

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Estudos de espectroscopia óptica UV-Vis de nanocristais de CdSe/ZnS.

Erik Silva Sales

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente (orientador)

Rio Claro (SP)

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Câmpus de Rio Claro

*Erik Silva Sales*

Estudos de espectroscopia óptica UV-Vis de nanocristais de  
CdSe/ZnS.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus  
de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista  
Júlio de Mesquita Filho, para a obtenção do grau de  
Licenciado em Física.

*Rio Claro - SP*  
2023

S163e Sales, Erik Silva  
Estudos de espectroscopia óptica UV-Vis de nanocristais de CdSe/ZnS. / Erik Silva Sales. -- Rio Claro, 2023  
52 p. : il., tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura - Física) -  
Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de  
Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro  
Orientador: Fábio Simões de Vicente

1. Física. 2. Pontos quânticos. 3. Nanocristais. 4.  
Espectroscopia óptica. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Erik Silva Sales

**Estudos de espectroscopia óptica UV-Vis de nanocristais de CdSe/ZnS.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como requisito parcial para obtenção do grau de Licenciado em Física.

Comissão Examinadora:

Professor Doutor Fábio Simões de Vicente (orientador)

Professor Doutor Alexandre Mesquita

Professor Doutor Makoto Yoshida

Rio Claro, 17 de Novembro de 2023.

Assinatura do discente

Assinatura do orientador

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente (IGCE – Unesp) pela orientação, apoio, paciência, explicações e correções neste e em outros trabalhos. Além de sua competência em auxiliar com o início do caminho científico, proporcionando crescente avanço no domínio de técnicas laboratoriais. Agradeço por incentivos e conselhos durante a graduação.

Ao Prof. Dr. Alexandre Mesquita (IGCE – Unesp), por sua competência como coordenador do curso de física, pelas correções do trabalho, sugestões e pelo apoio nas mais diversas situações durante a graduação. Agradeço também por aceitar integrar a banca avaliadora deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Makoto Yoshida (IGCE – Unesp) por ter aceitado o convite de participar da banca avaliadora.

Também ao Prof. Dr. Lucas Fugikawa (IGCE – Unesp), pelo excelente trabalho no curso de física e por suas orientações na escrita e formatação de trabalhos.

Ao Prof. Dr. Edson Denis Leonel (IGCE – Unesp) pela competência apresentada como diretor do IGCE.

Aos técnicos, Geraldo Ap. de Lima Sobrinho, André P. Faber e Leandro X. Moreno pelo suporte nos laboratórios. A todos que colaboraram direta ou indiretamente com a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O presente trabalho foi desenvolvido com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Obrigado também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelos materiais e equipamentos fornecidos.

Agradeço também a fundação Vunesp pelo apoio durante a execução desse trabalho.

*“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a beleza libertadora do intelecto para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.”*

(Albert Einstein)

## RESUMO

O CdSe/ZnS trata-se de um tipo de ponto quântico, nanopartícula com o núcleo composto por seleneto de cádmio envolvida por sulfeto de zinco. O enfoque do trabalho é discorrer sobre as principais características deste sistema caroço-casca, que quando possui uma mudança em sua proporção varia suas propriedades, e com isso, passa a apresentar características únicas. O domínio das particularidades desse semiconductor permite que quando sintetizado, assuma diferentes funcionalidades. Para compreender as implicações que as variações na estrutura do ponto quântico de CdSe/ZnS geram, foram analisados os espectros de emissão da partícula para três tamanhos de núcleos, estes variando entre 2 e 5 nanômetros, e com a emissão no visível alterando entre verde, laranja e vermelho; utilizando para isso, um espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary Eclipse. Através do uso de um espectrômetro de absorção óptica (UV-Vis) da Varian Cary 50, foi expressa a relação entre o tamanho da partícula do nanocristal e sua respectiva faixa de absorção. Também foi desenvolvido um diagrama CIE de cromaticidade delimitando de forma quantitativa a cor das amostras de nanopartículas, projetando com rigor de precisão as cores. Além disso, foi determinada a energia de *gap* óptico através do método da extrapolação de curva. Além da caracterização, são discutidas as aplicações dos nanocristais de CdSe/ZnS. Exemplos incluem sua utilização como marcadores fluorescentes em biologia e medicina, devido à sua alta estabilidade, brilho e capacidade de emissão em múltiplos comprimentos de onda.

**Palavras-chave:** CdSe/ZnS, Ponto quântico, Absorção óptica, Emissão.

## ABSTRACT

CdSe/ZnS is a type of quantum dot, a nanoparticle with a core composed of cadmium selenide surrounded by zinc sulfide. The focus of the work is to discuss the main characteristics of this core-shell system, which when it has a change in its proportion varies its properties, and with that, it starts to present unique characteristics. Mastering the particularities of this semiconductor allows that, when synthesized, it assumes different functionalities. In order to understand the implications generated by variations in the structure of the CdSe/ZnS quantum dot, the emission spectra of the particle were analyzed for three sizes of nuclei, these varying between 2 and 5 nanometers, and with the visible emission changing between green, orange and red; using a Varian Cary Eclipse fluorescence spectrophotometer. Through the use of a Varian Cary 50 optical absorption spectrometer (UV-Vis), the relationship between the nanocrystal particle size and its respective absorption range was expressed. A CIE chromaticity diagram was also developed, quantitatively delimiting the color of the nanoparticle samples, projecting the colors with accuracy and precision. In addition, the optical gap energy was determined using the curve extrapolation method. In addition to characterization, applications of CdSe/ZnS nanocrystals are discussed. Examples include their use as fluorescent markers in biology and medicine, due to their high stability, brightness and multi-wavelength emission capability.

**Key words:** CdSe/ZnS, Quantum dot, Optical absorption, Emission.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	08
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	10
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	11
<b>4</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	12
4.1	Semicondutores cristalinos .....	12
4.2	Formação do <i>Éxciton</i> .....	15
4.3	Confinamento quântico .....	17
4.4	Propriedades luminescentes dos pontos quânticos .....	18
4.5	Deslocamento Stokes .....	20
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	21
5.1	Preparação dos aparatos para verificação da amostra de CdSe/ZnS .....	21
5.1.1	Materiais utilizados .....	22
<b>6</b>	<b>TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b> .....	24
6.1	Espectroscopia no ultravioleta visível .....	24
6.2	Espectroscopia de absorção óptica UV/Vis .....	25
6.3	Espectroscopia de emissão óptica UV/Vis .....	27
6.4	Coordenadas Colorimétricas .....	28
6.5	Energia de <i>gap</i> e Raio de <i>éxciton</i> .....	31
<b>7</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	33
7.1	Espectros de emissão UV/Vis para nanocristais de CdSe/ZnS em tolueno .....	33
7.2	Espectros de absorção UV/Vis para nanocristais de CdSe/ZnS em tolueno .....	35
7.3	Determinação da Energia de <i>gap</i> e do diâmetro do nanocristal .....	36
7.4	Cálculo do Delta de Stokes e Raio do <i>éxciton</i> de Bohr.....	39
7.5	Coordenadas colorimétricas para as amostras CdSe/ZnS .....	41
<b>8</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	44
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	46

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, em especial nas últimas décadas, houve um crescente interesse em nanotecnologia, pensando no aprimoramento de componentes ópticos e eletrônicos. Dentre estes nanomateriais, temos os pontos quânticos (*quantum dots*), que se trata de nanoestruturas semicondutoras. São amplamente utilizados nas mais diversas aplicações, entre elas estão marcadores biológicos, dispositivos solares, telas eletroluminescentes, fotodetectores, dentre outras tecnologias <sup>[1-4]</sup>. Há um enfoque especial em geração de displays de alta resolução, uma vez que essa tecnologia tem ganhado popularidade nos últimos anos e se tornado uma indústria multimilionária. Mediante a gama de nanomateriais com propriedades semicondutoras, faz-se necessário compreender melhor as características físicas peculiares deste compostos, uma vez que é isso que o torna destacável <sup>[5]</sup>. Em 2023 o prêmio Nobel agraciou três cientistas da área de materiais que foram responsáveis por estudos precursores e desenvolvimento de *quantum dots* <sup>[1,2]</sup>.

Em meio aos processos existentes pare se compreender as propriedades físicas de um material, a espectroscopia óptica ultravioleta visível (UV/Vis) se faz relevante, pois oferece informações como espectro de absorção e emissão <sup>[6]</sup> e intensidade luminescente <sup>[7]</sup>. Uma análise qualitativa e quantitativa de matérias com propriedades luminescentes permite compreender as possibilidades de aplicação para o mesmo, além de serem realizados processos que melhorem a eficiência das propriedades em destaque. Como é o caso de algumas nanoestruturas, por exemplo, que possuem alta eficiência de emissão, o que pode ser utilizado como recurso para o desenvolvimento de LEDs que com essa tecnologia ficam mais eficazes.

Frente as possibilidades mencionadas neste trabalho foram estudadas as propriedades ópticas de um nanocristal excêntrico, o CdSe/ZnS, que se trata de um semicondutor no modelo núcleo-casca <sup>[8,9]</sup>. Ele apresenta um núcleo de seleneto de cádmio revestido de sulfeto de zinco, e quando ambos os componentes são unidos propriedades como o aumento da eficiência quântica <sup>[10]</sup>, estabilidade química, e maior resistência à oxidação são verificadas<sup>[11]</sup>.

O ponto quântico de CdSe/ZnS apresenta uma vasta aplicabilidade em biomedicina, equipamentos ópticos, sensores, dentre outros <sup>[12,4]</sup>. O material oferece variadas possibilidades de trabalho devido suas propriedades ópticas e luminescentes presentes na partícula pelo confinamento quântico de seu núcleo de seleneto de cádmio.

No caso de uma partícula *quantum dot*, temos um semicondutor em proporções nanométricas, o que ocasiona em diferentes peculiaridades que este tem quando comparado com componentes de tamanho macroscópico. Quando o núcleo de seleneto de cádmio é revestido por uma camada de sulfeto de zinco a partícula em si passa a ter maior estabilidade e eficiência quântica, reduz o vazamento de carga, além de blindar a partícula da toxicidade do núcleo<sup>[9]</sup>. O CdSe é considerado um material tóxico. Ao revesti-lo com uma camada de ZnS, a exposição direta ao CdSe é reduzida, o que é benéfico para aplicações em biomedicina e outras áreas onde a toxicidade é uma preocupação. E ao final da síntese do nanocristal obtém-se uma partícula estável com produção comercial viável com inúmeras possibilidades de aplicação.

Neste trabalho foram avaliadas as peculiaridades desse material pela perspectiva de uma análise focada nas propriedades ópticas. Foi empregado espectrofotômetros de UV/Vis para a realização da espectroscopia de emissão e absorção em amostras de CdSe/ZnS em meio ao tolueno (solvente químico orgânico).

## 2. OBJETIVOS

O intuito deste trabalho é estudar as propriedades ópticas de nanocristais de CdSe/ZnS visto que ele se mostra um material semiconductor muito interessante para o uso em nanotecnologia. Tendo o foco do estudo direcionado às propriedades ópticas UV-Vis, como absorção e emissão óptica deste nanocristal <sup>[8,9]</sup>, visando compreender melhor a física que está por trás de tais processos.

Investigar e analisar as propriedades espectrais do sistema CdSe/ZnS por meio de técnicas avançadas de espectroscopia, incluindo espectroscopia de absorção e emissão óptica, e aprofundar a compreensão sobre as transições eletrônicas e níveis de energia nestes nanocristais.

Como os pontos quânticos possuem peculiaridades estruturais <sup>[9]</sup>, e estas implicam nas suas particularidades ópticas, o uso da espectroscopia se faz útil como recurso para a compreensão do funcionamento deste *quantum dot* <sup>[13]</sup>. A partir dos dados coletados destrinchar o comportamento da energia da banda proibida (*gap energético*) dos nanocristais com diferentes tamanhos, e, além disso, verificar a relação do delta de Stokes (calculado) para cada nanocristal estudado. Estudaremos as cores de emissão dos diferentes nanocristais de modo a representá-lo em um diagrama de cromaticidade, realizando uma análise quantitativa das cores efetivas do material <sup>[14]</sup>.

Ao alcançar esses objetivos, este estudo visa contribuir para o avanço do conhecimento sobre os nanomateriais semicondutores CdSe/ZnS

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O estudo das características dos pontos quânticos reflete em uma gama de recursos aplicáveis a sistemas optoeletrônicos, fotovoltaicos e biomédicos. Quando conhecidas as implicações de unir dois materiais em um sistema caroço-casca (*core-shell*)<sup>[9]</sup>, é possível saber as proporções de cada um dos compostos para se obter determinada característica. Esta é por sua vez a questão mais intrigante destas nanopartículas, a capacidade que elas possuem de ter suas características modificadas de acordo com o tamanho que a partícula assume. Dentro do prisma de aplicações, temos, por exemplo, a detecção de glicose com a utilização do CdSe/ZnS, onde este biossensor baseado nesta nanopartícula representa um avanço no campo, pois conta com menores efeitos de interferência como pH, temperatura, íons, dentre outras<sup>[11]</sup>.

Os pontos quânticos coloidais atraíram um interesse significativo nos últimos anos para aplicações de iluminação e exibição, recentemente apareceram em produtos de mercado de ponta. A integração de pontos quânticos com diodos emissores de luz os tornou candidatos promissores para aplicações de iluminação superiores com características ópticas ajustáveis<sup>[9]</sup>.

Conforme citado acima, o trabalho com pontos quânticos apresenta aplicações diversificadas<sup>[1,2,15]</sup> tornando-se interessante para estudos que envolvam espectroscopia, uma vez que a mesma traz resultados que explicam de maneira eficiente as características peculiares que envolvem os sistemas caroço-casca. Levando em consideração o que foi apresentado anteriormente, fica explícito que o foco do trabalho com este material são suas características ópticas ajustáveis<sup>[9]</sup>, e para lidar com as mesmas, um aprofundamento na compreensão das peculiaridades do nanocristal se faz necessário.

O propósito de sintetizar um material na configuração caroço-casca<sup>[16]</sup> é ter uma solução para o baixo rendimento quântico de fluorescência, que a aplicação do processo de passivação orgânica gera para os *quantum dots*. Este baixo rendimento quântico se deve a estados de armadilha relacionados à superfície. Agora, quando inserido uma casca os estados de superfície passam a ser passivados, o que por sua vez faz com que o rendimento quântico aumente<sup>[10]</sup>.

