

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS SEMICONDUTORAS DE
SELENETO DE ZINCO (ZnSe) AQUOSO E ANÁLISE DOS
SUBPRODUTOS DECORRENTES DESSA SÍNTESE**

Alexandre Henrique Pinto
Bolsista FAPESP nº 2010/13735-0

Orientador: Prof. Dr Emerson R. Camargo

**Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção do
título de MESTRE EM QUÍMICA,
área de concentração:
FÍSICO-QUÍMICA.**

São Carlos – SP
Julho de 2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

P659sn

Pinto, Alexandre Henrique.

Síntese de nanopartículas semicondutoras de seleneto de zinco (ZnSe) aquoso e análise dos subprodutos decorrentes dessa síntese / Alexandre Henrique Pinto. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
87 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Físico-química. 2. Seleneto de zinco. 3. Selênio amorfo. 4. Selênio trigonal. 5. Raman, Espectroscopia de. 6. Semicondutores. I. Título.

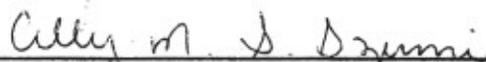
CDD: 541.3 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico do candidato Alexandre Henrique Pinto, realizada em 20 de julho de 2012:



Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo



Profa. Dra. Celly Miko Shinohara Izumi



Prof. Dr. Pedro Henrique Cruz Camargo

Dedico esse trabalho a todos os professores, que de uma forma ou outra, me ensinaram algo de útil, bom ou produtivo, ao longo desses 48 anos de educação formal.

Essa dissertação, sem dúvida alguma, não é o resultado de um trabalho de mais ou menos dois anos. Mas sim, é a conjunção do trabalho e dedicação desses professores e de todos os esforços expendidos pelos meus pais ao longo dos últimos 26 anos.

Conheça todas as teorias, domine todas as técnicas, mas ao tocar uma alma humana, seja apenas outra alma humana.

(Carl Gustav Jung)

Primeiramente tenho que agradecer a Deus, por me dar a vida e a saúde necessária para a execução desse trabalho. Em segundo lugar, gostaria de agradecer meus pais Evanilde Jacques e Olavio, por darem todo o subsídio para que eu e meu irmão Daniel pudéssemos ter a possibilidade de buscar um futuro melhor e realizar nossos sonhos.

Com o mesmo carinho, gostaria de agradecer duas mulheres especiais: à minha avó Maria de Souza e à minha namorada Caroline Barbosa, por todo zelo, amor, carinho, preocupação e compreensão. E com as quais, só de ouvir ou observar aprendo coisas que nem os mais sábios livros poderiam me ensinar.

A todos os colegas que acumulei durante todos esses anos, os quais me sinto no dever de citar alguns: Vivi, Giovani, Julio, Cleocir, Vagner, Larissa, Ana Paula, Tatiane, Fernando, Pastel, Renatinha, Andressa, Liliam, André, Alan, Fábio Plotegher, Cauê Favero, Laecio, Ricas, Mayra, Ronaldo, Márcio Douvel, Bruno, Elaine, Paula, Içamira, Narcisio, Marcão Faria, Edney, Renilson. Peço desculpas a todos aqueles que eventualmente não tenham sido nominalmente lembrados, fato esse que não diminui o carinho e reconhecimento que tenho por vocês.

A alguns bons colegas de turma de graduação Daniel, Nabor, Patrick, Davi, Raphael, Larissa, Jaqueline, Yara.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, o popular LIEC, que sem demagogia alguma, se tornou a minha segunda casa nesses últimos 6 anos, ainda lembro do longínquo 5 de outubro de 2006, onde tive o prazer de pela primeira vez vestir um jaleco e começar a trabalhar no LIEC.

Por isso, gostaria de agradecer também ao Professor Emerson Rodrigues de Camargo, que durante todo esse tempo não foi apenas um mentor científico, mas sim, um orientador, no sentido mais amplo possível desse substantivo.

Ao Professor Edson Roberto Leite, por ser um exemplo de humildade, competência e bom humor.

Ao Professor Elson Longo, por todo suporte e estrutura fornecidos ao longo de todos esses anos no LIEC.

Aos Professores Cauê Ribeiro e Ernesto Chaves Pereira por serem bons exemplos do uso correto e rigoroso da metodologia científica.

Aos funcionários Rorivaldo, Dona Madalena, Dona Ana, Priscila e Daniela.

Aos hoje professores, Flavio Leandro de Souza, Alexandre Lanfredi e Renata Lima por terem sido bons “espelhos” quando estes eram pós-docs.

Por fim, gostaria de agradecer alguns outros colegas em especial: Luiz Fernando Gorup e Ricardo Gonçalves pelo auxílio inicial na montagem e elaboração do aparato experimental. Ao Adriano Rabelo pelo auxílio nas medidas de fotoluminescência. Ao Márcio Almeida, por diversos difratogramas de raios-X coletados das amostras presentes nesse trabalho. E Marco Aurélio L. Cordeiro, que foi solícito e essencial na coleta de algumas das imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão presentes nesse trabalho.

Às agências de fomento FAPESP (Processos nº 2010/13735-0 e CEPID 98/14324-0) e CNPq (Processo nº 132956/2011-0).

