ, T. F., BRUS, L. E., “Energy Transfer from Individual Semiconductor Nanocrystals to Graphene”, *ACS Nano*, v. 4, pp. 2964 – 2968, 2010.

- [62] HENGLEIN, A., “Photo-Degradation and Fluorescence of Colloidal-Cadmium Sulfide in Aqueous Solution”, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 86, pp. 301 – 305, 1982.
- [63] BRUS, L. E., “A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites”, *J. Chem. Phys.*, v. 79, pp. 5566 – 5571, 1983.
- [64] ROSSETTI, R., BRUS, L., “Electron-Hole Recombination Emission as a Probe of Surface Chemistry in Aqueous CdS Colloids”, *J. Phys. Chem.*, v. 86, pp. 4470 – 4472, 1982.
- [65] CAO, G., "Nanostructures & Nanomaterial: Synthesis, properties and applications", Imperial College Press, 2004.
- [66] SHIM, M., GUYOT-SIONNEST, P., “N-Type Colloidal Semiconductor nanocrystals”, *Nature*, v. 407, pp. 981 – 983, 2000.
- [67] LI, W., “Synthesis and Characterization of Thiol-Stabilized CdTe, CdSe Nanocrystals by a Modified Hydrothermal Method”, *J. Phys. Chem. B*, v. 108, pp. 5905 – 5908, 2004.
- [68] DONEGAN, J. F., RAKOVICH, Y. P., "Cadmium Telluride Quantum Dots: Advances and Applications", Taylor & Francis Group, LLC, 2013.
- [69] ZHANG, R. YANG, P., “Formation of highly luminescent $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ nanocrystals using CdSe and ZnSe seeds”, *J. Phys. Chem. Solids*, v. 74, pp. 759 – 764, 2013.
- [70] PENG, X., “Green Chemical Approaches toward High-Quality Semiconductor”, *Chem. Eur. J.*, v. 8, pp. 334 – 339, 2002.
- [71] JIN, S., HU, Y., GU, Z., LIU, L., WU, H., “Application of Quantum Dots in Biological Imaging”, *J. Nano.*, v. 2011, pp. 1-13, 2011.
- [72] DAHL, J. A., MADDUX, B. L. S., HUTCHISON, J. E., "Toward Greener Nanosynthesis”, *Chem. Rev.*, v. 107, pp. 2228 – 2269, 2007.

- [73] MURRAY, C. B., NOMS, D. J., BAWENDI, M. G., “Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallite”, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 115, pp. 8706 – 8715, 1993.
- [74] VOSSMEYER, T., KATSIKAS, L., GIERSIG, M., POPOVIC, I. G., DIESNER, K., CHEMSEDDINE, A., EYCHMÜLLER, A., WELLER, H., “CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorbance Shift” *J. Phys. Chem.*, v. 98, pp. 7665 – 7673, 1994.
- [75] DUBAVIK, A., LESNYAK, V., THIESSEN, W., GAPONIK, N., WOLFF, T., “Synthesis of Amphiphilic CdTe Nanocrystals”, *J. Phys. Chem. C*, v. 113, pp. 4748 – 4750, 2009.
- [76] LESNYAK, V., GAPONIK, N., EYCHMÜLLER, A., “Colloidal semiconductor nanocrystals: the aqueous approach”, *Chem. Soc. Rev.*, v. 42, pp. 2905 – 2929, 2013.
- [77] GAO, M., KIRSTEIN, S., MO, H., CHAUSSEE, R., BERLIN, D., ROGACH, A. L., KORNOWSKI, A., EYCHMÜLLER, A., WELLER, H., “Strongly Photoluminescent CdTe Nanocrystals by Proper Surface Modification”, *J. Phys. Chem. B*, v. 5, pp. 8360 – 8363, 1998.
- [78] ROGACH, A. L., FRANZL, T., KLAR, T. A., FELDMANN, J., GAPONIK, N., LESNYAK, V., SHADEL, A., EYCHMÜLLER, A., RAKOVICH, Y. P., DONEGAN, J. F., “Aqueous Synthesis of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals : State-of-the-Art”, *J. Phys. Chem. C*, v. 111, pp. 14628 – 14637, 2007.
- [79] ROGACH, A. L., KORNOWSKI, A., GAO, M., EYCHMÜLLER, A., “Synthesis and Characterization of a Size Series of Extremely Small Thiol-Stabilized CdSe Nanocrystals”, *J. Phys. Chem. B*, v. 103, pp. 3065 – 3069, 1999.
- [80] LI, L., QIAN, H., FANG, N., “Significant enhancement of the quantum yield of CdTe nanocrystals synthesized in aqueous phase by controlling the pH and concentrations of precursor solutions”, *J. Lumin.*, v. 116, pp. 59 – 66, 2006.
- [81] ZOU, L., GU, Z., ZHANG, N., ZHANG, Y., FANG, Z., ZHU, W., ZHONG, X.,

- "Ultrafast synthesis of high luminescent green- to near infrared-emitting CdTe nanocrystals in aqueous phase", *J. Mater. Chem.*, v. 18, pp. 2807 – 2815, 2008.
- [82] PIVEN N., SUSHA, A. S., DÖBLINGER, M., ROGACH, A. L., "Aqueous synthesis of alloyed CdSe_xTe_{1-x} nanocrystals", *J. Phys. Chem C*, v. 112, pp. 15253 – 15259, 2008.
- [83] LI, Y., JING, L., QIAO, R., GAO, M., "Aqueous synthesis of CdTe nanocrystals: progresses and perspectives", *Chem. Commun.*, v. 47, pp. 9293 – 9311, 2011.
- [84] DELEHANTY, J. B., SUSUMU, K., MANTHE, R. L., ALGAR, W. R., MEDINTZ, I. L., "Active cellular sensing with quantum dots: Transitioning from research tool to reality: a review", *Anal. Chim. Acta*, v. 750, pp. 63 – 81, 2012.
- [85] ALGAR, W. R., TAVARES, A. J., KRULL, U. J., "Beyond labels: A review of the application of quantum dots as integrated components of assays, bioprobes, and biosensors utilizing optical transduction", *Anal. Chim. Acta*, v. 673, pp. 1 – 25, 2010.
- [86] YIN, Y., ALIVISATOS, A. P., "Colloidal nanocrystal synthesis and the organic – inorganic interface", *Nature*, v. 437, pp. 664 – 670, 2005.
- [87] TOMBELLI, S., MINUNNI, M., LUZI, E., MASCINI, M. T., "Aptamer-based biosensors for the detection of HIV-1 Tat protein", *Bioelectrochem.*, v. 67, pp. 135 – 141, 2005.
- [88] ZHANG, Y., CLAPP, A., "Overview of Stabilizing Ligands for Biocompatible Quantum dot nanocrystals", *Sensors*, v. 11, pp. 11036 – 11055, 2011.
- [89] ROSENTHAL, S. J., CHANG, J. C., KOVTUN, O., MCBRIDE, J. R., TOMLINSON, I. D., "Biocompatible Quantum Dots for Biological Applications", *Chem. Biol.*, v. 18, pp. 10 – 24, 2011.
- [90] PARDO-YISSAR, V., KATZ, E., WASSERMAN, J., WILLNER, I., "Acetylcholine Esterase-Labeled CdS Nanoparticles on Electrodes: Photoelectrochemical Sensing of the Enzyme Inhibitors", *J. Am. Chem. Soc.*, v. 125, pp. 622 – 623, 2003.

- [91] GOLDMAN, E. R., BALIGHIAN, E. D., MATTOUSSI, H., KUNO, M. K., MAURO, J. M., TRAN, P. T., ANDERSON, G. P., "Avidin: A Natural Bridge for Quantum Dot-Antibody Conjugates", *J. Am. Chem. Soc.*, v. 124, pp. 6378 – 6382, 2002.
- [92] HUANG, H., ZHU, J., "The electrochemical applications of quantum dots", *Analyst*, v. 138, pp. 5855 – 5865, 2013.
- [93] GOLDMAN, E. R., MATTOUSSI, H., "Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing", *Nat. Mater.*, v. 4, pp. 435 – 446, 2005.
- [94] ROSSETTI, R., NAKAHARA, S., BRUS, L. E., ROSSETTI, R., NAKAHARA, S., BRUS, L. E., "Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution", *J. Chem. Phys.*, v. 79, pp. 1086 – 1088, 1983.
- [95] GAPONIK, N., TALAPIN, D. V., ROGACH, A. L., HOPPE, K., SHEVCHENKO, E. V., KORNOWSKI, A., EYCHMÜLLER, A., WELLER, H., "Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals: An Alternative to Organometallic Synthetic Routes", *J. Phys. Chem. B*, v. 106, pp. 7177 – 7185, 2002.
- [96] TIAN, J., LIU, R., ZHAO, Y., XU, Q., ZHAO, S., "Controllable synthesis and cell-imaging studies on CdTe quantum dots together capped by glutathione and thioglycolic acid", *J. Colloid Interface Sci.*, v. 336, pp. 504 – 509, 2009.
- [97] LI, M., ZHOU, H., ZHANG, H., SUN, P., YI, K., WANG, M., "Preparation and purification of L-cysteine capped CdTe quantum dots and its self-recovery of degenerate fluorescence", *J. Lumin.*, v. 130, pp. 1935 – 1940, 2010.
- [98] ZHAO, D., FANG, Y., WANG, H., HE, Z., "Synthesis and characterization of high-quality water-soluble CdTe: Zn²⁺ quantum dots capped by N-acetyl-L-cysteine via hydrothermal method", *J. Mater. Chem.*, v. 21, pp. 13365 – 13370, 2011.
- [99] ZHENG, Y. G., GAO, S. J., YING, J. Y., "Synthesis and Cell-Imaging Applications of Glutathione-Capped CdTe Quantum Dots", *Adv. Mater.*, v. 19, pp. 376 – 380, 2007.