Além de fornecer um aumento na eficiência quântica<sup>[10]</sup>, a introdução de uma camada externa composta por um semicondutor distinto do núcleo proporciona uma proteção contra variações no ambiente. Trabalhar com precisão a proporção entre o núcleo e a casca, permite controlar os padrões de emissão eletromagnética visível de forma característica<sup>[11,16]</sup>, sendo algo que um semicondutor homogêneo não apresenta<sup>[17]</sup>.

As estruturas de nanocristais semicondutores nos padrões núcleo-casca foram desenvolvidas no final do século passado. Na década de oitenta suas peculiaridades como material se evidenciaram, e após sua descoberta, nos anos seguintes inúmeros trabalhos foram publicados sobre variadas formas de sintetizar este tipo de nanocristal<sup>[9]</sup>. Os pontos quânticos têm suas propriedades luminescentes específicas devido ao decaimento do éxciton<sup>[18]</sup>, que pode assumir padrões de natureza radiativa ou não-radiativa<sup>[19]</sup>.

Dentre as opções de compostos que podem ser utilizados para construir um ponto quântico, temos o CdSe/ZnS que se mostra um candidato com alta eficiência quântica. Além de ter maior eficiência, no revestimento ZnS as partículas são mais robustas do que os pontos organicamente passivados e potencialmente mais útil para estruturas de dispositivos optoeletrônicos. Dispositivos eletroluminescentes (LEDs) incorporados de pontos quânticos de (CdSe)ZnS em heteroestrutura orgânica/nanocristalita semicondutora nos dispositivos emissores de luz podem apresentar maior estabilidade<sup>[8]</sup>.

Como citado acima, a união entre o núcleo de CdSe e uma casca de ZnS permite que o semicondutor seja estável, e com isso, viabiliza uma relação valorosa em sistemas que envolvam LEDs, pois proporciona aprimoramento nos sistemas luminescentes<sup>[7,13,20]</sup>.

Tendo em vista o que foi discutido até o presente momento, percebe-se que o nanocristal de CdSe/ZnS detém peculiaridades intrigantes para a realização de estudos que as evidenciem.

## **4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **4.1 Semicondutores cristalinos**

Os semicondutores desempenham um papel crucial na eletrônica contemporânea, sendo caracterizados por sua habilidade única de conduzir eletricidade em níveis intermediários entre condutores, como metais, e isolantes, como plásticos. Essa característica fundamental dos semicondutores está intrinsecamente ligada à sua estrutura atômica e ao comportamento dos elétrons dentro deles. Em um material semicondutor, os elétrons têm a capacidade de realizar saltos entre diferentes níveis de energia, permitindo-lhes controlar o fluxo de corrente elétrica sob a influência de campos elétricos externos. Essa flexibilidade elétrica torna os semicondutores a espinha dorsal de uma ampla gama de dispositivos eletrônicos que impulsionam a nossa sociedade digital<sup>[5,21,22]</sup>. No caso dos semicondutores

intrinsecamente isolantes, há uma variação entre a condição de condutor e isolante quando alternado entre altas e baixas temperaturas respectivamente. Por ter inúmeras aplicações, este componente eletrônico foi responsável por uma revolução na produção tecnológica, sendo chave para a criação de dispositivos eletrônicos como transistores, diodos e microchips, que formam a base de computadores, dispositivos móveis, circuitos integrados, dentre outros<sup>[10,20]</sup>.

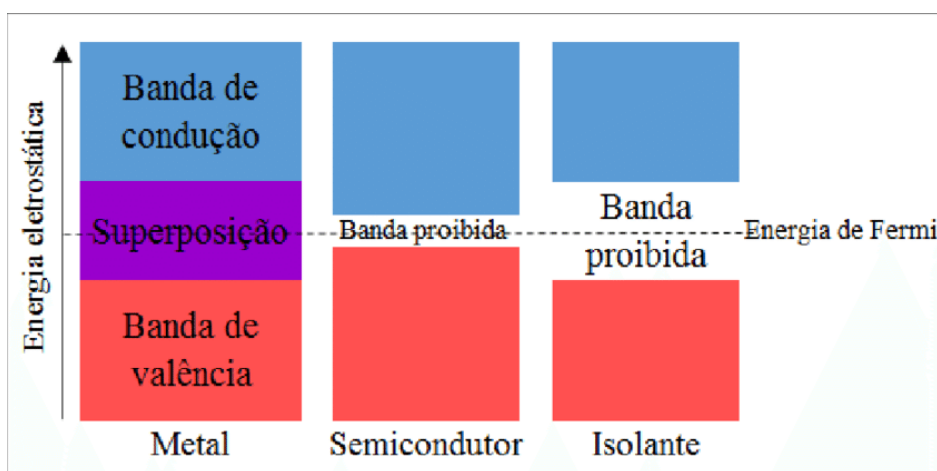
O termo "semicondutor" foi primeiramente empregado por Alessandro Volta em 1782. O primeiro registro documentado de um efeito de semicondutor é atribuído a Michael Faraday em 1833, quando ele observou que a resistência do sulfeto de prata diminuía com o aumento da temperatura, um comportamento diferente daquele encontrado em metais<sup>[23]</sup>. Johann Hittorf publicou uma análise detalhada da dependência da condutividade elétrica de  $\text{Ag}_2\text{S}$  e  $\text{Cu}_2\text{S}$  em relação à temperatura em 1851<sup>[24]</sup>. Por um bom tempo, a história dos semicondutores se concentrou em torno de duas propriedades cruciais: a retificação na junção metal-semicondutor e a sensibilidade dos semicondutores à luz.

No ano de 1874, Karl Ferdinand Braun fez uma observação notável ao estudar sulfetos metálicos por meio de uma ponta de metal (conhecida como "*whisker*"), identificando fenômenos de condução e retificação<sup>[25]</sup>. Embora a importância dessa descoberta não tenha sido imediatamente reconhecida, ela desempenhou um papel crucial no desenvolvimento da tecnologia de rádio e na detecção de radiação de micro-ondas nos sistemas de radar durante a Segunda Guerra Mundial<sup>[26]</sup>. Em 1909, Braun compartilhou o Prêmio Nobel de Física com Marconi por suas contribuições nesse campo. No mesmo ano, 1874, Arthur Schuster observou a retificação em um circuito composto por fios de cobre unidos por parafusos<sup>[26]</sup>. Schuster notou que esse efeito só ocorria após o circuito ter ficado inativo por algum tempo. Quando ele removeu o óxido de cobre das extremidades dos fios, a retificação desapareceu. Foi assim que Schuster identificou o óxido de cobre como um novo tipo de semicondutor<sup>[27]</sup>. Em 1929, Walter Schottky realizou experimentos que confirmaram a existência de uma barreira em uma junção entre metal e semicondutor<sup>[27]</sup>. Essas descobertas tiveram um impacto significativo no avanço da compreensão e aplicação dos semicondutores na eletrônica<sup>[28]</sup>.

Quando uma camada eletrônica se encontra relativamente saturada de elétrons, temos uma condição apropriada para que ocorra a condutividade. No caso dos semicondutores intrínsecos, se houver uma temperatura baixa o suficiente, o material vai se encontrar com suas bandas eletrônicas completas, sendo assim, apresentará propriedades isolantes. Na condição de temperatura ambiente, os elétrons são excitados e passam para a banda de

condução (esta faz parte da banda de valência, e apresenta energia próxima ao nível de Fermi, e isso a torna passível de ter elétrons livres), assim como descrito na Teoria das bandas.

Segundo o que foi equacionado por Erwin Schrödinger, a energia é quantizada, ou seja, os elétrons ocupam somente níveis específicos. Quando observada a estrutura subatômica de um sólido, verifica-se a divisão das possíveis bandas em que os elétrons podem transitar, separadas por bandas proibidas (figura 1), tais correspondem ao agrupamento das possíveis energias que um elétron pode assumir <sup>[18]</sup>.



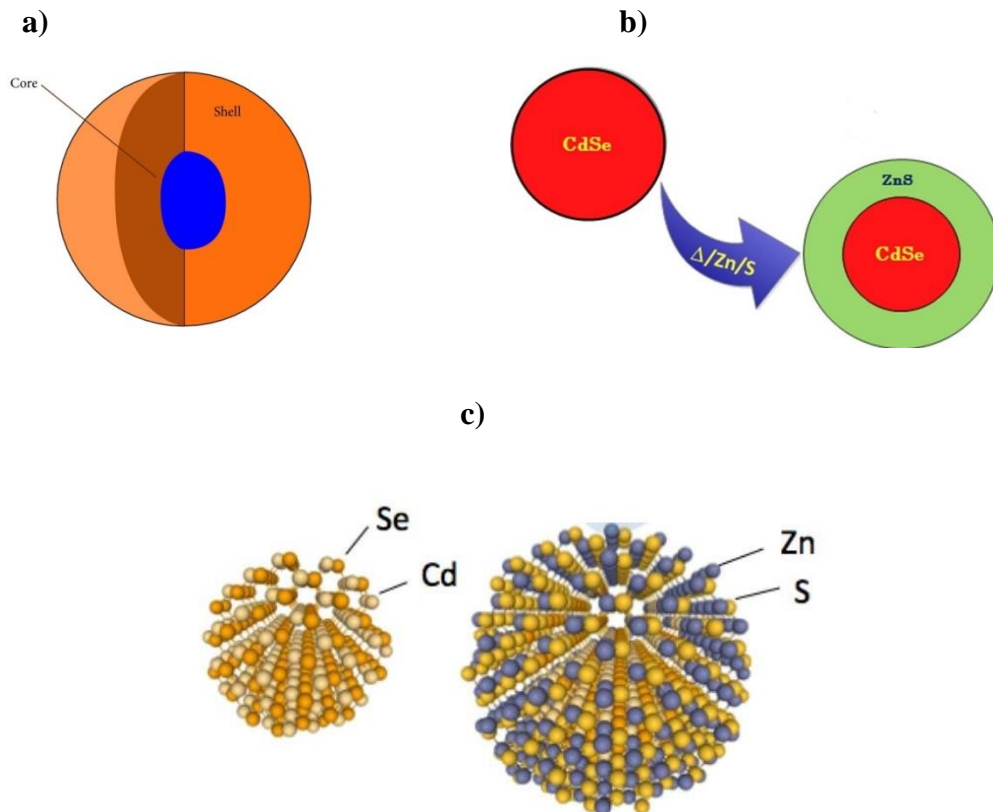
**Figura 1** — Diagrama da divisão das bandas para diferentes materiais <sup>[29]</sup>.

No caso dos sólidos, a quantidade de energia necessária para fazer um elétron trocar a banda de valência para a banda de condução é o que vai determinar a propriedade condutiva do material, ou seja, se ele vai ser condutor, semicondutor ou isolante. Esta energia propriamente dita é chamada de *band gap* ou *gap* de energia. Em especial para os semicondutores, o *gap* de energia fica abaixo de 4,5 elétron-volts <sup>[19]</sup>.

Em sólidos de caráter semicondutor nota-se uma peculiaridade, quando avaliados os motivos de sua condutibilidade, fica evidente que esta propriedade não se deriva unicamente dos elétrons que obtêm energia suficiente para transitar da banda de valência para a de condução. Outro fator preponderante é a ocorrência das lacunas ou buracos deixados pelos elétrons na camada de valência depois que a transição é feita, essas brechas contribuem na mobilidade elétrica, e devido sua relevância são tratadas como partículas de carga positiva.

Os semicondutores nanocristalinos representam um campo de pesquisa altamente inovador e empolgante na ciência de materiais e eletrônica. Esses materiais consistem em nanoestruturas cristalinas, ou seja, partículas diminutas de semicondutores com dimensões na escala nanométrica. Devido ao tamanho reduzido dessas nanoestruturas, os semicondutores

nanocristalinos exibem propriedades eletrônicas e ópticas singulares. Materiais semicondutores nanocristalinos podem ser unidos de formas diferentes para que se obtenha características excepcionais, essa modificação faz com que haja duas diferentes classificações de semicondutores, sendo elas intrínsecos (puros) e extrínsecos (dopados) <sup>[30]</sup>, como é o caso do CdSe/ZnS, este material participa especificamente da classe dos semicondutores compostos, e apresenta estrutura núcleo-casca tal como mostra a figura 2.



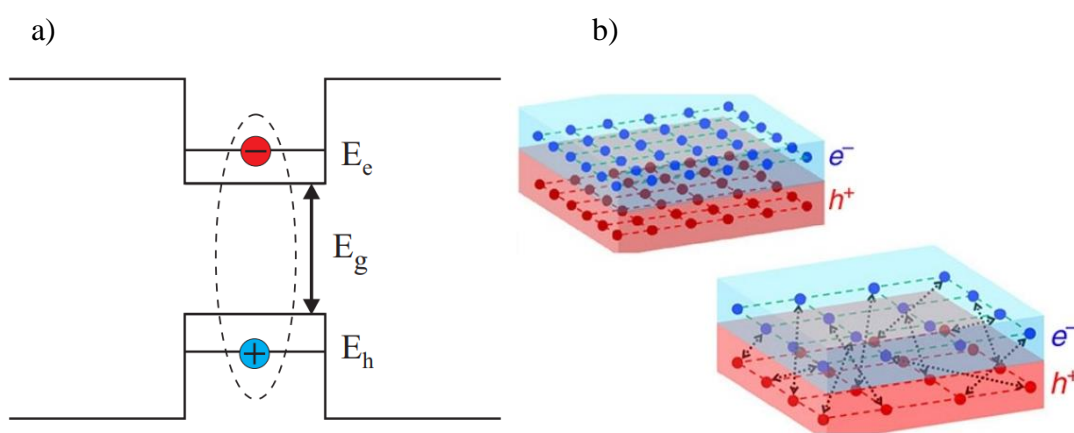
**Figura 2** — a) Estrutura caroço-casca (core-shell). b) Nanocristal de CdSe/ZnS na configuração caroço-casca (core-shell). c) Ilustração da nanopartícula de CdSe/ZnS <sup>[31]</sup>.

Há também as variações de semicondutores compostos, variando entre binário, ternário e quaternário. Estes variam suas estruturas mesclando diferentes membros das famílias I, II, III, IV e V da tabela periódica<sup>[11]</sup>.