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1: Valores de Energia do band gap e carater iônico de Phillips para semicondutores de diferentes grupos.	9
TABELA 1.2: Fases Dipersa e Meio dipersivo constituídos de diferentes estados da matéria, e o nome dos respectivos colóides gerados.	11
TABELA 1.3 – Principais características do alótropos cristalinos do selênio elementar.....	35
TABELA 4.1: Resultado da Equação de Scherrer para o pico (111) de cada amostra, e as respectivas média e desvio padrão para cada condição.	47
TABELA 4.2: Tabela ANOVA completa para o Planejamento Fatorial 2 ²	51
TABELA 4.3: Valor da equação de calculado para o pico (111) para cada uma das alíquotas das amostras agitadas e decantadas sintetizadas em pH 5 ou 13.	64
TABELA 4.4: Comprimento de onda de absorção, emissão e band gap de cada uma das alíquotas das amostras: Decantada pH 5, Agitada pH 5, Decantada pH 13, Agitada pH 13. .	68

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Representação esquemática das bandas de valência, condução e da região de band gap dos materiais isolantes, semicondutores e condutores.	2
FIGURA 1.2: Representação da densidade de estados eletrônicos de materiais apresentando confinamento quântico em (a) nenhuma das três dimensões, (b) em uma dimensão, (c) em duas dimensões e (d) em três dimensões.	15
FIGURA 1.3: Variação na banda de absorção do CdSe de acordo com o tamanho de partícula.	17
FIGURA 1.4: Fórmula plana do aminoácido cisteína.	29
FIGURA 1.5: Esquema de protonação e desprotonação da cisteína.	31
FIGURA 1.6: Esquema da oxidação da cisteína à cistina.	31
FIGURA 1.7: Esquema de protonação e desprotonação da cistina.	32
FIGURA 1.8: Representação das unidades mínimas formadoras da estrutura cristalina das fases: a) β -monoclínica b) α -monoclínica c) trigonal, d) romboédrica.....	33
FIGURA 3.1: Fluxograma geral da síntese das nanopartículas de ZnSe recobertas por L-cisteína.	43
FIGURA 3.2: Foto do aparato experimental usado na síntese das nanopartículas de ZnSe recobertas por L-cisteína.	44
FIGURA 3.3: Representação dos níveis inferior e superior dos fatores pH e Temperatura no Planejamento Fatorial 2^2	46
FIGURA 4.1: Efeito Normalizado dos fatores pH, Temperatura e da interação entre eles. ...	48
FIGURA 4.2: Difractogramas de raios-X das amostras de ZnSe recobertas por L-cisteína, sintetizadas nas diferentes combinações de pH e Temperatura. As amostras marcadas com (a) são referentes às primeiras sínteses, enquanto que as amostras marcadas com (b) são suas respectivas duplicatas.....	55
FIGURA 4.3: Difractogramas de raios-X das amostras sintetizadas com a reação de redução do Se pelo NaBH_4 em tempos iguais a 2, 4 ou 8h.	58
FIGURA 4.4: Espectros de FT-Raman das amostras sintetizadas com a reação de redução do Se pelo NaBH_4 em tempos iguais a 2, 4 ou 8h.....	59
FIGURA 4.5: Espectros de FT-Raman do ZnSe retirado da referência nº 110.....	60
FIGURA 4.6: Espectros de FT-Raman do Se elementar, amorfo (acima, em preto) e trigonal (abaixo, vermelho) retirado da referência nº 112.....	60

FIGURA 4.7: Decomposição dos picos relativos ao selênio amorfo, da amostra cujo o tempo da reação de redução foi de 4 h.	61
FIGURA 4.8: Fotografia demonstrando o volume e posição no meio reacional das alíquotas retiradas nas sínteses decantadas e agitadas.	62
FIGURA 4.9: Difrátogramas de raios-X de cada uma das alíquotas das amostras: a) Decantada pH 5 b) Agitada pH 5 c) Decantada pH 13 d) Agitada pH 13.	63
FIGURA 4.10: Espectros Raman de cada uma das alíquotas das amostras: Decantada pH 5, Agitada pH 5, Decantada pH 13, Agitada pH 13.	65
FIGURA 4.11: Espectros de absorção UV-vis de cada uma das alíquotas das amostras: Decantada pH 5, Agitada pH 5, Decantada pH 13, Agitada pH 13.	66
FIGURA 4.12: Espectros de emissão fotoluminescente de cada uma das alíquotas das amostras: Decantada pH 5, Agitada pH 5, Decantada pH 13, Agitada pH 13.	67
FIGURA 4.13: a) Espectros de absorção UV-vis, b) Espectro de emissão fotoluminescente c) Difrátograma de raios-X do ZnSe Alfa Aesar 99,99%.	69
FIGURA 4.14: Foto das dispersões coloidais da alíquota Média da Amostra Decantada pH 13 e da ZnSe 99,99% Alfa Aesar.	70
FIGURA 4.15: a) Imagem de TEM de campo claro mostrando que a alíquota inferior pH 5 Decantada é constituída por três morfologias distintas, b) Espectro e EDX da regioao 1 c) Espectro de EDX da região 2, d) Espectro de EDX da região 3.....	71
FIGURA 4.16: a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da alíquota Superior da amostra Decantada pH 13, b) Espectro de EDX retirado da região mostrada em a), c) Histograma de tamanho de partícula, indicando um tamanho médio de 3,19 nm, d) Imagem de uma partícula isolada, mostrando os planos indexados relativos ao ZnSe.....	73
FIGURA 4.17: Difrátogramas de raios-X da amostra a) após a síntese b) 4 meses após a síntese c) 5 meses após a síntese.....	75
FIGURA 4.18: Espectro Raman da amostra a) após a síntese b) 1 mês após a síntese c) 4 meses após a síntese d) 5 meses após a síntese.....	76
FIGURA 4.19: a) e c) Imagens de TEM da amostra 1 mês após síntese. b) Histograma constituído a partir da contagem de 250 partículas da amostra 1 mês após síntese d) Espectro de EDX retirado da região mostrada em c), e) amostra 4 meses após a síntese, f) amostra 4 meses após a síntese mostrando 2 regiões distintas, g) EDX pontual da região 1, h) EDX pontual da região 2, i) difração de elétrons de uma região similar à região 1, j) difração de elétrons de uma região similar à região 2.....	77