- [100] ZHENG, Y., YANG, Z., YING, J. Y., "Aqueous Synthesis of Glutathione-Capped ZnSe and $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ Alloyed Quantum Dots", *Adv. Mat.*, v. 19, pp. 1475 – 1479, 2007.
- [101] WANG, Y., HOU, Y., TANG, A., FENG, B., LI, Y., LIU, J., TENG, F., "Synthesis and optical properties of composition-tunable and water-soluble $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ alloyed nanocrystals", *J. Crystal Growth*, v. 308, pp. 19 – 25, 2007.
- [102] LI, W. W., LIU, J., SUN, K., DOU, H. J., TAO, K., "Highly fluorescent water soluble $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ alloyed quantum dots prepared in aqueous solution: one-step synthesis and the alloy effect of Zn", *J. Mater. Chem.*, v. 20, pp. 2133 – 2138, 2010.
- [103] WANG, Q., FANG, T., LIU, P., DENG, B., MIN, X., LI, X., "Direct Synthesis of High-Quality Water-Soluble $\text{CdTe}:\text{Zn}^{2+}$ Quantum dots", *Inorg. Chem.*, v. 51, pp. 9208 – 9213, 2012.
- [104] DU, J., LI, X., WANG, S., WU, Y., HAO, X., XU, C., ZHAO, X. J., "Microwave-assisted synthesis of highly luminescent glutathione-capped $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ alloyed quantum dots with excellent biocompatibility", *J. Mater. Chem.*, v. 22, pp. 11390 – 11395, 2012.
- [105] LIU, F. C., CHEN, Y. M., LIN, J. H., TSENG, W. L., "Synthesis of highly fluorescent glutathione-capped $\text{Zn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ quantum dot and its application for sensing copper ion", *J. Colloid Interface Sci.*, v. 337, pp. 414 – 419, 2009.
- [106] LIU, F. C., CHENG, T. L., SHEN, C. C., TSENG, W. L., CHIANG, M. Y., "Synthesis of cysteine-capped $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ alloyed quantum dots emitting in the blue-green spectral range", *Langmuir*, v. 24, pp. 2162 – 2167, 2008.
- [107] LESNYAK, V., PLOTNIKOV, A., GAPONIK, N., EYCHMÜLLER, A., "Toward efficient blue-emitting thiol-capped $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ nanocrystals", *J. Mater. Chem.*, v. 18, pp. 5142 – 5146, 2008.
- [108] LIU, X., TIAN, J., JIA, J., " Zn^{2+} addition: A facile way to obtain CdTe nanocrystals powders with enhanced fluorescence emission", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 451, pp. 85 – 89, 2014.

- [109] CHENG, J., DONGMEI, L., CHENG, T., REN, B., WANG, G., LI, J., “Aqueous synthesis of high-fluorescence CdZnTe alloyed quantum dots”, *J. Alloys Comp.*, v. 589, pp. 539 – 544, 2014.
- [110] ANDRADE, G. R. S., NASCIMENTO, C., MATOS, C. R. S., MIDORI, E., PEREIRA, L., SANTIAGO, K., SOUSA, B., GIMENEZ, I. F., “Chemistry Study of the bioconjugation of ternary alloyed ZnCdTe nanocrystals to Concanavalin A”, *J. Photochem. Photobio. A*, v. 295, pp. 46 – 52, 2014.
- [111] ZHANG, C., JI, X., ZHANG, Y., ZHOU, G., KE, X., WANG, H., TINNEFELD, P., HE, Z., “One-Pot Synthesized Aptamer-Functionalized CdTe:Zn²⁺ Quantum Dots for Tumor-Targeted Fluorescence Imaging in Vitro and in Vivo”, *Anal. Chem.*, v. 85, pp. 5843 – 5849, 2013.
- [112] ZHANG, C., YAN, J., LIU, C., JI, X., HE, Z., “One-Pot Synthesis of DNA-CdTe:Zn²⁺ Nanocrystals Using Na₂TeO₃ as the Te source”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 6, pp. 3189 – 3194, 2014.
- [113] HE, H., FENG, M., HU, J., CHEN, C., WANG, J., WANG, X., XU, H., LU, J. R., "Designed Short RGD Peptides for One-Pot Aqueous Synthesis of Integrin-Binding CdTe and CdZnTe Quantum Dots", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 4, pp. 6362 – 6370, 2012.
- [114] KUÇUR E., RIEGLER, J., URBAN, G. A., NANN, T., “Determination of quantum confinement in CdSe nanocrystals by cyclic voltammetry Determination of quantum confinement in CdSe nanocrystals by cyclic voltammetry”, *J. Chem. Phys.*, v. 119, pp. 2333 – 2337, 2003.
- [115] LI, J., XU, J., ZHAO, L., XU, Q., FANG, G., “Preparation and characterization of CdSe and PbSe nanoparticles via aqueous solution for nanoparticle-based solar cells”, *Mater. Res. Bull.*, v. 48, pp. 1560 – 1568, 2013.
- [116] FU, H., ZUNGER, A., “InP quantum dots: Electronic structure, surface effects and the redshifted emission”, *Phys. Rev. B*, v. 56, pp. 1496 – 1508, 1997.
- [117] MYUNG, N., DING, Z. F., BARD, A., "Electrogenerated Chemiluminescence of CdSe Nanocrystals", *J. Nano Lett.*, v. 2, pp. 1315 – 1319, 2002.

- [118] BARD, A. J., NOSEUNG, D., "Electrochemistry and Electrogenerated Chemiluminescence of Semiconductor Nanocrystals in Solutions and in Films", *Bond, Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, v. 118, pp. 1 – 57, 2005.
- [119] FRANCESCHETTI, A., ZUNGER, A., "Pseudopotential calculations of electron and hole addition spectra of InAs, InP and Si quantum dots", *Phys. Rev. B*, v. 62, pp. 2614 – 2623, 2000.
- [120] HARAM S. K., QUINN, B. M., BARD, A. J., "Electrochemistry of CdS Nanoparticles: A Correlation between Optical and Electrochemical Band Gaps", *J. Am. Chem. Soc.*, v. 123, pp. 8860 – 8861, 2001.
- [121] KUÇUR, E., BUCKING, W., NANN, T., "Electrochemical determination of mesoscopic phenomena, defect states in CdSe nanocrystals and charge carrier manipulability", *Microchimica Acta*, v. 160, pp. 299 – 308, 2008.
- [122] QUERNER, C., REISS, P., SADKI, S., ZAGORSKA, M., PRON, A., "Size and ligand effects on the electrochemical and spectroelectrochemical responses of CdSe nanocrystals", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 7, pp. 3204 – 3209, 2005.
- [123] INAMDAR, S. N., INGOLE, P. P., HARAM, S. K., "Determination of Band Structure Parameters and the Quasi-Particle Gap of CdSe Quantum Dots by Cyclic Voltammetry", *Chem. Phys. Chem.*, v. 9, pp. 2574 – 2579, 2008.
- [124] HARAM, S. K., KSHIRSAGAR, A., GUJARATHI, Y. D., INGOLE, P. P., NENE, O. A., MARKAD, G. B., NANAVATI, S. P., "Quantum Confinement in CdTe Quantum Dots: Investigation through Cyclic Voltammetry Supported by Density Functional Theory (DFT)", *J. Phys. Chem. C*, v. 115, pp. 6243 – 6249, 2011.
- [125] ALDAKOV, D., QUERNER, C., KERVELLA, Y., JOUSSELME, B., DEMADRILLE, R., ROSSITTO, E., REISS, P., PRON, A., "Oligothiophene-functionalized CdSe nanocrystals: preparation and electrochemical properties", *Microchimica Acta*, v. 160, pp. 335 – 344, 2008.
- [126] KISSLING, G. P., FERMI, D. J., "Electrochemical hole injection into the valence band of thiol stabilised CdTe quantum dots", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 11,

- pp. 10080 – 10086, 2009.
- [127] LI, Y., ZHONG, H., LI, R., ZHOU, Y., YANG, C., LI, Y., "High-Yield Fabrication and Electrochemical Characterization of Tetrapodal CdSe, CdTe and CdSe_xTe_{1-x} Nanocrystals", *Adv. Funct. Mater.*, v. 16, pp. 1705 – 1716, 2006.
- [128] JIANG, F., LI, Y., YE, M., FAN, L., DING, Y., LI, Y., "Ligand-Tuned Shape Control, Oriented Assembly and Electrochemical Characterization of Colloidal ZnTe Nanocrystals", *Chem. Mater.*, v. 32, pp. 4632 – 4641, 2010.
- [129] LIU, J., YANG, W., LI, Y., FAN, L., LI, Y., "Electrochemical studies of the effects of the size, ligand and composition on the band structures of CdSe, CdTe and their alloy nanocrystals", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 16, pp. 4778 – 4788, 2014.
- [130] JASIENIAK, J., CALIFANO, M., WATKINS, S. E., "Size-Dependent Valence and Conduction Band-Edge Energies of Semiconductor Nanocrystals", *ACS Nano*, v. 5, pp. 5888 – 5902, 2011.
- [131] IMPELLIZZERI, S., YILDIZ, I., AMELIA, M., CREDI, A., "Structural Implications on the Electrochemical and Spectroscopic Signature of CdSe-ZnS Core-Shell Quantum Dots", *J. Phys. Chem. B*, v. 114, pp. 7007 – 7013, 2010.
- [132] CHAUVIRÉ, T., MOUESCA, J., GASPARUTTO, D., RAVANAT, J., LEBRUN, C., GROMOVA M., JOUNEAU, P., CHAUVIN, J., GAMBARELLI, S., MAUREL, V., "Redox Photocatalysis with Water-Soluble Core-Shell CdSe-ZnS Quantum Dots", *J. Phys. Chem.*, v. 119, pp. 17857 – 17866, 2015.
- [133] AMELIA, M., AVELLINI, T., MONACO, S., IMPELLIZZERI, S., YILDIZ, I., RAYMO, F. M., CREDI, A., "Redox properties of CdSe and CdSe-ZnS quantum dots in solution", *Pure Appl. Chem.*, v. 83, pp. 1 – 8, 2011.
- [134] KUÇUR, E., BUCKING, W., GIERNOTH, R., NANN, T., "Determination of Defect States in Semiconductor Nanocrystals by Cyclic Voltammetry", *J. Phys. Chem. B*, v. 109, pp. 20355 – 20360, 2005.
- [135] KUÇUR, E., BCKING, W., ARENZ, S., GIERNOTH, R., NANN, T., "Heterogeneous Charge Transfer of Colloidal Nanocrystals in Ionic Liquids", *J.*