#### 4.2 Formação do Éxciton

É chamada de éxciton uma entidade quântica que ocorre em sólidos, especialmente em semicondutores, mas também em isolantes. Quando um elétron é excitado da banda de valência para a banda de condução, deixando para trás uma lacuna na banda de valência, ligadas por uma interação coulombiana (A interação coulombiana, também conhecida como

interação eletrostática, é uma força fundamental que atua entre partículas carregadas eletricamente). Esse par elétron-lacuna (ou elétron-buraco) é conhecido como éxciton (figura 3). Em outras palavras, é uma espécie de quasipartícula formada pela interação de um elétron excitado e uma lacuna deixada em um material semiconductor. Este fenômeno implica em duas possibilidades, sendo elas determinadas pelo tempo de liberação total dessa energia. Caso o tempo necessário seja da ordem de nanossegundos, o fenômeno fica conhecido como fluorescência; e quando a liberação for da ordem de milissegundos podendo chegar a horas de duração, chama-se o fenômeno de fosforescência<sup>[19]</sup>.



**Figura 3** — a) Representação esquemática do éxciton em um poço quântico. b) Representação esquemática da movimentação dos excitons em uma dupla camada de semicondutores (Imagem: R. Du/Rice University).

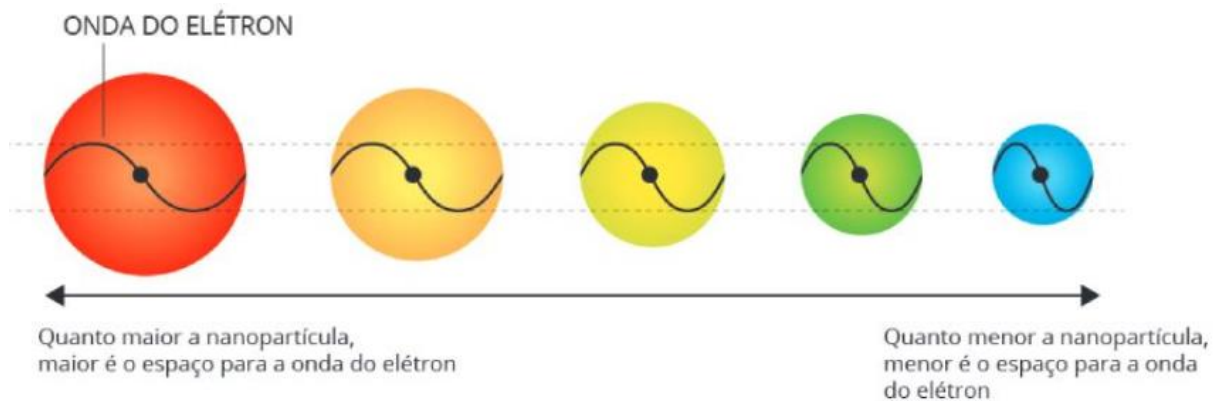
Existem alguns tipos de éxcitons, mas os dois principais são o éxciton ligado (tipo I) e o éxciton livre (tipo II). No primeiro caso, o par elétron-buraco está próximo um do outro e suas interações são efetivamente intensas, este tipo de éxciton ocorre em materiais que possuem grande diferença energética entre as bandas de valência e condução. Para o segundo tipo, há certa distância que mantém separados o elétron e a lacuna, e suas interações são mais fracas. Além disso, a diferença de energia entre a banda de valência e a de condução são menores que no primeiro caso.

As propriedades cativantes dos éxcitons emergem de sua natureza quântica e das interações eletrostáticas que governam seu comportamento. Essas entidades têm a capacidade de deslocar-se através do material semiconductor, realizando transferências de energia e momento. Adicionalmente, éxcitons possuem a habilidade de recombinação, desencadeando a liberação de energia na forma de fótons. Esse fenômeno é de particular importância para a geração de luz em dispositivos semicondutores avançados, incluindo LEDs e lasers.

### 4.3 Confinamento quântico

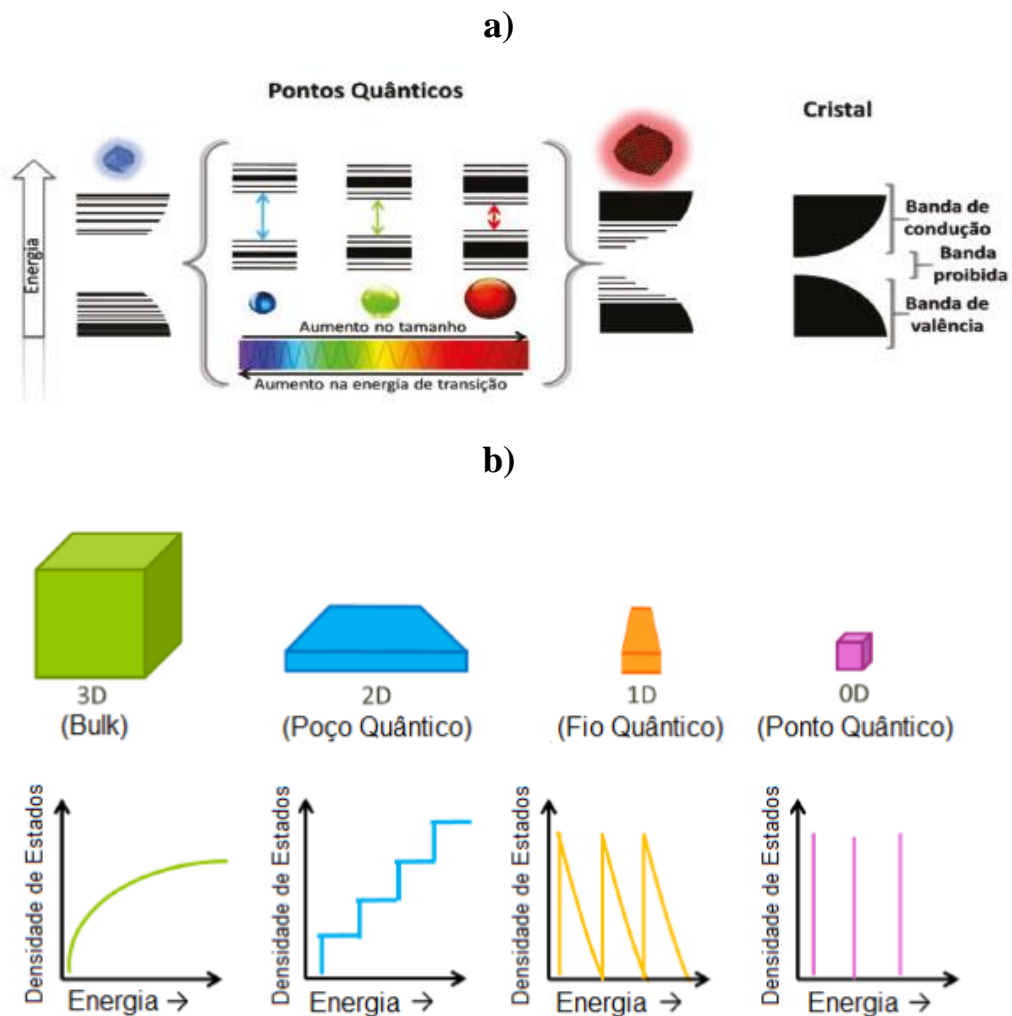
É nessa propriedade de fotoemissão que reside à chave para se alcançar uma das propriedades mais singulares dos pontos quânticos, sendo essa a possibilidade de variar a cor emitida através da variação do tamanho da partícula. Isso pode ser explicado quando se verifica que a energia de confinamento depende de qual o tamanho do *quantum dot* <sup>[32]</sup>.

O fenômeno de confinamento quântico surge quando as dimensões dos materiais são aproximadas ao comprimento de onda dos portadores de carga dentro desses materiais, vide figura 4. Como essas dimensões são limitantes para o movimento dos elétrons, ocorre uma variação nas propriedades ópticas do material.



**Figura 4** — Representação do confinamento da onda do elétron para cada tamanho de nanopartícula.

Nesses cenários dimensionais, a movimentação dos portadores de carga torna-se quantizada, o que significa que os níveis de energia se tornam discretos (figura 5 - a), semelhantes ao que acontece com um átomo isolado. Esta energia é referente ao confinamento quântico da nanopartícula, que se caracteriza pela restrição do movimento dos elétrons em uma ou mais dimensões espaciais. Caso o deslocamento seja contido em uma dimensão, temos um “fio quântico”, em duas, um “poço quântico” e em três, o “bulk”, e por fim, o “ponto quântico” considerado como sem dimensão, pontual (figura 5-b) <sup>[11]</sup>.

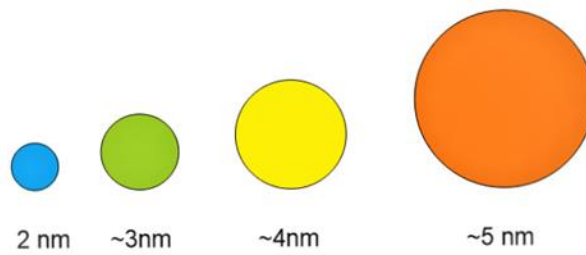


**Figura 5** — a) Diagrama esquemático dos níveis discretos de energia para os diferentes tamanhos de nanocristais. b) Densidade de estados em função de energia para diferentes regimes de confinamento quântico (adaptado de Sparks, 2012).

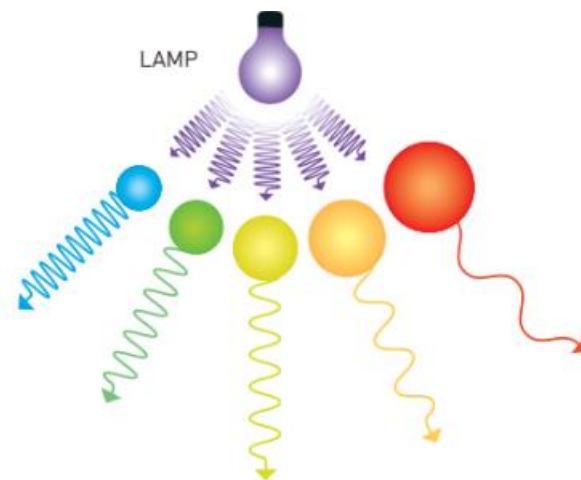
#### 4.4 Propriedades luminescentes dos pontos quânticos

Uma vez que o ponto quântico tenha proporções maiores, o deslocamento da emissão ou absorção de energia será para o vermelho, e para as partículas de menor tamanho o deslocamento será para o azul, como representado na figura 6. Essa característica de variar o espectro ocorre tanto para a emissão quanto para a absorção <sup>[2,22]</sup>. Além disso, devido o confinamento quântico já citado, as amostras puras emitem cores puras, ou seja, bem específicas.

a)



b)



c)



**Figura 6** — a) Representação dos diferentes tamanhos de pontos quânticos. Fonte: Acervo pessoal. b) As amostras são excitadas por uma fonte de luz, e posteriormente reemitem em um comprimento de onda maior. c) Ilustração da variação das cores de emissão dos nanocristais devido mudança em seu tamanho.

Tal como já foi abordado, a propriedade de emitir fótons que os pontos quânticos possuem são provenientes, em parte, dos elétrons que foram excitados e decaem ao seu estado fundamental <sup>[19]</sup>. Como a energia é quantizada, os saltos são feitos em níveis de energia estabelecidos, e a energia do fóton emitido é descrita como na Equação 1.

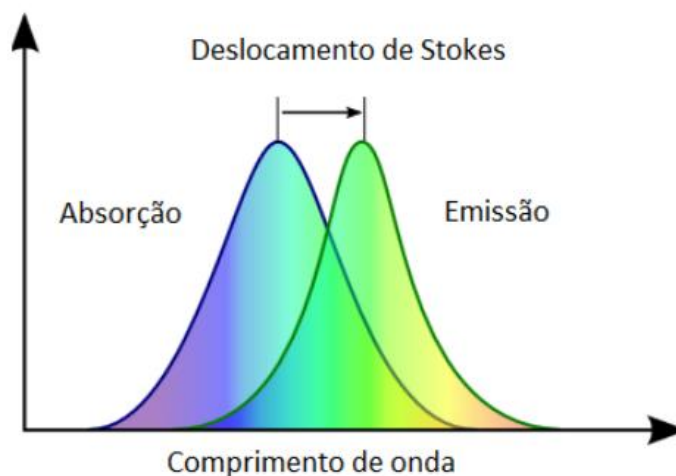
$$E_f = \Delta E = E_2 - E_1 \quad (1)$$

, onde  $E_f$  é a energia final;  $\Delta E$  a variação da energia;  $E_1$  a energia do estado fundamental;  $E_2$  a energia do estado excitado.

A eficiência quântica do CdSe/ZnS é outra propriedade de destaque deste material, ela pode variar dependendo de vários fatores, incluindo o método de síntese, as condições de fabricação e as características específicas das partículas de *quantum dots* (pontos quânticos). Portanto, é difícil fornecer um valor único para a EQ (eficiência quântica). No entanto, em geral, os *quantum dots* de CdSe/ZnS apresentam eficiências quânticas relativamente altas <sup>[16]</sup>. Alguns estudos relataram EQs superiores a 70% para pontos quânticos individuais de CdSe/ZnS <sup>[10,20]</sup>.

#### 4.5 Deslocamento Stokes

O deslocamento de Stokes (figura 7) se refere ao fenômeno em que a emissão de luz por uma molécula ou material ocorre em um comprimento de onda ligeiramente superior ao comprimento de onda da luz incidente. Essa ocorrência é geralmente resultado da perda de energia durante os processos de absorção e subsequente reemissão da luz <sup>[7]</sup>.



**Figura 7** — Deslocamento Stokes de energia entre os picos dos espectros de absorção e de emissão.

Quando uma molécula absorve um fóton de luz, é capaz de adquirir energia e transitar para um estado excitado. Contudo, frequentemente, essa energia adicional é dissipada na forma de calor antes da molécula liberar novamente luz. No momento em que a molécula emite luz, o fóton gerado possui menos energia do que o fóton original que foi absorvido. Essa discrepância energética é convertida em uma alteração no comprimento de onda, resultando em um desvio para comprimentos de onda mais longos no espectro de emissão. Esse fenômeno é denominado deslocamento de Stokes.