SUMÁRIO

1- Introdução.....	1
1.1 - Materiais Semicondutores.....	1
1.1.1 - Semicondutores Intrínsecos.....	3
1.1.2 - Semicondutores Extrínsecos.....	5
1.1.3 - Semicondutores III-V e II-VI.....	7
1.2 – Colóides.....	10
1.2.1 - Estabilidade Coloidal.....	12
1.2.2 - Quantum Dots.....	14
1.3 - Seleneto de Zinco (ZnSe).....	17
1.3.1 - Aspectos Estruturais e Aplicações.....	17
1.4 - Métodos de Síntese não-aquosa.....	19
1.4.1 - Métodos de Injeção a quente.....	19
1.4.2 - Métodos empregando Precursores Monomoleculares.....	22
1.5 - Métodos de Síntese em Meio Aquoso.....	24
1.6 - Cisteína e Cistina.....	28
1.7 - Selênio Elementar.....	32
1.7.1 - Alótropos Cristalinos.....	32
1.7.2 - Resumo das Principais Características dos alótropos do Selênio Elementar..	35
1.7.3 - Alótropos Amorfos.....	35
1.7.4 - Alótropos Vermelho e Preto do Selênio Amorfo.....	36
1.7.5 - Selênio Vítreo.....	39
2 – Metas e Objetivos.....	40
2.1 – Metas.....	40
2.2 – Objetivos.....	40
3 - Procedimento Experimental.....	41
3.1 - Síntese do ZnSe recoberto por L-cisteína.....	41
3.1.1 - Variações desse Procedimento Experimental.....	42
3.1.2 - Fluxograma do Procedimento de Síntese.....	43
3.2 - Técnicas de Caracterização.....	44
3.3 - Planejamento Fatorial.....	45
4 – Resultados e Discussões.....	47
4.1 - Planejamento Fatorial 2^2 – Temperatura e pH.....	47
4.1.1 - Difração de raios-X.....	55
4.2 - Análise do tempo da reação de redução do Se elementar pelo NaBH_4	58
4.3 - Ocorrência de Reações Paralelas.....	62
4.4 - Estudo da Cristalização à Temperatura Ambiente do Selênio amorfo.....	74
5 – Conclusões Finais.....	79
Referências Bibliográficas.....	80

RESUMO

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS SEMICONDUTORAS DE SELENETO DE ZINCO (ZnSe) AQUOSO E ANÁLISE DOS SUBPRODUTOS DECORRENTES DESSA SÍNTESE

O seleneto de zinco (ZnSe) é um material semicondutor, cujo a energia de band gap é igual a 2,7 eV, e que encontra muitas aplicações como dispositivos emissor de luz na região do azul do espectro visível, como por exemplo, LEDs na região do azul, dispositivos de armazenamento de dados, lasers de diodo e guias de ondas de fibras ópticas. Apesar dessa variedade de aplicações, o ZnSe, geralmente, é sintetizado em solventes orgânicos, como: óxido de trioctil fosfina (TOPO), hexadecilamina (HDA) ou octadeceno (ODE). E tais métodos de sínteses são realizados em altas temperaturas, ou seja, superiores a 250 °C. Além disso, o fato do ZnSe ser sintetizado em solventes orgânicos, o torna inapto de ser disperso em solventes aquosos, e conseqüentemente, em termos de aplicações, de serem dispersos em meios biológicos, sem a realização de algum procedimento pós síntese. Em vista, dessas limitações dos métodos de síntese em meio orgânico, no presente trabalho, o ZnSe foi sintetizado em meio aquoso, tendo o $ZnCl_2$, como fonte de zinco, o NaHSe, como fonte de selênio, o qual foi sintetizado a partir da redução do selênio elementar pelo boridreto de sódio ($NaBH_4$), e L-cisteína como agente estabilizante. Inicialmente, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 , tendo a temperatura e o pH como fatores, com o objetivo de determinar a influência dessas variáveis no domínio de coerência cristalográfica, determinado por meio da equação de Scherrer, para essas nanopartículas. Apesar, do método em meio aquoso aplicado nesse trabalho, empregar baixas temperaturas (90 °C) em comparação com os métodos em meio orgânico, ele apresenta algumas desvantagens, por exemplo, a geração de subprodutos inerentes ao método de síntese. Entre esses subprodutos estão, o selênio elementar trigonal, ou amorfo e a L-cistina, entretanto, muitos desses subprodutos não podem ser determinados por meio da técnica de difração de raios-X, pois, ou são amorfos ou estão abaixo do limite de detecção da técnica. Em vista disso, a espectroscopia Raman exerce um papel importante nesse trabalho, demonstrando esses produtos e a sua evolução na escala de tempo de alguns meses. Por fim, realizou-se um procedimento de decantação, que permitiu separar, mesmo que de modo não muito seletivo, alguns desses subprodutos em diferentes alíquotas.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF ZINC SELENIDE (ZnSe) SEMICONDUCTOR NANOPARTICLES IN AQUEOUS MEDIA AND ANALYSIS OF THE BYPRODUCTS YIELDED FROM THIS SYNTHESIS

