



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PAULO ADRIANO XAVIER

**ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS E DE DOPAGEM DE  
NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES DE ZnS COM**

**ÍONS  $\text{Co}^{2+}$  E  $\text{Cu}^{2+}$**

SÃO CRISTÓVÃO

SERGIPE-BRASIL 2013

PAULO ADRIANO XAVIER

**ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS E DE DOPAGEM DE  
NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES DE ZnS COM  
IONS  $\text{Co}^{2+}$  E  $\text{Cu}^{2+}$**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Química da UFS como parte dos  
requisitos necessários para a  
obtenção do título de Mestre em  
Química (M.Sc.)

**ORIENTADORA: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Iara de Fátima Gimenez**

SÃO CRISTÓVÃO

SERGIPE-BRASIL 2013

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

X3e Xavier, Paulo Adriano  
Estudos espectroscópicos e de dopagem de nanocristais  
semicondutores de ZnS com íons  $\text{Co}^{2+}$   $\text{Cu}^{2+}$  / Paulo Adriano Xavier  
; orientadora Iara de Fátima Gimenez. – São Cristóvão, 2013.  
65 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de  
Sergipe, 2013.

1. Nanocristais 2. Materiais nanoestruturados. 3. Sulfeto de  
zinco. 4. Semicondutores. 5. Semicondutores – Dopagem. I.  
Gimenez, Iara de Fátima, orient. II. Título.

CDU 544.228

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação  
de Mestrado de Paulo Adriano Xavier apresentada  
ao Programa de Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal de Sergipe em 10/09/2013.

*Fátima Gimenez*

---

Profa. Dra. Iara de Fátima Gimenez  
DQI, UFS

*Nivan Bezerra da Costa Júnior*

---

Prof. Dr. Nivan Bezerra da Costa Júnior  
DQI, UFS

*Mario Ernesto Giroldo Valerio*

---

Prof. Dr. Mario Ernesto Giroldo Valerio  
DFI, UFS

# AGRADECIMENTOS

- # Agradeço a Deus por esse momento.
- # A minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr. Iara de Fátima Gimenez pela orientação.
- # A minha família principalmente a minha Mãe Maria, e meus irmãos Fabio, Marcos, Carla e Ana que dentro de suas possibilidades estiveram presente de maneira incondicional dando apoio, carinho, afeto e muita dedicação.
- # Agradeço aos docentes do NPGQ da UFS que contribuíram de alguma maneira para a minha formação.
- # Agradeço ao Prof<sup>o</sup> Dr. Luis Eduardo, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFS, por disponibilizar os laboratórios para a caracterização de nossas amostras.
- # Ao prof<sup>o</sup>. Dr. Nivan Bezerra da Costa Jr (DQI/UFS), Dr. Adriano Boff (DQI/UFS), e Dr. Mario Ernesto (DFI/UFS) por terem aceitado participar da banca de qualificação e da defesa.
- # Ao Prof<sup>o</sup> Dr Luis Pereira pelas medidas de TEM.
- # Aos amigos de laboratório Ricardo, Lane, Cris, Mirna, Charlene, José Carlos, principalmente pela colaboração no trabalho.
- # Aos amigos : Thalita, Thaianne, Eduardo, Leila, Braz, Vanessa, Thiago, Suzanne, Fabiana, Dani, Jacky, Luis, Renata, Cecília, Edna Shirlei, Tati, Silvanio, André, Jeane, João Paulo, Jamille, Marcelo, Jefferson, Luciana, Rivaldo, Egildo, Edinaldo. Muito obrigado pelo apoio e amizade.
- # Ao CNPq, CAPES e FAPTEC pelos auxílios concedidos.

## RESUMO

Resumo da dissertação apresentada ao NPGQ/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Química (M.Sc.)

### ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS E DE DOPAGEM DE NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES DE ZnS COM ÍONS $\text{Co}^{2+}$ E $\text{Cu}^{2+}$

Paulo Adriano Xavier

Setembro/2013

Orientadora: Iara de Fátima Gimenez

Programa de Pós Graduação em Química

No presente trabalho foram estudados nanocristais semicondutores, também conhecidos como pontos quânticos ou “*quantum dots*”, selecionando-se especificamente o sulfeto de zinco (ZnS). Foram utilizados dois diferentes agentes estabilizantes (glutathiona e N-acetil-L-cisteína) na obtenção de nanocristais de ZnS por via aquosa. Buscou-se avaliar, especificamente, a eficiência dos agentes tióis na estabilização das suspensões de nanocristais frente à agregação, no controle e distribuição de tamanhos das partículas, bem como nas propriedades ópticas. Estudou-se, além disto, o efeito da dopagem com íons de metais de transição ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ ) nas propriedades de fluorescência. Por fim, foi avaliada a possibilidade de transferência de energia entre os nanocristais semicondutores dopados e o corante safranina.

Os nanocristais semicondutores de ZnS estabilizados por glutathiona e por N-acetil-L-cisteína foram obtidos com tamanhos abaixo de 5 nm, formas aproximadamente esféricas e livres de agregação, evidenciando que ambos agentes

estabilizantes foram eficientes. Ambos agentes estabilizantes levaram à formação de nanocristais com emissões na região do azul, características do envolvimento de estados de defeito de superfície do ZnS. No entanto, as amostras preparadas com glutatona apresentaram maiores intensidades de fluorescência, quando comparadas com aquelas preparadas com N-acetil-L-cisteína.

A dopagem dos nanocristais semicondutores ZnS/Glu com íons cobre e cobalto teve um efeito de diminuir as intensidades de fluorescência dependente da concentração nominal dos dopantes em ambos os casos, sugerindo que o cobalto atua de modo análogo ao cobre. Considerando-se tanto o efeito sobre as intensidades de emissão do ZnS quanto a ausência de transições d-d do metal, o estudo sugeriu que a dopagem reduz a concentração de vacâncias de cátions, bem como o envolvimento de pelo menos um dos estados eletrônicos do cobalto nos processos de transição. Não se observou variações nos comprimentos de onda para diferentes concentrações dos dopantes, provavelmente pela ausência de interferência no tamanho dos nanocristais semicondutores formados.

Por fim, o estudo preliminar da supressão de fluorescência dos nanocristais semicondutores pelo efeito de diferentes concentrações do corante safranina mostrou que concentrações significativamente baixas do corante foram suficientes para diminuir a intensidade de fluorescência. Diferentes componentes das bandas de emissão dos nanocristais semicondutores foram influenciados de modo distinto. A análise dos dados pelos gráficos de Stern-Volmer sugeriu a ocorrência de mais de um processo de transferência (energia e/ou elétrons). Este estudo será aprofundado nos trabalhos futuros.

**Palavras-chave:** Nanocristais de Semicondutores, Sulfeto de Zinco, Dopagem de Semicondutores, Supressão de Fluorescência.

## ABSTRACT

Abstract of Dissertation presented to NPGQ/UFS as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Chemistry (M.Sc)

### SPECTROSCOPIC STUDIES AND DOPING OF ZnS SEMICONDUCTOR

### NANOCRYSTALS WITH IONS $\text{Co}^{2+}$ AND $\text{Cu}^{2+}$

Paulo Adriano Xavier

September/2013

Advisor: Iara de Fátima Gimenez

Department: Chemistry

This work reports the study of semiconductor nanocrystals, also known as quantum dots, focusing specifically on zinc sulfide (ZnS). Two different capping agents were used (glutathione and N-acetyl-L-cysteine) for the preparation of ZnS nanocrystals via aqueous route. The study aimed specifically at evaluating the efficacy of the capping agents in the stabilization of semiconductor nanocrystal suspensions towards coalescence as well as in controlling nanocrystal size and optical properties. In addition the effect of doping the ZnS nanocrystals with transition metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$ ) on the photoluminescence properties has also been studied. Finally the possibility of energy transfer between the semiconductor nanocrystals and the safranin dye was also evaluated.

Spherical-shaped glutathione and N-acetyl-L-cysteine-capped ZnS nanocrystal were obtained with diameters below 5 nm free from coalescence, showing that both

capping agents were efficient as stabilizers. Both capping agents lead to the formation of ZnS nanocrystals with blue fluorescence, typical of the involvement of surface defect states of ZnS. However, samples prepared with glutathione exhibited higher fluorescence intensities than those obtained with N-acetyl-L-cysteine.

Upon doping glutathione-capped ZnS nanocrystals with both copper and cobalt the fluorescence intensities decreased gradually following the increase in nominal concentration of dopants, suggesting that cobalt ions played a similar role as copper. Considering both the effect on the intensities and the absence of d-d metal transitions this study suggests that doping reduced the concentration of cation vacancies as well as the involvement of at least one cobalt state in the transition processes. Changes in emission wavelength with different dopant concentrations were not observed probably owing to lack of influence on the nanocrystal size.

Finally the preliminary study of fluorescence quenching of semiconductor nanocrystals by safranin dye indicated that significantly low concentrations were able to quench the emissions. Different components of the emission band were distinctly affected. Data analysis by Stern-Volmer plots suggested the occurrence of more than one transfer processes (energy and/or electron transfer). This study will be refined in future works.

**Keywords:** Semiconductor Nanocrystals, Zinc sulfide, Doping of Semiconductors, Fluorescence Quenching.

## Lista de Figuras

**Figura 01** – Níveis eletrônicos dependentes do número de átomos ligados. Os níveis de energia discretos das orbitais atômicas tendem para bandas de energia com o aumento do tamanho de partícula.

**Figura 02** – Representação esquemática dos possíveis processos de fotoluminescência

**Figura 03** – Representação esquemática do mecanismo de fotoluminescência proposto de um nanocristal semiconductor dopado com  $Mn^{2+}$ .

**Figura 04** – Representação de alguns dos processos possíveis que leva a fotoluminescência em nanocristais não-dopados e dopados.

**Figura 05** – Estrutura química dos diferentes tióis.

**Figura 06** – Estrutura química da cistina

**Figura 07** – Espectros de Absorção no UV-vis dos nanocristais de ZnS estabilizados com a glutathione (preto) e com a N-acetil-L-cisteína (vermelho).

**Figura 08** – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os nanocristais de ZnS estabilizados com glutathione (a) e N-acetil-L-cisteína (b).

**Figura 09** – Espectros de Absorção no UV-vis dos nanocristais de ZnS estabilizados com a glutathione e dopados com diferentes concentrações de cobalto (a) e de cobre (b).

**Figura 10** – Espectros completos de Absorção no UV-vis dos nanocristais de ZnS estabilizados com a glutathione e dopados com diferentes concentrações de cobalto (a) e de cobre (b).

**Figura 11** – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os nanocristais de ZnS estabilizados com glutathione em diferentes concentrações e tipos de dopantes, (a) cobalto a 1%, (b) Cobre a 15%, e (c) cobalto a 20%.

**Figura 12** – Espectros de fotoluminescência com excitação em 260 nm dos nanocristais semicondutores de ZnS sem e com estabilizantes, figura (a) , ausência de estabilizante (vermelha), glutathione (preta) e N-acetil-L-cisteína (azul). Figura (b) nanocristais com glutathione não dopados (vermelha) e dopados com cobalto (verde) e cobre (azul) a 1%.

**Figura 13** – Espectros de fotoluminescência com excitação em 260 nm dos nanocristais de ZnS estabilizados com a glutathione e dopados com diferentes concentrações de cobalto (a) e de cobre (b).

**Figura 14** – Espectros de fotoluminescência com excitação em 260 nm dos nanocristais de ZnS estabilizados com a glutathione, e dopados com diferentes concentrações de cobalto (a), e de cobre (b), obtidos através da repetição das medidas.

**Figura 15** – Estrutura química da safranina

**Figura 16** – Espectros de fotoluminescência com excitação em 260 nm dos nanocristais de ZnS estabilizados com a glutathione e dopados com diferentes concentrações de cobalto (a) e de cobre (b), e da safranina com excitação em 260 nm (c), todos diluídos com adições sucessivas dos mesmos volumes de água.

**Figura 17** – Espectros de fotoluminescência com excitação em 260 nm dos nanocristais de ZnS estabilizados com a glutathione e dopados com diferentes concentrações de cobalto (a) e de cobre (b), e da safranina com excitação em 260 nm (c), todos diluídos com adições sucessivas dos mesmos volumes de água. Espectros obtidos através da repetição das medidas.

**Figura 18** – Sobreposição dos espectros de fotoluminescência dos nanocristais de ZnS estabilizado com a glutatona dopados e não dopados, com o espectro de absorção da safranina.

**Figura 19** – supressão gradativa da fluorescência dos nanocristais de ZnS estabilizados com glutatona com adição sucessiva de safranina, (a) ZnS sem dopante, (b) ZnS com cobre a 1%, e (c) ZnS com cobalto a (1%).

**Figura 20** – supressão gradativa da fluorescência dos nanocristais de ZnS estabilizados com glutatona com adição sucessiva de safranina, (a) ZnS sem dopante, (b) ZnS com cobre a 1%, e (c) ZnS com cobalto a (1%). Espectros obtidos através da repetição das medidas.

**Figura 21** – Ajuste da supressão de emissão dos nanocristais de ZnS com adição de safranina para as diferentes bandas de emissão a equação de Stern-Volmer. (a) ZnS com glutatona banda em 327 nm, (b) banda em 366 nm, (c) ZnS dopado com cobre, banda em 327 nm, (d) banda em 367 nm. (e) ZnS dopado com cobalto, banda em 327 nm, (f) banda em 372 nm.

**Figura 22** – Ajuste da supressão de emissão dos nanocristais de ZnS com adição de safranina a equação de Stern-Volmer. (a) ZnS com glutatona banda em 327 nm, (b) ZnS dopado com cobre, banda em 418 nm, (c) ZnS dopado com cobalto, banda em 414 nm.

**Figura 23** – Espectro de fotoluminescência com excitação em 260 nm dos nanocristais ZnS estabilizado com glutatona.

## **Lista de Tabelas**

**Tabela 1** – posição das bandas de absorção (nm) para suspensões de ZnS

## Lista de Siglas, Nomenclaturas e Abreviaturas

m – metro

nm – nanômetro

$\mu\text{L}$  – microlitro

kV – kilovolt

u.a. – unidade arbitrária

NPs – nanopartículas

ZnS – sulfeto de Zinco

BV – banda de valência

BC – banda de condução

$E_g$  – energia do *band gap* do *bulk*.

$E_n$  – energia do *band gap*

$\Delta E$  – variação de energia do *band gap*

$a_B$  – raio de Bohr do éxciton

$e$  – carga elementar

$\hbar^2$  – constante de Planck reduzida

$\varepsilon$  – constante dielétrica

$m_e^*$  – massa efetiva do elétron

$m_h^*$  – massa efetiva do buraco

$h$  – constante de Planck

$\mu$  – massa reduzida do éxciton

$R^2$  – raio da partícula

$\text{Mn}^{2+}$  – íons manganês

$\text{Cu}^{2+}$  – íons cobre

$\text{Te}^{3+}$  – íons telúrio

$\text{Yb}^{3+}$  – íons itérbio

$\text{Co}^{2+}$  – íons cobalto

$\text{Ni}^{2+}$  – íons níquel

$\text{Ag}^{2+}$  – íons prata

$\text{Cd}^{2+}$  – íons cádmio

$\text{Zn}^{2+}$  – íons zinco

$\text{S}^{2-}$  – íons enxofre

PL – fotoluminescência

XRD – difração de raios X

TEM – microscopia eletrônica de transmissão

CdS – Sulfeto de Cádmio

CoS – sulfeto de cobalto

ZnSe – seleneto de zinco

CdSe – seleneto de cádmio

CdTe – telureto de cádmio

$\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$  – dimetil cádmio

EG – etileno glicol

TGA – ácido tioglicólico

MPA – ácido 3-mercaptopropiônico

GLU – glutatona

Cys – cisteína

Ncys – N-acetil-L-cisteína

MW – microondas

FRET – A transferência de energia por ressonância de Förster

$r$  – distância entre o doador e o receptor

UV – ultravioleta

MILLIQ – água ultrapura

UV-vis – ultravioleta visível

$I_0$  – intensidade de emissão na ausência de supressor

$I$  – intensidades de emissão na presença de supressor

$Q$  – concentração do supressor

$K_{sv}$  – constante de proporcionalidade da equação de Stern-Volmer

# Sumário

RESUMO .....	i
ABSTRACT.....	iii
Lista de Figuras .....	v
Lista de Tabelas.....	viii
Lista de Siglas, Nomenclaturas e Abreviaturas.....	ix
Sumário .....	xii
1 – INTRODUÇÃO .....	1
1.1 – <i>Nanomateriais</i> .....	1
1.2 – <i>Nanocristais de semicondutores</i> .....	2
1.3 – <i>Dopagem de Semicondutores</i> .....	8
1.4 – <i>Preparação de nanocristais semicondutores</i> .....	17
1.5 – <i>Transferência de energia em nanocristais semicondutores</i> .....	22
2 – OBJETIVOS .....	26
2.1 – <i>Objetivo Geral</i> .....	26
2.1 – <i>Objetivos Específicos</i> .....	26
3 – PARTE EXPERIMENTAL.....	28
3.1 – <i>Preparação dos nanocristais semicondutores de ZnS com glutathione (ZnS/Glu)</i> .....	28
3.2 – <i>Preparação dos nanocristais semicondutores de ZnS com N-acetil-L-cisteína (ZnS/NAC)</i> .....	29
3.3 - <i>Estudo de supressão de fluorescência pelo corante safranina</i> .....	29
3.4 – <i>Caracterização das amostras</i> .....	30
4– RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
4.1 – <i>Efeito dos diferentes estabilizantes e da variação na concentração dos dopantes</i> .....	31
4.2. <i>Estudos de transferência de energia para o corante safranina</i> .....	45
5. CONCLUSÕES.....	58
6. TRABALHOS FUTUROS.....	59
7. BIBLIOGRAFIA.....	60

# 1 – INTRODUÇÃO

## 1.1 – *Nanomateriais*

A tecnologia tem expandido intensamente as suas fronteiras e o seu impacto na sociedade, graças às descobertas sobre a natureza quântica da matéria e da luz no decorrer do século XX, que também abriram caminho para a nanociência e a nanotecnologia, atualmente em rápida expansão. A nanotecnologia tem um caráter interdisciplinar, envolvendo principalmente a física, a química, a ciência dos materiais, a biologia e as engenharias explorando, até os últimos limites, a capacidade e fabricação na escala nanométrica [1]. O prefixo “nano” tem origem na palavra grega nanos (traduzido como “anão”) e, para nanotecnologia, é essencialmente uma referência ao bilionésimo de um metro, o nanômetro ( $10^{-9}$  m), algo aproximadamente dez vezes o tamanho de átomos pequenos como hidrogênio e carbono [2]. A nanotecnologia envolve a produção diversificada de nanomateriais, que incluem nano-objetos e nanopartículas. Nanomateriais têm uma dimensão inferior a 100 nm, enquanto que nano-objetos têm duas dimensões inferiores a 100 nm e as nanopartículas são definidas como partículas com três dimensões inferiores a 100 nm [3].

Devido ao seu pequeno tamanho, as nanopartículas exibem áreas superficiais que são maiores do que as correspondentes formas convencionais. Além disso, a pequena dimensão muitas vezes resulta em maior reatividade e propriedades de superfície alteradas, que pode ser explorada em uma variedade de produtos de consumo, tais como tintas, cosméticos, medicamentos, alimentos e protetores solares, bem como aplicações que liberam diretamente nanopartículas no ambiente [1,3].