O deslocamento de Stokes é observado em várias configurações, como moléculas fluorescentes, materiais luminescentes como corantes e nanocristais, e até em processos biológicos, incluindo a fluorescência de proteínas. Esse fenômeno é de grande importância na análise espectral e na caracterização de materiais, pois proporciona insights sobre as interações entre moléculas, bem como sobre os processos de absorção e emissão de luz.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Preparação dos aparatos para estudo das amostras de CdSe/ZnS

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados e os métodos empregados para a realização dos estudos espectroscópicos de nanocristais de CdSe/ZnS em meio ao tolueno. Para que fosse caracterizado de modo qualitativo o material em estudo, a análise laboratorial foi constituída de quatro fases distintas. Na primeira fase, foram verificadas propriedades luminescentes singulares das amostras PQ1, PQ2 e PQ3; com dimensões de 3,0 nm à 5,0 nm, e concentração de 5 mg/ml, com o auxílio do espectrofotômetro de fluorescência, que permite determinar o espectro de emissão dos PQs. Para a realização da segunda etapa contamos com um espectrofotômetro de absorção óptica, direcionado para verificação do espectro de absorção das três amostras. Posteriormente, com o auxílio de um software foram determinadas as coordenadas colorimétricas, importantes na caracterização e quantificação da cor. O próprio *software* gera um diagrama CIE com as coordenadas colorimétricas das amostras, a partir dos espectros de emissão medidos<sup>[14]</sup>. E por fim, averiguadas as características luminescentes do CdSe/ZnS, foi determinada a energia de *gap* através da extrapolação da borda de absorção óptica, partir das curvas de absorção obtidas com os dados do espectrofotômetro.

Com intuito de descrever e compreender de maneira eficaz as propriedades físicas das *quantum dots* de CdSe/ZnS, os estudos realizados necessitaram de materiais de procedência e qualidade impar, uma vez que a precisão e eficiência das medidas se baseia na pureza dos mesmos.

### 5.1.1 Materiais utilizados:

Os materiais para análise espectroscópica, e nas demais verificações estão expressos a seguir:

- Três amostras de nanocristais semicondutores de CdSe/ZnS (Future Chemistry Co.) de diferentes tamanhos (PQ1, PQ2 e PQ3), variando de 3 à 5 nm, dispersos em tolueno, com concentração de 5 mg/ml (foram usadas três amostras com tamanhos diferentes para estudo da variação nos picos de emissão);
- Solvente orgânico (tolueno);
- Cubetas de quartzo.

As amostras de PQs de CdSe/ZnS (Future Chemistry Co.) foram armazenadas refrigeradas para a conservação de suas propriedades ópticas destacáveis<sup>[35]</sup>. Por se tratar de uma partícula de certa complexidade estrutural, necessita de alguns cuidados específicos ao ser armazenada, para que o seu armazenamento não venha a comprometer sua estrutura (núcleo-casca), e também para que não ocorra a oxidação indesejada. Com os devidos cuidados as amostras, mantém suas propriedades luminescentes inalteradas. O único manuseio necessário é uma ocasional reposição de solvente, no caso o tolueno, uma vez que pode evaporar com o tempo.

As amostras de nanocristais de CdSe/ZnS diluídos em tolueno aparecem na figura 8.

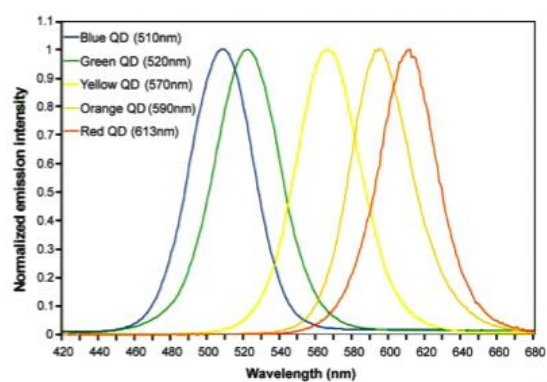
a)



b)



c)



**Figura 8** — a) Nanocristais de CdSe/ZnS diluídas em tolueno sob luz ambiente. b) Nanocristais de CdSe/ZnS diluídas em tolueno sob iluminação com luz UV (370 nm), onde esquerda para direita são nanocristais com diâmetro de 3 a 5 nm. c) Relação entre o tamanho do nanocristal e o comprimento de onda em que o mesmo emite.

Quando são realizadas medições que visam estudar propriedades ópticas dos materiais, o emprego de uma cubeta de quartzo entra como sendo um recurso importante para amostras em solução, uma vez que o quartzo é um material transparente no UV-Vis que possui características tais como resistência a altas temperaturas, resistência a variados tipos de produtos químicos, estabilidade química, possui absorção em uma pequena faixa do espectro o que o faz ideal para a espectroscopia UV-Vis, uma vez que ele quase não interfere nos resultados da amostra. Tendo isto em mente foram utilizadas cubetas de quartzo para a análise das amostras. Uma vez que preparadas as amostras e alocadas nas cubetas de quartzo, os procedimentos experimentais puderam ser executados.

## **6. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS**

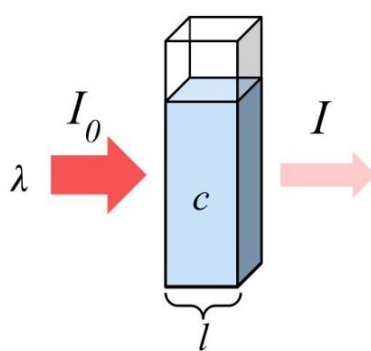
### **6.1 Espectroscopia óptica no ultravioleta visível**

De forma mais simples, a espectroscopia óptica se refere a uma técnica experimental analítica que utiliza da análise do espectro eletromagnético absorvido, espalhado, ou emitido por um material para caracterizá-lo. Esta verificação, da interação entre a luz e a matéria permite que se constatem propriedades tais como concentração de compostos orgânicos e inorgânicos em uma solução, eficiência quântica, pureza do material, dentre outras possíveis análises físico-químicas <sup>[9,16,18]</sup>.

Há a possibilidade de se fazer espectroscopia que envolva a absorção, emissão, ou espalhamento da radiação incidente. Quando um material interage com ondas eletromagnéticas, estas podem ser refletidas, absorvidas ou transmitidas, e espalhadas; avaliando a luz incidida inicialmente, e quais as mudanças que ocorrem no espectro após a interação, pode-se então definir propriedades específicas do material, uma vez que cada material se comporta de forma diferente para com a luz. Tendo isso em mente, torna-se notória a gama de possibilidades envolvendo a espectroscopia, e sendo assim, entram em questão os diferentes tipos de espectroscopia existentes como espectroscopia de ressonância magnética nuclear, chamada também de RMN (muito utilizada na medicina), temos também a espectroscopia de absorção e emissão no visível, espectroscopia de absorção no infravermelho, etc. Cada uma dessas possui campo de atuação central, pois apresentam aplicações e limitações específicas.

## 6.2 Espectroscopia de absorção óptica UV/Vis

Para a espectroscopia de absorção propriamente dita, o foco é justamente a radiação eletromagnética absorvida, e somente ela é considerada na análise, verificando o comportamento da amostra para com os diferentes comprimentos de onda. Essa metodologia se embasa na lei de *Beer-Lambert*, fundamental na realização de estudos espectroscópicos <sup>[6]</sup>, que como visto anteriormente, propõe que a luz absorvida por uma solução é diretamente proporcional à concentração do soluto e a espessura da amostra (figura 9).



**Figura 9** — Diagrama da luz monocromática incidente em uma amostra de espessura  $l$  e concentração  $c$ , e sua respectiva absorção óptica que relaciona  $\log(I_0/I)$ , segundo a lei de Beer-Lambert.

Outro fator relevante é a equação que relaciona a intensidade de um feixe de luz monocromático incidente em uma amostra com o feixe refletido, o feixe absorvido, o espalhado e o transmitido, equação 2. Esta equação expressa a variação que ocorre no feixe antes e depois de incidido sobre o material amostral, nela verifica-se que a intensidade da luz incidente deve ser menor ou igual as demais componentes da equação.

$$I_0 = I_r + I_e + I_a + I_t \quad (2)$$

, onde temos:  $I_0$ , intensidade da luz monocromática incidente;  $I_r$ , intensidade do feixe de luz refletido;  $I_e$ , intensidade do feixe de luz espalhado;  $I_a$ , intensidade do feixe de luz absorvido;  $I_t$ , intensidade do feixe de luz transmitido.

Um dos pontos de referência fundamentais na espectroscopia é o que foi proposto na lei de *Beer-Lambert*, que usualmente também recebe o nome de lei de *Beer-Lambert-Bouguer*<sup>[6]</sup>. Este princípio equacionado recebeu este nome em homenagem a três cientistas, o físico e químico alemão August Beer (1825-1863), o físico e matemático suíço-francês John Henry Lambert (1728-1777), e o astrônomo físico francês Pierre Bouguer (1698-1758).

A lei de *Beer-Lambert* para absorção óptica relaciona a intensidade do feixe incidente  $I_0$  com a intensidade do feixe transmitido  $I$ , a espessura  $l$  da amostra, e o coeficiente de absorção óptica,  $\alpha$ , equação 3.

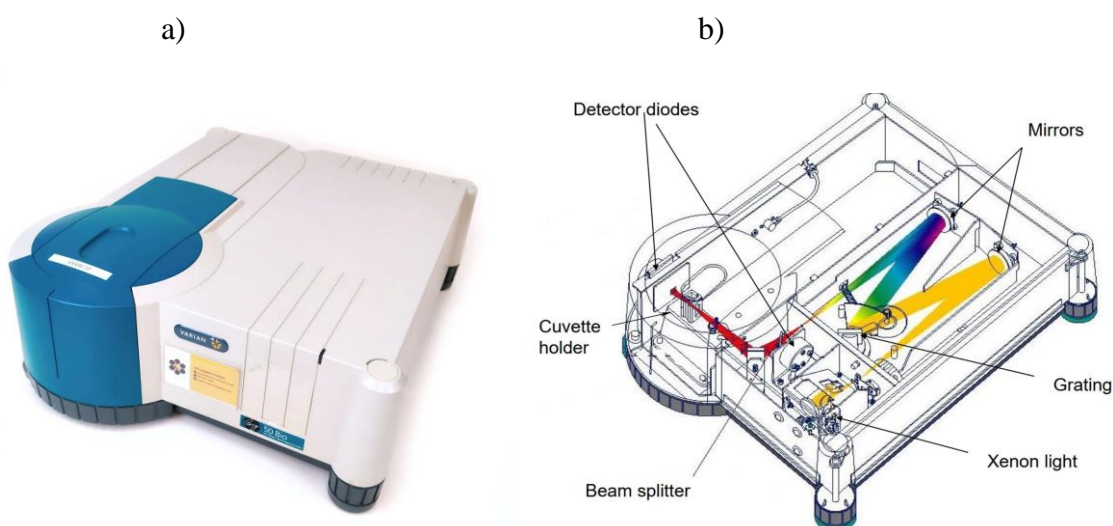
$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (3)$$

A lei de *Beer* estabelece que exista uma relação linear entre a absorbância de uma solução e a concentração nela presente, quando atravessada por um feixe de luz monocromática onde a absorbância  $A$  é definida como  $\log(I_0/I)$ , e a equação 3 torna-se:

$$A = \epsilon l c \quad (4)$$

, onde temos que  $A$  é a absorbância da amostra,  $\epsilon$  o coeficiente de absorvidade molar ( $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$ ),  $l$  o caminho óptico (cm), e  $c$  a concentração do analito (M). Neste caso o coeficiente de absorção óptica é escrito como  $\alpha = \epsilon \cdot c$ . A lei de Beer é aplicável em diversas áreas da ciência como química, bioquímica, e física, seu foco de aplicação se enquadra nas metodologias analíticas, tais como espectroscopia de UV/Vis<sup>[6,7]</sup>, que no caso é a metodologia adotada neste trabalho.

Nos estudos espectroscópicos de ultravioleta-visível referente à absorção, utiliza-se um equipamento chamado espectrofotômetro UV/Vis, que para este estudo foi do modelo Varian Cary 50 (Figura 10).



**Figura 10** — Imagem externa **a)** e interna **b)** do espectrofotômetro de absorção UV/Vis, do modelo Varian Cary 50.

Os espectrofotômetros de UV/Vis tem seu funcionamento baseado na análise do comportamento de um feixe de radiação eletromagnética, de determinado comprimento de

onda, emitido pelo próprio equipamento, que quando perpassa a amostra líquida do material em estudo intercepta um fotossensor. E então o aparelho compara a intensidade incidente com a emitida, e assim calcula a quantidade que foi absorvida pela amostra, podendo assim, determinar propriedades ópticas do material analisado.

Por ser um equipamento moderno e avançado, permite fazer verificações e análises através do uso de *softwares*, este que por sua vez gera gráficos em alta resolução e precisão, proporcionando a coleta de dados e a plotagem de curvas como intensidade (u.a.) em função do comprimento de onda (nm) [7,17].

### 6.3 Espectroscopia de emissão óptica UV/Vis

Esta metodologia se baseia no fenômeno de emissão óptica ou luminescência, na qual a amostra em análise é exposta a certa quantidade de radiação eletromagnética, esta que por sua vez faz com os elétrons presentes no material estudado sejam excitados, e quando isso acontece liberam luz enquanto retornam para seu estado fundamental ou níveis menos energéticos. Esta emissão de luz pode ser comparada a uma impressão digital, pois cada material diferente emite comprimentos de onda de forma específica.

É nesse instante que entra o espectrofotômetro de emissão, cabe a este equipamento fazer a averiguação das propriedades ópticas do exemplar amostral, onde são separadas as diferentes frequências e analisados os picos de emissão.