Zinc selenide (ZnSe) is a semiconductor material, which band gap is about 2.7 eV. It has many applications as blue light emission diode, data storage devices, laser diodes and waveguides optical fibers. Despite these several applications, ZnSe, generally, is synthesized in organic solvents, such as: trioctylphosphine oxide (TOPO), hexadecylamine (HDA) or octadecene (ODE). These synthetic methods are carried out at high temperatures, about 250°C. Moreover, being synthesized in organic media makes these nanoparticles unable to be dispersed in aqueous systems, and consequently, they are unable to be applied in biological media, unless some post preparative procedure is applied. In view those shortcomings, in this work, ZnSe was synthesized in aqueous media, having ZnCl₂ as zinc source, NaHSe, as selenium source, which was synthesized from reduction of elemental selenium by sodium borohydride (NaBH₄), and L-cysteine as capping agent. Initially, a 2² factorial design was applied. Temperature and pH were the factors studied in this factorial design, aiming to determine the influence of these factors on crystallographic coherence dominium calculated through Scherrer equation. Despite synthesis in aqueous media applies lower temperatures (90 °C), it has some disadvantages, for instance, the generation of some byproducts. Among these byproducts are: trigonal or amorphous elemental selenium and L-cistine, however, sometimes, these compounds can not be tracked through x-ray diffraction (XRD), since they are either amorphous or are below the detection limit of this technique. In this sense, Raman spectroscopy plays an important role in this work, since it is able to track these byproducts in a range of some months. Finally, a simple decantation process was carried out in order to separate these byproducts in different aliquots.

1- Introdução

Materiais nanométricos apresentam propriedades diferentes daquelas apresentadas na forma macroscópica. Outra importante característica relacionada às dimensões das nanopartículas semicondutoras é a alteração na energia do band gap em função do seu tamanho. Como consequência, é possível criar materiais que apresentem emissões em diferentes comprimentos de onda alterando o tamanho ou a forma das nanopartículas. O seleneto de zinco (ZnSe) vem sendo estudado nas últimas décadas em substituição ao CdSe por ser considerado menos tóxico, mas também por ser um material promissor para aplicações na área de espectroscopia, comunicações e sistemas ópticos de armazenamento de dados.

Em vista da dificuldade da preparação de nanopartículas semicondutoras solúveis em meios aquosos, esse estudo propõe a síntese de nanopartículas de seleneto de zinco (ZnSe) solúveis em meio aquoso sem a necessidade de aplicação de nenhum procedimento pós-preparativo.

1.1 - Materiais Semicondutores

Os semicondutores possuem condutividade elétrica intermediária entre os materiais condutores como metais, e isolantes como cerâmicas e polímeros não condutores. Vale dizer que a condutividade elétrica é dependente do movimento de elétrons livres. No caso dos metais, os elétrons de valência estão dispostos de modo a constituírem um gás de elétrons, ou seja, possuem liberdade para fluírem ao longo de todo o volume do material. No caso dos materiais isolantes e semicondutores, o modelo mais simples para explicar a condutividade elétrica é baseado na teoria de bandas. Nesse modelo, os níveis eletrônicos são classificados em duas regiões, uma de menor energia denominada banda de valência (BV) e outra de maior energia denominada banda de condução (BC). Entre essas duas bandas há uma diferença de energia

chamada de *band gap*. As características isolante ou semicondutoras de um material são determinadas pelo valor do *band gap*.¹⁻³

Se a magnitude do *band gap* é suficientemente grande, de modo que os elétrons da banda de valência seja promovidos para a banda de condução somente por meio da aplicação de uma diferença de potencial de alta intensidade, esse material é classificado como um isolante. Por sua vez, se a energia necessária para que os elétrons passem da banda de valência para a banda de condução é da magnitude da energia térmica, esses materiais são classificados como semicondutores, ou de um modo mais específico, semicondutores intrínsecos. O fato dos elétrons serem promovidos para a BC pela energia térmica, mostra que a condutividade elétrica aumenta com a temperatura, no caso dos materiais semicondutores.¹⁻³