Em seu célebre discurso de 1959 à Sociedade Americana de Física, o físico ganhador do prêmio Nobel, Richard Feynman, foi um dos primeiros a reconhecer o potencial de nanomateriais para a nossa sociedade industrial. As propriedades únicas dos nanomateriais e suas aplicações têm dado origem a um grande crescimento tecnológico e econômico e expectativas futuras para indústrias que utilizam materiais em nanoescala [4]. Trata-se de uma grande promessa para uma variedade de aplicações biomédicas, incluindo imagens médicas para diagnóstico, entrega de compostos terapêuticos, e na monitorização simultânea de processos patológicos e terapêuticos. No entanto, antes que estes nanomateriais possam se tornar uma realidade clínica, a biocompatibilidade das nanopartículas é um dos critérios fundamentais a serem atendidos [5], o que impõe desafios além daqueles associados aos métodos de preparação (controle, reprodutibilidade e escalas possíveis de produção, dentre outros).

### ***1.2 – Nanocristais de semicondutores***

Os materiais inorgânicos em nanoescala frequentemente mostram um comportamento eletrônico e espectroscópico que é intermediário entre o de um sólido macroscópico e o de um sistema molecular ou atômico. Se considerarmos um cristal inorgânico composto de poucos milhões átomos, suas propriedades vão ser diferentes daquelas de um átomo simples. Por outro lado, apesar do nanocristal inorgânico ter um arranjo de átomos igual ao do seu correspondente *bulk* (estrutura macroscópica), ele também apresenta propriedades diferentes [6]. Na estrutura macroscópica, suas propriedades, tanto físicas como químicas são determinadas principalmente pelos átomos componentes, e qualquer variação ocorrida nas suas dimensões não cria interferências nas suas propriedades. No entanto, quando a quantidade de átomos que

compõem o cristal é reduzida a alguns poucos milhares, os átomos da superfície passam a representar uma fração significativa do total de átomos do material, provocando um aumento na razão entre o número de átomos da superfície e o número total de átomos [7]. Este aumento da área da superfície provoca um aumento do número de ligações incompletas (ligações erráticas) na superfície, criando assim um excesso de energia quando comparada com a estrutura macroscópica [8]. Em geral estes efeitos de dimensão decorrem de alterações que se verificam na estrutura eletrônica dos semicondutores quando o tamanho médio de partícula varia, tal como ilustra esquematicamente a Figura 1. [9]

Essa redução no número de átomos reduz a sobreposição de seus orbitais moleculares, resultando numa configuração de bandas de valência e de condução mais semelhantes a orbitais moleculares [7], sendo assim, os nanocristais apresentam comportamento entre a estrutura de níveis discretos de energia para átomos e moléculas e a de bandas de níveis de energia para um cristal macroscópico. Por isso, um material semiconductor tem um diagrama de níveis de energia dependente do número de átomos constituintes e, portanto, das dimensões dos cristais que o constituem. Como pode ser observado ainda na Figura 1, o diagrama de energia de um nanocristal semiconductor apresenta níveis discretos de energia e a diferença energética entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), ou seja, o *band gap* ( $E_g$ ) aumenta com a diminuição do tamanho de partícula. Trata-se, portanto, de um efeito de dimensão de natureza quântica e por isso os nanocristais que exibem tais efeitos são designados de pontos quânticos (ou *quantum dots*) [9].

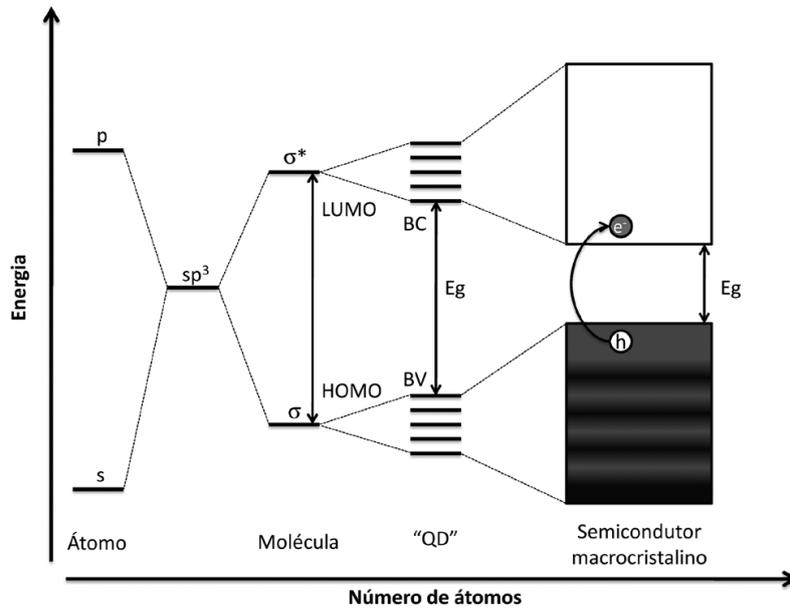


Figura 1. Níveis eletrônicos dependentes do número de átomos ligados. Os níveis de energia discretos das orbitais atômicas tendem para bandas de energia com o aumento do tamanho de partícula.

Dessa maneira, quando em um nanocristal semicondutor é incidido um fóton com energia suficiente para promover um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), forma-se um par elétron-buraco na rede cristalina. Este par elétron-buraco é designado de éxciton e pode ser descrito, em analogia a um sistema hidrogenóide, assim tal como o átomo de hidrogênio, o éxciton ligado possui um raio associado denominado raio de Bohr do éxciton ( $a_B$ ), dado pela equação 1 [9].

$$a_B = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{e^2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \quad \text{Equação 1}$$

onde  $\hbar$  é a constante de Planck,  $e$  é a carga elementar,  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do correspondente semicondutor macroscópico, e  $m_e^*$  e  $m_h^*$  são as massas efetivas dos elétrons e buracos, respectivamente.

Em um material semiconductor macrocristalino, quando o raio de Bohr ( $a_B$ ) é significativamente inferior ao tamanho da partícula cristalina, daí resulta que o éxciton é livre para migrar ao longo da estrutura. No entanto, quando as dimensões do cristal são reduzidas a tamanhos inferiores ou comparáveis a  $a_B$ , as dimensões da partícula confinam a função de onda do éxciton, aumentando o valor do *band gap*, devido à barreira de potencial de superfície. [9]

Tais restrições espaciais, conhecidas como regime de confinamento quântico, fazem com que os portadores de carga (elétrons e buracos) ocupem estados de maior energia cinética com relação ao que demonstrariam no sólido macroscópico e, ainda, experimentem quantização de seus estados energéticos. O modelo mais simples para a descrição de um nanocristal ideal (com confinamento quântico em três dimensões) pode ser construído a partir dos princípios básicos da mecânica quântica, de maneira análoga ao formalismo da partícula na caixa, definindo-se as extremidades do nanocristal como as paredes da "caixa" [10], permitindo apenas uma compreensão qualitativa do confinamento. Segundo este modelo, as funções de onda do elétron se restringem ao interior da caixa, não permitindo ao elétron que se desloque para além das limitações de suas paredes. Quanto menor forem as dimensões da caixa, maior a separação energética entre os diferentes níveis associados a cada uma das funções de onda [7].

Um dos primeiros relatos da obtenção de nanopartículas de semicondutores tipo II-VI foi publicado por Henglein em 1982. Este trabalho abordou a química de superfície, fotodegradação e processos catalíticos em partículas coloidais de semicondutores. Porém esse é o trabalho que revela o primeiro espectro de absorção de uma solução coloidal de nanocristais de CdS com tamanho quantizado [11]. Entretanto a primeira interpretação correta do fenômeno do deslocamento da absorção, como efeito da mecânica quântica é descrita por Brus em 1983, devido a uma observação que

chamou de acidental, quando estudava o efeito quântico do tamanho nos potenciais redox, espectros de ressonância Raman, e nos espectros eletrônicos de nanocristais de CdS em solução aquosa. Os efeitos de confinamento foram explicados através da teoria de aproximação de massa efetiva [12].

Nesse modelo proposto, considera-se que uma forma encontrada para descrever uma relação matemática, que reflita o efeito do cristal sobre os portadores de carga, que possuem energia cinética e energia potencial que é relacionada com as interações eletrostáticas com os íons carregados, foi a definição de massas fictícias chamadas “massas efetivas”, as quais combinam sua energia potencial e cinética [13]. Como se sabe, os efeitos de confinamento provocam a transformação dos níveis contínuos de energia que existem nas bandas, tanto de valência como de condução num sólido para uma tendência de estados discretos de energia, assim com as considerações decorrentes da partícula na caixa e da teoria da aproximação de massa efetiva foi proposta uma equação (equação 2) que mostra a dependência do *band gap* de semicondutores em função do tamanho de partícula, quando este é menor ou comparável ao raio de Bohr do éxciton (Equação 1) [7, 9].

$$E_n = E_g + \frac{h^2\pi^2}{2\mu R^2} \quad \text{Equação 2}$$

onde  $E_g$  é o valor do *band gap* de energia para o material semicondutor macrocristalino;  $h$  é a constante de Planck;  $R$  é o raio da partícula e  $\mu$  é a massa reduzida do éxciton dada por:  $\mu = m_e^* \times m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$  em que  $m_e^*$  e  $m_h^*$  são as massas efetivas do elétron e buraco, respectivamente. [9]

Devido ao confinamento quântico da estrutura, a interação de Coulomb entre o elétron e o buraco não pode ser desprezada, por isso inclui-se um termo relativo a essa interação, equação 3.

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1,786e^2}{\epsilon R} \quad \text{Equação 3}$$

em que  $e$  é a carga elementar e  $\epsilon$  é a constante dielétrica do semicondutor macrocristalino.

Essa equação permite avaliar o comportamento quântico de nanopartículas (NPs) semicondutoras, devido a efeitos de tamanho de partícula. Uma consequência dessa equação é a possibilidade de se ajustar a absorção (ou emissão) de luz de um dispositivo semicondutor, não só através da composição química do semicondutor, mas, também, manipulando o tamanho médio de partícula. [9]

A partir da estrutura eletrônica mostrada na figura 2, podem-se ilustrar as possíveis transições eletrônicas em nanocristais semicondutores. Quando um fóton é absorvido por um semicondutor, um elétron passa da banda de valência para a de condução, deixando na banda de valência uma carga elétrica oposta conhecida como buraco. Em seguida os elétrons recombinam com buracos, com reconstituição da ligação e a liberação de certa quantidade de energia química, transformando-se em energia luminosa (processo 1). Essa energia luminosa pode ser irradiada, resultando em uma emissão de fluorescência (fotoluminescência) do material semicondutor. Os nanocristais semicondutores apresentam também defeitos estruturais que podem atuar como “armadilhas”, que são importantes no processo de fotoluminescência. Recebem tal nome pela possibilidade de captura de portadores de carga (elétrons ou buracos), podendo ser vacâncias de cátions ou de ânions. Uma vez que o elétron “capturado” pode

recombinar com o buraco da banda de valência para emitir um fóton (processo 2), e o buraco preso pode recombinar com a banda de condução para emitir um fóton (processo 3) [14], tais processos também resultam em fotoluminescência. A frequência dessas armadilhas depende do tipo de síntese e dos parâmetros escolhidos.

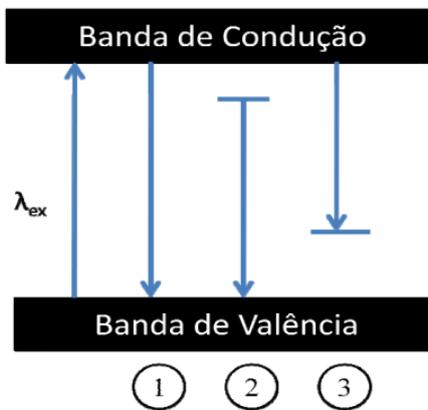


Figura 2– Representação esquemática dos possíveis processos de fotoluminescência.

### 1.3 – Dopagem de Semicondutores

Os semicondutores intrínsecos são pouco utilizados em dispositivos, dentre outras razões, porque a condutividade é baixa e fortemente dependente da temperatura. A fim de contornar tal limitação, utilizam-se geralmente semicondutores contendo certa quantidade de impurezas, de tipo e concentração controlados e adicionados propositalmente no cristal [15]. Essas impurezas podem substituir os átomos da rede cristalina (impurezas substitucionais) ou ocupar posições entre os átomos da rede (impurezas intersticiais). Um semicondutor extrínseco é aquele que é dopado com impurezas [16]. Para os semicondutores na forma macroscópica, o número de elétrons

livres disponíveis na banda de condução pode ser alterado de forma bastante controlada. No caso de impurezas doadoras, a dopagem é denominada do tipo n, uma vez que essas impurezas disponibilizam elétrons livres, com carga negativa, na banda de condução. As impurezas aceitadoras produzem uma dopagem do tipo p, pois geram buracos na banda de valência dotados de carga positiva (p) [1].

Analogamente aos semicondutores na forma macroscópica, os nanocristais de semicondutores dopados podem ser do tipo p ou n [13]. A dopagem de semicondutores nanocristalinos visa à otimização das propriedades ópticas dos mesmos, como, por exemplo, fazendo com que semicondutores que emitem intrinsecamente no ultravioleta passem a exibir emissões na região visível do espectro eletromagnético. Os orbitais atômicos destes íons atuam como níveis de energia no *band gap* do semicondutor, modificando completamente o modo de recombinação elétron-buraco. Quando se excita um nanocristal dopado, os pares elétrons-buracos móveis produzidos durante o processo inicial de excitação da BV para BC podem excitar o íon dopante por meio de um processo de transferência de energia. Este processo conduz a processos internos de emissão (por exemplo, a emissão d-d ou f-f) característica de um íon dopante. [14]

A figura 3 mostra uma representação desse processo para a dopagem com o íon  $Mn^{2+}$ . Quando ocorre a excitação de um elétron presente na banda de valência para a banda de condução (1), o mesmo pode decair não-radiativamente para os níveis de armadilha com energia próxima à banda de condução (2). Desse modo, o aprisionamento dos portadores de carga nestas armadilhas pode ser seguido por uma transferência de energia para o estado excitado do íon dopante (3), ou de uma recombinação radiativa com o buraco preso a um defeito de superfície (4). A etapa (3) é seguida de um decaimento radiativo do estado excitado para o estado fundamental do íon dopante dando uma luminescência característica do íon utilizado (5) [14].

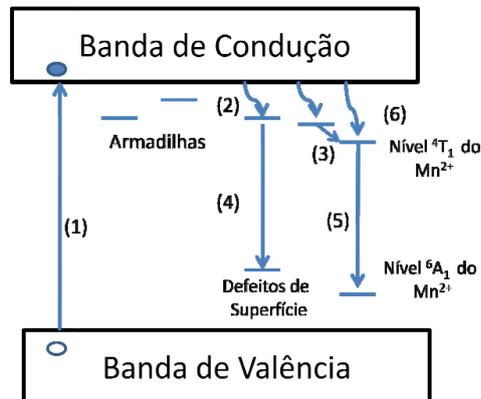


Figura 3: Representação esquemática do mecanismo de fotoluminescência proposto de um nanocristal semicondutor dopado com  $Mn^{2+}$ .

Existem vários estudos sobre as propriedades de fotoluminescência de nanoestruturas de ZnS dopadas por diversos tipos de dopantes, incluindo íons de metais de transição como  $Mn^{2+}$  [17] e  $Cu^{2+}$  [18], além de terras raras como  $Te^{3+}$  [21] e  $Yb^{3+}$  [20]. Nanocristais de ZnS não-dopados emitem na região azul devido à recombinação a partir de níveis de defeitos, sendo detectada uma banda larga nos espectros de fotoluminescência [21]. Geralmente, utilizam-se íons de metais de transição ou de terras raras, devido aos orbitais atômicos destes íons poderem atuar como níveis de energia no *band gap* do semicondutor [13]. Com isso, temos uma modificação das transições eletrônicas possíveis da banda de condução à banda de valência, que possibilita processos internos de emissão (por exemplo, a emissão d-d ou f-f) característica do íon dopante, como já foi descrito anteriormente [14].

Neste sentido, os nanocristais semicondutores de ZnS dopados com  $Mn^{2+}$  representam um dos sistemas mais estudados atualmente, em virtude das amplas

aplicações deste mesmo sistema na forma macroscópica como material fluorescente. No entanto, verifica-se até hoje uma busca pela otimização do método da preparação, pois nem sempre as estruturas resultantes apresentam uma dopagem efetiva. Zhang e col. sintetizaram nanopartículas de ZnS dopados com  $Mn^{2+}$  por um método de precipitação química simples utilizando o etilenoglicol (EG) como agente de estabilizante e solvente. Os autores, através da análise do espectro de fotoluminescência, observaram uma banda em 590 nm que corresponde à transição entre os estados  ${}^4T_1-{}^6A_1$  do  $Mn^{2+}$ . Os nanocristais  $ZnS:Mn^{2+}$  sintetizados foram monodispersos com uma estreita distribuição de tamanhos com uma emissão de cor amarelo intenso [22], que evidencia a ocorrência de dopagem. A transição em questão dos íons manganês é proibida pela regra de seleção de spin, no entanto as emissões se apresentam intensas, comparadas com aquelas do ZnS, o que poderia sugerir em princípio que o uso de dopantes com transições permitidas levasse a emissões ainda mais intensas. Em outro artigo Dong e col. obtiveram  $ZnS:Mn^{2+}$  utilizando o ácido oleico, como agente de estabilização. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), e com medidas de fotoluminescência (PL). Obtiveram-se amostras cristalinas e com uniformidade do tamanho, e duas bandas de emissão, a primeira relacionada ao ZnS (azul) e a segunda ao  $Mn^{2+}$  (laranja). Variando-se a concentração de dopante  $Mn^{2+}$  até 12% perceberam que, as intensidades relativas de PL das emissões poderiam ser manipuladas [23]. Estes dois trabalhos mostram que melhores resultados têm sido obtidos para reações feitas em meio orgânico que, como será detalhado adiante, pode levar a materiais de baixa compatibilidade com sistemas biológicos.