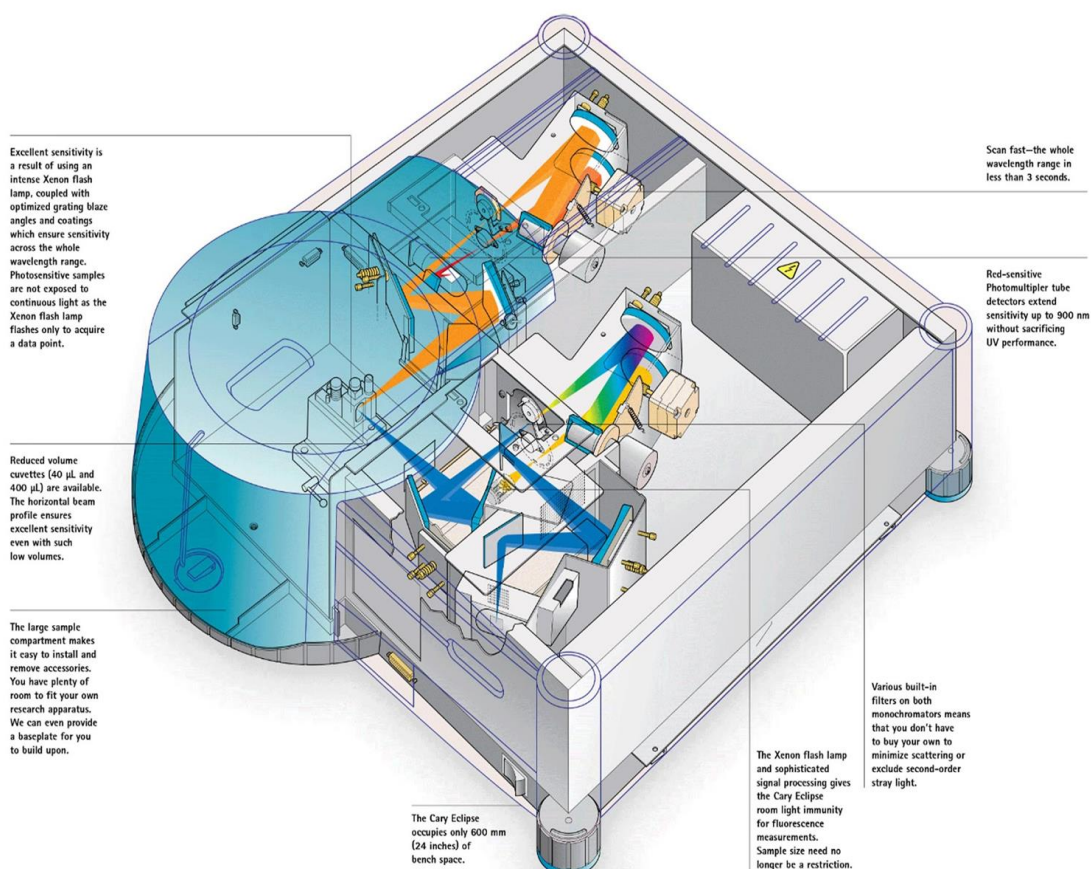
O espectrômetro UV/Vis de emissão consiste em um equipamento composto usualmente de três principais componentes, uma fonte de energia que excita à amostra, um dispersor de luz e sensor para detecção. O primeiro componente é responsável por excitar a amostra, fazendo que eles emitam comprimentos de onda característicos. No caso do dispersor, seu intuito é separar os comprimentos de onda emitidos pela amostra excitada. E por fim, o sensor que é responsável por detectar a intensidade luminosa para as diferentes frequências, para se construir o espectro de emissão [8,31].

Atualmente, existem inúmeras variações de espectrômetros de emissão, como por exemplo, o espectrômetro de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), o espectrômetro de emissão atômica (AES) e o espectrômetro de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), cada um desses possui uma aplicação específica, limitações particulares do modelo e um campo de atuação próprio.

Um dos fatores que diferencia espectrômetros de emissão são suas fontes de excitação. Eles podem ser de caráter foto-estacionário, ou seja, emite de maneira contínua e frequente,

este tipo gera um espectro de excitação e emissão. E também podem ser do tipo pulsante, no qual a amostra é excitada através de pulsos eletromagnéticos, em que posteriormente é verificado o tempo de decaimento para estados menos energéticos.

Para realização deste estudo das propriedades ópticas de um nanocristal semiconductor, foi operado um espectrofotômetro do modelo Varian Cary Eclipse (figura 11), que trabalha em união a um *software* capaz de plotar os dados, gerando curvas de intensidade luminosa em função do comprimento de onda.



**Figura 11** — Imagem ilustrativa do espectrofotômetro de emissão, do modelo Varian Cary Eclipse.

## 6.4 Coordenadas colorimétricas

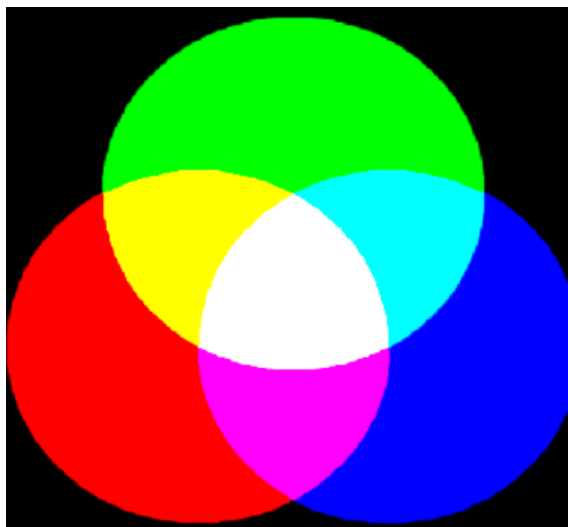
A *Comission Internationale de L'Eclairage*, representada pela sigla CIE, trata-se de um organização internacional sem fins lucrativos de origem francesa, fundada no ano de 1913. É uma instituição considerada como uma autoridade nos estudos sobre luz. Realiza um trabalho muito relevante para a comunidade científica, definindo um padrão de referência para

cores na iluminação. Para isso, utiliza-se um espaço de cor, que nada mais é do que uma forma de descrever uma cor de maneira universalizada, através de coordenadas numéricas<sup>[14]</sup>.

Na CIE foram determinados alguns espaços de cor, sendo eles o CIE XYZ, o CIE L\*a\*b e CIE L\*C\*h, estes sistemas permitem ao seu usuário expressar de forma numérica cores e descrever resultados de trabalhos envolvendo a representação de cores, e características tais como luminosidade, tonalidade e saturação.

Cromaticidade é uma propriedade característica dos materiais relacionada à sua tonalidade (isto é, vermelho, verde, azul, etc.) e saturação (isto é, a intensidade ou pureza da cor). Na tonalidade, adota-se o método RGB (figura 8), desenvolvido com base nas cores *red* (vermelho), *blue* (azul) e *green* (verde). Esse método é muito válido, pois tem funcionamento apropriado para a visão humana, que é tricromática (baseada em três cores)<sup>[14]</sup>.

No sistema RGB (Figura 12), as cores ditas primárias possuem intensidades que variam de 0 a 255, o que ocasiona em uma gama de 16,7 milhões de possibilidades para a construção de cores. Neste sistema, para cada cor a ser gerada há um correspondente numérico em cores primárias, representando a intensidade. Como por exemplo, o vermelho puro, que é representado por R=255, G=0 e B=0, enquanto o branco é representado por R=255, G=255 e B=255.



**Figura 12** — Ilustração do sistema RGB (*red*, *green* e *blue*), no qual a cor é criada pela mistura das três primárias.

O estudo descritivo responsável pela caracterização das cores de um objeto ou de uma fonte de luz é chamado de colorimetria. Sua importância reside no fato de a visão humana ser subjetiva, e assim, consequentemente as cores também são variáveis para cada pessoa. Uma vez que exista a discrepância na interpretação de cores, torna-se essencial a definição de um

método para padronização na comunicação das cores para a indústria, ciência, moda, etc. Essa “linguagem” desenvolvida para tratar das cores, nomeada coordenadas colorimétrica, tal retrata variáveis como a aparência que a cor assume conforme a fonte de luz, diferenças no observador, contraste, dentre outras questões que são mutáveis. Para que haja precisão no sistema, também foram consideradas questões tais como estrutura do olho humano e como o cérebro interpreta as informações, propriedades ópticas e fontes de luz, estes estudos foram importantes para a compreensão das variações das cores em cada situação [21].

O Espaço de Cor um modelo matemático que organiza as cores de forma a representar a gama de cores disponíveis em determinado contexto. Exemplos incluem o espaço de cor RGB (Red, Green, Blue) usado em monitores e telas, o espaço de cor CMYK (Cyan, Magenta, Yellow, Black) usado em impressão, e o espaço de cor CIE XYZ usado na colorimetria. A comissão CIE propôs uma distribuição de energia espectral para um observador padrão (figura 13 - a), divididas em três coordenadas (X, Y e Z) chamadas *tristimulus*. O cálculo é baseado em dados de um observador padrão, este que foi modelado pela própria comissão, baseando-se na ideia da visão tricromática humana.

Para a realização dos cálculos se realiza a integral das curvas para cada uma das componentes, Equações 5, 6 e 7, isto representa a quantidade de cada cor primária na construção de uma dada cor.

As coordenadas colorimétricas são expressas pelos parâmetros x, y e z, assim como nas Equações 5.1, 6.1 e 7.1, onde  $x + y + z = 1$ .

$$X = \int_{380}^{780} S(\lambda) \cdot \bar{X}(\lambda) \cdot d\lambda \quad (5)$$

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (5.1)$$

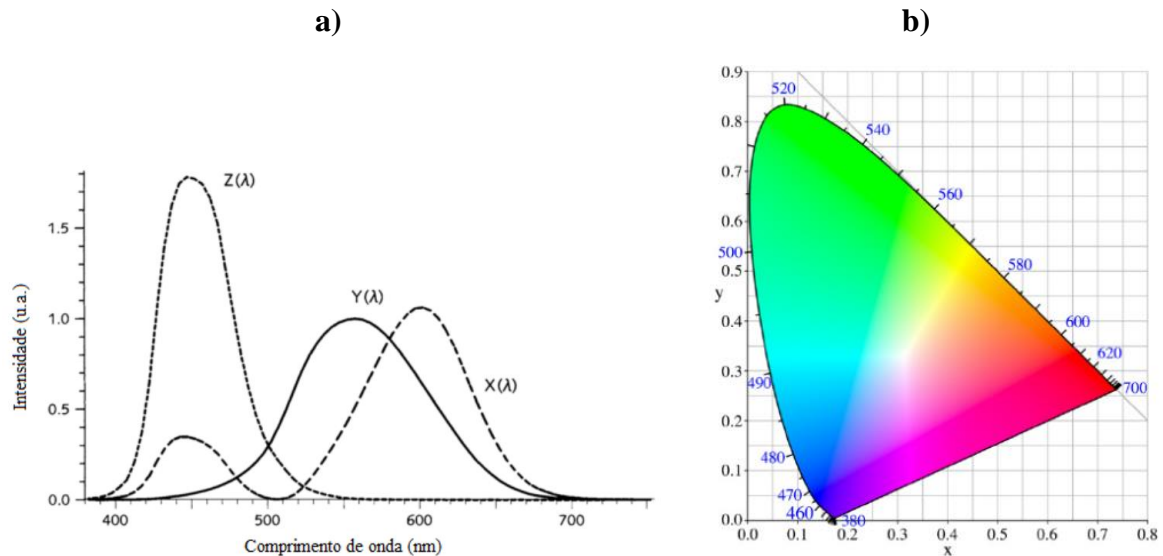
$$Y = \int_{380}^{780} S(\lambda) \cdot \bar{Y}(\lambda) \cdot d\lambda \quad (6)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (6.1)$$

$$Z = \int_{380}^{780} S(\lambda) \cdot \bar{Z}(\lambda) \cdot d\lambda \quad (7)$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (7.1)$$

Para a determinação do padrão de cores, emprega-se o diagrama CIE (figura 13 - b), que nada mais é que um gráfico bidimensional para representação das cores visíveis pelo olho humano. Este diagrama consiste em um plano de fundo policromático no qual se define a cor com uma projeção em coordenadas x e y previamente calculadas a partir do espectro da amostra.



**Figura 13** — a) Distribuição de energia espectral para um observador padrão CIE (X, Y e Z), b) Diagrama de CIE, desenvolvido no ano de 1931 pela *Commission Internationale de l'Eclairage*.

A colorimetria é essencial para garantir a consistência de cores em diferentes dispositivos e meios, facilitando a comunicação visual precisa e o controle de qualidade em diversas indústrias. As normas e padrões desenvolvidos pela CIE desempenham um papel crucial na padronização e compreensão das características das cores.

### 6.5 Energia de *gap* e Raio do éxciton

O cálculo da energia da banda proibida, ou energia de *gap* de um nanocristal semiconductor pode ser realizado utilizando diferentes métodos teóricos e técnicas computacionais. A energia de *gap* de nanocristais semicondutores é influenciada pelo confinamento quântico, que é o efeito da redução de dimensões do cristal. Diversos modelos teóricos podem ser empregados para calcular a energia de *gap*, como o modelo de partícula quase livre (KP), o modelo de poço quântico e o modelo de oscilador harmônico <sup>[15]</sup>. Neste trabalho, a energia de *band gap* será verificada através do método de linearização da curva do

gráfico de  $(\alpha E)^{\frac{1}{n}}$  em função da energia ( $E$ ). Para que fosse feita esta plotagem, foi tomada como base a Equação 8, para o coeficiente de absorção em função da energia do fóton <sup>[8]</sup>.

$$\alpha(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_{gap})^n}{h\nu} \quad (8)$$

Sendo  $\alpha$  o coeficiente de absorção óptica;  $h\nu$  a energia do fóton em eV;  $E_{gap}$  a energia de  $gap$ ;  $A$  uma constante.

O expoente  $n$  pode assumir os valores de  $\frac{1}{2}$  para uma transição direta, e 2 para uma transição indireta. Considerando que neste trabalho foram avaliadas amostras puras de pontos quânticos de CdSe/ZnS, foi adotado o  $n$  correspondente ao das transições diretas, neste caso a equação 8 se torna a equação de uma reta  $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_{gap})$  que permite obter a energia de  $gap$  óptico,  $E_{gap}$ , da amostra por extrapolação de uma reta.

O raio do éxciton de Bohr é uma quantidade teórica na física de semicondutores que descreve o tamanho médio do estado excitado de um elétron e uma lacuna (um "buraco") quando estão ligados em um éxciton. O conceito é análogo ao raio de Bohr no contexto do átomo de hidrogênio, mas adaptado para semicondutores.