- Chem. Phys. Chem.*, v. 7, pp. 77 – 81, 2006.
- [136] SHALOM, M., RUHLE, S., HOD, I., YADAV, S., ZABAN, A., "Energy Level Alignment in CdS Quantum Dot Sensitized Solar Cells Using Molecular Dipoles", *J. Am. Chem. Soc.*, v. 131, pp. 9876 – 9877, 2009.
- [137] MARKUS, T. Z., WU, M., WANG, L., WALDECK, D. H., ORON, D., NAAMAN, R., "*Electronic Structure of CdSe Nanoparticles Adsorbed on Au Electrodes by an Organic Linker: Fermi Level Pinning of the HOMO*", *J. Phys. Chem. C*, v. 113, pp. 14200 – 14206, 2009.
- [138] INGOLE, P. V., MARKAD, G. B., SARAF, D., TATIKONDEWAR, L., NENE, O., KSHIRSAGAR, A., HARAM, S. K., "Band Gap Bowing at Nanoscale: Investigation of CdS_xSe_{1-x} Alloy Quantum Dots through Cyclic Voltammetry and Density Functional Theory", *J. Phys. Chem. C*, v. 117, pp. 7376 – 7383, 2013.
- [139] POZNYAK, S. K., OSIPOVICH, N. P., SHAVEL, A., TALAPIN, D. V., GAO, M., EYCHMÜLLER, A., GAPONIK, N., "Size-Dependent Electrochemical Behavior of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals in Aqueous Solution", *J. Phys. Chem. B*, v. 109, pp. 1094 – 1100, 2005.
- [140] GAPONIK, N., POZNYAK, S. K., OSIPOVICH, N. P., SHAVEL, A., EYCHMÜLLER, A., "Electrochemical probing of thiol-capped nanocrystals", *Microchim. Acta*, v. 160, pp. 327 – 334, 2008.
- [141] LI, J., ZOU, G., HU, X., ZHANG, X., "Electrochemistry of thiol-capped CdTe quantum dots and its sensing application", *J. Electroanal. Chem.*, v. 625, pp. 88 – 91, 2009.
- [142] SOBROVA, P., RYVOLOVA, M., HUBALEK, J., ADAM, V., KIZEK, R., "Voltammetry as a Tool for Characterization of CdTe Quantum Dots", *Int. J. Mol. Sci.*, v. 14, pp. 13497 – 13510, 2013.
- [143] GAO, N., FANG, X., "Synthesis and Development of Graphene–Inorganic Semiconductor Nanocomposites", *Chem. Rev.*, v. 115, pp. 8294 – 8343, 2015.

- [144] PÉREZ, S., FARRÉ, M. LA, BARCELÓ, D., “Analysis, behavior and ecotoxicity of carbon-based nanomaterials in the aquatic environment”, *Trends Anal. Chem.*, v. 28, pp. 820 – 832, 2009.
- [145] YANG, C., DENNO, M. E., PYAKUREL, P., VENTON, B. J., “Recent trends in carbon nanomaterial-based electrochemical sensors for biomolecules: A review”, *Anal. Chim. Acta*, v. 887, pp. 17 – 37, 2015.
- [146] BAN, F. Y., MAJID, S. R., HUANG, N. M., LIM, H. N., “Graphene Oxide and Its Electrochemical Performance”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 7, pp. 4345 – 4351, 2012.
- [147] BROWNSON, D. A. C., MUNRO, L. J., KAMPOURIS, D. K., BANKS, C. E., “Electrochemistry of graphene: not such a beneficial electrode material ?”, *RSC Adv.*, v. 1, pp. 978 – 988, 2011.
- [148] WANG, J., “Nanoparticle-Based Electrochemical Bioassays of Proteins”, *Electroanal.*, v. 19, pp. 769 – 776, 2007.
- [149] MERKOÇI, A., AMBROSI, A., GUIX, A., MALTEZ, M., MARIN, S., “Nanomaterials for Electroanalysis”, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, pp. 1-14, 2010.
- [150] MA, Q., SU, X., “Recent advances and applications in QDs-based sensors”, *Analyst*, v. 136, pp. 4883 – 4893, 2011.
- [151] HE, H., KLINOWSKI, J., FORSTER, M., LERF, A., “A new structural model for graphite oxide”, *Chem. Phys. Lett.*, v. 287, pp. 53 – 56, 1998.
- [152] LERF, A., HE, H., FORSTER, M., KLINOWSKI, J., “Structure of Graphite Oxide Revisited”, *J. Phys. Chem. B*, v. 102, pp. 4477 – 4482, 1998.
- [153] BAGRI, A., MATTEVI, C., ACIK, M., CHABAL, Y. J., CHHOWALLA, M., SHENOY, V. B., “Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide”, *Nat. Chem.*, v. 2, pp. 581 – 587, 2010.
- [154] LOH, K. P., BAO, Q., EDA, G., CHHOWALLA, M., “Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications”, *Nat. Chem.*, v. 2, pp. 1015

– 1024, 2010.

- [155] SHANG, J., LI, J., AI, W., YU, T., GURZADYAN, G. G., "The Origin of Fluorescence from Graphene Oxide", *Nature*, v. 2, pp. 1 – 8, 2012.
- [156] EDA, B. G., LIN, Y., MATTEVI, C., YAMAGUCHI, H., CHEN, H., CHEN, I., CHEN, CHHOWALLA, C. M., "Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide", *Adv. Mater.*, v. 22, pp. 505 – 509, 2010.
- [157] PAN, D., ZHANG, J., LI, Z., WU, M., "Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots", *Adv. Mater.*, v. 22, pp. 734 – 738, 2010.
- [158] SUN, X., LIU, Z., WELSHER, K., ROBINSON, J. T., GOODWIN, A., ZARIC, S., DAI, H., "Nano-Graphene Oxide for Cellular Imaging and Drug Delivery", *Nano Res*, v. 1, pp. 203 – 212, 2008.
- [159] LUO, Z., VORA, P. M., MELE, E. J., JOHNSON, A. T. C., KIKKAWA, J. M., "Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide", *Applied Physics Letters*, v. 94, pp. 111909 – 111990-3, 2009.
- [160] CHEN, J.-L., YAN, X.-P., "A dehydration and stabilizer-free approach to production of stable water dispersions of graphene nanosheets", *J. Mater. Chem.*, v. 20, pp. 4328 – 4332, 2010.
- [161] ROBERTSON, R., J., AMARATUNGA, G. A. J., "Photoluminescence behavior of hydrogenated amorphous carbon", *J. Appl. Phys.*, v. 80, pp. 2998 – 3003, 1996.
- [162] KOOS, M., VERES, M., FULE, M., POCSIK, I., "Ultraviolet photoluminescence and its relation to atomic bonding properties of hydrogenated amorphous carbon", *Diam. Relat. Mater.*, v. 11, pp. 53 – 58, 2002.
- [163] DONG, Y., SHAO, J., CHEN, C., LI, H., WANG, R., CHI, Y., LIN, X., CHEN, G., "Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid", *Carbon*, v. 50, pp. 4738 – 4743,

- 2012.
- [164] HUMMERS, J., WILLIAM, S., OFFEMAN, R. E., "Preparation of Graphitic Oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, v. 80, pp. 1339, 1958.
- [165] MARKAD, G. B., BATTU, S., KAPOOR, S., HARAM, S. K., "Interaction between Quantum Dots of CdTe and Reduced Graphene Oxide: Investigation through Cyclic Voltammetry and Spectroscopy", *J. Phys. Chem. C*, v. 117, pp. 20944 – 20950, 2013.
- [166] CINCOTTO, F. H., MORAES, F. C., MACHADO, S. A. S., "Graphene Nanosheets and Quantum Dots: A Smart Material for Electrochemical Application", *Chem. A Euro. J.*, v. 20, pp. 1 – 9, 2014.
- [167] STANKOVICH, S., DIKIN, D. A., PINER, R. D., KOHLHAAS, K. A., KLEINHAMMES, A., JIA, Y., WU, Y., "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*, v. 45, pp. 1558 – 1565, 2007.
- [168] FURST, A., BERLO, R. C., HOOTON, S., "Hydrazine as a Reducing Agent for Organic Compounds (Catalytic Hydrazine Reductions)", *Chem. Rev.*, v. 65, pp. 51 – 68, 1965.
- [169] SHIN, H.-J., KIM, K. K., BENAYAD, A., YOON, S.-M., PARK, H. K., JUNG, I.-S., JIN, M. H., JEONG, H.-K., KIM, J. M., CHOI, J.-Y., LEE, Y. H., "Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance", *Adv. Funct. Mater.*, v. 19, pp. 1987 – 1992, 2009.
- [170] ZHANG, J., YANG, H., SHEN, G., CHENG, P., "Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid", *Chem. Comm.*, v. 46, pp. 1112 – 1114, 2010.
- [171] DONG, Y., LI, G., ZHOU, N., WANG, R., CHI, Y., CHEN, G., "Graphene Quantum Dot as a Green and Facile Sensor for Free Chlorine in Drinking Water", *Anal. Chem.*, v. 84, pp. 8378 – 8382, 2012.
- [172] PENG, J., GAO, W., GUPTA, B. K., LIU, Z., ROMERO-ABURTO, R., GE, L., SONG, L., ALEMANY, L. B., ZHAN, X., GAO, G., VITHAYATHIL, S. A.,