A dopagem com íons manganês é compreendida em maior profundidade do que com outros íons, para os quais ainda há questões em aberto. Diferentes grupos têm investigado a preparação e propriedades de fotoluminescência de nanocristais de ZnS

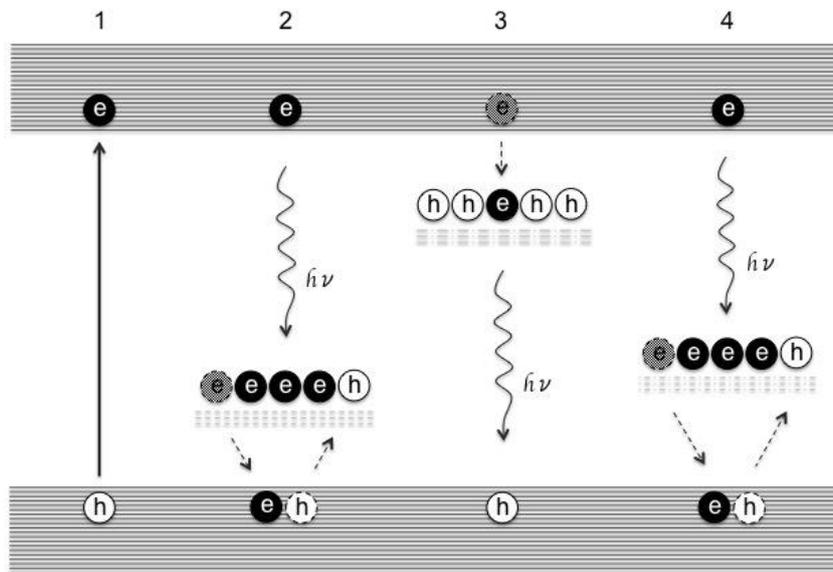
dopados com íons cobre. O surgimento de emissões em torno de 520-525 nm(verde) com a dopagem com cobre foi descrito por Kumbhojkar e col. [24] e por. Sun e col [25], em adição às emissões no azul do ZnS. Liping Wange col. estudaram o efeito de diferentes fontes de íons  $S^{2-}$ , diferentes reguladores do pH do meio, reagentes estabilizantes na obtenção de nanocristais de ZnS dopados com  $Cu^{2+}$ . Neste caso, a tiouréia, o hidróxido de amônio e o ácido tioglicólico, respectivamente, mostraram-se mais eficazes na síntese de  $ZnS:Cu^{2+}$  com propriedades satisfatórias do ponto de vista de estabilidade coloidal e rendimento quântico [26]. Murugadoss e col. sintetizaram ZnS em diferentes concentrações de  $Cu^{2+}$  (além de outros íons de metais de transição como  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ag^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ ) propondo um método geral de preparação de nanocristais semicondutores dopados na ausência de agentes estabilizantes. Adicionalmente, no trabalho citado foram observadas diferenças no comportamento de emissão entre sistemas dopados com  $Mn^{2+}$  e com os demais metais de transição. Para o  $Mn^{2+}$  observa-se uma banda bem definida em 590 nm, atribuída com segurança a transições d-d do metal (citada em parágrafos anteriores). Nos demais casos, observam-se somente efeitos sobre a intensidade das emissões de defeitos do ZnS, ou surgimento de ombros sobre esta mesma banda, de modo que, para vários destes, não foi proposta uma explicação exata para o processo. Posteriormente, Pradhan e col. [27] estudaram o efeito da dopagem de CdS, ZnS e ZnCdS com íons cobre, verificando que nestes casos a emissão envolvendo níveis do cobre pode ser sintonizável de acordo com do valor do *band gap* do semicondutor. Isto é interpretado considerando-se que esta emissão pode envolver níveis do cobre situados "acima" da banda de valência. Como o cobre tem configuração  $d^9$ , assume o mesmo comportamento de um sistema  $d^1$ , para a qual se pode descartar as interações elétron-elétron, ocorrendo somente o desdobramento do campo ligante. As configurações  $d^1$  e  $d^9$  dão origem a um termo  $^2D$ , que se desdobra em

${}^2T_2$ (energia mais alta) e  ${}^2E$ (energia mais baixa), no campo tetraédrico característico destes nanocristais. A sintonizabilidade, entendida como a possibilidade de controlar o comprimento de onda de emissão, decorre do fato de quando temos a variação do *band gap*. Na realidade, isto resulta de uma variação mais pronunciada da banda de condução do que da banda de valência (pela menor massa efetiva do elétron que do buraco). Com isso, a variação da borda banda de condução em relação ao nível do cobre faz com que estas emissões se desloquem com o tamanho dos nanocristais, ou seja, passem a ser sintonizáveis. Este trabalho deixou evidenciado que pelo menos um dos estados do cobre se situa no *band gap* e está envolvido em processos de emissão partindo da banda de condução.

O estado de oxidação dos íons cobre nos sistemas dopados também foi alvo de discussões, pois mesmo sendo usados precursores de cobre (II), há trabalhos que evidenciam que os tióis empregados como estabilizantes na síntese podem reduzir os íons cobre (II) ( $d^9$ ) a cobre (I) ( $d^{10}$ ) [28]. Tendo os orbitais d totalmente preenchidos, foi proposto que a participação destes estados nos processos de fotoluminescência envolveria a promoção do buraco formado na banda de valência para o nível do cobre, com decaimento de um dos elétrons d para a banda de valência, o que pode ser visto como oxidação do dopante.

Outros trabalhos mostram que quando se estuda a dopagem de nanocristais de tamanho fixo, ao invés de sintonizabilidade, a dopagem com cobre pode ter um efeito de intensificar ou suprimir as emissões de defeitos tanto do ZnS quanto do CdS. Isto se deve especificamente ao tipo de defeito predominante no material, uma vez que mantendo-se o tamanho fixo, em princípio o *band gap* não vai variar a menos que se formem estruturas na forma de ligas próximo à superfície, como observado por Pradhan

e col.[29]. A figura 4 mostra uma representação de alguns dos processos possíveis levando a fotoluminescência em nanocristais não-dopados e dopados.



*Figura 4: representação de alguns dos processos possíveis que leva a fotoluminescência em nanocristais não-dopados e dopados.*

1. excitação de um elétron da banda de valência para a de condução, que é seguida pelo decaimento de um elétron do estado de defeito do tipo vacância de cátions ou do estado do dopante; nestes dois casos o processo equivale a transferência do buraco inicialmente gerado na banda de valência para estes estados

2. relaxação radiativa da banda de condução para estados de defeitos do tipo vacância de cátions

3. relaxação radiativa a partir de estados de defeitos do tipo vacância de ânions para a banda de valência

4. emissão da banda de condução para um nível do dopante;

O processo (2) é inibido quando o semicondutoré dopado com um cátion, pois este tipo de dopagem diminui a concentração destes defeitos. O processo (4) é favorecido pela dopagem. Por outro lado, o processo (3) é favorecido pela dopagem com cátions, pois aumenta a concentração destes defeitos, ou seja, aumenta as vacâncias de ânions.

Há outras possibilidades de defeitos, como foi proposto por Li e col. [30], que propuseram também a existência de cátions e ânions intersticiais. A emissão em 430 nm foi atribuída aos defeitos de superfície (ligações erráticas). A recombinação do par elétron-buraco a partir de vacâncias de ânions para ânions intersticiais gerou uma banda em 515 nm, enquanto recombinação a partir de íons zinco intersticiais e vacâncias de zinco gerou uma banda em 630 nm. Com o tratamento térmico dos nanocristais, a cristalinidade aumentou e tais defeitos foram minimizados, levando a supressão destas emissões. Considerando todos estes antecedentes, podemos concluir que a ocorrência ou não de todos estes processos possíveis vai depender de como os nanocristais foram formados e, portanto, de características dos métodos de preparação.

No caso do cobalto, a situação é ainda mais obscura, pois só recentemente começou-se a estudar o cobalto como dopante em nanocristais de ZnS. Este uso pode ser interessante, considerando-se que este em princípio poderia levar a emissões mais intensas que as do manganês, pois no caso do cobalto as transições d-d são permitidas pela regra de seleção ( $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ ). Wen-sheng e col. sintetizaram nanopartículas de ZnS dopados com diferentes proporções de cobalto em relação a concentração de  $Zn^{2+}$ , utilizando uma abordagem hidrotermal. Nos nanocristais semicondutores  $ZnS:Co^{2+}$  obtidos observou-se um aumento na intensidade de fotoluminescência dos defeitos do

ZnS. A borda de absorção para os nanocristais semicondutores ZnS:Co<sup>2+</sup> é ligeiramente deslocada para comprimentos de onda de maior energias em comparação com nanocristais semicondutores ZnS não dopados [21]. Em outro estudo nanopartículas de ZnS dopadas com Co<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> mostraram um aumento na emissão de PL [21,31]. No entanto Lian e col. descreveram a observação de emissões atribuídas a transições d-d cobalto em 572 nm, afirmando que o ZnS dopado com cobalto tem o mesmo comportamento que dopado com manganês [32]. No entanto, é o único trabalho a afirmar isto. Portanto, os sistemas dopados com cobalto podem ser interessantes também do ponto de vista da elucidação dos processos que passam a ocorrer com a dopagem. Neste trabalho propõe-se o estudo de dopagem com cobre, e o cobalto, pelas oportunidades de contribuição científica.

É importante considerar que o processo de dopagem de nanocristais semicondutores ainda apresenta desafios experimentais consideráveis, tais como a dificuldade de incorporar esses dopantes em alguns tipos específicos de nanocristais semicondutores, por exemplo, Mn pode ser incorporado em nanocristais de CdS e ZnSe, mas não pode ser incorporado em nanocristais de CdSe [33]. Tal dificuldade é frequentemente atribuída a “auto-purificação” nos nanocristais, isto é, um mecanismo intrínseco dos nanocristais em que as impurezas são expelidas, entretanto as pesquisas prévias mostraram que o mecanismo fundamental que controla a dopagem reside na superfície do nanocristal. Se o dopante se liga a superfície das nanopartículas com força suficiente ele poderá eventualmente ser incorporado no nanocristal na medida em que este cresce, e se a ligação acontece com força insuficiente a dopagem será difícil, e o dopante tende a ficar na superfície do nanocristal [33]. Desta forma, a morfologia da superfície, a forma dos nanocristais e a natureza dos ligantes são alguns fatores que influenciam o tempo de residência dos dopantes na superfície dos nanocristais e,

portanto, são de fundamental relevância para o processo de dopagem [33], uma vez que, existe uma forte dependência do processo de crescimento auto-organizado com a composição do nanocristal. Sendo assim, espera-se que a adição de dopantes na composição dos nanocristais possa afetar parâmetros como tamanho, dispersão de tamanhos e forma, dentre outros [33].

Uma desvantagem da dopagem é o fraco controle da densidade de dopantes que se obtém, uma vez que, a quantidade de dopante que efetivamente vai para os nanocristais não é conhecida. Outra desvantagem é a diminuição da qualidade óptica dos nanocristais, para alguns sistemas, que implica em diminuição na intensidade da fotoluminescência [33].

#### ***1.4 – Preparação de nanocristais semicondutores***

Inúmeras tentativas têm sido realizadas para o desenvolvimento de métodos para a preparação de nanocristais semicondutores com tamanho e forma controlados, como solvotérmico [34], o método de sol-gel [35] e a técnica de micro-emulsão [36]. Neste contexto, um grande número de sistemas de nanocristais semicondutores de CdSe, CdTe foram preparados com sucesso por uma abordagem conhecida como organometálica [37]. Tal método de síntese é baseado na injeção rápida de precursores organometálicos, como o dimetilcádmio,  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ , em um solvente coordenante, como óxido de trioctilfosfina (TOPO), a temperaturas elevadas, para obter nanocristais de CdS, CdSe e CdTe. A nucleação das nanopartículas é a primeira etapa da síntese, sendo seguida pela etapa de crescimento, em temperaturas mais baixas, quando as concentrações dos monômeros (na terminologia da área) decrescem. [38]

No entanto, apesar de todos os bons resultados descritos, o método de síntese organometálico também apresenta pontos negativos, pois utiliza precursores extremamente tóxicos, pirofóricos, de custo elevado e que necessitam de altas temperaturas de reação. Os nanocristais semicondutores obtidos por essa rota são praticamente insolúveis em meio aquoso sendo, portanto, incompatíveis com os sistemas biológicos, o que é um fator limitante para a aplicação desses materiais em dispositivos biomédicos. Por esse motivo, pesquisas atuais têm proposto a modificação de superfície dos nanocristais semicondutores preparados previamente pelo método organometálico, a fim de que os mesmos se tornem solúveis em meio aquoso. Entretanto, essa modificação é geralmente acompanhada por um decréscimo do rendimento quântico de fotoluminescência dos nanocristais. [34]

Alternativamente, as vias de síntese totalmente aquosas têm sido amplamente utilizadas, como melhor método para a síntese de nanocristais semicondutores, devido a resultados que envolveram boa reprodutibilidade sintética, menor custo, menor toxicidade dos reagentes de partida e capacidade de formar produtos facilmente solubilizados em água e, portanto, biocompatíveis [39]. Rogach *e col.* [40] foram os primeiros a descreverem a síntese em meio aquoso de nanocristais de CdTe, para os quais os resultados são excelentes. A síntese é baseada na injeção do precursor calcogeneto em uma solução aquosa, contendo o precursor metálico, seguida por um período de refluxo na temperatura de ebulição do meio. Nestes sistemas, grupos polifosfatos, moléculas com grupos tióis ou aminas de cadeias curtas são utilizados como ligantes. Tais ligantes apresentam grupos funcionais que podem diminuir os defeitos de superfície dos nanocristais, além de promoverem estabilização das nanopartículas e propiciarem funcionalidades adequadas para ancorar proteínas e outros grupos funcionais para marcação específica [6,34]

A presença dos agentes passivantes na síntese de nanopartículas em solução se faz necessário para estabilizar as partículas logo nos primeiros estágios de crescimento, ligando-se a sua superfície e evitando que elas sofram um processo de coalescência ou que cresçam descontroladamente. Atualmente, os ligantes tióis mais utilizados para a síntese de nanocristais semicondutores de CdTe são ácido tioglicólico (TGA) e o ácido 3-mercaptopropiônico (MPA), que permitem a formação de nanocristais semicondutores com grande estabilidade frente a agregação, pois, devido à sua pequena cadeia, geram pouco impedimento estérico e pode induzir uma melhor passivação da superfície dos nanocristais semicondutores, pois, há uma ligação de um grande número de tióis. [6, 41]

A figura 5 representa os tióis mais utilizados para a síntese de nanocristais semicondutores.

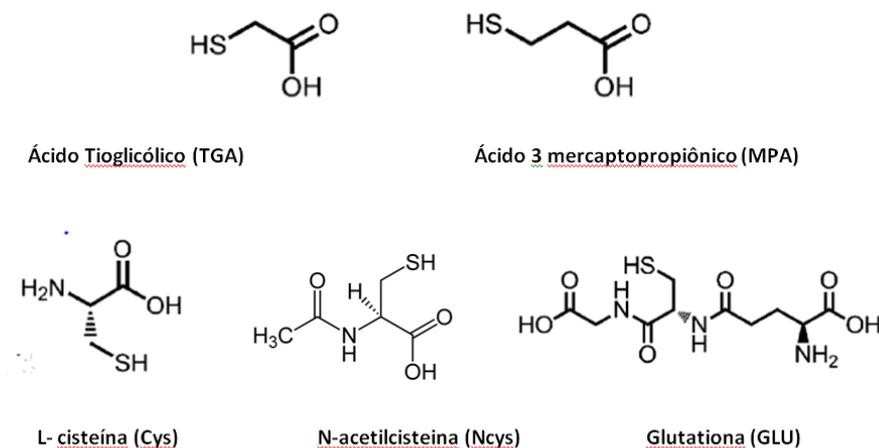
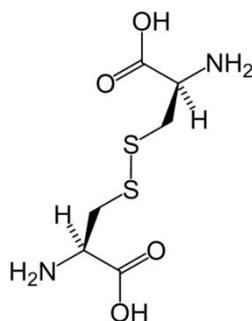


Figura 5: Estrutura química dos diferentes tióis.

A escolha apropriada de um ligante tiol específico é a chave para a obtenção da funcionalidade química desejada, por exemplo, a glutathiona ou a L-cisteína são os

ligantes mais promissores para melhorar a biocompatibilidade de nanocristais semicondutores. No entanto, a L-cisteína pode se oxidar formando a cistina que não age como estabilizante, de modo que o semicondutor cresce descontroladamente. A cistina é composta duas cisteínas unidas por uma ligação dissulfeto, sua estrutura é representada na figura 6. [40]



*Figura 6: Estrutura química da cistina*

Após os desenvolvimentos da rota aquosa para CdTe, os nanocristais à base de zinco, em especial ZnS e ZnSe, também foram alvo de desenvolvimentos, sempre almejando melhorar o desempenho dos sistemas menos tóxicos. Desta forma, nanocristais de ZnS já foram obtidos com diferentes agentes estabilizantes, tais como o mercaptoetanol [42,43], a glutathione [44,45], a cisteína [46], o ácido tioglicólico [43], diferentes polímeros hidrofílicos [44,47] e etc. Tais agentes tem a capacidade de controlar o tamanho e a forma das nanopartículas influenciado dessa forma nas suas propriedades. Os nanocristais semicondutores estabilizados com cisteína e glutathione estão sendo estudados para aplicações biológicas, levando-se em conta que a cisteína é um aminoácido e a glutathione é um tripeptídeo de ácido glutâmico, cisteína e glicina. Além disto, possuem grupos ionizáveis, que conferem estabilização eletrostática adicional à suspensão e, no caso do grupo amina, estes podem participar de reações de

bioconjugação a proteínas. Recentemente alguns trabalhos estão relatando o uso da N-acetil-L-cisteína no lugar da cisteína, evitando assim o risco da oxidação da mesma. Fatores como o pH e a duração do tratamento térmico influenciam nas propriedades e no tamanhos dos nanocristais semicondutores. Por isso são parâmetros importantes que devem ser variados e testados e seus efeitos levados em consideração.

As reações de preparação em meio aquoso inicialmente eram realizadas sob condições de refluxo, exigindo tempos relativamente longos a fim de se obter nanocristais com cristalinidade satisfatória, pois nanocristais amorfos não tem a estrutura de bandas bem definida e, como consequência, isto diminuiu a sua eficiência óptica [48]. Yang e col. desenvolveram uma rota hidrotermal para sintetizar sulfetos de metais com a utilização de ácidos tioglicólicos [47], diminuindo os tempos de reação. Luping Xue e col. sintetizaram nanocristais semicondutores de ZnS altamente disperso sobre as superfícies das folhas de grafeno através de um método hidrotérmico, mostrando que o método também se aplica à formação de nanocompósitos [35]. Todavia, quando se deseja obter nanocristais semicondutores dopados, a síntese é complexa, conduzindo a fraca reprodutibilidade dos rendimentos quânticos dos nanocristais semicondutores [49].

Para superar estas desvantagens provenientes do método hidrotérmico, como longo tempo de reação, recentemente tem se usado a irradiação de microondas (MW) [50]. Os métodos de MW são únicos em fornecer processos em larga escala, sem sofrer efeitos indesejados de gradiente térmicos, conduzindo assim a um avanço industrialmente importante na produção em grande escala de nanomateriais [49]. Robina Shahid e col. estudaram a síntese de nanocristais semicondutores ZnS por MW utilizando diferentes líquidos iônicos como solvente e noutro estudo Shahid e col. obtiveram nanocristais semicondutores de ZnS com tamanho inferior a 3 nm,

sintetizados a temperaturas mais baixas que pelo método hidrotermal, usando a energia MW como fonte de aquecimento [48,49]. Huang e col. obtiveram nanocristais semicondutores de ZnSe utilizando glutathione através da irradiação de microondas com melhoria do rendimento quântico de luminescência (PLQY), mostrando que a metodologia também pode ser aplicada a tióis de natureza biológica [39]. No entanto, a aplicação direta da metodologia de microondas, usando-se os tióis biológicos, à obtenção de tióis dopados não tem sido bem sucedida, levando a sistemas em que os possíveis dopantes se acumulam na superfície.