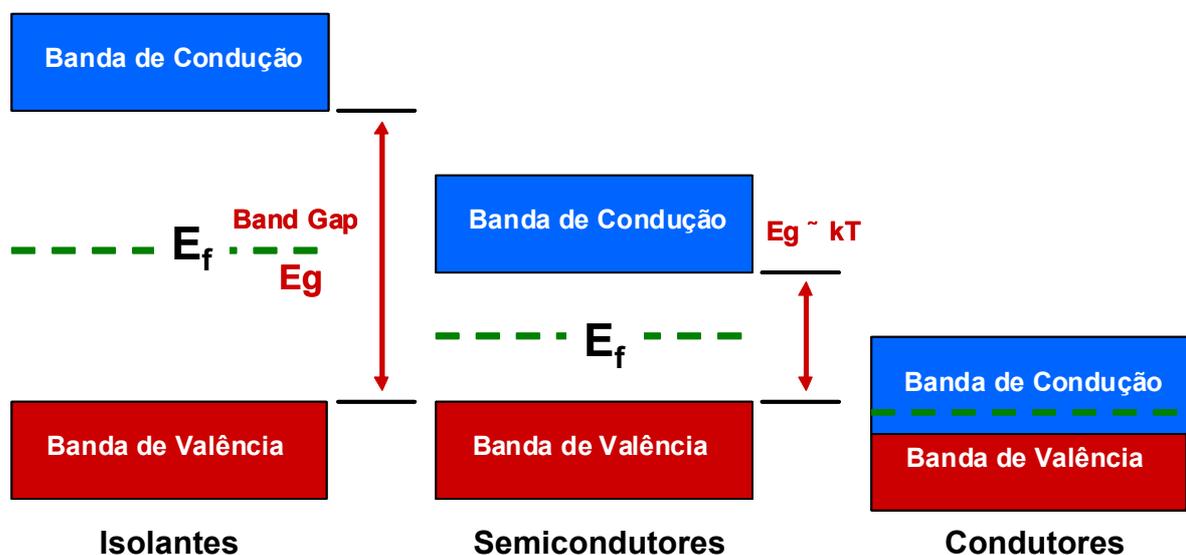


FIGURA 1.1: Representação esquemática das bandas de valência, condução e da região de *band gap* dos materiais isolantes, semicondutores e condutores.

Em se tratando de semicondutores intrínsecos, não apenas o movimento dos elétrons é responsável pela condutividade, mas cada vez que um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, ocorre a formação de uma vacância na banda de valência. Essas vacâncias são chamadas

de buracos (*holes*). Considera-se que os buracos tenham cargas de mesma magnitude do elétron, entretanto, os buracos possuem carga positiva, de modo que na presença de um campo elétrico, elétrons e buracos se movem em sentidos opostos.¹⁻³

No entanto, a criação de uma carga positiva na banda de valência faz com que o elétron que promovido para banda de condução seja novamente atraído para a banda de valência, ocasionando a recombinação do par elétron-buraco. A entidade criada pela união do par elétron-buraco é denominada *exciton*, termo que foi primeiramente utilizado em 1931 por Frenkel.⁴

1.1.1 - Semicondutores Intrínsecos¹⁻³

Os semicondutores intrínsecos são os materiais que apresentam a banda de valência totalmente preenchida e a banda de condução totalmente vazia na temperatura de 0 K. Além disso, eles são chamados de intrínsecos pois não é necessária a adição de nenhum tipo de dopagem para que apresentem semicondutividade. Os exemplos mais comuns de semicondutores intrínsecos são o silício (Si), o qual possui band gap de 1,11 eV, e o Germânio (Ge) que possui band gap por volta de 0,67 eV.³ Então para que ocorra a condução elétrica nesses materiais, é necessário que seja fornecida uma energia igual ou superior ao valor do band gap para que os elétrons presentes na BV sejam promovidos para a BC, criando consequentemente um buraco na BV.

Como dito no início dessa seção, a condutividade elétrica em um semicondutor intrínseco depende apenas do movimento dos elétrons e dos buracos. De um modo geral, a condutividade (σ) é dada pela equação 1.1, onde n representa o número de portadores de carga responsáveis pela condutividade, e representa a carga elétrica desses portadores, e μ é uma grandeza denominada mobilidade (equação 1.2). Nessa equação, τ é chamado de tempo de relaxação, que pode ser entendido como o tempo decorrido entre dois eventos sucessivos

de espalhamento, e m^* representa a massa efetiva da partícula, a qual é diferente da massa da partícula em repouso medida no vácuo.

$$\sigma = ne\mu \quad \text{Eq 1.1}$$

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad \text{Eq 1.2}$$

De posse desses conceitos, é possível definir a condutividade dos elétrons, dos buracos e a condutividade total, por meio das equações 1.3, 1.4 e 1.5. Na equação 1.4, p representa o número de portadores de carga positiva.

$$\sigma_{el\acute{e}tron} = ne\mu_{el\acute{e}tron} \quad \text{Eq 1.3}$$

$$\sigma_{buraco} = pe\mu_{buraco} \quad \text{Eq 1.4}$$

$$\sigma_{TOTAL} = ne\mu_{el\acute{e}tron} + pe\mu_{buraco} \quad \text{Eq 1.5}$$

Como os elétrons e os buracos seguem a distribuição estatística de Fermi-Dirac, é possível estabelecer uma relação de proporcionalidade entre o número de portadores de carga, a energia do band gap e a temperatura, tanto para os elétrons quanto para os buracos, onde E_g representa a energia do band gap, k representa a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta dada em kelvin.

$$n \propto \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad \text{Eq 1.6}$$

$$p \propto \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad \text{Eq 1.7}$$

Por consequência, como a condutividade total dada pela equação 1.8 é proporcional ao número de elétrons e de buracos.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad \text{Eq 1.8}$$

Aplicando o logaritmo natural em ambos os lados da equação acima obtêm-se a equação 1.9 que permite obter o valor de σ_0 por meio do coeficiente linear, e o band gap E_g , por meio do coeficiente angular da reta ajustada aos dados de uma curva de $\ln \sigma$ versus $(1/T)$.