- KAIPPARETTU, B. A., MARTI, A. A., HAYASHI, T., ZHU, J.-J., AJAYAN, P. M., “Graphene Quantum Dots Derived from Carbon Fibers”, *Nano Lett.*, v. 12, pp. 844 – 849, 2012.
- [173] SHEN, J., ZHU, Y., CHEN, C., YANG, X., LI, C., “Facile preparation and upconversion luminescence of graphene quantum dots”, *Chem. Commun.*, v. 47, pp. 2580 – 2582, 2011.
- [174] LI, Y., HU, Y., ZHAO, Y., SHI, G., DENG, L., HOU, Y., QU, L., “An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics”, *Adv. Mater.*, v. 23, pp. 776 – 780, 2011.
- [175] LI, L. L., JI, J., FEI, R., WANG, C. Z., LU, Q., ZHANG, J. R., JIANG, L. P., ZHU, J. J., “A facile microwave avenue to electrochemiluminescent two-color graphene quantum dots”, *Adv. Funct. Mater.*, v. 22, pp. 2971 – 2979, 2012.
- [176] TANG, L., JI, R., CAO, X., LIN, J., JIANG, H., LI, X., TENG, K. S., LUK, C. M., ZENG, S., HAO, J., LAU, S. P., “Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots”, *ACS Nano*, v. 6, pp. 5102 – 5110, 2012.
- [177] LIU, R., WU, D., FENG, X., MÜLLEN, K., “Bottom-up fabrication of photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology”, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 133, pp. 15221 – 15223, 2011.
- [178] KUNDU, S., SADHU, S., BERA, R., PARAMANIK, B., PATRA, A., “Fluorescence dynamics and stochastic model for electronic interaction of graphene oxide with CdTe QD in graphene oxide-CdTe QD composite”, *J. Phys. Chem. C*, v. 117, pp. 23987 – 23995, 2013.
- [179] LU, Z., GUO, C. X., YANG, H. B., QIAO, Y., GUO, J., LI, C. M., “One-step aqueous synthesis of graphene-CdTe quantum dot-composed nanosheet and its enhanced photoresponses”, *J. Colloid Interface Sci.*, v. 353, pp. 588 – 592, 2011.
- [180] KANIYANKANDY, S., RAWALEKAR, S., GHOSH, H. N., “Ultrafast Charge Transfer Dynamics in Photoexcited CdTe Quantum Dot Decorated on Graphene”, *J. Phys. Chem. C*, v. 116, pp. 16271 – 16275, 2012.

- [181] RAJBANSHI, B., SARKAR, S., SARKAR, P., “Band gap engineering of graphene–CdTe quantum dot hybrid nanostructures”, *J. Mater. Chem. C*, v. 2, pp. 8967 – 8975, 2014.
- [182] DEBGUPTA, J., MANDAL, S., KALITA, H., ASLAM, M., PATRA, A., PILLAI, V., “Photophysical and photoconductivity properties of thiol-functionalized graphene–CdSe QD composites”, *RSC Adv.*, v. 4, pp. 13788 – 13795, 2014.
- [183] LU, C. H., YANG, H. H., ZHU, C. L., CHEN, X., CHEN, G. N., “A graphene platform for sensing biomolecules”, *Angew. Chem., - Int. Ed.*, v. 48, pp. 4785 – 4787, 2009.
- [184] HE, S., SONG, B., LI, D., ZHU, C., QI, W., WEN, Y., WANG, L., SONG, S., FANG, H., FAN, C., “A graphene nanoprobe for rapid, sensitive, and multicolor fluorescent DNA analysis”, *Adv. Funct. Mater.*, v. 20, pp. 453 – 459, 2010.
- [185] ZHAO, W., WANG, J., ZHU, Y., XU, J., CHEN, H., “Quantum Dots: Electrochemiluminescent and Photoelectrochemical Bioanalysis”, *Anal. Chem.*, v. 87, pp. 9520 – 9531, 2015.
- [186] DEVADOSS, A., SUDHAGAR, P., TERASHIMA, C., NAKATA, K., “Photoelectrochemical biosensors: New insights into promising photoelectrodes and signal amplification strategies”, *J. Photochem. Photobio C: Photochemistry Reviews*, v. 24, pp. 43 – 63, 2015.
- [187] YUE, Z., LISDAT, F., PARAK, W. J., HICKEY, S. G., TU, L., SABIR, N., DORFS, D., BIGALL, N. C., “Quantum-Dot-Based Photoelectrochemical Sensors for Chemical and Biological Detection”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 5, pp. 2800 – 2810, 2013.
- [188] CHANG, H., LV, X., ZHANG, H., LI, J., “Quantum dots sensitized graphene : In situ growth and application in photoelectrochemical cells”, *Electrochem. commun.*, v. 12, pp. 483 – 487, 2010.
- [189] YAN, Y., LIU, Q., DU, X., QIAN, J., MAO, H., WANG, K., “Visible light photoelectrochemical sensor for ultrasensitive determination of dopamine based

- on synergistic effect of graphene quantum dots and TiO₂ nanoparticles”, *Anal. Chim. Acta*, v. 853, pp. 258 – 264, 2015.
- [190] STANKOVICH, S., DIKIN, D. A., DOMMETT, G. H. B., KOHLHAAS, K. M., ZIMNEY, E. J., STACH, E. A., PINER, R. D., NGUYEN, S. T., RUOFF, R. S., “Graphene-based composite materials”, *Nature*, v. 442, pp. 282 – 286, 2006.
- [191] LIGHTCAP, I. V, KAMAT, P. V, “Fortification of CdSe quantum dots with graphene oxide. Excited state interactions and light energy conversion”, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 134, pp. 7109 – 7116, 2012.
- [192] ZHAO, X., ZHOU, S., SHEN, Q., JIANG, L.-P., ZHU, J.-J., “Fabrication of glutathione photoelectrochemical biosensor using graphene-CdS nanocomposites”, *Analyst*, v. 137, pp. 3697 – 3703, 2012.
- [193] ZHANG, X., XU, F., ZHAO, B., JI, X., YAO, Y., WU, D., GAO, Z., JIANG, K., “Synthesis of CdS quantum dots decorated graphene nanosheets and non-enzymatic photoelectrochemical detection of glucose”, *Electrochim. Acta*, v. 133, pp. 615 – 622, 2014.
- [194] JAFARI, F., SALIMI, A., NAVAEI, A., “Electrochemical and Photoelectrochemical Sensing of NADH and Ethanol Based on Immobilization of Electrogenated Chlorpromazine Sulfoxide onto Graphene-CdS Quantum Dot/Ionic Liquid Nanocomposite”, *Electroanal.*, v. 26, pp. 530 – 540, 2014.
- [195] ŠVANCARA, I., VYTRÁS, K., KALCHER, K., WALCARIUS, A., WANG, J., “Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: A review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis”, *Electroanal.*, v. 21, pp. 7 – 28, 2009.
- [196] LI, F., LI, J., FENG, Y., YANG, L., DU, Z., “Electrochemical behavior of graphene doped carbon paste electrode and its application for sensitive determination of ascorbic acid”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 157, pp. 110 – 114, 2011.
- [197] DU, M., YANG, T., MA, S., ZHAO, C., JIAO, K., “Ionic liquid-functionalized graphene as modifier for electrochemical and electrocatalytic improvement:

- Comparison of different carbon electrodes”, *Anal. Chim. Acta*, v. 690, pp. 169 – 174, 2011.
- [198] PARVIN, M. H., “Graphene paste electrode for detection of chlorpromazine”, *Electrochem. commun.*, v. 13, pp. 366 – 369, 2011.
- [199] SHAKIBAIAN, V., HADI, M., “Determination of acetazolamide by graphene paste electrode”, *J. Electroanal. Chem.*, v. 683, pp. 119 – 124, 2012.
- [200] BEITOLLAHI, H., HAMZAVI, M., TORKZADEH-MAHANI, M., SHANESAZ, M., “A Novel Strategy for Simultaneous Determination of Dopamine and Uric Acid Using a Carbon Paste Electrode Modified with CdTe Quantum Dots”, *Electroanal.*, v. 27, pp. 524 – 533, 2015.
- [201] ALVES, O. L., “Técnicas de Síntese em Atmosfera Inerte”, *Química Nova*, v. 9, pp. 276 – 281, 1986.
- [202] DONG, Y., SHAO, J., CHEN, C., LI, H., WANG, R., CHI, Y., LIN, X., CHEN, G., “Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid”, *Carbon*, v. 50, pp. 4738 – 4743, 2012.
- [203] GRABOLLE, M., SPIELES, M., LESNYAK, V., GAPONIK, N., “Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Quantum Dots: Suitable Procedures and Achievable Uncertainties”, *Analit. Chem.*, v. 81, pp. 6285 – 6294, 2009.
- [204] LIU, J., SHI, Z., YU, Y., YANG, R., ZUO, S., “Water-soluble multicolored fluorescent CdTe quantum dots: Synthesis and application for fingerprint developing”, *J. Colloid Interface Sci.*, v. 342, pp. 278 – 282, 2010.
- [205] SWAYAMBUNATHAN, V., HAYES, D., SCHMIDT, K. H., LIAO, Y. X., MEISEL, D., “Thiol surface complexation on growing cadmium sulfide clusters”, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 112, pp. 3831 – 3837, 1990.
- [206] ZHANG, Y., MI, L., WANG, P., MA, J., CHEN, J., “pH-dependent aggregation and photoluminescence behavior of thiol-capped CdTe quantum dots in aqueous