### ***1.5 – Transferência de energia em nanocristais semicondutores***

A transferência de energia por ressonância de Förster (FRET) é um processo fotofísico pelo qual um "doador" fluorescente excitado eletronicamente transfere sua energia de excitação não-radiativamente para uma molécula "receptora", através de uma interação dipolo-dipolo de longa distância [51]. Nos últimos anos, estudos de FRET envolvendo nanocristais semicondutores tem despertado interesse, devido às vantagens das propriedades ópticas e eletrônicas destes, as quais são dependentes do tamanho, geram bandas de emissão de fotoluminescência relativamente estreitas e simétricas, tendo adicionalmente propriedades espectrais facilmente ajustáveis de acordo com os tamanhos de partícula [52]. O processo FRET é amplamente utilizado em pesquisas biológicas para a determinação de distâncias submicroscópicas em moléculas orgânicas, e em uma ampla variedade de montagens de macromoleculares, tais como membranas biológicas e proteínas [53]. Pesquisas recentes demonstraram também que os nanocristais semicondutores podem substituir as moléculas de corantes orgânicos em estudo de FRET, devido ao seu pequeno tamanho, quando comparado aos corantes,

proporcionando uma situação onde vários aceitadores poderiam interagir com um único doador, aumentando a eficiência do FRET e a sensibilidade da medição. [54]

Juntamente com o fator de orientação, a sobreposição dos espectros de emissão do doador e de absorção do aceitador, e a distância ( $r$ ) entre o doador e o receptor, são os parâmetros que afetam a eficácia da FRET. Neste sentido, as propriedades de fotoluminescência dos nanocristais semicondutores conferem vantagens a estes como doadores. Com o controle da variação do tamanho da partícula, em sua síntese, torna-se possível variar o parâmetro ( $r$ ), bem como a sobreposição dos espectros de emissão do doador e de absorção do receptor. Possibilita-se assim, a criação ou ajustes de sistemas de detecção com sensibilidade melhorada [55].

Em geral, os estudos de transferência de energia por efeito FRET envolvendo nanocristais semicondutores e corantes orgânicos têm um caráter exploratório a respeito do corante mais eficiente, servindo como etapa inicial antes do uso de macromoléculas biológicas, que posteriormente podem ser marcadas com tais corantes. Deste modo, os corantes irão atuar como as antenas na transferência de energia entre o quantum dot e a macromolécula. Esta possibilidade foi demonstrada por Matoussi e col. em um trabalho no qual uma proteína capaz de se ligar a maltose foi marcada com o corante rodamina, que atuou como receptor de energia de nanocristais semicondutores de CdSeZnS [56]. Portanto, o estudo específico com o corante constituiu uma etapa anterior e possibilitou a marcação da proteína com o corante mais adequado. Neste contexto, Lai e col. estudaram a interação química entre nanocristais semicondutores com os corantes, Pironina B, Rodamina B, Rodamina 6G, ButilRodamina B, e Safranina. Observaram que Pironina B adere na superfície de CdS impedindo sua agregação, o que leva à diminuição do rendimento quântico de fluorescência do CdS, devido à ocorrência de

FRET [55]. Sadhu e col. investigaram a interação entre nanocristais semicondutores de CdTe com corantes [53].

Com relação a nanocristais semicondutores dopados, estes podem ser ainda mais vantajosos, pois as emissões alargadas facilitam a sobreposição espectral com as espécies receptoras, além da dopagem possibilitar e controlar o surgimento de emissões no visível para semicondutores livres de cádmio (ZnS e ZnSe que, quando não dopados, terão a recombinação direta no UV). Recentemente, Pradhan e col. [57] prepararam nanocristais de ZnS:Mn e ZnSe/S:Cu e estudaram o efeito FRET com violeta de cresila, vermelho do Texas e rodamina B e demonstraram que estes sistemas podem ser eficientes. A eficiência do processo FRET foi atribuída tanto à sobreposição espectral apropriada quanto à escolha de corantes capazes de interagir eletrostaticamente com os nanocristais semicondutores. No caso, os nanocristais foram estabilizados por ácido mercaptopropiônico ou cisteína que, em condições apropriadas de pH, podem ter seus grupos ácidos desprotonados. Com isso, foram escolhidos corantes que se apresentassem positivamente carregados nas mesmas condições.

Em virtude do panorama exposto, destacamos que alguns dos desafios a serem superados na área envolvem: i) a melhoria das intensidades de emissão de fotoluminescência de nanocristais semicondutores livres de cádmio (no caso de interesse neste trabalho, o ZnS), pois os sistemas a base de CdTe e CdSeZnS apresentam propriedades excelentes, mas suas aplicações na prática são severamente limitadas em virtude da toxicidade. ii) além das propriedades excelentes, os nanocristais a base de cádmio já apresentam metodologias de preparação bem estabelecidos, culminando em sistemas com elevada regularidade de forma e distribuição de tamanhos, o que ainda não é o caso do ZnS; iii) a síntese aquosa de nanocristais de ZnS estabilizados por tióis biológicos (especificamente N-acetil-L-cisteína e glutatona),

dopados com íons de metais de transição ainda apresenta pontos abertos neste tema, portanto necessita ser mais bem investigada. iv) avaliação da possibilidade de transferência de energia por ressonância de Förster entre nanocristais semicondutores de ZnS dopados com cobre e cobalto e moléculas de corantes orgânicos, que ainda é inexplorada e pode posteriormente dar lugar à marcação de biomoléculas, tanto com os corantes quanto com os nanocristais semicondutores dopados.

## 2 – OBJETIVOS

### 2.1 – *Objetivo Geral*

Obter, pela rota de síntese aquosa com agentes estabilizantes biológicos (glutaciona e N-aceti-L-cisteína), nanocristais semicondutores de ZnS dopados com íons cobre e cobalto, de modo a contribuir para a compreensão do efeito dos dopantes sobre as propriedades ópticas. Verificar as possibilidades de transferência de energia por efeito FRET entre nanocristais semicondutores obtidos e corantes orgânicos.

### 2.1 – *Objetivos Específicos*

- ✓ Estudar o efeito dos agentes passivantes de superfície na síntese de nanocristais semicondutores de ZnS: glutaciona e N-acetil-L-cisteína. Tal efeito será estudado pelas espectroscopias de absorção e de emissão no UV/visível e por microscopia eletrônica de transmissão.
  
- ✓ Dopar os nanocristais semicondutores de ZnS passivados por glutaciona com diferentes íons ( $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ ) em diferentes proporções frente ao  $\text{Zn}^{2+}$ , a fim de se avaliar o efeito dos mesmos nas propriedades ópticas do nanocristais semicondutores. O efeito de dopagem será avaliado pelas espectroscopias de absorção e de emissão no UV/visível.

- ✓ Avaliar a possibilidade de transferência de energia dos nanocristais semicondutores dopados para o corante safranina (catiônico).

### 3 – PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes utilizados nas sínteses foram o acetato de zinco (Across Organics), N-acetil-L-cisteína (Sigma Aldrich), Glutathione (Sigma Aldrich), sulfeto de sódio (Across Organics), acetato de cobalto (Dinâmica – Química Contemporânea) e acetato de cobre (Vetec) e Safranina (Merck Chemicals).

Através de experimentos preliminares, escolheram-se as concentrações dos reagentes a serem utilizadas de modo a se obter uma relação estequiométrica 1:1:3 de Zn:S:tiol mediante misturas de volumes iguais. Desta forma, as concentrações foram 0,2 mmol L<sup>-1</sup> de acetato de zinco, 0,2 mmol L<sup>-1</sup> de sulfeto de sódio, e 0,6 mmol L<sup>-1</sup> tanto de N-acetil-L-cisteína quanto de glutathione. As soluções foram preparadas com água ultrapura (MILLIQ).

#### 3.1 – *Preparação dos nanocristais semicondutores de ZnS com glutathione (ZnS/Glu)*

A metodologia adotada foi baseada na referência [58]. As soluções aquosas de acetato de zinco e de glutathione foram misturadas em um balão de fundo redondo e a mistura resultante foi agitada magneticamente por 5 minutos. Posteriormente, como fonte de enxofre, adicionou-se a esta solução a solução de sulfeto de sódio, acoplou-se um condensador de bolas, deixando sob agitação por mais 30 minutos a temperatura de 80°C [58].

Para obter os nanocristais semicondutores de ZnS dopados com cobalto e cobre (ZnS/Glu-Cu e ZnS/Glu-Co), preparou-se uma solução de acetato de cobalto e de cobre na concentração desejada. Em seguida repetiu-se o mesmo processo descrito acima,

porém utilizando como meio soluções de acetato de cobalto e de cobre, em concentrações correspondendo a porcentagens molares nominais em relação ao zinco.

### ***3.2 – Preparação dos nanocristais semicondutores de ZnS com N-acetil-L-cisteína (ZnS/NAC)***

Para a síntese do nanocristais semicondutores de ZnS com N-acetil-L-cisteína foram realizados procedimentos análogos aos descrito anteriormente, no entanto, utilizando-se a N-acetil-L-cisteína no lugar da glutatona.

### ***3.3 - Estudo de supressão de fluorescência pelo corante safranina***

Para esta parte do trabalho, foram utilizadas suspensões recém-preparadas de ZnS não dopado e dopado tanto com cobre quanto com cobalto, preparadas nas condições descritas, além de uma solução aquosa do corante safranina  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ . O estudo foi realizado por meio de titulações fluorimétricas, mediante adições consecutivas de volumes de  $85 \text{ }\mu\text{L}$ , acompanhadas pelas leituras dos espectros de fluorescência com excitação em  $260 \text{ nm}$ . Estes valores de volume adicionado a cada etapa foram alvo de uma triagem inicial, de modo a levarem a decréscimos gradativos das intensidades de fluorescência. Foram realizadas também duas séries de experimentos de controle ou “brancos”, a saber: i) foram realizadas adições análogas de água às suspensões dos nanocristais semicondutores, a fim de se avaliar o efeito de diluição sobre as intensidades de fluorescência, com excitação no mesmo comprimento de onda; ii) a fim de se avaliar a possível interferência de eventuais emissões do corante no mesmo comprimento de onda, foram realizadas adições dos mesmos volumes da

solução do corante em água, no mesmo volume inicial usado para as suspensões dos nanocristais semicondutores. O estudo foi realizado em duplicata.

### ***3.4 – Caracterização das amostras***

**Espectroscopia de Absorção no ultravioleta visível (UV-vis):** Fez-se uso de um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 45. As medidas foram realizadas na região de 200-700 nm. Os espectros foram medidos à temperatura ambiente.

**Espectroscopia de Emissão Fluorescente (PL):** Os espectros de fluorescência foram obtidos utilizando-se suspensão aquosa das nanopartículas em um instrumento Perkin Elmer Lambda 55, com excitação das amostras em 260 nm.

**Microscopia eletrônica de transmissão (TEM):** as imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em um microscópio JEOL 2100 TEM-MS operando a uma voltagem de 200 kV. As amostras foram depositadas a partir de suspensões aquosas, mediante o gotejamento sobre grades de cobre recobertas com uma camada ultrafina de carbono (Ted Pella, Inc.), secando-se em estufa a 80°C.

## **4– RESULTADOS E DISCUSSÃO**

No presente trabalho, estudou-se o efeito de diferentes agentes estabilizantes (glutathiona e N-acetil-L-cisteína) na obtenção de nanocristais de ZnS por via aquosa. Buscou-se avaliar especificamente: a eficiência dos agentes tióis na estabilização dos nanocristais semicondutores frente à agregação, no controle e distribuição de tamanhos das partículas, bem como nas propriedades ópticas. Estudou-se adicionalmente o efeito da dopagem com íons de metais de transição ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ ) nas propriedades de fluorescência. Por fim, foi avaliada a possibilidade de transferência de energia por efeito FRET entre os nanocristais semicondutores dopados e o corante safranina.

### ***4.1 – Efeito dos diferentes estabilizantes e da variação na concentração dos dopantes***

Primeiramente será feita uma análise do efeito dos diferentes estabilizantes utilizados, glutathiona e N-acetil-L-cisteína, sobre os espectros de absorção no UV/visível (figura 7) de nanocristais de ZnS. Uma característica comum aos espectros de suspensões de nanocristais semicondutores é a fraca definição espectral, com bandas largas, geralmente na forma de ombros. Isto se deve ao chamado efeito de alargamento não-homogêneo, segundo o qual espectros estão sujeitos a diferenças decorrentes da distribuição de tamanhos de partículas na amostra, concentração de defeitos, diferenças de forma na população de absorvedores que compõe a amostra, dentre outros fatores. A principal questão é que a medida do espectro de absorção de uma suspensão de nanocristais semicondutores difere daquela de uma solução de moléculas, na qual todas as espécies absorvedoras podem ser consideradas idênticas (falando-se de um analito

específico). Em uma suspensão de nanocristais semicondutores, como a energia a ser absorvida depende do tamanho, forma e defeitos de cada partícula, as diferenças nestes fatores dentro da amostra se refletem no perfil do espectro obtido. No presente caso, figura 7, de um modo geral se observa a presença de ombros largos para as amostras preparadas tendo glutathione e N-acetyl-L-cysteine como agentes estabilizantes. Nota-se que o máximo de absorção ocorreu em um comprimento de onda maior para a amostra preparada com N-acetyl-L-cysteine (305 nm) que para glutathione (297 nm), em princípio em função de um tamanho médio de partículas ligeiramente maior, apesar de ambos apresentarem grandes dispersões de tamanho, segundo imagens TEM (figura 8). As diferenças nas intensidades se devem a efeitos de concentração, que não foi controlado, pois para ZnS a literatura não traz um método para a estimativa do coeficiente de extinção molar. Por exemplo, para nanocristais semicondutores de CdTe, Peng e col. fizeram inicialmente uma extensa “purificação” em termos de tamanho e propuseram equações empíricas para correlacionar: i) o comprimento de onda do máximo de absorção com o diâmetro dos nanocristais; ii) o coeficiente de extinção com o diâmetro, o que possibilita estimar a concentração dos nanocristais pela posição da banda de absorção [59].

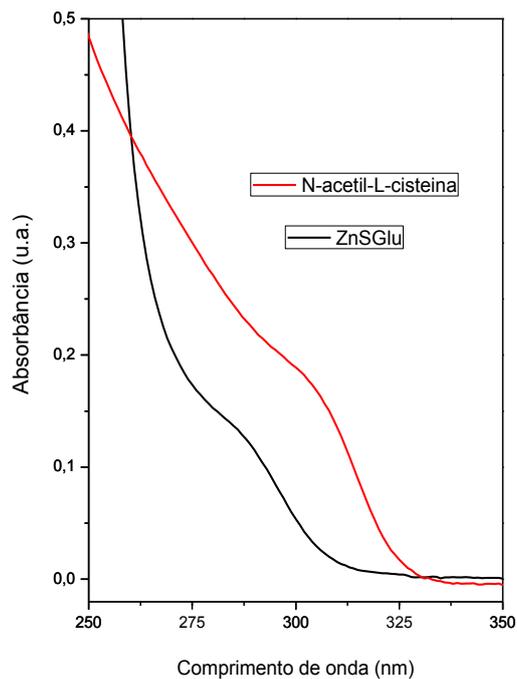


Figura 7: Espectros de Absorção no UV-vis dos nanocristais de ZnS estabilizados com a glutatona (preto) e com a N-acetil-L-cisteína (vermelho).

Com relação à posição das bandas de absorção neste trabalho, como a transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução para o ZnS macroscópico é descrita em 337 nm [59], ou seja, correspondendo a um valor de energia mais baixo do que no presente caso. Portanto, pode-se sugerir que as amostras aqui obtidas apresentam efeito de confinamento quântico. De fato, de acordo com a literatura, nanocristais de ZnS preparados com tamanhos variando entre 3-10 nm apresentam absorções entre 280-290 nm, em similaridade aos aqui obtidos. Quanto às características morfológicas das amostras estabilizadas por glutatona e N-acetil-L-cisteína, as imagens TEM indicam que em ambos os casos os nanocristais apresentam diâmetros abaixo de 5 nm, como pode ser observado na Figura 8. Pode-se observar nas micrografias que as partículas são esféricas, que apresentam um contraste maior em relação ao porta-amostras e que estão



dopagem, a segunda por ausência de envolvimento dos níveis dos dopantes nos processos de absorção dos semicondutores e a terceira pela ausência das absorções diretas dos metais. Sabe-se que metais de transição possuem absorções no visível devido a transições d-d, porém tais absorções não foram observadas, pois os íons estão baixa concentração.

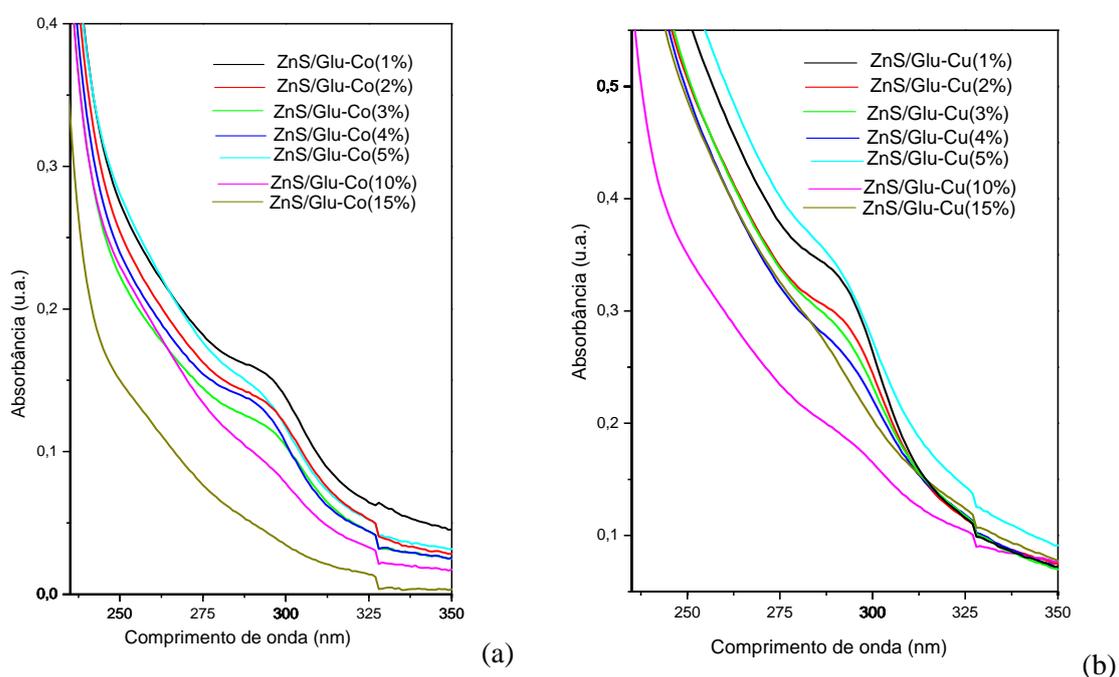
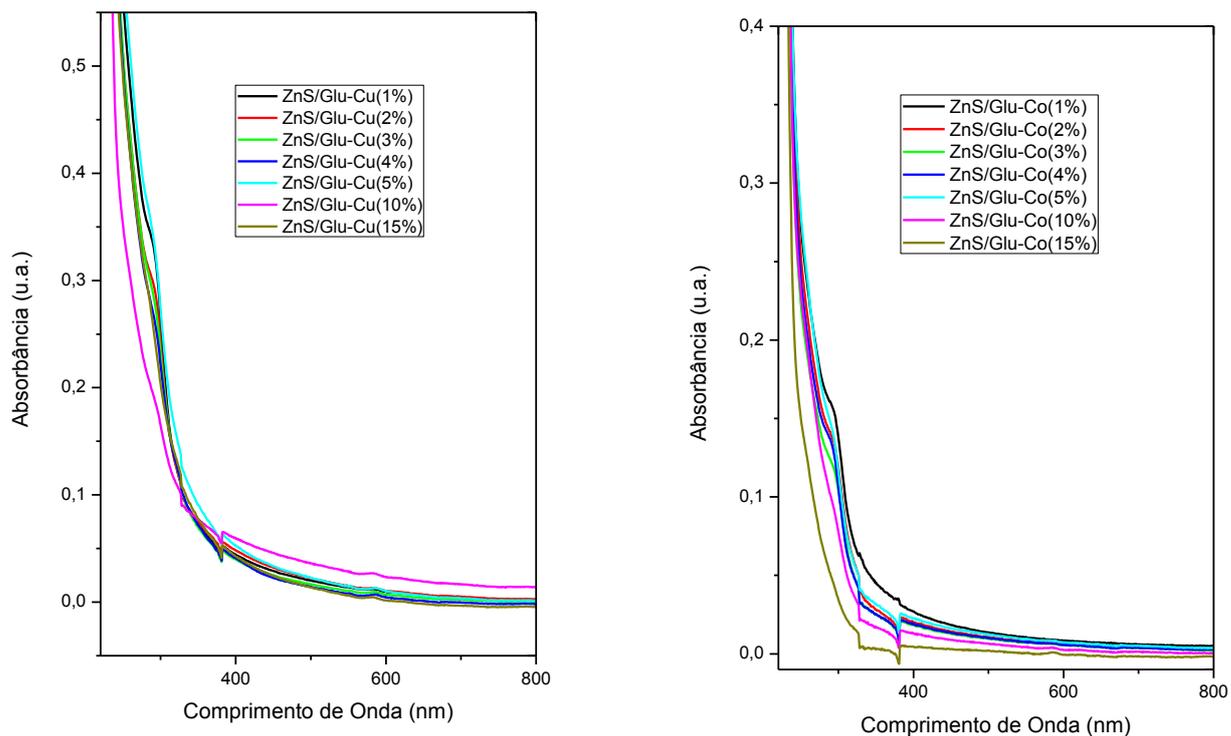


Figura 9: Espectros de Absorção no UV-vis dos nanocristais de ZnS estabilizados com a glutathiona e dopados com diferentes concentrações de cobalto (a) e de cobre (b).