A fórmula para o raio do éxciton de Bohr ( $a_b$ ) em semicondutores é dada por <sup>[33,34]</sup>:

$$a_b = \frac{\varepsilon \hbar^2}{m_e e^2} \quad (8b)$$

,onde  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do material semicondutor,  $\hbar$  é a constante reduzida de Planck ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , onde  $h$  é a constante de Planck),  $m_e$  é a massa efetiva do elétron no semicondutor,  $e$  é a carga do elétron.

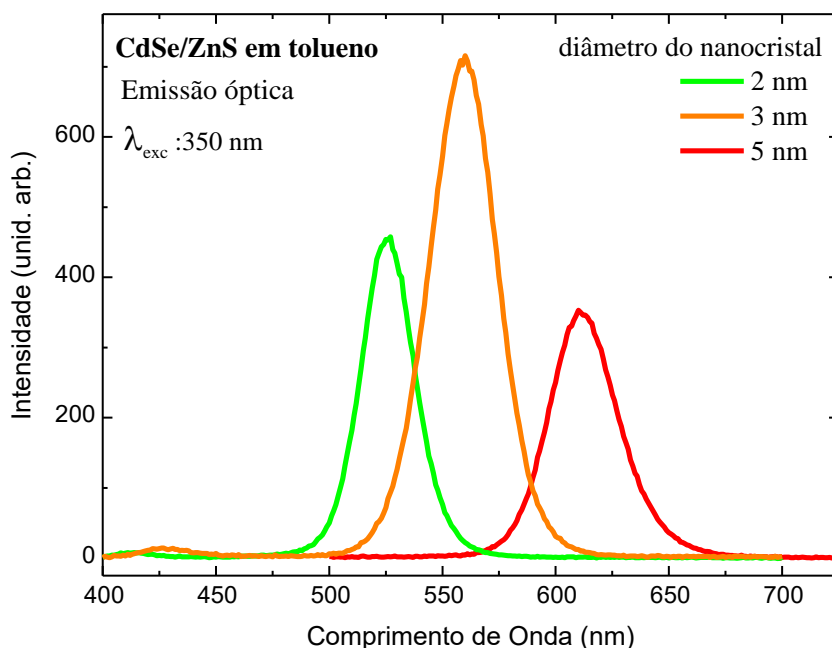
A constante dielétrica é uma medida da capacidade de um material de polarizar em resposta a um campo elétrico externo. Em semicondutores, é comumente referida como a constante dielétrica relativa. Ela reflete a diminuição da força da interação elétron-lacuna devido à blindagem elétrica pelos elétrons do material. Em semicondutores, os elétrons não se comportam como partículas livres no vácuo. Em vez disso, eles experimentam uma massa efetiva, que é uma média ponderada das massas dos elétrons e dos buracos em um material. A massa efetiva é uma característica importante que influencia as propriedades de transporte nos semicondutores. A fórmula para o raio do éxciton de Bohr é derivada a partir da teoria de bandas em sólidos, que descreve o comportamento eletrônico de materiais cristalinos. O raio do éxciton de Bohr, portanto, representa o tamanho médio do estado excitado formado pela interação elétron-lacuna. Ele fornece uma escala de comprimento característica para processos relacionados a éxcitons em semicondutores <sup>[33,34]</sup>.

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir dos estudos espectroscópicos realizados, foram obtidos resultados importantes sobre as propriedades ópticas e estruturais dos nanocristais de CdSe/ZnS. Sendo determinada a energia de *gap*, o delta de Stokes, as coordenadas colorimétricas e graficados os dados das três amostras de pontos quânticos (PQ1, PQ2 e PQ3) <sup>[11]</sup>, tanto para a emissão, quanto para a absorção.

### 7.1 Espectros UV/Vis de emissão para nanocristais de CdSe/ZnS em tolueno

A figura 14 expressa o espectro de emissão obtido com o espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary Eclipse, para as amostras 1, 2 e 3 de nanocristais de CdSe/ZnS dispersas em tolueno. A curva da intensidade (u.a.) em função do comprimento de onda (nm) retrata os picos de emissão para as diferentes amostras, isso quando excitadas em 350 nanômetros.



**Figura 14** — Espectros de emissão para as três amostras de CdSe/ZnS.

O pico de emissão para PQ1 (verde) está em 520 nm, para o PQ2 (amarelo) está em 560 nm e para PQ3. (laranja) o ápice se encontra em 610 nm. Assim como expresso no gráfico, mesmo as três amostras sendo do mesmo material, cada uma apresenta um pico de emissão diferente, o que depende do tamanho da partícula, além das diferenças nas

intensidades provenientes da degradação das amostras, isto devido ao tempo de armazenamento. Esses dados coletados podem ser comparados com valores da literatura<sup>[10]</sup>, estes valores de emissão para cada cor são expressos na tabela 1.

**Tabela 1** — Dados de emissão, comparativo literatura/experimental.

COR	TIPO	SOLVENTE	EMISSÃO (Literatura)	EMISSÃO (Experimental)
Azul	CdSe/ZnS	Tolueno	480 nm	/
Verde claro	CdSe/ZnS	Tolueno	520 nm	520 nm
Verde	CdSe/ZnS	Tolueno	560 nm	/
Laranja	CdSe/ZnS	Tolueno	590 nm	560 nm
Vermelho	CdSe/ZnS	Tolueno	610 nm	610 nm
Vermelho escuro	CdSe/ZnS	Tolueno	640 nm	/

O espectro de emissão revela o comprimento de onda (ou a faixa de comprimento de onda) em que o CdSe/ZnS emite luz. Isso é importante para determinar a cor da luz emitida pelo material. O CdSe/ZnS é conhecido por sua emissão ajustável e controlável, com uma ampla gama de comprimentos de onda possíveis, desde o azul até o vermelho.

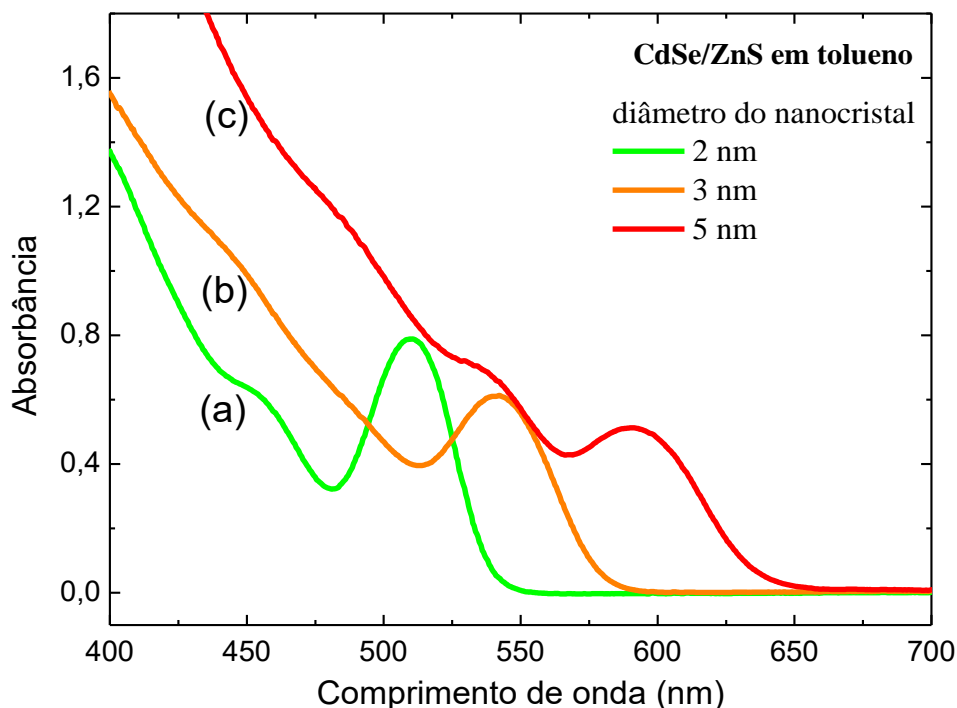
Dentre as leituras que podem ser feitas, temos a largura das linhas espectrais no espectro de emissão, que fornecem informações sobre a dispersão de energia dos estados excitados no material. Uma linha espectral estreita indica uma dispersão mínima de energia, o que pode ser desejável para aplicações de pontos quânticos, como em displays de alta resolução. Uma linha espectral mais larga indica uma dispersão maior, o que pode ser útil em aplicações de detecção.

## 7.2 Espectros UV/Vis de absorção para nanocristais de CdSe/ZnS em tolueno

O espectro de absorção revela os comprimentos de onda em que o CdSe/ZnS absorve luz. Essa informação é útil para determinar a faixa de energia em que o material é sensível à luz incidente. Dependendo do tamanho e da composição dos pontos quânticos de CdSe/ZnS, a absorção pode ocorrer em diferentes faixas do espectro eletromagnético. A partir do espectro de absorção, é possível determinar a energia do *gap* entre o estado fundamental e o estado excitado do CdSe/ZnS. A energia de *gap* é uma medida da energia necessária para excitar elétrons do estado fundamental para estados excitados. A largura do *gap* de energia determina a faixa de comprimento de onda em que o material absorve luz<sup>[8]</sup>.

A figura 15 mostra o espectro de absorção obtido com a utilização do espectrofotômetro Varian Cary, para as amostras 1, 2 e 3 de nanocristais de CdSe/ZnS

dispersas em tolueno. A curva da intensidade (u.a.) em função do comprimento de onda (nm) retrata os picos de absorção para as diferentes amostras, isso quando excitadas em 350 nanômetros.



**Figura 15** — (a) Espectros de absorção para os três tamanhos de nanocristais de CdSe/ZnS. As curvas correspondem às três amostras analisadas. (a) PQ1: 2 nm, (b) PQ2: 3 nm e (c) PQ3: 5 nm.

Ao se verificar a curva, fica explícito o pico de absorção para PQ1 (verde) em 510 nm, para PQ2 (amarelo) o pico se encontra em 540 nm e no caso do PQ3 (laranja), em 590 nm. Estes valores podem ser comparados com dados da literatura<sup>[10]</sup>, assim como pode ser observado na tabela 2.

**Tabela 2** — Dados de absorção, comparativo literatura/experimental.

COR	TIPO	SOLVENTE	ABSORÇÃO (Literatura)	ABSORÇÃO (Experimental)
Azul	CdSe/ZnS	Tolueno	460 nm	/
Verde claro	CdSe/ZnS	Tolueno	500 nm	510 nm
Verde	CdSe/ZnS	Tolueno	540 nm	/
Laranja	CdSe/ZnS	Tolueno	570 nm	540 nm
Vermelho	CdSe/ZnS	Tolueno	590 nm	590 nm
Vermelho escuro	CdSe/ZnS	Tolueno	610 nm	/

### 7.3 Determinação da energia de *gap* e do diâmetro do nanocristal

Com os dados do espectro de absorção em mãos, intensidade e comprimento de onda, e com o auxílio da Equação 8, é possível determinar a energia de *gap* óptico. Entretanto, para ser construída a curva necessária para utilizar o método da extrapolação e obter o *gap* propriamente dito, se faz preciso recorrer a mais algumas equações <sup>[8]</sup>.

$$A = -\log T \quad (8.1)$$

onde,  $A$  é a absorbância; e  $T$  a transmitância.

Agora, com a relação de absorbância e transmitância, podemos continuar destrinchando matematicamente a Equação 8.1, e obter uma descrição equacionada do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ).

$$\alpha = \frac{\log T}{l \cdot \log e} \quad (8.2)$$

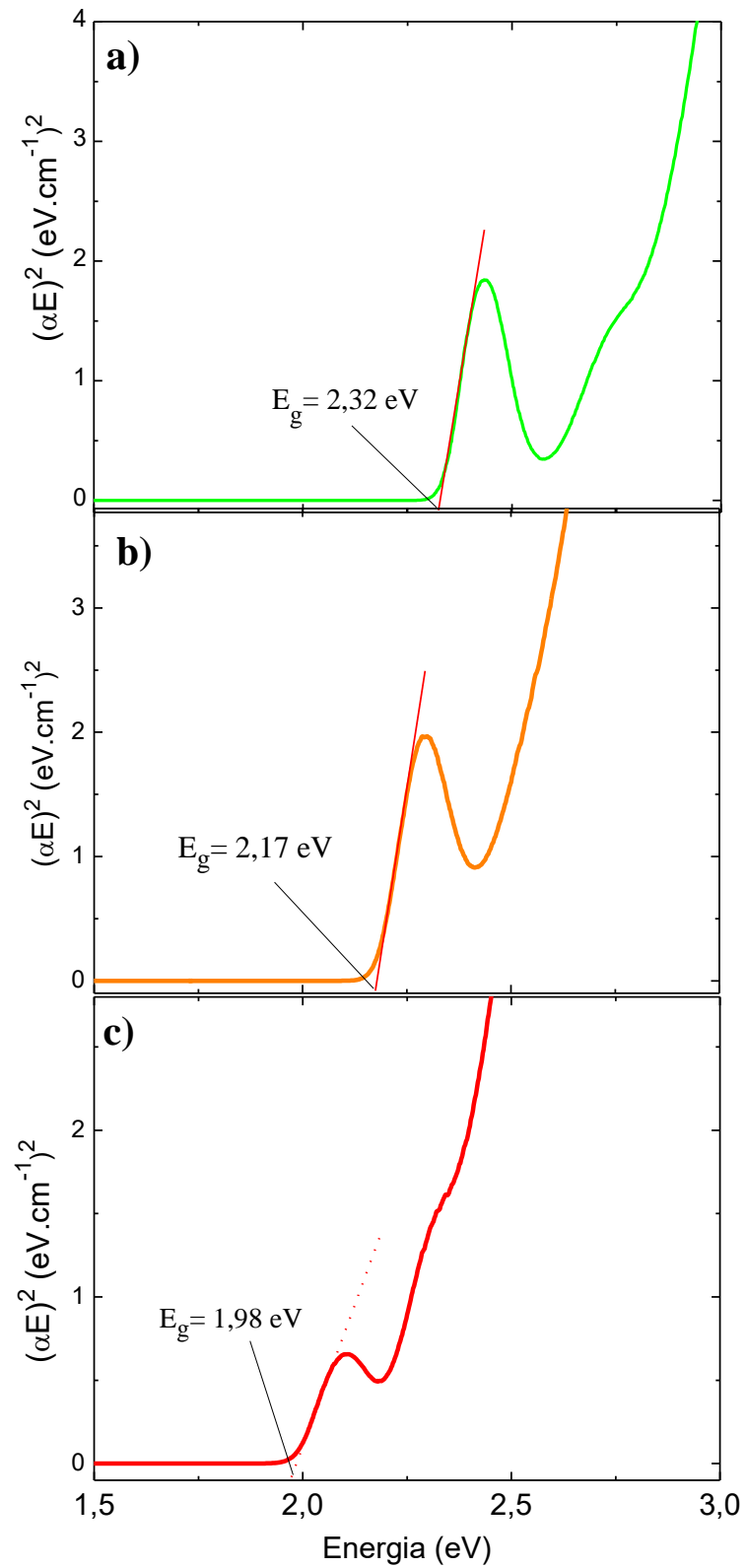
Pode-se adotar que  $\frac{1}{e} = 2,303$ , e então assumir que o coeficiente de absorção equivale a:

$$\alpha = \frac{2,303 \cdot A}{l} \quad (8.3)$$

O coeficiente de absorção óptica,  $\alpha$ , de um material denota a sua capacidade intrínseca de absorver radiação luminosa incidente numa gama específica de comprimentos de onda.