- solutions”, *J. Lumin.*, v. 128, pp. 1948 – 1951, 2008.
- [207] SHRIVER D.F., ATKINS, Inorganic Chemistry, 5^a Ed., Bookman.
- [208] ZHANG, J., LI, J., ZHANG, J., XIE, R., YANG, W., “Aqueous synthesis of ZnSe nanocrystals by using glutathione as ligand: The pH-mediated coordination of Zn^{2+} with glutathione”, *J. Phys. Chem. C*, v. 114, pp. 11087 – 11091, 2010.
- [209] BU, H.-B., KIKUNAGA, H., SHIMURA, K., TAKAHASI, K., TANIGUCHI, T., KIM, D., “Hydrothermal synthesis of thiol-capped CdTe nanoparticles and their optical properties”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 15, pp. 2903 – 2911, 2013.
- [210] BILECKA, I., NIEDERBERGER, M., "Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis", *Nanoscale*, v. 2, pp. 1358 – 1374, 2010.
- [211] XUE, M., WANG, X., WANG, H., TANG, B., “The preparation of glutathione-capped CdTe quantum dots and their use in imaging of cells”, *Talanta*, v. 83, pp. 1680 – 1686, 2011.
- [212] GURUSINGHE, N.P., HEWA-KASAKARAGE, N.N., ZAMKOV, M., “Composition-tunable properties of $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ alloy nanocrystals”, *J. Phys. Chem. C*, v. 112, pp. 12795 – 12800, 2008.
- [213] SWAFFORD, L. A., WEIGAND, L. A., II, M. J. B., MCBRIDE, J. R., RAPAPORT, J. L., WATT, T. L., DIXIT, S. K., FELDMAN, L. C., ROSENTHAL, S. J., “Homogeneously Alloyed $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ Nanocrystals: Synthesis, Characterization and Composition / Size-Dependent Band Gap”, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, pp. 12299 – 12306, 2006.
- [214] CARRILLO-CARRIÓN, C., CÁRDENAS, S., SIMONET, B. M., VALCÁRCEL, M., “Quantum dots luminescence enhancement due to illumination with UV/Vis light”, *Chem. Commun.*, v. 35, pp. 5214 – 5226, 2009.
- [215] LI, Z., WANG, Y.-X., ZANG, G.-X., HAN, Y.-J., "Luminescent properties dependence of water-soluble CdTe quantum dots on stabilizing agents and reaction time", *J. Cent. South Univ. Technol.*, v. 17, pp. 1148 – 1154, 2010.
- [216] BAE, Y., MYUNG, N., BARD, A.J., "Electrochemistry and Eletrogenerated

- Chemiluminescence of CdTe Nanoparticles", *NanoLetters*, v. 5, pp. 1153 – 1161, 2004.
- [217] DEEPA, K.G., NAGARAJU, J., "Growth and photovoltaic performance of SnS quantum dots", *Mater. Sci. Eng. B*, v. 177, pp. 1023 – 1028, 2012.
- [218] GUO, J., YANG, W., WANG, C., "Systematic Study of the Photoluminescence Dependence of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals on the Reaction Conditions", *J. Phys. Chem. B*, v. 2, pp. 17467 – 17473, 2005.
- [219] YANG, Y., JIN, Y., HE, H., WANG, Q., TU, Y., LU, H., YE, Z., "Dopant-induced shape evolution of colloidal nanocrystals: The case of zinc oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, v. 132, pp. 13381 – 13394, 2010.
- [220] SHARMA, M., JEEVANANDAM P., "Magnesium doping in hierarchical ZnO nanostructures and studies on optical properties", *Superlattices Microstruct.*, v. 52, pp. 1083 – 1092, 2012.
- [221] DRIEF, F., TADJER, A., MESRI, D., AOURAG, H., "First principles study of structural, electronic, elastic and optical properties of MgS, MgSe and MgTe", *Catal. Today*, v. 89, pp. 343 – 355, 2004.
- [222] YANG, J. H., CHEN, S., YIN, W. J., GONG, X. G., WALSH, A., WEI, S. H., "Electronic structure and phase stability of MgTe, ZnTe, CdTe, and their alloys in the B3, B4, and B8 structures", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, v. 79, pp. 1 – 7, 2009.
- [223] CHEN, Y., LI, S., HUANG, L., PAN, D., "Green and Facile Synthesis of Water-Soluble Cu-In-S/ZnS Core/Shell Quantum Dots", *Inorg. Chem.*, v. 52, pp. 7819 – 1821, 2013.
- [224] SONG, J., JIANG, T., GUO, T., LIU, L., WANG, H., XIA, T., ZHANG, W., YE, X., YANG, M., ZHU, L., XIA, R., XU, X., "Facile synthesis of water-soluble Zn-doped AgIn₅S₈/ZnS core/shell fluorescent nanocrystals and their biological application", *Inorg. Chem.*, v. 54, pp. 1627 – 1633, 2015.
- [225] WANG, C., ZHANG, H., XU, S., LV, N., LIU, Y., LI, M., SUN, H., ZHANG, J.,

- YANG, B., "Sodium-Citrate-Assisted Synthesis of Aqueous CdTe Nanocrystals: Giving New Insight into the Effect of Ligand Shell", *J. Phys. Chem. C*, v. 113, pp. 827 – 833, 2009.
- [226] SUN, Y.-P., ZHOU, B., LIN, Y., WANG, W., FERNANDO, K. A. S., PATHAK, P., MEZIANI, M. J., HARRUFF, B. A., WANG, X., WANG, H., LUO, P. G., YANG, H., KOSE, M. E., CHEN, B., VECA, L. M., XIE, S.-Y., "Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence", *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, pp. 7756 – 7757, 2006.
- [227] LIN, Y., ZHANG, K., CHEN, W., LIU, Y., GENG, Z., ZENG, J., YAN, L., "Dramatically enhanced photoresponse of reduced graphene oxide with linker-free anchored CdSe nanoparticles", *ACS Nano*, v. 4, pp 3033 – 3038, 2010.
- [228] LI, L., LIU, K., YANG, G., WANG, C., ZHANG, J., "Fabrication of Graphene – Quantum Dots Composites for Sensitive Electrogenerated Chemiluminescence Immunosensing", *Adv. Func. Mater.*, v. 21, pp. 869 – 878, 2011.
- [229] CAO, A., LIU, Z., CHU, S., WU, M., YE, Z., CAI, Z., CHANG, Y., WANG, S., GONG, Q., LIU, Y., "A Facile One-step Method to Produce Graphene – CdS Quantum Dot Nanocomposites as Promising Optoelectronic Materials", *Adv. Mater.*, v. 22, pp. 103 – 106, 2010.
- [230] ZEDAN, A. F., SAPPAL, S., MOUSSA, S., EL-SHALL, M. S., "Ligand-Controlled Microwave Synthesis of Cubic and Hexagonal CdSe Nanocrystals Supported on Graphene. Photoluminescence Quenching by Graphene", *J. Phys. Chem. C*, v. 144, pp. 19920 – 19927, 2010.
- [231] MARCH, G., NGUYEN, T., PIRO, B., "Modified Electrodes Used for Electrochemical Detection of Metal Ions in Environmental Analysis", *Biosensors*, v. 5, pp. 241 – 275, 2015.
- [232] HU, S., WANG, Y., WANG, X., XU, L., XIANG, J., SUN, W., "Electrochemical detection of hydroquinone with a gold nanoparticle and graphene modified carbon ionic liquid electrode", *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 168, pp. 27 – 33, 2012.

- [233] WANG, L., BAI, J., HUANG, P., WANG, H., ZHANG, L., “Electrochemical Behavior and Determination of Epinephrine at a Penicillamine Self-assembled Gold Electrode”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 1, pp. 238 – 249, 2006.
- [234] CUI, F., ZHANG, X., “Electrochemical sensor for epinephrine based on a glassy carbon electrode modified with graphene/gold nanocomposites”, *J. Electroanal. Chem.*, v. 669, pp. 35 – 41, 2012.
- [235] CINCOTTO, F. H., CINCOTTO, F. H., CANEVARI, T. C., CAMPOS, A. M., “Simultaneous Determination of Epinephrine and Dopamine by Electrochemical Reduction on the Hybrid Material SiO₂/Graphene Oxide Decorated with Ag Nanoparticles”, *Analyst*, v. 139, pp. 4634 – 4640, 2014.
- [236] MA, W., SUN, D. M., “The electrochemical properties of dopamine, epinephrine and their simultaneous determination at a poly(L-methionine) modified electrode”, *Russ. J. Electrochem.*, v. 43, pp. 1382 – 1389, 2007.
- [237] GHICA, M. E., BRETT, C. M. A., “Simple and Efficient Epinephrine Sensor Based on Carbon Nanotube Modified Carbon Film Electrodes”, *Anal. Lett.*, v. 46, pp. 1379 – 1393, 2013.
- [238] KANG, H., JIN, Y., HAN, Q., “Electrochemical Detection of Epinephrine Using an L-Glutamic Acid Functionalized Graphene Modified Electrode”, *Anal. Letters*, v. 47, pp. 37 – 41, 2013.
- [239] ZHANG, H. M., ZHOU, X. L., HUI, R. T., LI, N. Q., LIU, D. P., “Studies of the electrochemical behavior of epinephrine at a homocysteine self-assembled electrode”, *Talanta*, v. 56, pp. 1081 – 1088, 2002.
- [240] WANG, S. F., DU, D., ZOU, Q. C., “Electrochemical behavior of epinephrine at L-cysteine self-assembled monolayers modified gold electrode”, *Talanta*, v. 57, pp. 687 – 692, 2002.
- [241] IDRIS, I. R., HILL, R., SANDS, K. A., THOMSON, G. A., “Short Report Retrospective analysis of abnormal 24-h urinary free catecholamine concentration in screening for pheochromocytoma”, *Ann. Clin. Biochem.*, v. 40, pp. 283 – 285, 2003.