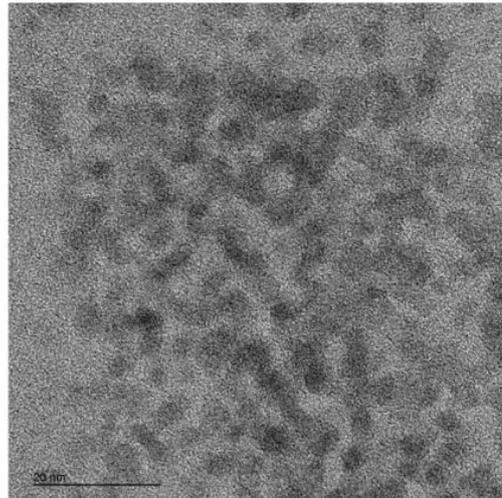
(a)

(b)

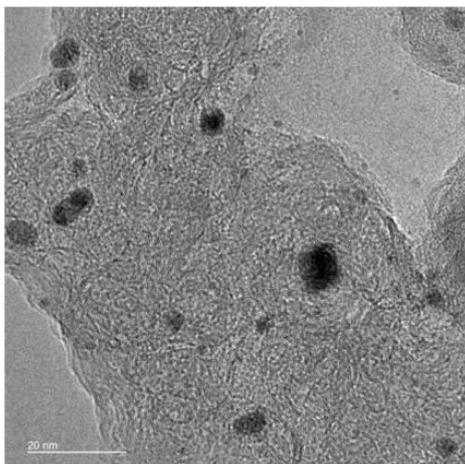
*Figura 10: Espectros completos de Absorção no UV-vis dos nanocristais de ZnS estabilizados com a glutathione e dopados com diferentes concentrações de cobalto (a) e de cobre (b).*

Por outro lado, para concentrações mais altas, observa-se o desaparecimento da banda de absorção do ZnS, sugerindo a perda das características morfológicas regulares, o que não ocorreu para as concentrações mais baixas. Pela análise das imagens TEM, para amostras com concentrações mais baixas de dopantes, uma imagem representativa é a mostrada na figura 11 para a amostra com 1% de cobalto. Não há efeito prejudicial sobre a forma ou controle de tamanhos, pois as partículas são aproximadamente

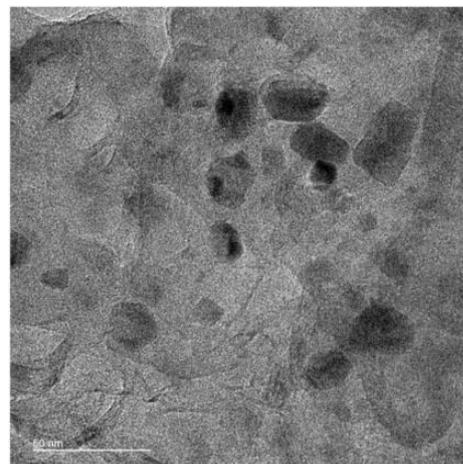
esféricas e com tamanhos abaixo de 5 nm. Por outro lado, nas imagens obtidas para as amostras com altas concentrações, verifica-se a presença de partículas de alto contraste, que poderiam em princípio ser partículas metálicas, bem como a perda de controle de forma e tamanho, além de agregação. Isto pode explicar o efeito observado sobre a banda de absorção dos nanocristais semicondutores.



(a) Co-1%



(b) Cu-15%



(c) Co-20%

*Figura 11: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os nanocristais de ZnS estabilizados com glutathione em diferentes concentrações e tipos de dopantes, (a) cobalto a 1%, (b) Cobre a 15%, e (c) cobalto a 20%.*

A tabela 1 mostra os valores estimados para os máximos de absorção das suspensões aquosas dos nanocristais de ZnS estabilizados com N-acetil-L-cisteína e glutathiona, e dos dopados com os íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , a partir dos espectros mostrados nas figuras 7 e 9.

Tabela 1. Posição das bandas de absorção (nm) para suspensões de ZnS

Estabilizante	dopante	% dopagem	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)
N-acetil-L-cisteína	Não-dopado	0	305
Glutathiona	Não-dopado	0	297
	Co	1	294
		2	294
		3	293
		4	294
		5	294
		10	294
		15	294
		Cu	0
	1		291
	2		292
	3		292
	4		292
	5		292
	10		292
	15		292

As amostras em suspensão aquosa também foram submetidas à caracterização por espectroscopia de fluorescência no UV/visível, figura 12. Estas medidas visaram tanto a análise das características de emissão envolvendo os níveis de energia típicos do ZnS nanocristalino quanto a avaliação dos efeitos da dopagem com os íons cobre e cobalto. A principal característica geral dos espectros obtidos é que as bandas de emissão são relativamente largas, o que é característico do ZnS, pois na região espectral estudada predominam as emissões a partir dos níveis de defeito.

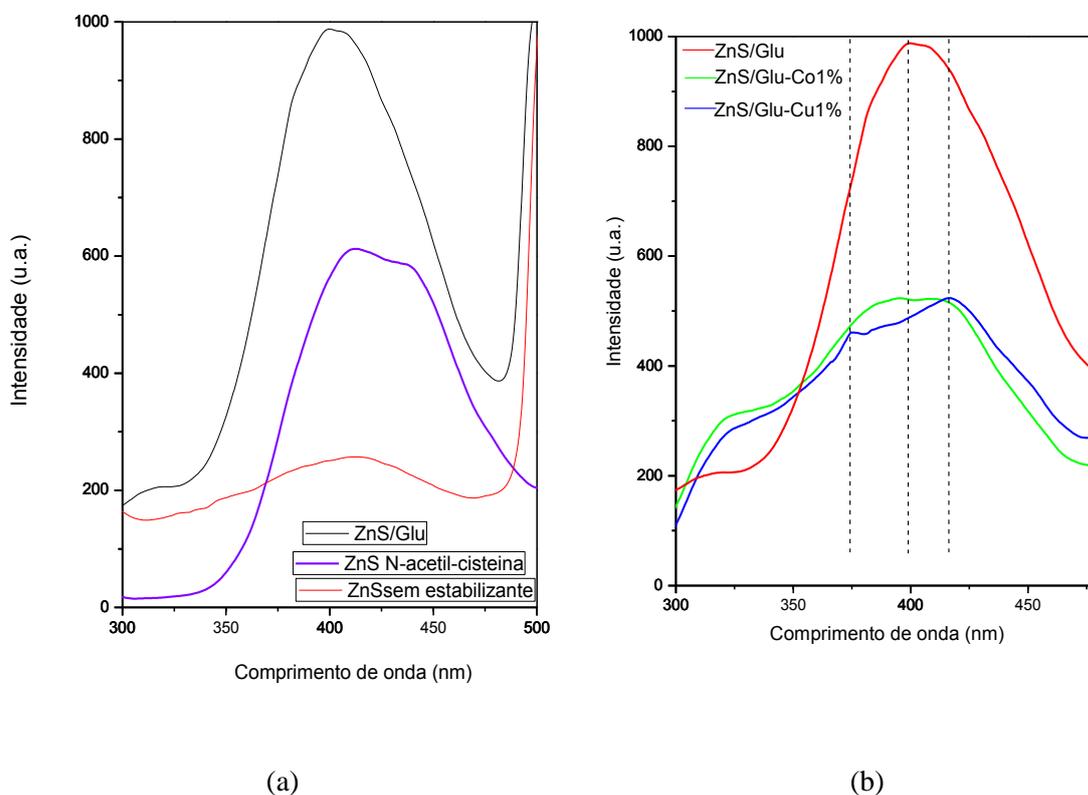


Figura 12: Espectros de fotoluminescência com excitação em 260 nm dos nanocristais semicondutores de ZnS sem e com estabilizantes, figura (a), ausência de estabilizante (vermelha), glutathione (preta) e N-acetil-L-cisteína (azul). Figura (b) nanocristais com glutathione não dopados (vermelha) e dopados com cobalto (verde) e cobre (azul) a 1%.

Inicialmente será realizada uma comparação dos espectros de emissão para ZnS estabilizado por glutathione, por N-acetil-L-cisteína e de uma amostra preparada sem estabilizante. Esta última apresentou uma banda de emissão bastante larga, sugerindo uma ampla dispersão de tamanhos e formas, apesar de não ter sido caracterizada por TEM. Para o sistema estabilizado com N-acetil-L-cisteína, observa-se uma emissão mais intensa do que para a amostra sem estabilizante, porém larga e com dois máximos (em 411 nm e 439 nm). A presença de mais de um máximo pode ser devida a diferenças de forma entre as partículas, mas também de diferentes tipos de defeitos. No caso da glutathione, a banda de emissão também se mostra larga, centrada em 400 nm, porém mais intensa que para a amostra estabilizada com a N-acetil-L-cisteína. Este efeito da glutathione no sentido de intensificar as emissões tem sido descrito extensivamente para nanocristais de CdTe, porém ainda sem uma explicação unânime. Uma das possíveis explicações estaria no fato de que a glutathione é um estabilizante que pode se decompor parcialmente durante a síntese, liberando mais íons sulfeto o que, no caso do ZnS aumentaria a concentração de defeitos referentes a vacâncias de cátions [61]. Considerando as intensidades mais elevadas, o sistema estabilizado com glutathione foi escolhido para o estudo de dopagem.

Com relação à atribuição das bandas de emissão observadas, estas são comuns a nanocristais de ZnS e são atribuídas à emissão a partir dos níveis de defeitos de superfície, que é considerada a principal banda de emissão de nanocristais de ZnS. Isto se dá, pois a banda associada à chamada recombinação direta é desfavorecida pelo decaimento não-radiativo do elétron da banda de condução para os níveis de defeitos, seguido da emissão de fótons a partir destes [62]. Vale destacar que, portanto, a presença de defeitos no ZnS gera uma emissão no azul e não é considerada prejudicial,

pois a recombinação direta ocorreria a energias mais altas e que não são interessantes para determinadas aplicações, tais como as biomédicas.

Observando-se os espectros de fluorescência do ZnS estabilizado com glutathione, em comparação com os espectros do sistema não-dopado e dopado com 1% dos diferentes dopantes, figura 12(b), verifica-se que, para as amostras dopadas, há claramente uma mudança de perfil e de intensidade. Em ambos os casos, as intensidades diminuem em relação às amostras não-dopadas, o que indica que na estrutura predominam defeitos na forma de vacâncias de cátions, como apresentado no item 1.5 da Introdução. Com isto, podemos propor que a dopagem com cátions diminui a concentração destes defeitos e causa uma diminuição da intensidade. Simultaneamente, a introdução dos níveis do cobre e do cobalto (que apresentou comportamento análogo) tem um comportamento semelhante a estes defeitos: ambos metais tem um número elevado de elétrons d. Após a excitação e formação do buraco na banda de valência, um destes elétrons decai para a banda de valência e o buraco é transferido para o nível do dopante, ocorrendo então a recombinação deste com o elétron da banda de condução. Esta recombinação gera as novas bandas sobrepostas à banda de emissão original. As mudanças de perfil são sistemáticas em ambos os casos. No caso do cobalto, menos difundido na literatura, podemos propor aqui que este íon tem um comportamento análogo ao cobre.

Com relação às posições destas bandas oriundas da presença dos dopantes, são descritas na literatura posições aparentemente divergentes. Lee e col. observaram duas bandas de emissão (azul e verde) na mesma amostra, em 420 e 520 nm respectivamente [63]. Contrariamente, um único pico de emissão foi observado em 415 nm por Li e col. [64]. Wang e col. relataram um deslocamento da emissão para maiores comprimentos de onda com o aumento da concentração de cobre [65]. Ramasamy e col. sintetizaram

nanocristais com emissão azul em 465 nm, relacionada com os níveis de defeitos de superfície, e com a presença dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  nos interstícios da estrutura do ZnS, e uma emissão verde em 520 nm, devida a transição do elétron da banda de condução do ZnS para o nível excitado  $T_2$  do  $\text{Cu}^{2+}$ , no intervalo da banda do ZnS [62]. Esta aparente divergência de dados da literatura na realidade decorre das diversas possibilidades de efeitos decorrentes da dopagem com cobre e do “posicionamento” dos níveis do cobre em relação ao *band gap*. No caso da dopagem com os íons manganês, em geral se observa a emissão-d deste íon em torno de 590 nm, em uma faixa distinta em relação à posição das emissões de defeito do ZnS. Além disto, esta observação evidencia que ambos estados do manganês se situam no *band gap*. No caso do cobre, vale destacar que o estado  $T_2$  envolvido no processo de recombinação do elétron da banda de condução para o buraco “injetado” neste, é o estado excitado do cobre, logo acima (em termos de energia) da banda de valência. Ou seja, o estado  $E_2$  estaria ou mais próximo à banda de valência ou sobreposto a esta. É disso que decorreriam as diferenças de comportamento em relação ao manganês.

Analisando o espectro de emissão das amostras dopadas, em ambos os casos observou-se um pico principal em torno de 420nm, que não se desloca para maiores comprimentos de onda com uso de concentrações mais elevadas de dopantes (figuras 13 e 14), em contraste aos dados descrito na literatura [60]. Isso sugere que a dopagem (para estas concentrações) não teria alterado o tamanho dos nanocristais e, em consequência, o *band gap*. Outra observação que merece ser destacada é referente à variações de intensidade com a concentração dos dopantes. Basicamente as intensidades mais altas são observadas para as concentrações mais baixas dos dopantes, diminuindo sistematicamente (salvo algumas flutuações) até as concentrações mais altas. Este fenômeno é descrito como “supressão por concentração” [66] e pode decorrer da perda

progressiva do caráter diluído dos dopantes na estrutura, de forma que aumenta a probabilidade de que íons dopantes se encontrem próximos e possam ocorrer processos de transferência de energia não radiativamente entre eles [67].

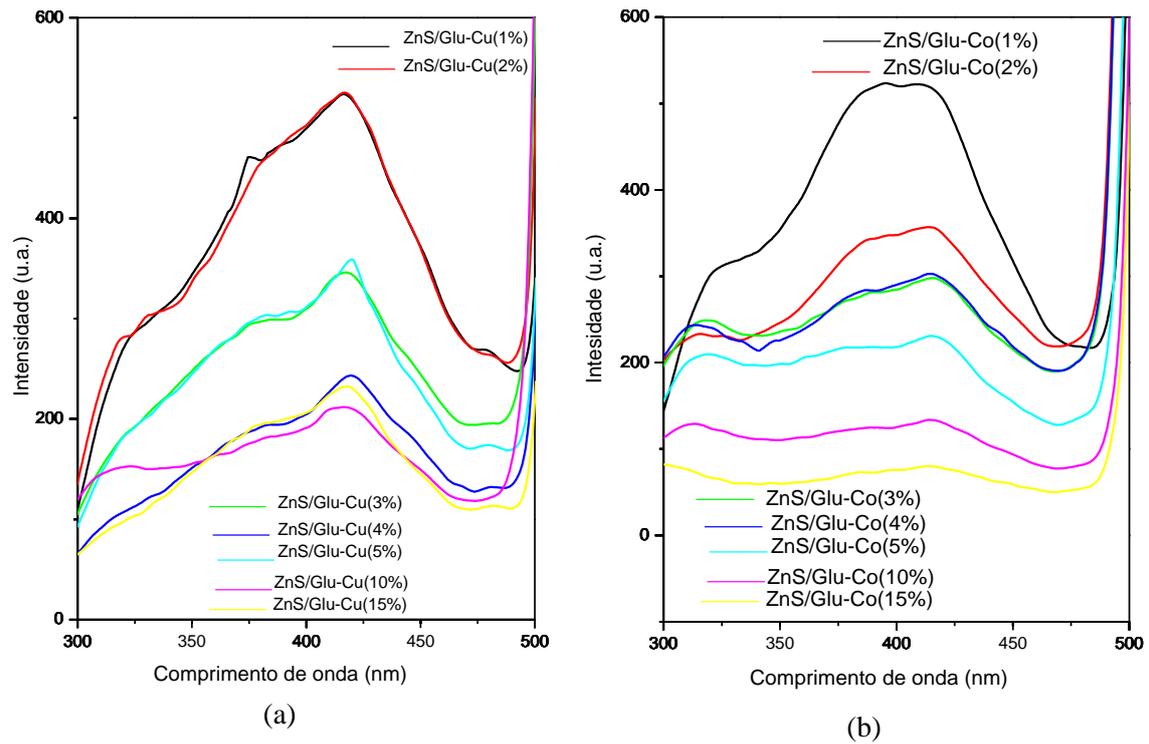


Figura 13: Espectros de fotoluminescência com excitação em 260 nm dos nanocristais de ZnS estabilizados com a glutathiona, e dopados com diferentes concentrações de cobalto (a), e de cobre (b).