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{2kT} \quad \text{Eq 1.9}$$

1.1.2 - Semicondutores Extrínsecos¹⁻³

Os semicondutores extrínsecos são materiais que não apresentam comportamento semicondutor quando puros. O seu comportamento semicondutor pode ser obtido por meio da adição intencional de dopantes. Um exemplo clássico de semicondutor extrínseco ocorre quando o silício é dopado. Em um cristal de silício, cada átomo possui a camada de valência com configuração eletrônica $3s^2 3p^2$. Supondo que seja realizada uma dopagem na qual é adicionado um átomo que com um elétron a mais que o Si na camada de valência (por exemplo P, As ou Sb), esse dopante ocupará o lugar de um átomo de Si na rede cristalina, constituindo uma impureza substitucional. Assim como o Si, esse dopante realizará ligações com quatro átomos vizinhos e ainda possuirá um elétron não ligante que, classicamente, irá orbitar em volta desse átomo dopante.

Esse elétron não ligante pode ser removido das proximidades do átomo dopante se for fornecida uma energia da ordem da energia de ligação, tornando-se assim um elétron apto a realizar condução. Em termos de teoria de bandas, pode-se entender que essa energia de ligação é a energia necessária para levar esse elétron de um nível energético chamado nível doador, até um nível energético localizado na banda de condução. O nível doador é localizado na

região do band gap, estando energeticamente mais próximo da banda de condução do que da banda de valência.

O fato de que os elétrons excitados sejam provenientes do átomo dopante faz com que não haja criação de um buraco na banda de valência. Por isso, o número de elétrons na banda de condução se torna maior que o número de buracos na banda de valência. Como $n \gg p$, a equação 1.10 mostra que a condutividade é atribuída principalmente aos elétrons. Um material desse tipo é dito ser um semicondutor extrínseco tipo n.

$$\sigma_{TOTAL} = ne\mu_{electron} \quad \text{Eq 1.10}$$

Supondo agora que o cristal de Si seja dopado com um elemento que contém um elétron a menos que o Si (como o B, Al ou Ga). Como o dopante também estará circundado por quatro átomos de Si, uma das ligações covalentes estará incompleta, deixando espaço para a criação de um buraco. Em termos da teoria de bandas, propõe-se que a energia térmica promova a excitação de um elétron da banda de valência para um nível energético, denominado nível acceptor, localizado na região do *band gap* e energeticamente mais próximo da banda de valência do que da banda de condução. A promoção desse elétron cria um buraco na banda de valência. Ou seja, o elétron livre não é criado nem no estado energético do átomo dopante nem na banda de condução, mas sim no nível acceptor. Para os semicondutores extrínsecos do tipo p, os buracos estão presentes em quantidades superiores aos elétrons, por isso, a condutividade é dada pela equação 1.11.

$$\sigma_{TOTAL} = pe\mu_{hole} \quad \text{Eq 1.11}$$

1.1.3 - Semicondutores III-V e II-VI

Os exemplos mais recorrentes de semicondutores intrínsecos são os cristais formados por elementos da coluna 14 da tabela periódica, como o Si e o Ge. Entretanto, há semicondutores intrínsecos formados por mais de um elemento e que apresentam a fórmula geral $A^N B^{8-N}$, com N diferente de 4, os quais podem ser chamados de semicondutores III-V quando formados por elementos das colunas 13 e 15, ou semicondutores II-VI quando formados por elementos das colunas 12 e 16 da tabela periódica.

A característica comum aos semicondutores da coluna 14 e os semicondutores com fórmula $A^N B^{8-N}$ é que em ambos, os elementos possuem a capacidade de se ligarem a quatro outros átomos. No caso do Si, ao realizar a hibridização de seu orbital 3s com o seus três orbitais 3p, gera quatro orbitais degenerados do tipo sp^3 aptos a realizarem quatro ligações covalentes equivalentes, formando uma geometria tetraédrica em torno de cada átomo central, com ângulos de $109,5^\circ$ entre as ligações, conforme previsto pela Teoria de Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência.

Entretanto, no caso dos semicondutores $A^N B^{8-N}$, a ligação química existente entre os átomos não é puramente covalente, mas possui um caráter iônico devido a eletronegatividade existente entre os átomos A e B. Como o Ga possui três elétrons na camada de valência e o As cinco elétrons, há a possibilidade do Ga doar esses três elétrons para o As e gerar os íons Ga^{+3} e As^{-3} , que vão se atrair eletrostaticamente e fornecer um caráter iônico à ligação química.

A presença do caráter iônico na ligação química desses materiais afeta diretamente suas propriedades. Desse modo, torna-se necessário que seja definido, mesmo de modo qualitativo, quão iônico é o caráter da ligação química. Um método de medir esse caráter iônico de modo a relacioná-lo com

o band gap dos semicondutores $A^N B^{8-N}$ é por meio do Caráter Iônico de Phillips ou “Ionicidade” de Phillips (*Phillips Ionicity*).⁵

A escala de Caráter Iônico de Phillips se baseia no fato de que a energia do band gap (E_g) pode ser decomposto em um termo real (E_h) e um termo complexo (C), relacionados com a ligação entre os átomos A-B no retículo cristalino, de acordo com a equação 1.12:⁶

$$E_g = E_h + iC \quad \text{Eq 1.12}$$

O Caráter Iônico de Phillips (f_i) é introduzido por meio da equação 1.13.

$$f_i = \frac{C^2}{E_g^2} = \frac{C^2}{E_h^2 + C^2} \quad \text{Eq 1.13}$$

A tabela 1.1 mostra os valores de Caráter Iônico de Phillips e band gap para os principais semicondutores do tipo grupo IV, III-V e II-VI:

TABELA 1.1: Valores de Energia do band gap e caráter iônico de Phillips para semicondutores de diferentes grupos. Adaptado a partir das referências 1 e 6.