- [242] LI, X., “Selective Determination of Epinephrine in the Presence of Ascorbic Acid and Dopamine Using a Glassy Carbon Electrode Modified with Valine”, *Internat. J. Chem.*, v. 2, pp. 627 – 632, 2010.
- [243] SHANKAR, S. S., SWAMY, B. E. K., “Detection of Epinephrine in Presence of Serotonin and Ascorbic Acid by TTAB Modified Carbon Paste Electrode: A Voltammetric Study”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 9, pp. 1321 – 1339, 2014.
- [244] KACHOOSANGI, R. T., WILDGOOSE, G. G., COMPTON, R. G., “Using capsaicin modified multiwalled carbon nanotube based electrodes and p-chloranil modified carbon paste electrodes for the determination of amines: Application to benzocaine and lidocaine”, *Electroanal.*, v. 20, pp. 2495 – 2500, 2008.
- [245] YANG, G., ZHAO, F., “A novel electrochemical sensor for the determination of lidocaine based on surface-imprinting on porous three-dimensional film”, *J. Mater. Chem. C*, v. 2, pp. 10201 – 10208, 2014.
- [246] OLIVEIRA, R. T. S., SALAZAR-BANDA, G. R., FERREIRA, V. S., OLIVEIRA, S. C., AVACA, A., “Electroanalytical Determination of Lidocaine in Pharmaceutical Preparations Using Boron-Doped Diamond Electrodes”, *Electroanal.*, v. 19, pp. 1189 – 1194, 2007.
- [247] KHAN, I., SUBHAN, F., AHMAD, I., ALI, Z., “Structural and optoelectronic properties of Mg substituted ZTe (Z=Zn, Cd and Hg)”, *J. Phys. Chem. Solids*, v. 83, pp. 75 – 84, 2015.
- [248] NASRALLAH, S. ABDI-BEN, MNASRI, S., SFINA, N., BOUARISSA, N., SAID, M., “Calculation of band offsets in $\text{Cd}_{1-x}\text{X}_x\text{Te}$ alloys, X = Zn, Mg, Hg and Mn and magnetic effects in CdMnTe ”, *J. Alloys Compd.*, v. 509, pp. 7677 – 7683, 2011.
- [249] ROMANO, R., “Estrutura e Modelos de Ligação Química para Semicondutores III-V e II-VI”, Monografia, Unicamp, pp. 1 – 32.
- [250] SMART, L. MOOREE., "Solid state chemistry: Na Introduction", 3ª Ed., by Taylor & Francis Group, LLC, 2005.

- [251] HOSSAIN, A., V. YAKIMOVICH, A., BOLOTNIKOV, E., BOLTON, K., CAMARDA, G. S., CUI, Y., FRANC, J., GUL, R., KIM, K., PITTMAN, H., YANG, G., HERPST, R., JAMES, R. B., “Development of Cadmium Magnesium Telluride ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$) for room temperature X- and gamma-ray detectors”, *J. Cryst. Growth*, v. 379, pp. 34 – 40, 2013.
- [252] YU, PETER Y., CARDONA, M., "Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties", 4ª Ed., Springer, 2010.
- [253] PERSSON, C. ZUNGER, A., “s-d coupling in zinc-blende semiconductors”, *Phys. Rev. B*, v. 68, pp. 073205-1 – 073205-4, 2003.
- [254] ZAKHAROV, O., RUBIO, A., BLASÉ, X., COHEN, M. L., LOUIE, S. G., “Quasiparticle band structures of six II-VI compounds: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe and CdTe”, *Phys. Rev. B*, v. 50, pp. 10780–10787, 1994.
- [255] MOOSER, E. PEARSON, W. B., “On the crystal chemistry of normal valence compounds”, *Acta Crystallogr.*, v. 12, pp. 1015 – 1022, 1959.
- [256] PHILLIPS, J. C., “Ionicity of the chemical bond in crystals”, *Rev. Mod. Phys.*, v. 42, pp. 317 – 356, 1970.
- [257] PHILLIPS, J. C., “Bonds and Bands in Semiconductors”, *Sci.*, v. 169, pp. 1035 – 1042, 1970.
- [258] WEI, S.-H., ZHANG, S. B., ZUNGER, A., “First-principles calculation of band offsets, optical bowings, and defects in CdS, CdSe, CdTe and their alloys”, *J. Appl. Phys.*, v. 87, p. 1304 – 1311, 2000.
- [259] WEI, S. H., ZUNGER, A., “Calculated natural band offsets of all II-VI and III-V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals”, *Appl. Phys. Lett.*, v. 72, pp. 2011 – 2013, 1998.
- [260] LEE, G., LEE, M. H., IHM, J., “Role of d electrons in the zinc-blende semiconductors”, *Phys. Rev. B*, v. 52, pp. 1459 – 1462, 1995.

Apêndice I.

Semicondutores Bulk II-VI

Desde a década de 60, os semicondutores binários calcogenetos do tipo II-VI tem recebido grande atenção da comunidade científica para diferentes aplicações optoeletrônicas, tais como: células solar, LED's, lasers, sensores e detectores de radiação. Esse interesse de pesquisadores e da indústria optoeletrônica se deve as suas inúmeras propriedades físicas, destacando-se: energia do band gap, coeficiente óptico, massa efetiva, constantes de rede, mobilidade e magnetização.

Estrutura Cristalina

Os semicondutores binários II-VI são formados de compostos calcogenetos XTe, XSe e XS, em que X= Mg, Zn, Cd, Hg, são metais pertencentes as famílias IIA e IIB. Esses semicondutores também podem ser obtidos na forma de ligas ternárias e quaternárias de diferentes composições dos metais como, por exemplo, MgXTe (X= Zn, Cd, Hg), CdXTe (X=Mg, Mn, Zn, Hg), entre outras combinações que tornam o material ainda mais atrativo pela possibilidade de modificar suas propriedades físicas e melhorar as propriedades de acordo com a aplicação desejada [222], [247], [248].

Os compostos formados entre metais e ametais, de fórmula geral $A^N B^{8-N}$ (N = número de elétrons) exibem estruturas baseadas na coordenação tetraédrica (Fig. 60) de dois tipos principais. A esfalerita, blenda de zinco ou ZnS-cúbica tem a estrutura baseada em arranjos de tetraedros regulares do ânion e do cátion (Fig 1a) porém, neste caso, os cátions ocupam um tipo de buraco tetraédrico de maneira que um cátion no centro do tetraedro é ligado a quatro átomos e vice-versa, obtendo-se a coordenação 4,4. Sendo assim, a estrutura apresenta sequência de camadas ABCABC.

A wurtzita ou ZnS-hexagonal é derivada de um arranjo de ânions de empacotamento compacto hexagonal, diferindo da esfalerita justamente na sequência da sobreposição das camadas cuja sequencia, no caso da wurtzita, é ABAB (Fig 60b) [207], [249], [250]. No entanto, o tipo de estrutura formada dependerá das condições de crescimento.

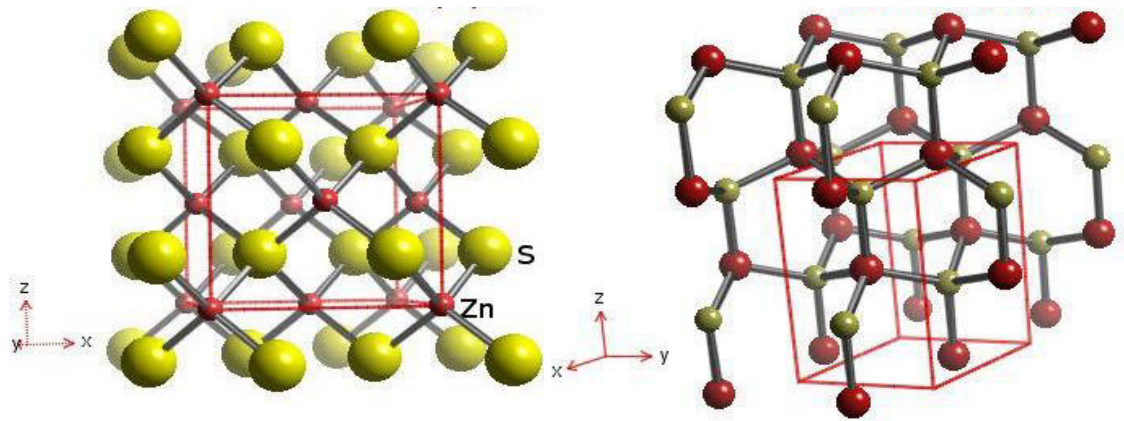


Figura 59. Estruturas (a) blenda de zinco; (b) wurtzita. Figuras obtida da ref. [249].

As ligas ternárias são formadas quando há combinação de dois compostos binários, como por exemplo, $A^N C^{8-N}$ e $B^N C^{8-N}$. Quando são substituídas por um ânion, as ligas ternárias tem fórmula geral, $AC_{1-y}D_y$, em que x representa a fração de átomos B substituídos na rede aniônica. De forma similar, pode ser obtidas ligas ternárias substituídas por cátions, com fórmula geral $A_{1-x}B_xC$. Os compostos binários de ZnTe, CdTe, HgTe possuem a estrutura cristalina blenda de zinco, enquanto, MgTe tem estrutura wurtzita. Quando são formadas ligas ternárias particularmente, por substituição parcial de Mg em compostos de ZnTe e CdTe, a estrutura da liga vai depender da composição. Por exemplo, se a composição do Mg for até 80%, é possível obter compostos com a estrutura blenda de zinco e quando a composição está acima de 80%, a estrutura mais provável é a da wurtzita. Por outro lado, a substituição de Zn em compostos de CdTe formará compostos estáveis de estrutura de blenda de zinco em todas as composições [222], [247]. O coeficiente de segregação é um importante fator na determinação homogeneidade da liga ternária. Portanto, o coeficiente de segregação próximo a 1,0 do magnésio em CdTe tornaria a distribuição de Mg em CdTe mais homogênea, quando comparado a 1,3 do Zn em CdTe. Outro fator importante seriam as constantes de retículo, que são muito próximas entre si: CdTe (6,48Å) e MgTe (6,42Å), comparadas ao de ZnTe (6,1 Å) e CdTe (6,48Å), resultando em estruturas de elevada cristalinidade [251].