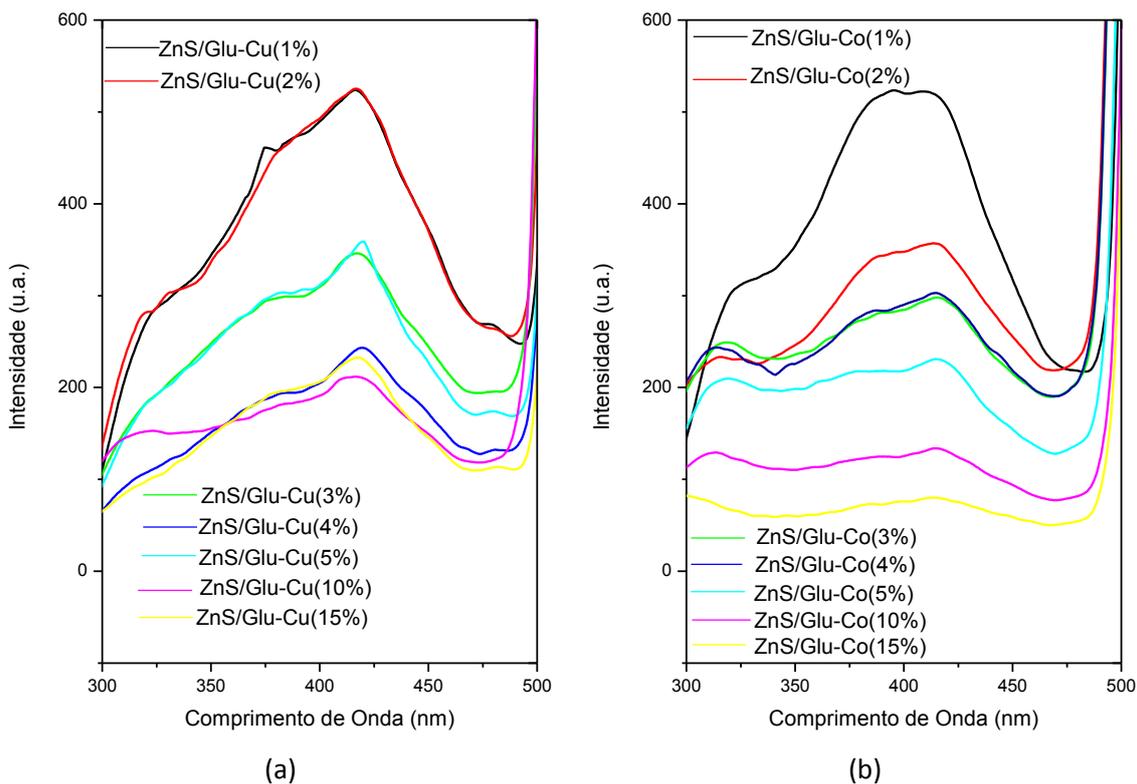


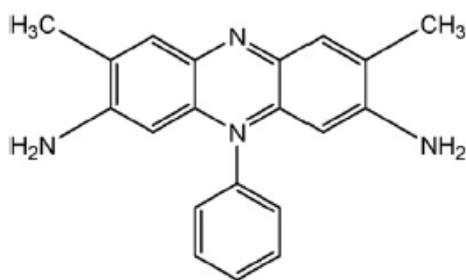
Figura 14: Espectros de fotoluminescência com excitação em 260 nm dos nanocristais de ZnS estabilizados com a glutathione, e dopados com diferentes concentrações de cobalto (a), e de cobre (b), obtidos através da repetição das medidas.

As oscilações de intensidade observadas refletem as dificuldades de dopagem. O sucesso da substituição dos íons  $Zn^{2+}$  em seus sítios na estrutura é um obstáculo descrito freqüentemente na preparação de nanocristais semicondutores dopados e se deve aos altos valores das razões superfície/volume nos nanocristais de tamanhos reduzidos (em torno ou abaixo de 5 nm). Ou seja, a área superficial em comparação com o volume é tão alta que a maior probabilidade é a de que as impurezas estejam em maior proporção na superfície, em comparação com a incorporação no interior da estrutura. Tem sido observado que a similaridade de raios iônicos e de estados de oxidação não parece ter muita influência no sucesso da dopagem [59]. Contudo, outro fator que poderia ser relevante, que é o tipo de estrutura típica de cada sulfeto em separado, ou seja, ZnS e

CoS não tem sido discutido. Nas estruturas do ZnS (tanto wurtzita quanto blenda de zinco), a coordenação em torno dos íons  $Zn^{2+}$  é tetraédrica, ao contrário do CoS que possui estrutura-tipo arseneto de níquel, na qual a coordenação é octaédrica. Isto pode ter alguma relação com o número de elétrons do metal de transição, influenciando o número de coordenação [65] e dificultando a substituição sistemática na estrutura.

#### ***4.2. Estudos de transferência de energia para o corante safranina***

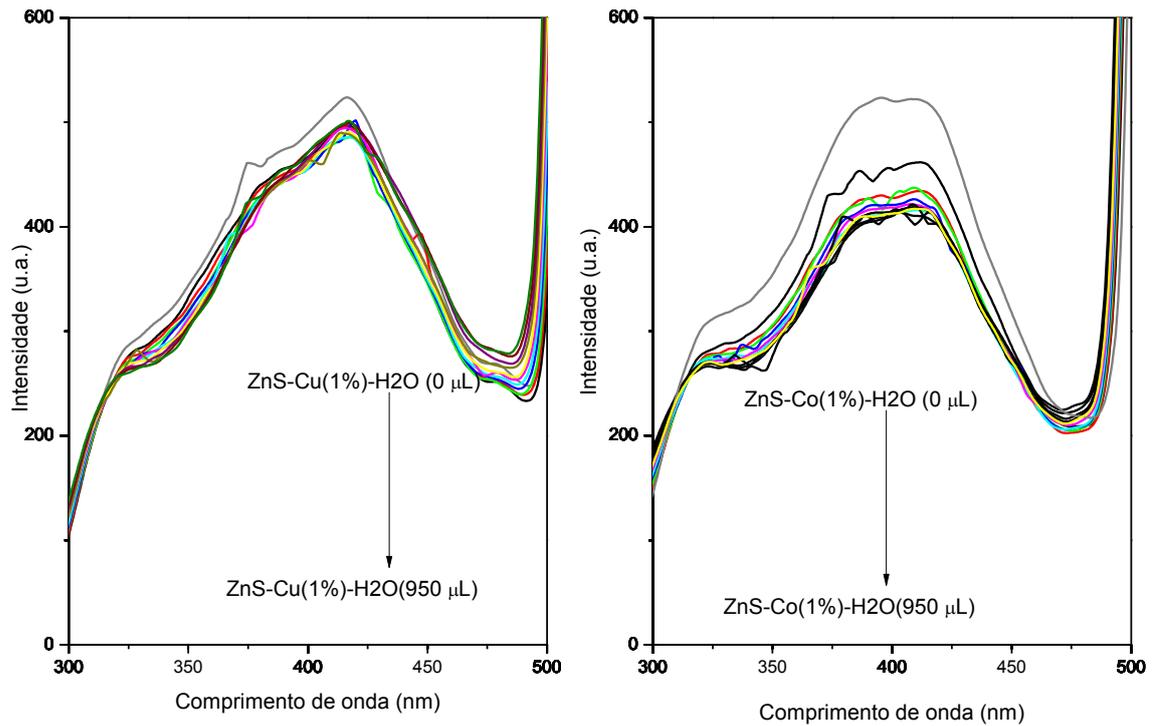
Esta parte do trabalho refere-se a um estudo ainda em fase preliminar, necessitando refinamentos em termos avaliação da reprodutibilidade, testes com outros corantes e condições de aquisição de espectros de fluorescência. Para o estudo de transferência de energia via FRET, escolheu-se o corante safranina (cloreto de 3,7-diamino-2,8-dimetil-5 fenilfenazínio, ver figura 15) como agente receptor. Este corante da família das fenazinas, comumente utilizado como sensibilizador em fotopolimerizações e na indústria têxtil, apresenta banda de absorção que se sobrepõe à banda de emissão dos nanocristais de ZnS, pré-requisito básico para que ocorra a transferência de energia. Como destacado na Introdução, os estudos desta natureza são o primeiro passo para que se proponha um corante apropriado para ser conjugado a biomoléculas, tornando-as capazes de receberem energia por parte do nanocristal semiconductor, viabilizando assim aplicações tais como em bioanálises.



*Figura 15: Estrutura química da safranina.*

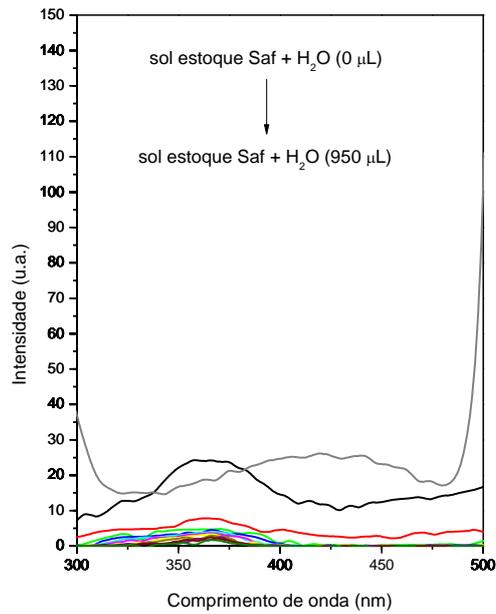
Considerando-se que, para o estudo da supressão de fluorescência dos nanocristais semicondutores pelo efeito da adição de diferentes volumes da solução dos corantes (na forma de alíquotas de 85  $\mu\text{L}$ ), foram realizadas medidas da variação da intensidade de fluorescência no comprimento de onda de excitação dos nanocristais semicondutores, outras medidas análogas foram feitas: i) para a suspensão de nanocristais semicondutores com adições dos mesmos volumes de água (a fim de avaliar o efeito de diluição sobre a intensidade da banda de emissão do ZnS); ii) para a solução do corante, também com as mesmas adições de água, excitando-se no mesmo comprimento de onda dos nanocristais semicondutores, a fim de descartar a excitação direta dos corantes, bem como avaliar também o efeito de diluição.

Observa-se pelas figuras 16, e 17 que não há influencia significativa na intensidade de emissão dos nanocristais de ZnS com a adição de água, mostrando que o efeito de diluição dos nanocristais é mínimo. Além disso, observa-se também que o corante não apresenta emissão quando é excitado em 260 nm, comprimento de onda utilizado para excitar os nanocristais de ZnS. Estes resultados sugerem que a supressão de fluorescência observada para os sistemas envolvendo o corante safranina e nanocristais, como será exposto a seguir, ocorreu através da interação entre as espécies, possivelmente devido à transferência de energia do ZnS para o corante.



(a)

(b)



(c)

Figura 16: Espectros de fotoluminescência com excitação em 260 nm dos nanocristais de ZnS estabilizados com a glutathione e dopados com diferentes concentrações de cobalto (a) e de cobre (b), e da safranina com excitação em 260 nm (c), todos diluídos com adições sucessivas dos mesmos volumes de água.

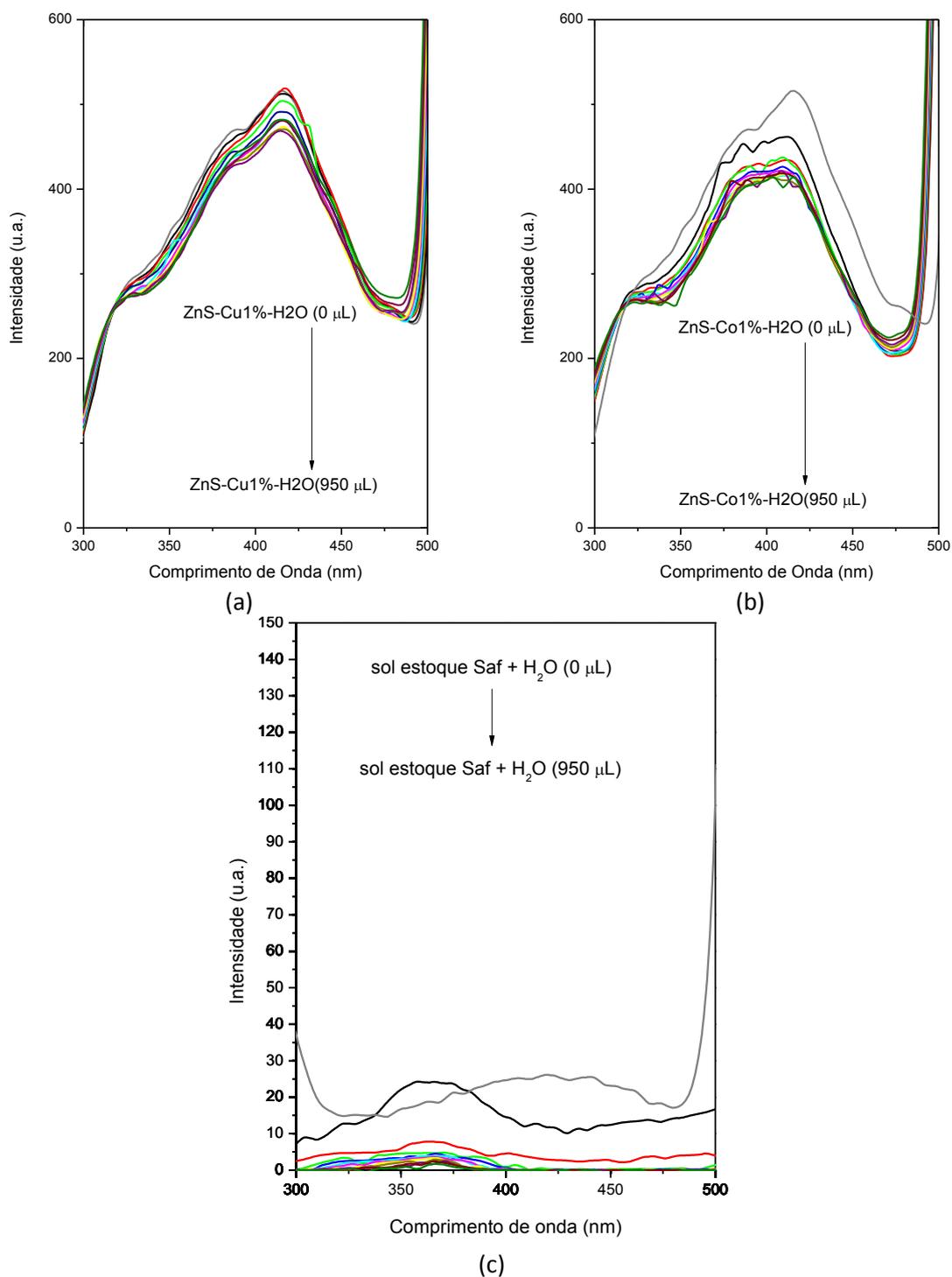
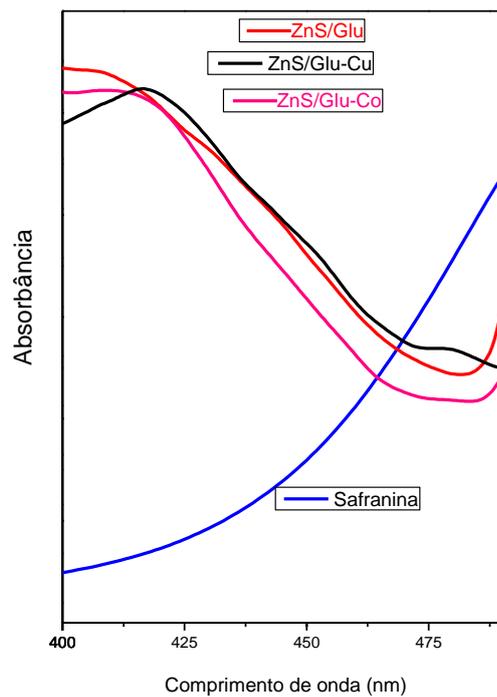


Figura 17: Espectros de fotoluminescência com excitação em 260 nm dos nanocristais de ZnS estabilizados com a glutatona e dopados com diferentes concentrações de cobalto (a) e de cobre (b), e da safranina com excitação em 260 nm (c), todos diluídos com adições sucessivas dos mesmos volumes de água. Espectros obtidos através da repetição das medidas.

Por outro lado, no caso da adição de 85  $\mu\text{L}$  das soluções de safranina às suspensões de nanocristais semicondutores, sejam dopados ou não dopados, observou-se a supressão gradativa da fluorescência dos nanocristais semicondutores. Além disso, verificou-se que, como as bandas de emissão dos nanocristais semicondutores na verdade contêm diversos componentes não completamente resolvidos, os componentes a comprimentos de onda mais altos foram suprimidos mais drasticamente do que aqueles a comprimentos de onda mais baixos, causando um aparente deslocamento das bandas de emissão juntamente com a diminuição de intensidade. Ao nosso ver, não se trata de deslocamento, mas como já dito, de supressão de diferentes processos de modo distinto. As bandas em comprimentos de onda mais altos (404 nm para a amostra não-dopada, 418 nm para a dopada com cobre e 414 nm para a dopada com cobalto) têm sua intensidade reduzida drasticamente desde a primeira adição da solução de safranina, enquanto que as bandas comprimentos de onda mais baixos (327/366 nm para a amostra não-dopada, 327/367 nm para a dopada com cobre e 327/372 nm para a dopada com cobalto) tem suas intensidades diminuídas gradualmente a cada adição do corante.

A interpretação correta do(s) processo(s) responsáveis pela supressão deve ser cuidadosa, pois há diversos processos que podem ocorrer simultaneamente. Não basta haver sobreposição espectral, ainda que parcial, em conjunto com supressão da fluorescência, para se concluir que se trata de efeito FRET. Outros processos tais como transferência de elétrons, desativação colisional e outros processos "não-fret" podem ser favorecidos, os quais devem ser avaliados. Quanto à sobreposição espectral, de fato no caso da safranina e os nanocristais semicondutores de ZnS aqui obtidos a sobreposição é apenas parcial na região de energias mais altas da emissão dos nanocristais semicondutores. No entanto, há relatos de efeito FRET com sobreposição parcial em um grau semelhante ao verificado aqui [68].