Semicondutor	Energia do <i>band gap</i> (eV)	Cárater Iônico de Phillips
Grupo IV		
C	5,4	0
Si	1,11	0
Ge	0,67	0
SiC	2,90	0,177
Grupo III-V		
AlN	6,02	0,449
AlP	3,34	0,307
AlAs	2,20	0,274
AlSb	1,6	0,250
GaN	3,34	0,500
GaP	2,24	0,327
GaAs	1,42	0,310
GaSb	0,67	0,261
InN	2,00	0,578
InP	1,27	0,421
InAs	0,36	0,357
InSb	0,17	0,321
Grupo II-IV		
ZnO	3,20	0,616
ZnS	3,54	0,623
ZnSe	2,70	0,630
ZnTe	2,26	0,609
CdS	2,42	0,685
CdSe	1,74	0,699
CdTe	1,44	0,717

No caso dos semicondutores III-V, os elementos P, As e Sb pertencem, respectivamente, aos períodos 3, 4 e 5 da coluna 15 da tabela periódica. Observando-se esses valores, nota-se que para um mesmo elemento da coluna 13, que ao aumentar o período em que está localizado o elemento da coluna 15, diminuem-se os valores do band gap e do caráter iônico de Phillips. Tal fato ocorre conforme aumentam-se os períodos em uma mesma coluna, aumentam-se a carga nuclear e também o número de camadas eletrônicas preenchidas. Sendo assim, os elétrons de valência estão mais distantes do núcleo e desse modo, a energia necessária para promove-los da banda de valência para a banda de condução é menor, resultando em menores valores de band gap.¹

Sobre os semicondutores II-VI, nota-se que possuem um maior band gap que os semicondutores III-V, pois em geral, possuem maior caráter iônico que os semicondutores III-V. No entanto, a mesma regra acerca da carga nuclear efetiva vale também para os semicondutores II-VI. Aumentando-se o período em que se localiza o elemento da coluna 16, tende-se a diminuir o valor do band gap, o que pode ser observado na tabela 1.1 comparando-se os valores de band gap do ZnS, ZnSe e ZnTe.¹

Em termos coloidais, a síntese em meio orgânico dos semicondutores III-V necessita maiores temperaturas do que a síntese dos semicondutores II-VI devido o maior caráter covalente dos semicondutores III-V. Por exemplo, em métodos de injeção a quente, geralmente, alguns dias em aquecimento são necessários para que ocorra o estágio de crescimento de partículas de semicondutores III-V, enquanto que para os semicondutores II-VI, as partículas se formam imediatamente, no momento da adição dos precursores no solvente quente.⁷

A partir dos fatos expostos nessa seção, nota-se que o caráter iônico existente nesses materiais semicondutores é um grande responsável por determinar as suas propriedades.

1.2 - Colóides

Colóides podem ser definidos como misturas nas quais o material disperso tem dimensões que estão na faixa entre a escala de nanômetros à micrômetros. Apesar dessa faixa de escala de tamanhos, a definição de colóide não é tão rígida. Por exemplo, há suspensões e emulsões em que as partículas presentes possuem tamanho de dezenas de micrômetros, entretanto se comportam como colóides em vários aspectos. A respeito do material dispersante, este é uma região contínua do sistema. Sendo assim, uma definição

simples de colóides é a de que são dispersões compostas de partículas distinguíveis, na faixa de 1 nm a 10 μm , dispersas em um meio contínuo.⁸

Quando o meio dispersivo é um sólido ou um líquido, o colóide pode ser classificado como liófilo ou liófilo. O termo liófilo está relacionado com a existência de repulsão entre o meio dispersivo e a fase dispersa, enquanto que o termo liófilo está relacionado à ocorrência de afinidade entre a fase dispersa e o meio dispersivo.⁸ Os colóides não são constituídos apenas pela combinação de sistemas nos estados sólido-líquido, mas sim por diferentes combinações de dois componentes entre os diferentes estados da matéria. A tabela 1.2 mostra essas diferentes combinações e suas respectivas denominações:

TABELA 1.2: Fases Dispersa e Meio dispersivo constituídos de diferentes estados da matéria, e o nome dos respectivos colóides gerados.⁹

Fase Dispersa	Meio Dispersivo	Nome
Líquida	Gasoso	Aerosol
Sólida	Gasoso	Aerosol
Gasosa	Líquido	Microespuma
Líquida	Líquido	Emulsão
Sólida	Líquido	Sol
Gasosa	Sólido	Micro/nano espuma sólida
Líquida	Sólido	Emulsão sólida
Sólida	Sólido	Micro/nano compósitos

Os sistemas coloidais estão presentes em diversos campos e aplicações.¹⁰ Há algumas características que permitem diferenciar um colóide de uma solução. Uma delas é o chamado de Efeito Tyndall de espalhamento de luz. Outra característica diz respeito às propriedades coligativas. No caso de colóides liófilos, suas dispersões coloidais podem apresentar propriedades coligativas tais quais pressão osmótica, diminuição do ponto de congelamento ou elevação do ponto de ebulição. Já, no caso dos colóides liofílicos, como estes apresentam grande quantidade de partículas solubilizadas no solvente, as propriedades coligativas se manifestam de uma forma menos intensa.