Essa equação abrange uma formulação geral que pode ser aplicada para calcular o coeficiente de absorção com base na energia do fóton incidente. A equação implica que o coeficiente de absorção está diretamente relacionado ao logaritmo da razão entre a intensidade da luz incidente e a intensidade da luz transmitida, com um fator de proporcionalidade inversamente associado ao comprimento da amostra. Como a cubeta de quartzo adotada no experimento possui 1 cm de espessura, neste caso o coeficiente de absorção óptica,  $\alpha$ , será igual aos valores de absorção óptica.

Por fim, trabalhando com a união das equações acima referidas, é então viável plotar a curva de absorção óptica em função da energia do foton. Para tal, no eixo x, foram representados os valores de  $E = h\nu$ , e em y o eixo foi dado por  $E\alpha^2$ . Uma vez que o software realiza a plotagem dos dados, e com o uso da ferramenta de traçar linhas, foi estabelecido à reta extrapolada, e o local em que ela intercepta o eixo x corresponde ao valor da energia de *band gap* (figura 16), conforme estabelecido pela equação 8 (seção 6.5).



**Figura 16** — Espectros de absorção óptica e energia de *band gap* para as três amostras de nanocristais de CdSe/ZnS. (a) PQ1, (b) PQ2 e (c) PQ3.

Os valores obtidos para o *gap* óptico para as três amostras tiveram um valor parecido, estes correspondem a  $2,35 \pm 0,05$  eV,  $2,18 \pm 0,05$  eV e  $1,98 \pm 0,05$  eV; para as amostras 1, 2 e 3, respectivamente. Estes valores podem ser comparados com dados da literatura <sup>[35]</sup>, neles é definido que o valor da energia de *gap* para o CdSe/ZnS se encontra entre 2,0 a 2,5 eV, para as amostras puras.

Através da análise dos espectros de absorvância (densidade óptica) representados na figura 15, foi viável realizar o cálculo do diâmetro correspondente ao nanocristal. Esse cálculo foi efetuado mediante a aplicação da Equação 9<sup>[36]</sup>, de Yu *et al.* Ao possuímos o conhecimento do comprimento de onda associado ao pico máximo da primeira absorção do material, torna-se possível determinar o valor de *d*. Os resultados para os diâmetros referentes às amostras PQ1, PQ2 e PQ3 são apresentados na tabela 3.

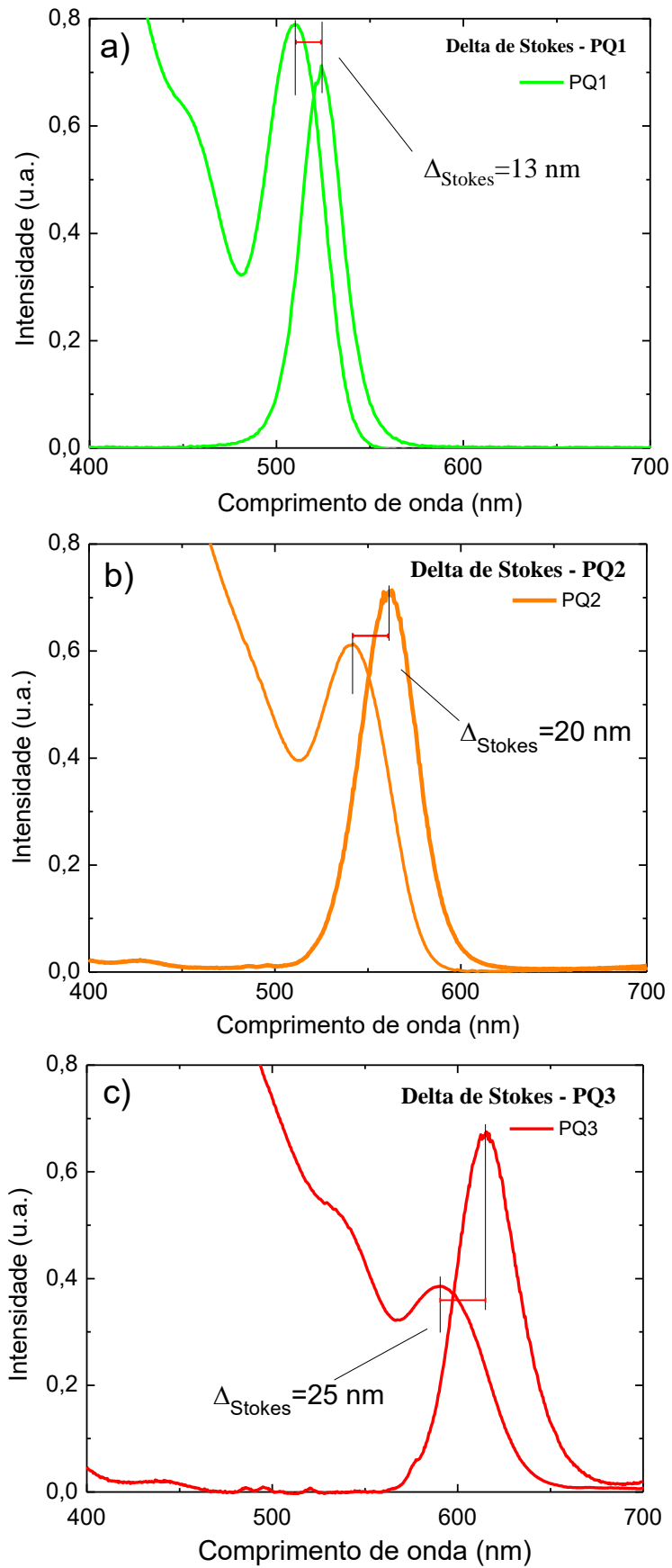
$$d = (1,6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2,6575 \times 10^{-6})\lambda^3 + (1,6242 \times 10^{-3})\lambda^2 - (0,4277)\lambda + (41,57) \quad (9)$$

**Tabela 3** — Valores dos diâmetros das amostras de nanocristais verificadas.

Amostra	Diâmetro (nm)
PQ1	2,4 ( $\pm 0,1$ )
PQ2	3,0 ( $\pm 0,1$ )
PQ3	4,5 ( $\pm 0,1$ )

#### 7.4 Cálculo do Delta de Stokes e Raio do éxciton de Bohr

Também pode ser verificado o delta de Stokes, medido através da diferença de distância entre o pico de emissão e o de absorção. Para cada amostra de CdSe/ZnS temos o comparativo entre os picos, e esta diferença se encontra entre 13 e 25 nm (figura 17). Avaliando o delta de Stokes das amostras, percebe-se o comportamento óptico peculiar do material. Mesmo se tratando do mesmo material, o confinamento quântico proveniente do tamanho das nanopartículas possibilita uma acentuada alteração do material, em especial a absorção óptica, que tem seu espectro deslocado, assim como a emissão. O delta de Stokes evidencia especificamente a eficiência do material na emissão de luz.



**Figura 17** — Curvas de picos de absorção e emissão sobrepostos para os três casos, evidenciando o Delta de Stokes. **a)** PQ1. **b)** PQ2. **c)** PQ3.

Outra medida que pode ser realizada é a do Raio de Bohr, O raio de Bohr é uma medida característica da distância média entre um elétron e o núcleo de um átomo em um estado fundamental (estado de menor energia) ou em um estado excitado de um átomo <sup>[8]</sup>.

Os valores das energias associadas a energia de *gap* óptico, juntamente com os resultados dos deslocamentos de Stokes derivados dos espectros de absorção e emissão, bem como os valores teóricos dos Raios do éxciton de Bohr (equação 8b)<sup>[33,34,37]</sup> são apresentados na tabela 4.

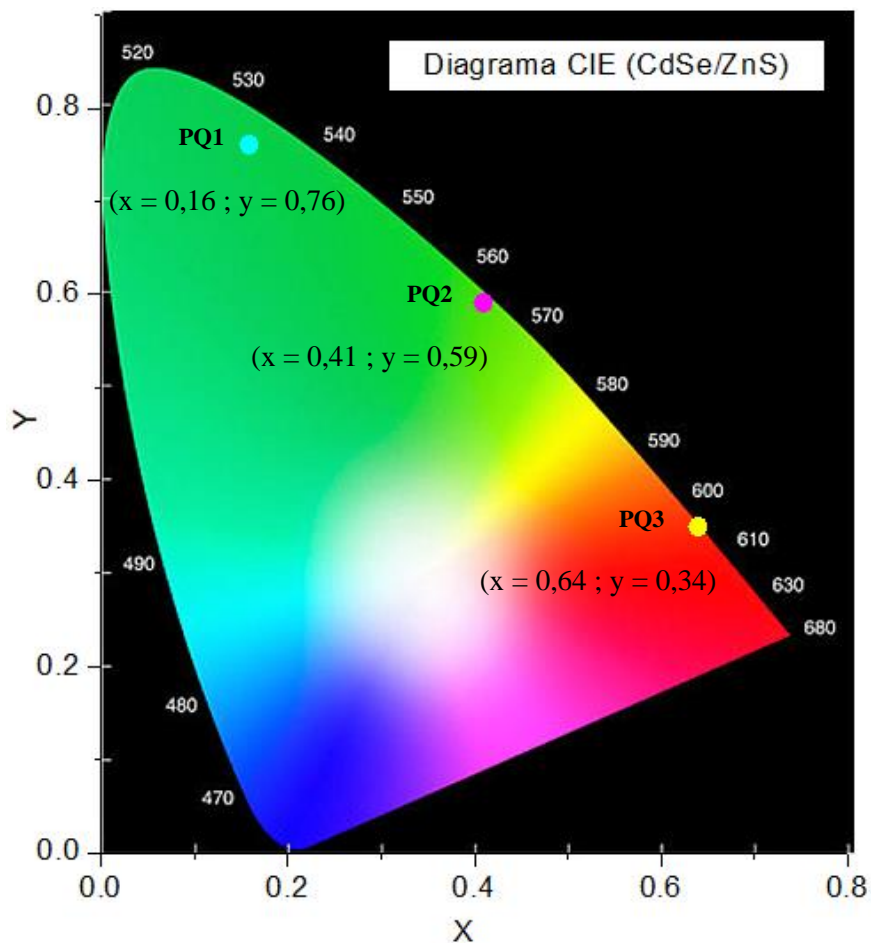
**Tabela 4** — Energia de *gap* óptico, deslocamento de Stokes e raio do Éxciton de Bohr das amostras.

Amostra	Gap óptico (eV)	$\Delta$ Stokes (nm)	Raio do Éxciton de Bohr (nm)
PQ1	2,32 ± 0,05	13	1,3
PQ2	2,17 ± 0,05	20	1,9
PQ3	1,98 ± 0,05	25	3,5

À medida que o deslocamento de Stokes aumenta, o tamanho da partícula em relação ao seu raio do éxciton de Bohr diminui. Ao comparar os diâmetros medidos dos pontos quânticos (PQs) com a variação do raio de éxciton de Bohr do material, com valores de 1,3 até 3,5 nm <sup>[25]</sup>, podemos confirmar a presença de um regime progressivo de confinamento quântico significativo nos PQs que foram analisados inversamente proporcionais as dimensões dos nanocristais. Como o diâmetro da banda proibida aumenta quanto menor for à partícula, a energia de *gap* também cresce o que proporciona um deslocamento do pico de emissão para comprimentos de onda mais energéticos. À medida que a energia de *gap* aumenta, observamos uma diminuição tanto no valor de  $\lambda$  (comprimento de onda de emissão) quanto no tamanho dos Pontos Quânticos (PQs). Ambos os resultados são consequências do fenômeno de confinamento quântico, e essa tendência pode ser observada de forma semelhante ao que é apresentado na tabela.