*Figura 18: sobreposição dos espectros de fotoluminescência dos nanocristais de ZnS estabilizado com a glutatona dopados e não dopados, com o espectro de absorção da safranina.*

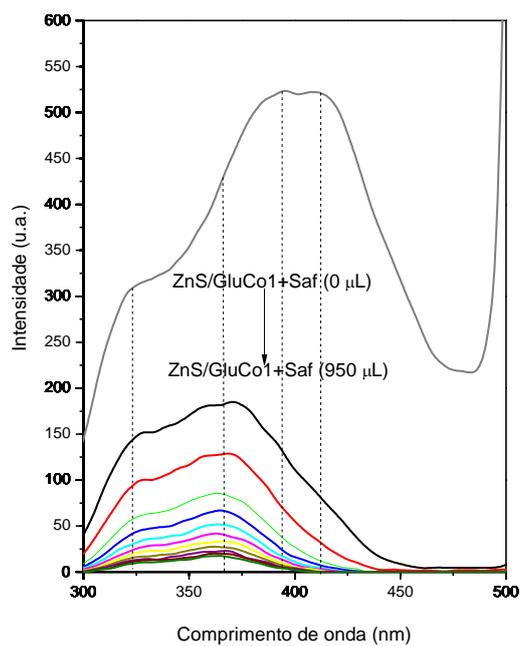
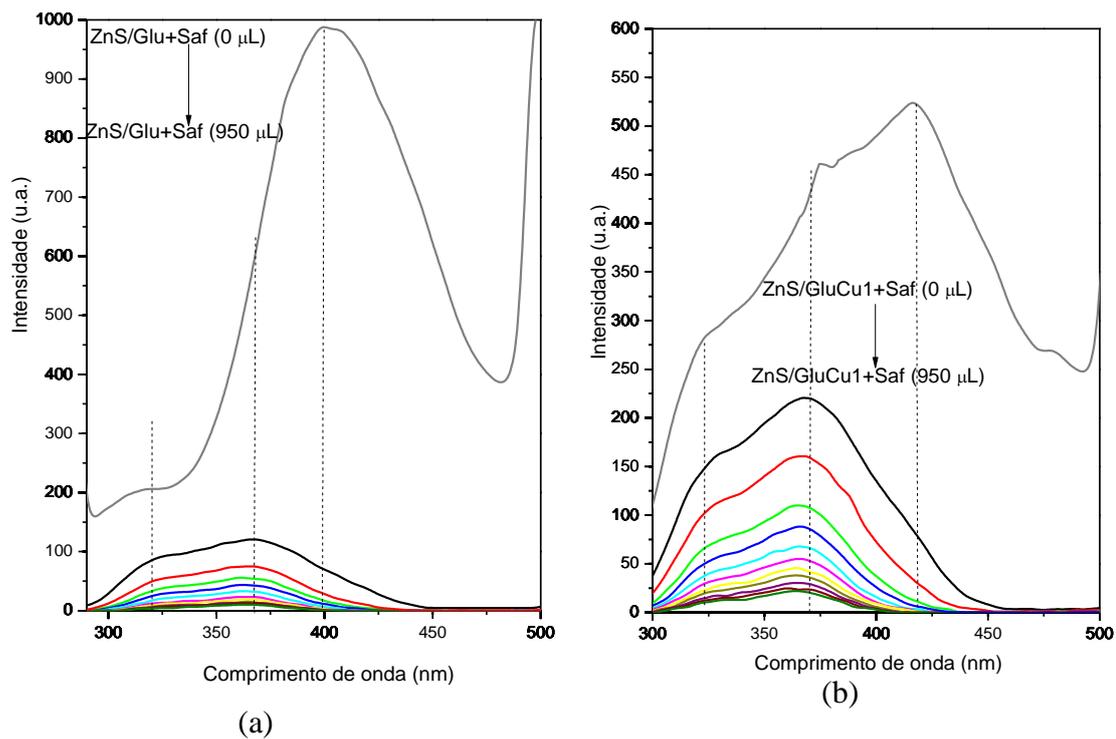


Figura 19: supressão gradativa da fluorescência dos nanocristais de ZnS estabilizados com glutathiona com adição sucessiva de safranina, (a) ZnS sem dopante, (b) ZnS com cobre a 1%, e (c) ZnS com cobalto a (1%)

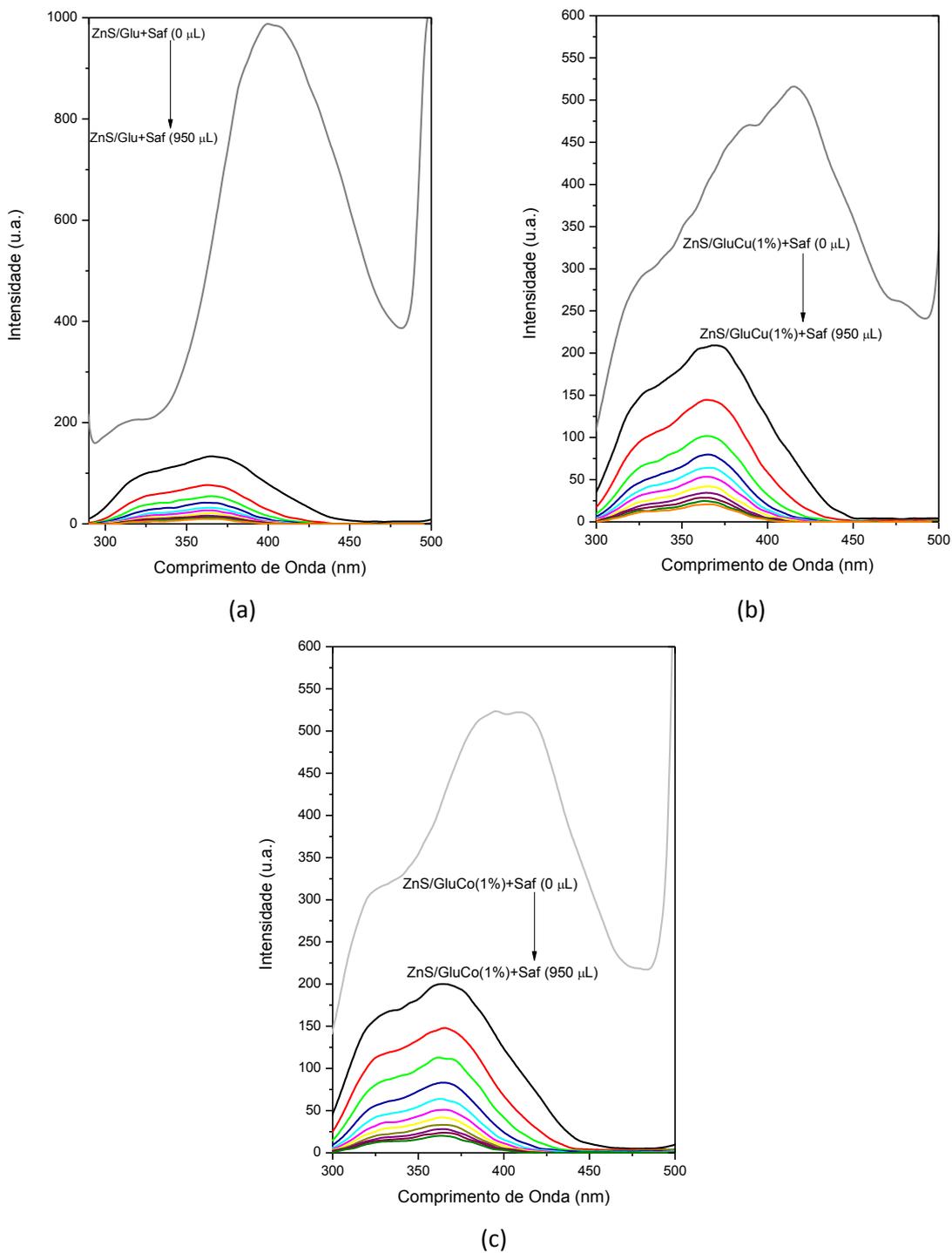


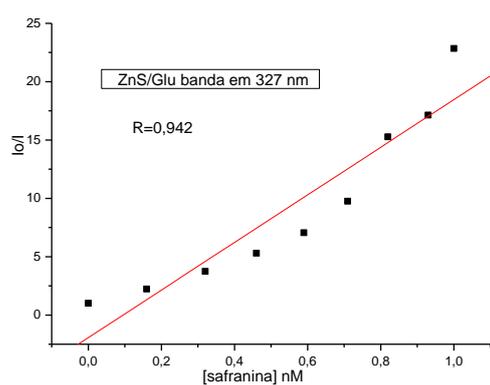
Figura 20: supressão gradativa da fluorescência dos nanocristais de ZnS estabilizados com glutathiona com adição sucessiva de safranina, (a) ZnS sem dopante, (b) ZnS com cobre a 1%, e (c) ZnS com cobalto a (1%). Espectros obtidos através da repetição das medidas.

Para uma primeira análise da possibilidade de processos simultâneos, a supressão da fluorescência de espécies emissoras por efeito de um supressor é em geral tratada quantitativamente pela equação de Stern-Volmer:

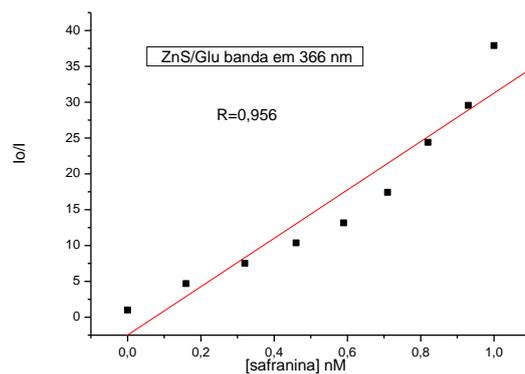
$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_{sv}[Q] \quad \text{Equação 4}$$

onde  $I_0/I$  é a razão de intensidades de emissão na ausência e na presença de diferentes concentrações do supressor  $[Q]$ . A figura 21 mostra os gráficos obtidos com base nesta equação. Esta equação tanto pode ser aplicada à supressão dinâmica (dependente de colisões com o supressor) quanto à supressão estática (dependente da associação do supressor ao emissor), sendo que no presente caso espera-se que ocorra uma associação entre ambos, que leva a supressão estática. O gráfico de Stern-Volmer pode, portanto, fornecer a constante de velocidade (englobando difusão e colisão dos supressores) no caso dinâmico ou a constante de associação no caso estático. A rigor ambos processos só podem ser distintos em termos de medidas do tempo de vida de luminescência, uma vez que a supressão dinâmica leva a uma diminuição deste parâmetro. Contudo, tais medidas serão realizadas na continuidade do trabalho.

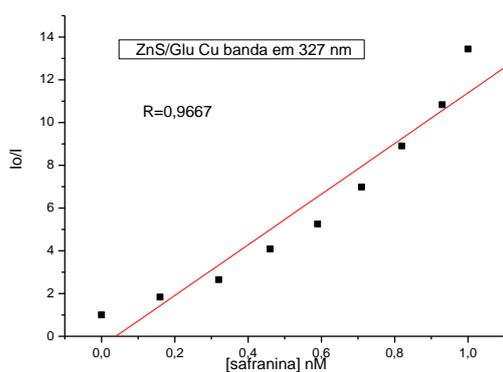
Em geral um comportamento linear está associado à ocorrência de um processo preferencial de supressão, seja FRET ou transferência de elétrons. Em todos os casos, houveram desvios desde sutis a mais pronunciados em relação ao comportamento linear. Contudo, um exame dos trabalhos da literatura mostrando os gráficos de Stern-Volmer a supressão da fluorescência de nanocristais semicondutores revelou que na realidade estes ligeiros desvios são comuns [69]. Verificaram-se ajustes ligeiramente melhores para os nanocristais dopados com cobre e com cobalto, em comparação com os nanocristais não dopados, revelando uma interferência da dopagem nas interações com supressores.



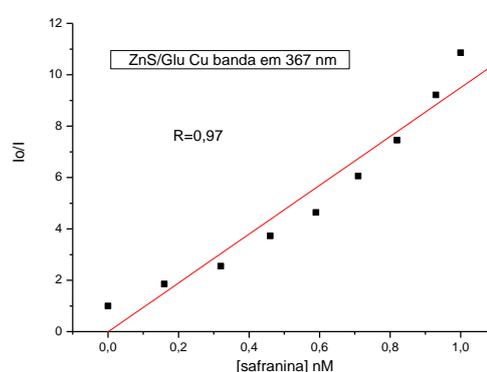
(a)



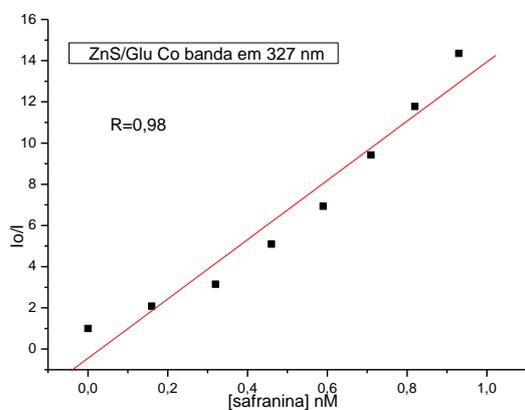
(b)



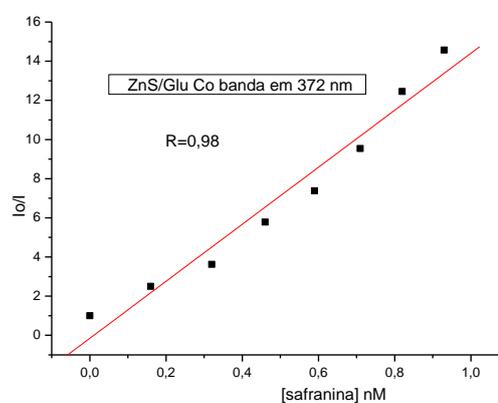
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 21: Ajuste da supressão de emissão dos nanocristais de ZnS com adição de safranina para as diferentes bandas de emissão a equação de Stern-Volmer .(a) ZnS com glutaciona banda em 327 nm, (b) banda em 366 nm, (c) ZnS dopado com cobre, banda em 327 nm, (d) banda em 367 nm. (e) ZnS dopado com cobalto, banda em 327 nm, (f) banda em 372 nm.

Por fim, para os componentes das bandas a comprimento de onda mais altos, os gráficos de Stern-Volmer também foram construídos. Apesar da diminuição drástica das bandas propriamente ditas, se acompanharmos o decréscimo de intensidade no comprimento de onda do máximo, podemos observar nos três casos que, até 425  $\mu\text{L}$ , temos um comportamento aproximadamente linear, mudando para concentrações mais altas do supressor. Isto sugere a ocorrência simultânea de dois tipos de processos, cada um deles sendo favorecido para faixas diferentes de concentração do supressor.

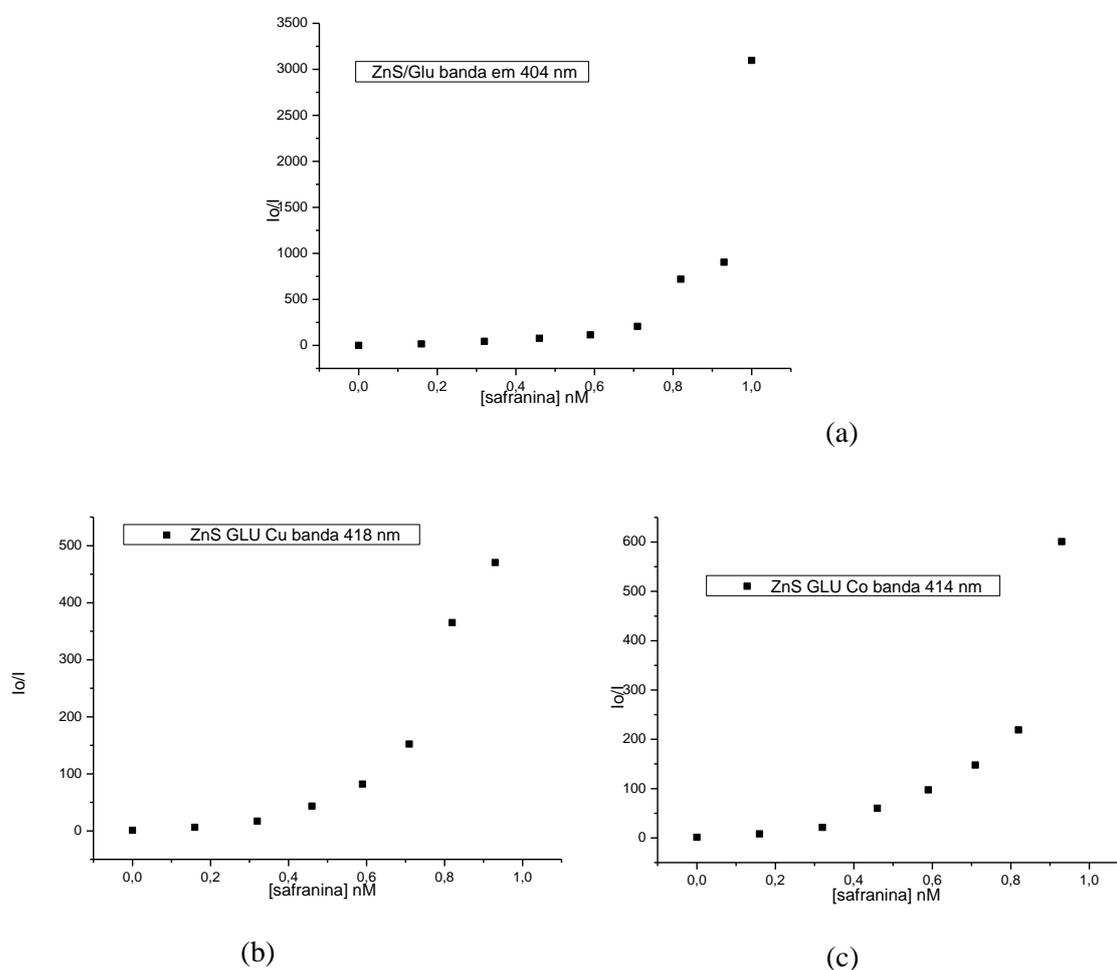
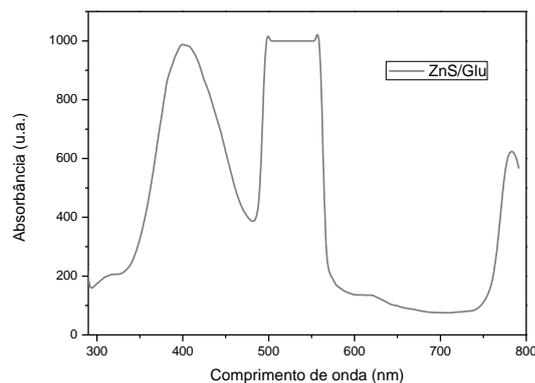


Figura 22: Ajuste da supressão de emissão dos nanocristais de ZnS com adição de safranina a equação de Stern-Volmer. (a) ZnS com glutathione banda em 327 nm, (b) ZnS dopado com cobre, banda em 418 nm, (c) ZnS dopado com cobalto, banda em 414 nm.

Em muitos casos, a formação de nanocompósitos nanocristais semicondutores - corantes é seguida por supressão da fluorescência, o que é comumente interpretado como resultado de processos de transferência de carga fotoinduzida e/ou como resultado do efeito FRET [70]. Apesar de em muitos casos haver ampla evidência qualitativa da presença da supressão, apenas em alguns casos o processo é estudado quantitativamente de modo que se possa atribuir a supressão unicamente a transferência de carga ou a FRET. Além disto, a supressão também pode ocorrer por outros processos não-FRET ou ainda estar conectado ao envolvimento de estados de superfície. A partir das considerações acima, segue-se que no caso de FRET em nanocompósitos nanocristais semicondutores-corantes, a verificação quantitativa direta do processo de transferência de energia como real supressor da fluorescência seria a comparação dos valores experimentais de eficiência FRET obtida, por um lado pela supressão do doador e pelo outro lado pela sensitização da fluorescência do receptor. Tal dado é freqüentemente omitidos nos trabalhos, o que pode levar a interpretações errôneas. Aqui não conseguimos detectar a emissão da safranina (descrita em 578 nm) devido a uma limitação do instrumento utilizado, que mostra o harmônico da linha de excitação, que pode eventualmente ter mascarado a possível emissão da safranina. O uso de outro comprimento de onda de excitação, a fim de deslocar o harmônico para longe da região em que é esperada a emissão da safranina não seria eficiente para o ZnS.