As propriedades de um semiconductor sejam elas eletrônicas, ópticas, magnéticas ou de superfície, são uma consequência do comportamento de seus elétrons. Neste contexto, para entender o comportamento microscópico dos elétrons em um sólido, é conveniente estudar os modelos considerados físicos ou químicos. Para determinar a estrutura de bandas, uma variedade de métodos foi aplicada, e entre os mais populares, destacam-se: o modelo do elétron livre, pseudopotencial, $k.p$ e aproximação *tight-binding* (ATB) ou combinação Linear de orbitais moleculares (LCAO). Esses diferentes modelos foram adotados por físicos e químicos, para reduzir a complexidade matemática envolvida utilizando, assim, aproximações que permitam entender e prever as propriedades eletrônicas dos semicondutores [40], [252]. De forma geral, nos modelos que são considerados físicos, os semicondutores experimentam um potencial periódico causado pelos átomos na rede cristalina. Portanto, elétrons nas bandas de valência e de condução se movem dentro do sólido. Antes de analisar os níveis de energia de um elétron perturbado pelo potencial periódico da rede cristalina, pode-se primeiro considerar um elétron livre no vácuo, o que é descrito apenas por uma onda plana [37], e tem um contínuo de níveis de energia dado pela relação de dispersão de energia (Fig 61a).

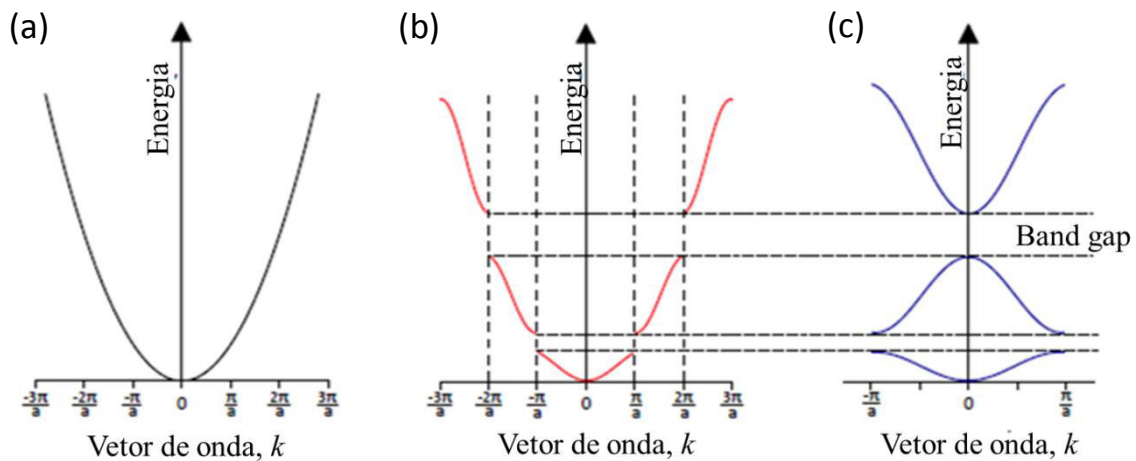


Figura 60. (a) Relação de dispersão de um elétron no vácuo, (b) Relação de dispersão de um elétron em um cristal unidimensional com parâmetro de rede a . (c) Esquema da zona reduzida para a relação de dispersão dado em (b). Figura adaptada da Ref. [41].

Quando o comprimento de onda dos elétrons, em um cristal unidimensional com parâmetro de rede a (Fig. 61b), é duas vezes o espaçamento da rede, ou em outras palavras quando o vetor de onda, $k = \pi/a$, os elétrons são difratados pelo potencial da rede

cristalina. Essas difrações resultam em ondas estacionárias, descritas por uma combinação linear das ondas planas com $k = \pi/a$ e $k = -\pi/a$. Isto provoca uma diferença significativa de energia entre as duas ondas estacionárias, porque a primeira concentra a probabilidade de elétrons nos íons (baixando a energia potencial), ao passo que a segunda onda estacionária concentra-se entre os íons (aumentando a energia potencial). Assim, devido à diferença na distribuição de carga eletrônica, as duas ondas estacionárias têm uma diferença de energia no mesmo valor de k , que conduz a um intervalo de energia na relação de dispersão. A periodicidade da rede causa difração de Bragg e ocorre em múltiplos valores de k ($k = n\pi/a$, em que n é um número inteiro). Isto leva a uma relação de dispersão de energia contendo intervalos múltiplos, que são chamados de separação de bandas (*band gap*) [37].

Em três dimensões, as bandas são denominadas Zonas de Brillouin (Fig 62). Como os parâmetros da cela não são necessariamente idênticos nos três eixos cristalográficos, as bandas proibidas podem surgir para diferentes valores de k . A primeira zona Brillouin no espaço recíproco depende principalmente do retículo de Bravais. Quando a estrutura cristalina é do tipo blenda de zinco como, por exemplo, ZnTe, CdTe, MgCdTe, ZnCdTe, a primeira zona Brillouin é o ponto Γ , localizado em $k_{x,y,z} = 0$ (Fig 62) [37], [68], [253], [254].

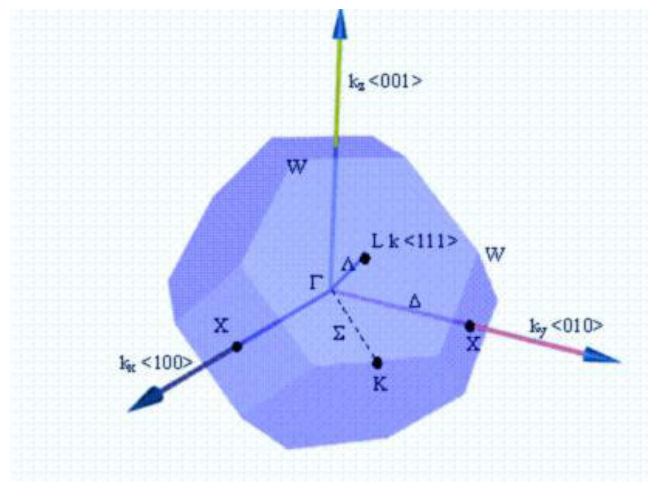


Figura 61. Representação da primeira zona de Brillouin para a estrutura cúbica de face centrada.

A forma mais apropriada para descrever a dependência de energia dos elétrons em um cristal semiconductor tridimensional é apresentada na Fig.63, para a estrutura de banda de ligas ternárias de $Mg_xCd_{1-x}Te$ (blenda de zinco) de diferentes composições

[247], sendo que os símbolos do eixo X apresentados na figura 63 correspondem aos símbolos que aparecem na representação da primeira zona de Brillouin, Fig. 62.

No diagrama, é possível analisar a evolução de energia quando vai de um ponto a outro na zona Brillouin, ou seja, *band gap* direto, da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Portanto, temos os valores de band gap 1,56eV, 1,90eV, 2,38eV, 2,80eV e 3,42eV para CdTe, $\text{Mg}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{Te}$, $\text{Mg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$, $\text{Mg}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$ e MgTe respectivamente.

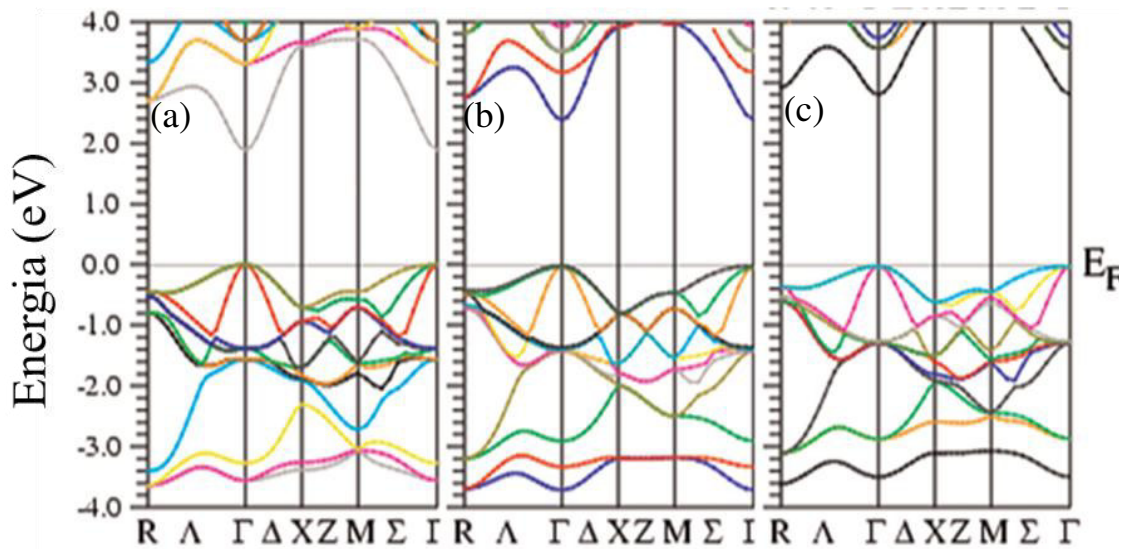


Figura 62. Energias de separação das bandas das ligas ternárias obtidas dos semicondutores binários CdTe e MgTe. (a) $\text{Mg}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{Te}$, (b) $\text{Mg}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ (c) $\text{Mg}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$. Figura adaptada da Ref.[247].