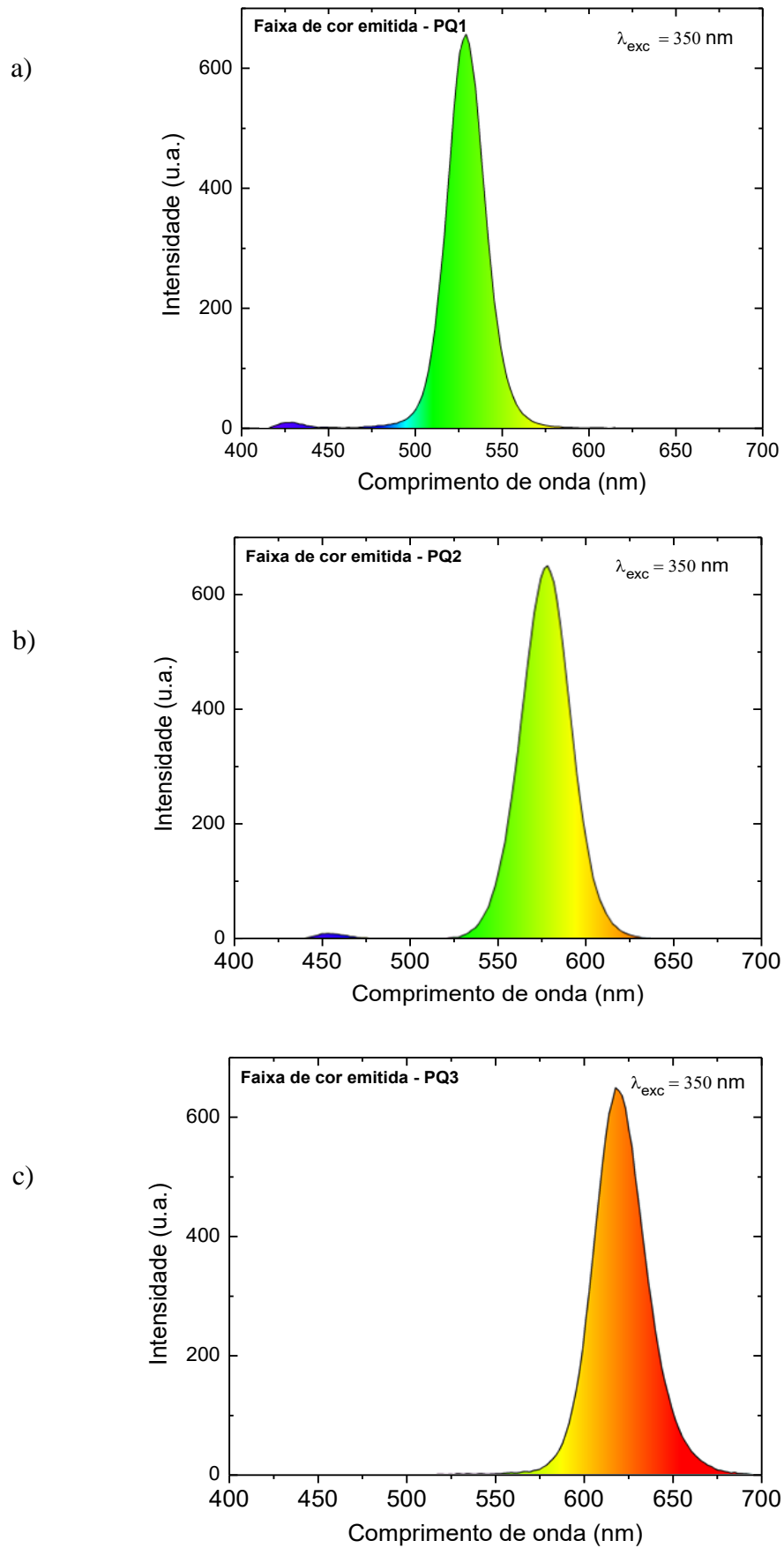
### 7.5 Coordenadas colorimétricas para as amostra de PQs (CdSe/ZnS) em tolueno

As coordenadas de cromaticidade x e y representam a posição do ponto de cor no diagrama de cromaticidade CIE <sup>[14,16]</sup>, que mapeia todas as cores visíveis. Essas coordenadas descrevem a proporção de energia emitida em comprimentos de onda específicos em relação à soma total da energia emitida. Com base nas coordenadas x e y, pode-se determinar a cor percebida do nanocristal CdSe/ZnS. O diagrama CIE para as amostras de PQs é expresso na figura 18.



**Figura 18** — Representação do diagrama CIE para as três amostras de CdSe/ZnS. O símbolo em azul claro corresponde à amostra 1 (PQ1), o rosa à 2 (PQ2) e o amarelo representa a amostra 3 (PQ3).

O *software ColorCalculator* que produz a representação do diagrama CIE, também gera um espectro que corresponde à faixa de cor emitida pelas amostras. A partir disso, pode-se verificar a faixa característica de emissão fina, no espectro mostrado na figura 19, que representa com clareza as cores que as amostras abrangem em seu espectro.



**Figura 19** — Faixas de cor que as amostras emitem. a) PQ1, b) PQ2, c) PQ3.

Outro aspecto proveitoso deste diagrama é a verificação da pureza das cores das amostras estudadas. Sendo que um material que tem sua representação no diagrama CIE na região das bordas tem cores mais específicas, entretanto, as que são inseridas mais no interior do gráfico, apresentam cores mistas e as que se encontram no centro, são as próximas ao branco. As amostras de CdSe/ZnS observadas tem representação nas extremidades, isso nos diz que elas emitem em uma faixa muito fina, ou seja, elas têm fluorescência em uma cor específica e não abrangem outras cores do espectro o que as levaria a ter cores menos puras [38,39].

## 8. CONCLUSÃO

Levando em consideração os resultados obtidos neste trabalho e verificando as análises feitas, conclui-se que a partir dos estudos espectroscópicos realizados, foi possível obter informações relevantes sobre os nanocristais de CdSe/ZnS, como compreender o comportamento de emissão e absorção, determinar a energia de *gap*, e projetar um diagrama CIE com as cores das amostras de nanocristais.

Quando gerados gráficos com os dados coletados na análise do espectrofotômetro, tanto de absorção quanto de fluorescência, obtiveram-se curvas que explicitaram os picos de absorção e emissão das três amostras. Os picos de emissão das amostras foram, respectivamente, 520 nm, 560 nm e 610 nm. Já os picos de absorção correspondem a 510 nm, 540 nm e 590 nm. Visto esta variação, torna-se notório as mudanças nas propriedades ópticas desse material quando ajustado o tamanho de suas nanopartículas. Além de possibilitar determinar o delta de Stokes sobrepondo as curvas de emissão e absorção óptica.

A determinação da energia de *gap* óptico do CdSe/ZnS é um passo crucial para compreender as propriedades ópticas e eletrônicas desse material nanoestruturado, ela foi determinada através do método de extrapolação da curva de  $E\alpha^2$  em função de  $E$ , e para os três casos o valor aproximado, sendo de  $2,32 \pm 0,05$  eV, para PQ1;  $2,17 \pm 0,05$  eV, para PQ2 e  $1,98 \pm 0,05$  eV, para PQ3.

Em resumo, as coordenadas colorimétricas fornecem uma descrição quantitativa e padronizada das cores dos nanocristais CdSe/ZnS. Esses parâmetros são úteis para caracterizar a emissão de luz visível desses materiais, além de ser amplamente utilizados em aplicações em que a reprodução precisa e controlada de cores é essencial. Tendo isso em vista, a projeção dos dados das amostras em um diagrama CIE proporcionou a obtenção dos

padrões de cores dos PQs no quesito quantitativo, informação importante uma vez que a cor é uma característica ímpar desse material.

Em conclusão, o estudo das propriedades físicas do CdSe/ZnS é de extrema importância devido às suas amplas aplicações em dispositivos optoeletrônicos e fotônicos. Compreender e caracterizar essas propriedades oferece uma base sólida para o desenvolvimento e otimização de novas tecnologias que exploram as propriedades únicas dos pontos quânticos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] DUONG, H. D.; RHEE, J. II. *Use of CdSe/ZnS core-shell quantum dots as energy transfer donors in sensing glucose. Talanta*, v. 73, p. 899–905, 2007.
- [2] DUONG, H. D.; RHEE, J. II. *Use of CdSe/ZnS luminescent quantum dots incorporated within sol–gel matrix for urea detection. Analytica Chimica Acta*, v. 626, p. 53-61, 2008.
- [3] WU, C. S.; OO, M. K. K.; CUPPS, J. M. & FAN, X. *Robust silica-coated quantum dot–molecular beacon for highly sensitive DNA detection. Biosensors and Bioelectronics*, v. 26, p. 3870-3875, 2011.
- [4] JUZENAS, P.; CHEN, W. & SUN, Y.. Quantum dots and nanoparticles for photodynamic therapies of cancer. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 60, p. 1600-1614, 2008.
- [5] MELLO, H. A.; BIASI, R. S. *Introdução à Física dos Semicondutores*. 1ª. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.
- [6] T. G. Mayerhöfer, S. Pahlow, J. Popp, *The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure. ChemPhysChem*, v. 21, p.2029–2046, 2020.
- [7] *Adrian Kitai, Luminescent Materials and Applications*. Wiley & Sons, Ltd., 2008.
- [8] ALENCAR, L. D. da Silva. *Propriedades ópticas de materiais híbridos de sílica dopados com nanocristais de CdSe/ZnS*. Orientador: Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente. 2014. 60 f. Dissertação (Mestrado) – Física, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2014.
- [9] SCHATKOSKI, V. M. *Síntese e Caracterização de Nanopartículas Semicondutoras com Estrutura tipo “Núcleo/Casca” CdxMn1-xS/CdSe Obtidas por Rota Coloidal Aquosa*. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, UFMG 2011.
- [10] PILLA, V.; ALVES, L. P.; PACHECO, M. T. T. & MUNIN, E. *Radiative quantum efficiency of CdSe/ZnS core-shell colloidal solutions: Size-dependence. Optics Communication*, v. 281, p. 5925-5928, 2008.
- [11] ALIVISATOS, A. P. *Semiconductor Clusters , Nanocrystals , and Quantum Dots. Science*, v. 271, n. 5251, p. 933–937, 2007.
- [12] BRUCHEZ Jr, M.; MORONNE, M. & GIN, P. *Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels. Science*, v.281, p. 2013-2016, 1998.
- [13] PECHSTEDT, K.; WHITTLE, T.; BAUMBERG, J. & MELVIN, T. *Photoluminescence of Colloidal CdSe/ZnS Quantum Dots: The Critical Effect of Water Molecules. Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, p. 12069–12077, 2010.

- 
- [14] CIE. Commission internationale de l'Eclairage proceedings, 1931. Cambridge University Press, 1932.
- [15] PENG, Z. A. & PENG, X. *Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor. J. Am. Chem. Soc.*, 123(1), 183-184. (2001).
- [16] JAISWAL, A., GHOSH, S. & CHATTOPADHYAY, A. *Nanocrystals: Size, shape, and composition dependence of CdSe/ZnS core/shell structures and their colorimetric applications. ACS Omega*. 2018.
- [17] PENG, X.; SCHLAMO, M. C.; KADAVANICH, S. V.; ALIVISATOS, A. P. *Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility. J. Am. Chem. Soc.* v.119, 30, p. 7019–7029, 1997.
- [18] KLIMOV, V. I. *Spectral and dynamical properties of multiexcitons in semiconductor nanocrystals. Annual Review of Physical Chemistry*, 58(1), 635-673, 2007.
- [19] SEWALL, S. L.; COONEY, R. R.; ANDERSON, K. E. H.; DIAS, E. A. & KAMBHAMPATI, P. *State-to-state exciton dynamics in semiconductor quantum dots. Physical Review B*, v. 74, p. 235328-8, 2006.
- [20] QIAN, L.; BERA, D.; TSENG, T. K. & HOLLOWAY, P. H. *High efficiency photoluminescence from silica-coated CdSe quantum dots. Applied Physics Letters*, v. 94, p. 73112- 73112-3, 2009.
- [21] SILVA, F. O.; VIOL, L. C. de S.; FERREIRA, D. L.; ALVES J. L. A.; SCHIAVON, M. A. *O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. Química Nova*, v. 33, 9, p. 1933-1939, 2010.
- [22] BRUCHEZ Jr., M.; MORONNE, M.; GIN, P.; WEISS, S., & ALIVISATOS, A.P. *Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. Science*, 281(5385), 2013-2016, 1998.
- [23] LAERI F.; SCHÜTH F.; SIMON U. & WARK M. *Host-Guest-Systems Based on Nanoporous Crystals*. Weinheim: **Wiley**, p. 435–436, 2003.
- [24] BUSCH G. “Early history of the physics and chemistry of semiconductors – from doubts to fact in a hundred years”, *Eur. J. Phys.*, vol. 10, no. 4, p. 254–263, 1989.
- [25] SARKAR T. K.; MAILLOUX R.; OLINER A. A.; SALAZAR-PALMA M.; & SENGUPTA D. L. *The History of Wireless*. Hoboken: **Wiley**, 2006.
- [26] ORTON J. *Semiconductors and the Information Revolution: Magic Crystals that Made IT Happen*. Amsterdam: **Academic Press/Elsevier**, pp. 35–36, 2009.
- [27] MÖNCH W. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Berlin-Heidelberg: **Springer**, 2001.

- 
- [28] ŁUKASIAK L. & JAKUBOWSKI A. *History of Semiconductors. Journal of telecommunications and information technology*. 1/2010.
- [29] CORREIA, E.; DANTAS, J. & ANDRADE, J. (2017). *Considerações acerca dos conceitos de condutores, isolantes e semicondutores nos livros de Ensino Médio sob um olhar da teoria de bandas de energia. Scientia Plena*. 13. 10.14808/sci.plena.2017.012716, p. 3.
- [30] EKIMOV, A. I.; ONUSHCHENKO, A. A. & EFROS, A. L. *Quantum size effect in semiconductor microcrystals*, Solid State Communications v.88, 11–12, 947-950, 1993.
- [31] SPARKS, L. C. *Development and characterization of phospholipid encapsulated quantum dot constructs for biologic applications*. 2012. 187 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Biomédica)- California Polytechnic State University, San Luis Obispo, 2012.
- [32] SANTOS, P. L. *Mecanismos de Fluorescência Atrasada em Polímeros Conjugados*. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas, UFMG, p. 70. 2014.
- [33] JESUS, J. P. A. *Síntese e caracterização de pontos quânticos núcleo/casca de CdSe/CdS*. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, p. 56. 2018.
- [34] RAMANERY, F. P. *Síntese e Caracterização de Nanopartículas Semicondutoras com Estrutura tipo “Núcleo/Casca” CdSe/CdS obtidas por Rota Coloidal Aquosa*. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, UFMG. p. 124. 2012.
- [35] FAVARETTO, L. R. Da S. *Investigação das propriedades do bulk e da superfície do ZnS e CdS: uma abordagem computacional*. Monografia (Bacharel em Engenharia de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, p.57. 2018.
- [36] YU, W. W.; QU, L.; GUO, W. & PENG, X. *Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. Chemistry of Materials*, v. 15, p. 2854- 2860, 2003.
- [37] GRAHN, H.T. *Introduction to Semiconductor Physics. New York: World Scientific Publishing*, v. 183, p. 2133-2143, 1999.
- [38] FRASCO, M. & CHANIOTAKIS, N. *Semiconductor Quantum Dots in Chemical Sensors and Biosensors. Sensors*. v. 9, p.7266-7286, 2009.
- [39] CHOU, K. & DENNIS, A. *Förster Resonance Energy Transfer between Quantum Dot Donors and Quantum Dot Acceptors. Sensors*. v. 15(6). p.13288-13325, 2015.