*Figura 23: Espectro de fotoluminescência com excitação em 260 nm dos nanocristais ZnS estabilizado com glutatona.*

A safranina tem uma banda de emissão em 578 nm, que foi observada por Kolekar e col. a partir de um estudo de transferência de energia com nanopartículas de prata. Com a adição sucessiva de solução de safranina à suspensão de nanopartículas, os autores observaram a supressão progressiva da emissão das nanopartículas em 525 nm acompanhada da sensitização da safranina, evidenciada pela sucessiva intensificação da emissão desta [71]. Por outro lado, o efeito da adição de nanopartículas de ZnS sobre as emissões da safranina foi descrito por Shamy e col., ou seja, em uma abordagem inversa à realizada aqui [72]. A supressão da emissão da safranina, que ocorre gradualmente com as adições sucessivas dos nanocristais de ZnS, juntamente com a ausência da emissão do ZnS e a baixa sobreposição espectral levaram os autores a atribuir a supressão a um efeito de transferência de elétrons entre as espécies. No presente caso, é provável que estejamos frente a um processo semelhante, porém a evidência relativa à possibilidade de sensitização da safranina é necessária para uma proposição mais segura.

## 5. CONCLUSÕES

Nanocristais semicondutores de ZnS estabilizados por glutathiona e por N-acetil-L-cisteína foram preparados em fase aquosa com diâmetros abaixo de 5 nm, formas aproximadamente esféricas e ausência de agregação. As amostras preparadas com glutathiona mostraram maiores intensidades de fluorescência, em comparação com aquelas preparadas com N-acetil-L-cisteína. Os nanocristais ZnS/Glu são candidatos em potencial para estudos de bioconjugação a moléculas biológicas tais como proteínas e anticorpos.

A dopagem dos nanocristais semicondutores ZnS/Glu com íons cobre e cobalto teve um efeito de diminuir as intensidades de fluorescência dependente da concentração nominal dos dopantes em ambos os casos, permitindo concluir que o cobalto também atua de modo análogo ao cobre. Especificamente, o estudo sugeriu que a dopagem reduz a concentração de vacâncias de cátions, bem como o envolvimento de pelo menos um dos estados do cobalto nos processos de transição. As emissões não foram sintonizáveis em termos da concentração dos dopantes, provavelmente pela ausência de interferência no tamanho dos nanocristais semicondutores formados.

Por fim, o estudo preliminar da supressão de fluorescência dos nanocristais semicondutores pelo efeito de diferentes concentrações do corante safranina mostrou que concentrações significativamente baixas do corante foram suficientes para diminuir a intensidade de fluorescência. Diferentes componentes das bandas de emissão dos nanocristais semicondutores foram influenciados de modo distinto. A análise dos dados pelos gráficos de Stern-Volmer sugeriu a ocorrência de mais de um processo de transferência, seja de energia/de elétrons. Este estudo será aprofundado nos trabalhos futuros.

## 6. TRABALHOS FUTUROS

Dentre os trabalhos futuros, destacam-se

- Análises químicas para a determinação da quantidade de dopantes incorporada à estrutura;
- Medidas de tempo de vida de fotoluminescência para as amostras não dopadas e dopadas, bem como no estudo de interação com corantes;
- Aprofundamento dos estudos de supressão da fluorescência pelo corante safranina:
  - otimização da concentração do corante;
  - experimentos de controle com adições seqüenciais da solução do corante em água e excitação no comprimento de onda de emissão dos nanocristais semicondutores;
  - Estudo da sensitização da safranina, pela repetição dos experimentos em outros equipamentos;
  - Medidas eletroquímicas para estudo da transferência de elétrons entre os nanocristais semicondutores e a safranina;
  - Estudos com outros corantes, cuja sobreposição espectral seja mais favorável

## 7. BIBLIOGRAFIA

- [1] – Valadares, E. C. Aplicações da física quântica: do transistor à nanotecnologia, 1ª edição, São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.
- [2] Wolf, E.L. Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience. 2ª ed. Weinheim, John Wiley, 2004.
- [3] Stone V, Nowack B, Baun A, et al. Nanomaterials for environmental studies: Classification, reference material issues, and strategies for physico-chemical characterization. *Science of the total environment*, v. 408, pp. 1745–1754, 2010.
- [4] Jinghong L.; Zhang, J. Z. Optical properties and applications of hybrid semiconductor nanomaterials. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 253, pp. 3015–3041, 2009.
- [5] Savolainen, K.; Alenius, H.; Norppa, H.; Pylkkänen, L.; Tuomi, T.; Kasper, G. Risk assessment of engineered nanomaterials and nanotechnologies—A review. *Toxicology*, v. 269, pp. 92–104, 2010.
- [6] Matos C. Síntese e caracterização de nanopartículas de semicondutores metálicos do tipo II-VI – São Cristóvão, 2012.
- [7] Silveira, J.B. Preparação e caracterização de resina epóxi transparente dopada com nanoestruturas semicondutoras de CdS – São Paulo, 2009.
- [8] Xiao, N.; Dai, Q.; Wang, Y.; Ning, J.; Liu, B.; Zou, G.; Zou, B. ZnS nanocrystals and nanoflowers synthesized by a green chemistry approach: Rare excitonic photoluminescence achieved by the tunable molar ratio of precursors. *Journal of Hazardous Materials*, v. xxx , pp. xxx– xxx, 2011.

- [9] Martins M, Trindade T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico, *Quim. Nova*, v. 35, No. 7, pp. 1434-1446, 2012.
- [10] Travessini, D. Síntese e caracterização de nanopartículas de sulfeto de zinco – Florianópolis(SC), 2010.
- [11] – Shchmid, G. Nanoparticles: From Theory to Application. 1ª ed. Weinheim, John Wiley, 2004.
- [12] Rossetti, R.; Nakahara, S.; Brus, L.E. Quantum size effects in redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution. *J. Chem. Phys*, v. 79, pp. 1086-1088, 1983.
- [13] Andrade, G. Nanocompósitos baseados em *quantum dots* de cds e cds:cu suportados em mercaptopropilsílica: síntese, caracterização e aplicação em fotocatalise – são cristóvão, 2011.
- [14] Nascimento, C. C. Síntese, caracterização e aplicação em fotocatalise de nanocristais semicondutores de sulfeto de cádmio suportados em argila tiolada – São Cristóvão, 2011.
- [15] Resende, Sergio M. Materiais e dispositivos eletônicos. 2 ed. São Paulo: Editora livraria da física, 2004.
- [16] Introdução à física dos semicondutores. Melo. Hilton Andrade de. São Paulo. Edgard Blucher; Brasília, INL, 1975.
- [17] H.C. Warad, H.C.; Ghosh, S. C.; Hemtanon, B.; Thanachayanont, C.; Dutta, J. Luminescent nanoparticles of Mn doped ZnS passivated with sodium hexametaphosphate. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 6, pp. 296–301, 2005.

- [18] M. Kuppayee, M.; Vanath Nachiyar, G. K.; Ramasamy, V. Enhanced photoluminescence properties of ZnS:Cu<sup>2+</sup> nanoparticles using PMMA and CTAB surfactants. *Materials Science in Semiconductor Processing*.
- [19] Zalewska, M.; Mahlik, S.; Kuklin'ski, B.; Grinberg, M.; Kłonkowski, A. M. Tb<sup>3+</sup> ions in the presence of ZnS:Mn<sup>2+</sup> nanocrystals incorporated into silica: Tb<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> luminescence kinetics. *Optical Materials*, v. 30, pp. 719–721, 2008.
- [20] Ye, X.; Mao, H.; Hou, S.; Wang, J. Temperature dependence of photoluminescence and magnetic properties in Yb<sup>3+</sup> doped ZnS nanocrystals. *Physica B*, v. 406, pp. 3318–3321, 2011.
- [21] Liu, L.; Yang, L.; Pu, Y.; Xiao, D.; Zhu, J. Optical properties of water-soluble Co<sup>2+</sup>:ZnS semiconductor nanocrystals synthesized by a hydrothermal process. *Materials Letters*, v. 66, pp. 121–124, 2012.
- [22] Rui, Z.; Yingbo, L.; Shuqing, S. Synthesis and characterization of high-quality colloidal Mn<sup>2+</sup>-doped ZnS nanoparticles. *Optical Materials*, v. 34, pp. 1788–1794, 2012.
- [23] Dong, B.; Cao, L.; Sua, G.; Liu, W. Synthesis and characterization of Mn doped ZnS d-dots with controllable dual-color emissions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 367, pp. 178–182, 2012.
- [24] Kumbhojkar, N., Nikesh, V. V., Kshirsagar, A., & Mahamuni, S. Photophysical properties of ZnS nanoclusters. *Journal of Applied Physics*, v. 88, pp. 6260–6264, 2000.
- [25] Sun, L., Liu, C., Liao, C., & Yan, C. Optical properties of ZnS:Cu colloid prepared with sulfurous ligands. *Solid State Communications*, v. 111, pp. 483–488, 1999.
- [26] Wang, L.; Huang, S.; Sun, H. Low-temperature synthesis of hexagonal transition metal ion doped ZnS nanoparticles by a simple colloidal method. *Applied Surface Science*, v. 270, pp. 178–183, 2013.

- [27] B. B. Srivastava, S. Jana, N. Pradhan, Doping Cu in semiconductor nanocrystals: some old and some new insights, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 133, pp. 1007-1015, 2011.
- [28] A. Tang, L. Yi, W. Han, F. Teng, Y. Wang, Y. Hou, M. Gao, Synthesis, optical properties, and superlattice structure of CuI-doped CdSn anocrystals, *Appl. Phys. Lett.*, v. 97, pp. 033112, 2010.
- [29] B. B. Srivastava, S. Jana, N. Pradhan, Doping Cu in semiconductor nanocrystals: some old and some new insights, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 133, pp. 1007-1015, 2011.
- [30] X. Wang, J. Shi, Z. Feng, M. Li, C. Li, Visible emission characteristics from different defects of ZnS nanocrystals, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, pp. 4715-4723, 2011.
- [31] Koneswaran, M.; Narayanaswamy, R. l-Cysteine-capped ZnS quantum dots based fluorescence sensor for Cu<sup>2+</sup> íon. *Sensors Actuators B*. v. 139, pp. 104-109, 2009.
- [32] W.-s. Zhou, J.-q. Qiao, X. Hu, X. Ge, H.-z. Lian, *Anal. Chim. Acta*, v.708, pp. 134-140, 2011.
- [33] Oliveira, E. Propriedades Ópticas de nanocristais de SiGe: Efeitos de dopagem e desordem – Natal. 2009.
- [34] Silva F, Viol L, Ferreira D, Alves J, Schiavon M. O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 9, 1933-1939, 2010.
- [35] Xue, L.; Shen, C.; Zheng, M.; Lu, H.; Li, N.; Ji, G.; Pan, L.; Cao, J. Hydrothermal synthesis of graphene–ZnS quantum dot nanocomposites. *Materials Letters* v. 65, pp. 198-200, 2011.

- [36] Han, D.; Song C.; Li, X.; Microwave-assisted synthesis of ZnSe of various morphologies using alkylamines as ligating solvent. *Materials Chemistry and Physics*, v. 116, pp. 41-45, 2009.
- [37] Qian, H.; Li, L.; Ren, J. One-step and rapid synthesis of high quality alloyed quantum dots (CdSe–CdS) in aqueous phase by microwave irradiation with controllable temperature. *Materials Research Bulletin*, v. 40, pp. 1726-1736, 2005.
- [38] Silva F, Viol L, Ferreira D, Alves J, Schiavon M. O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 9, pp. 1933-1939, 2010.
- [39] Huang, L.; Han, H. One-step synthesis of water-soluble ZnSe quantum dots via microwave irradiation. *Materials Letters*, v. 64, pp. 1099-1101, 2010.
- [40] Gaponik, N; Rogach, A. Thiol-capped CdTe nanocrystals: progress and perspectives of the related research fields. *Physical Chemistry Chemical Physics*.
- [41] Saran, A. D.; Sadawana, M. M.; Srivastava, R.; Bellare, J. R. An optimized quantum dot-ligand system for biosensing applications: Evaluation as a glucose biosensor. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 384, pp. 393– 400, 2011.
- [42] Huang, L.; Han, H. One-step synthesis of water-soluble ZnSe quantum dots via microwave irradiation. *Materials Letters*, v. 64, pp. 1099–1101, 2010.
- [43] Dominik Janczewski, D.; Tomczak, N.; Khin, Y. W.; Han, M. Y.; Vancso, G. J. Designer multi-functional comb-polymers for surface engineering of quantum dots on the nanoscale. *European Polymer Journal*, v. 45, pp. 3–9, 2009.

- [44] Liang-Dong Chen, L. D.; Liu, J.; Yu, X. F.; He, M.; Pei, X. F.; Tang, Z. Y.; Wang, Q. Q.; Pang, D. W.; Li, Y. The biocompatibility of quantum dot probes used for the targeted imaging of hepatocellular carcinoma metastasis. *Biomaterials*, v.29, pp.4170–4176, 2008.
- [45] Chatterjee, A.; Priyam, A.; Bhattacharya, S. C.; Saha, A. Differential growth and photoluminescence of ZnS nanocrystals with variation of surfactant molecules. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 297, pp. 258–266, 2007.
- [46] Hezinger, A. F. E.; Teßmar, J.; Gopferich, A. Polymer coating of quantum dots – A powerful tool toward diagnostics and sensorics. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 68, pp. 138–152, 2008.
- [47] Jiang, L.; Zhou, J.; Yang, X.; Peng, X.; Jiang, H.; Zhuo, D.; Chen, L.; Yu, X. Microwave-assisted synthesis of surface-passivated doped ZnSe quantum dots with enhanced fluorescence. *Chemical Physics Letters*, v. 510. Pp 135-138, 2011.
- [48] Shahid, R.; G, V.; Sayed, R.; Toprak, M.; Sugunan, A.; Kloo, L.; Muhammed, M. Microwave assisted synthesis of ZnS quantum dots using ionic liquids. *Materials Letters*, v. 89, pp. 316–319, 2012.
- [49] Shahid, R.; Toprak, M.; Muhammed, M. Microwave-assisted low temperature synthesis of wurtzite ZnS quantum dots. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 187, pp. 130–133, 2012.
- [51] FÖRSTER, T., “Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz”, *Annalen der Physik*, v. 437, pp. 55-75, 1948.
- [52] Kloepfer, J. A.; Cohen, N.; Nadeau, J. L. FRET between CdSe Quantum Dots in Lipid Vesicles and Water- and Lipid-soluble Dyes, *J. Phys. Chem. B*, v. 108, pp.17042-17049, 2004.

- [53] Sadhu, S.; Halda, K. K.; Patra, A. Size Dependent Resonance Energy Transfer between Semiconductor Quantum Dots and Dye Using FRET and Kinetic Model. *J. Phys. Chem C*, v. 114, pp. 3891-3897, 2010.
- [54] Application of quantum dots as analytical tools in automated chemical analysis: A review, *Analytica Chimica Acta*, v. 735, pp. 9-22, 2012.
- [55] Lai, S.; Chang, X.; Wang, S. Mao, J.; Tian, L.; Studie on the Interaction Between CdS and Organics Dyes: Absorption and Fluorescence Spectroscopy. *Revue Roumaine de Chimie*, v. 54(10), pp. 815-822, 2009.
- [56] T. Pons, I. L. Medintz, X. Wang, D. S. English, H. Matoussi, Solution-phase single quantum dot fluorescence resonance energy transfer, *J. Am. Chem. Soc.*, 128(2006)15324-15331
- [57] S. Sarkar, R. Bose, S. Jana, N. R. Jana, N. Pradhan, Doped Semiconductor Nanocrystals and Organic Dyes: An Efficient and Greener FRET System, *J. Phys. Chem. Lett.*1(2010)636-640
- [58] Wu P, Fang Z, Zhong X, Yang Y. Depositing ZnS shell around ZnSe core nanocrystals in aqueous media via direct thermal treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* , v. 375, pp. 109–116, 2011.
- [59] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals, *Chem. Mater*, v. 15, pp. 2854-2860, 2003.
- [60] W. Sang, Y. Qian, J. Min, D. Li, L. Wang, W. Shi, L. Yinfeng, Microstructural and optical properties of ZnS:Cu nanocrystals prepared by an ion complex transformation method, *Solid State Communications*, v. 121, pp. 475-478, 2002.

- [61] H. Qian, C. Dong, J. Weng, J. Ren, Facile one-pot synthesis of luminescent, water-soluble, and biocompatible glutathione-coated CdTe nanocrystals.
- [62] Ramasamy, V.; Praba, K.; Murugadoss, G. Synthesis and study of optical properties of transition metals doped ZnS nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 96, pp. 963–971, 2012.
- [63] Lee, S., Song, D., Kim, D., Lee, J., Kim, S., Park, I. Y., et al. Effects of synthesis temperature on particle size/shape and photoluminescence characteristics of ZnS:Cu nanocrystals. *Materials Letters*, v. 58, pp. 342–346, 2004.
- [64] Li, Y., Ding, Y., Zhang, Y., & Qian, Y. Photophysical properties of ZnS quantum dots. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 60, pp. 13–15, 1999.
- [65] Wang, M., Sun, L., Fu, X., Liao, C., & Yan, C. Synthesis and optical properties of ZnS:Cu(II) nanoparticles. *Solid State Communications*, v. 115, pp. 493–496, 2000.
- [66] Murugadoss, G. Synthesis and photoluminescence properties of zinc sulfide nanoparticles doped with copper using effective surfactants. *Particuology*, 2013.
- [67] K. D. Chaudhuri, Concentration quenching in solution, *Zeitschrift für Physik*, 154(1959)34-42.
- [68] R. Wargnier, A. V. Baranov, V. G. Maslov, V. Stsiapura, M. Artemyev, M. Pluot, A. Sukhanova, I. Nabiev. Energy transfer in aqueous solutions of oppositely charged CdSe/ZnS core/shell quantum dots and in quantum dot-nanogold assembled, *Nano Letters*, v. 4, pp. 451-457, 2004.
- [69] A. Baride, D. Engebretson, M. T. Berry, P. S. May, Quenching of coumarin emission by CdSe and CdSe/ZnS quantum dots: Implications for fluorescence reporting, *J. Luminescence*, v. 141, pp. 99-105, 2013.
- [70] E. I. Zenkevich, T. Blaudeck, A. Milekhin, C. von Borczyskowski, Size-Dependent Non-FRET Photoluminescence Quenching in Nanocomposites Based on Semiconductor

Quantum Dots CdSe/ZnS and Functionalized Porphyrin Ligands, *International Journal of Spectroscopy*, 2012(2012), article ID 971791, doi:10.1155/2012/971791.

[71] V. V. Mokashi, A. H. Gore, V. Sudarsan, M. C. Rath, S. H. Han, S. R. Patil, G. B. Kolekar, Evaluation of interparticle interaction between colloidal Ag nanoparticles coated with trisodium citrate and safranin by using FRET: spectroscopic and mechanistic approach. *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, v. 113, pp. 63-69, 2012.

[72] M. El-Kemary, H. El-Shamy, Fluorescence modulation and photodegradation characteristics of safranin dye in the presence of ZnS nanoparticles, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, v. 205, pp. 151-155, 2009.