No modelo químico denominado aproximação *tight – binding* (ATB) ou combinação linear de orbitais moleculares (LCAO), os elétrons estão fortemente associados ao núcleo através dos orbitais atômicos. Nos sólidos II-VI, as combinações lineares dos orbitais atômicos (OAs) de átomos diferentes formam orbitais moleculares (OMs) em moléculas heteronucleares. Ou seja, o sólido é tratado como uma grande molécula. Entretanto, os orbitais não são tratados como ondas deslocalizadas ou como sendo afetados pelo potencial periódico do cristal, como descrito no modelo anterior [250].

Nos semicondutores II-VI, assim como nas moléculas heteronucleares, a natureza dos orbitais moleculares (OM), formados a partir de orbitais atômicos (OA), depende da diferença de energia dos OA, ou seja, da diferença de eletronegatividade entre os átomos diferentes. Isto tem influência, no caráter da ligação, isto é, nesses compostos existe a transferência parcial da densidade eletrônica do átomo de menor ao de maior

eletronegatividade, conferindo um caráter parcialmente iônico na ligação, ou seja, esses compostos são iono-covalentes. Para os semicondutores, a soma da fração de caráter iônico (f_i) e a fração de caráter covalente (f_c) deve ser igual a 1.

Quando são analisados compostos binários de diferentes calcogenetos como, por exemplo, MgS, MgSe e MgTe, a ordem decrescente de transferência de carga é dada por $\text{MgS} > \text{MgSe} > \text{MgTe}$, sendo os calcogenetos mais eletronegativos que o Mg. Os compostos de Mg exibem um grande caráter de ionicidade, que indica que estes são os materiais mais iônicos da família II-VI. A ionicidade está diretamente associada para o caráter da ligação química e proporciona um meio para explicar e classificar as propriedades dos compostos II-VI [221]. Os compostos de ZnTe e CdTe apresentam uma menor diferença de eletronegatividade quando comparado ao MgTe, ou seja, exibem um caráter mais covalente na ligação. Em descrições anteriores, de outros pesquisadores, pode ser constatado que o aumento da f_c da ligação química resulta em compostos com a coordenação tetraédrica. Contudo, compostos com estrutura wurtzita são encontrados quando a f_i é aumentada [255]–[257].

As bandas eletrônicas dos semicondutores binários, que são formadas por combinações de diferentes proporções entre os OAs de ambos os elementos, seriam na verdade, o resultado de combinações onde os OAs do elemento mais eletronegativo contribuem de forma mais significativa com a formação da banda de valência (BV) e o elemento de menor eletronegatividade, contribuem em maior proporção para a banda de condução (BC). A formação das bandas em semicondutores como MgTe pode ser descrita como: elétrons da camada interna da banda de valência ($1s^2 2s^2$) Mg, ($(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6)$ Te, e elétrons que contribuem com a parte superior da BV, Mg ($2p^6$) e Te ($4d^{10} 5s^2 5p^4$). Em semicondutores como ZnTe e CdTe a banda de valência ainda sofrerá influencia dos elétrons ($3d^{10}$) Zn e ($4d^{10}$) Cd. Entretanto, a BC será formada por orbitais vazios (3s, 3p) Mg, (4s) Zn e (5s) Cd para semicondutores de diferentes metais [221], [222], [258], [259].

As energias de separação das bandas obtidas para os compostos II-VI (Fig. 64), MgTe, ZnTe, CdTe, exibem os valores de 3.50 eV, 2.35 eV e 1.48 eV, respectivamente, sendo que tal resultado é uma resposta da estrutura eletrônica para cada um dos semicondutores.

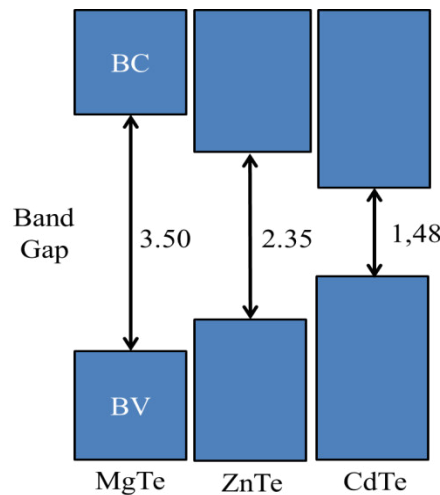


Figura 63. Separação de bandas de compostos semicondutores de blenda de zinco II-Te. Figura representativa adaptada da Ref. [222].

A energia de band gap do MgTe é maior que a do ZnTe e do CdTe, como consequência dos deslocamentos ocorridos nas bordas das bandas de condução e de valência. A banda de condução dos compostos calcogenetos de Mg, Zn e Cd é formada pelo orbital s de diferentes energias para cada um deles. Neste caso, a borda da banda de condução do Mg será mais deslocada para cima na escala de energia devido ao orbital s do Mg apresentar maior energia comparado aos metais Zn e Cd. Na banda de valência. A razão disto se deve ao acoplamento do orbital p do ânion com o orbital d do cátion para o Zn e para o Cd, pois no Mg não ocorre a presença da influência do orbital d. Neste caso, o acoplamento vai empurrar para maiores energias a banda de valência (diminuindo a separação de energia entre as duas bandas), Figura 64.

O band gap do ZnTe é mais largo que o CdTe. O que pode ser explicado pela sua menor constante de rede (6,1 Å) e comprimento de ligação mais curto. O orbital d do Zn tem maior energia e tamanho atômico menor, sugerindo maior acoplamento p-d com o Te. Embora o Cd apresente orbitais d profundos e acoplamento p-d, com o Te, mais fraco que o Zn, as constantes de rede mais elevadas dos compostos Cd resultam em sua borda de valência deslocada para maiores energias, quando comparadas aos compostos de Zn [259], [260].

Em sistemas de ligas ternárias, o band gap será dependente da composição e dos tipos de semicondutores binários de que são constituídas as ligas. Entretanto, para calcular o band gap de compostos ternários, utiliza-se a Equação 11:

$$E_g^{A_xB_1-xT^s}(x) = xE_g^{AT^s} + (1-x)E_g^{BT^s} - b_g x(1-x) \quad \text{Equação 11}$$

Sendo, $E_g(ATe)$ e $E_g(BTe)$ são os band gap de ATe e BTe , b_g parâmetro *bowing*. O parâmetro *bowing* é composto de três constituintes, $b_g = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR}$. As contribuições do termo *VD*, expansão ou compressão da constante de rede em equilíbrio dos semicondutores binários para a constante de rede da liga ternária; o termo *CE*, intercâmbio de carga na mistura dos compostos binários e *SR*, relaxação da estrutura. [222].

As transições eletrônicas em semicondutores de dimensão macroscópica acontecem quando um elétron pode ser promovido da banda de valência (BV), completamente preenchida com elétrons, para a banda de condução (BC), desocupada, como resultado de uma perturbação externa, como por exemplo, quando o elétron absorve um fóton de energia igual ou maior que a separação das bandas. Após a transição, na BV há a formação de um buraco, de carga positiva, h^+ , e massa efetiva (m_h) enquanto, a BC, está sendo agora ocupada por um elétron de carga negativa, e^- , e massa efetiva (m_e). Devido a sua carga, elétrons e buracos são geralmente referidos como carregadores de carga. Adicionalmente, as massas efetivas são introduzidas para demonstrar a interação da partícula com a rede cristalina periódica, refletindo com isso, a mobilidade de um carregador de carga (elétron ou buraco) na rede [37].

Como elétrons e buracos têm cargas opostas, sua interação via potencial coulômbico, forma um par elétron-buraco que pode ser descrito como uma *quasi* partícula, o chamado *éxciton* [252]. A formação de um *éxciton* requer uma quantidade mínima de energia dado pela Equação 12 [37].

$$E = \hbar\omega = E_g + E_{e,kin} + E_{h,kin} \quad \text{Equação 12}$$

Em que $E_{e,kin}$ e $E_{h,kin}$ são as energias cinéticas do elétron e buraco, respectivamente, e E_g é o band gap do semicondutor. Além disso, o momento de conservação exige que:

$$\hbar k_{cb} = \hbar K_{vb} + \hbar K_{fóton} \quad \text{Equação 13}$$

Onde K_{cb} e K_{vb} são os vetores de onda para a promoção do elétron na BC e o buraco na BV, respectivamente. Como os fótons têm momento desprezível, $K_{cb} = K_{vb}$, devem ser satisfeitas. Portanto, sem outras perturbações externas, apenas as transições

dentro dos mesmos valores de k (isto é, transições diretas ou verticais) podem ocorrer, tal como pode ser visto na Figura 65 [37][41].

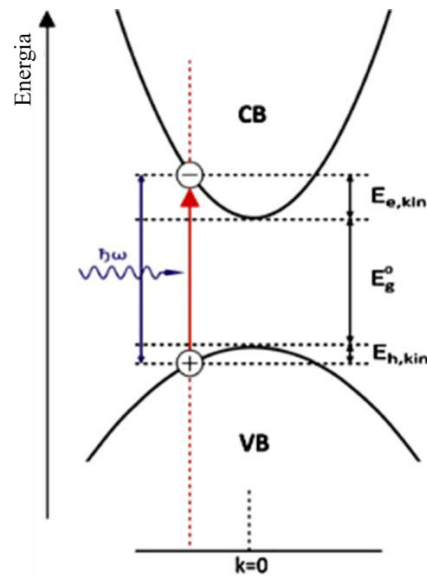


Figura 64. Representação esquemática da promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução em um semiconductor de band gap direto como resultado da absorção de um fóton.