Por fim, os colóides se diferenciam das soluções devido às suas respectivas estabilidades, principalmente no caso dos colóides liófilos que sofrem uma série de processos que os tornam aparentemente instáveis. Tais processos, como por exemplo a segregação, agregação, coalescência têm caráter cinético e aparentemente reduzem a estabilidade da dispersão coloidal. Já os colóides liofílicos possuem estabilidade termodinâmica comparável à das soluções.

1.2.1 - Estabilidade Coloidal

A estabilidade coloidal, no que diz respeito à termodinâmica, pode ser entendida partindo-se da equação que descreve a Energia Livre de Gibbs de acordo com pressão, temperatura e composição do sistema, onde γ é a tensão ou energia superficial e dA é diferencial da área na qual ocorre a tensão superficial.

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \quad \text{Eq 1.14}$$

Considerando que o sistema coloidal tenha composição constante ($dn_i = 0$) e que esteja sob temperatura e pressão constantes, a energia livre de Gibbs se torna igual a γdA . De acordo com a termodinâmica, um processo espontâneo é aquele em que a variação da energia livre de Gibbs é negativa. Sendo assim, a fim de ir a caminho da espontaneidade, o sistema reduz a sua área ($dA < 0$), formando agregados de partículas que se sedimentarão no fundo do recipiente, ocasionando um processo de separação de fases. Esse fenômeno é conhecido como agregação.¹¹

Outro processo responsável pela diminuição da estabilidade de dispersões coloidais é a segregação de fases. O processo mais simples de separação de fases ocorre devido à ação do campo gravitacional, principalmente em colóides liófilos. Quando as partículas dispersas possuem densidade diferente daquela apresentada das partículas do meio dispersante e se a densidade das partículas dispersas for maior do que a do meio dispersante, elas tenderão a se depositar no fundo do recipiente. Da mesma forma, se a densidade do meio dispersante for maior que a das partículas dispersas, estas tenderão a ir pra superfície do meio dispersante. Qualquer processo de separação das fases dispersante e dispersa é conhecido como processo forético. Por exemplo, um campo elétrico pode causar a separação das partículas de um meio coloidal, levando à uma decantação, em um processo conhecido como eletroforese.⁸

Em sistemas coloidais na qual a fase dispersa é um fluido, as gotas de líquido tendem a se juntar e formar gotas maiores, diminuindo a área interfacial existente entre as gotas iniciais. De acordo com a equação 1.14, há uma diminuição em dG , levando a um processo denominado coalescência.⁸

Outro processo que reduz a estabilidade coloidal e está relacionado com o desproporcionamento das partículas dispersas, é o fenômeno de *Ostwald Ripening*, que é baseado no fato de que as partículas maiores serem menos solúveis do que as partículas menores. Por isso, as partículas menores são

solubilizadas e se depositam sobre as partículas maiores, resultando no aumento de tamanho das partículas maiores.¹²

A maior solubilidade das partículas menores pode ser entendida com base na equação de Kelvin (equação 1.15) onde s é solubilidade e S_∞ a solubilidade nas condições padrão, V_m é o volume molar, γ a tensão superficial, a é raio da partícula considerada esférica e T é temperatura. A equação de Kelvin mostra que quanto menor o valor do raio da partícula, maior será o termo exponencial, e com isso maior será a solubilidade.

$$s = s_\infty \exp\left(\frac{2V_m\gamma}{aRT}\right) \quad \text{Eq 1.15}$$

1.2.2 - Quantum Dots

Materiais em escala nanométrica apresentam propriedades diferentes daquelas apresentadas pelo material na forma de *bulk* pois em escala nanométrica, apresentam uma grande quantidade de átomos localizados na superfície em comparação com a quantidade de átomos localizados em seu interior. Outra importante característica relacionada às dimensões de nanopartículas semicondutoras é que ocorre uma alteração na energia do band gap em função do tamanho. Como consequência, é possível criar materiais que apresentam emissões em diferentes comprimentos de onda alterando o tamanho das nanopartículas desse material.¹³

A alteração da energia do band gap de acordo com a mudança das dimensões da nanopartículas resulta devido o confinamento quântico, o qual pode ocorrer em uma ou mais das três dimensões do material, gerando diferentes perfis para os estados eletrônicos. Desse modo, materiais na escala *bulk*, por não possuírem confinamento quântico em nenhuma das três dimensões, apresentam estados eletrônicos com pequena diferença energética entre si,¹⁴ enquanto que os

materiais que apresentam confinamento quântico em apenas uma de suas dimensões, chamados materiais 2 D, possuem seus estados eletrônicos espaçados na forma de patamares, já suas outras duas de suas dimensões não são afetadas pelo confinamento quântico. Em termos de morfologia, esses materiais são conhecidos como nanoplacas. Materiais que apresentam confinamento quântico em duas dimensões são chamados materiais 1 D são conhecidos como nanofios ou nanofitas, e seus estados eletrônicos possuem uma diferença energética maior do que aquela apresentada pelos materiais 2 D.

Por fim, os materiais com confinamento quântico nas três dimensões apresentam níveis eletrônicos dispostos de modo discreto. Nesse caso, os níveis eletrônicos possuem diferenças energéticas com energias precisamente definidas que correspondem a cada um dos níveis eletrônicos. Por apresentarem confinamento quântico nas três dimensões, esses materiais, são conhecidos como materiais 0 D e chamados de pontos quânticos, ou mais comumente de *quantum dots*. Há ainda casos em que esses materiais são chamados “átomos artificiais”, devido ao fato de seus estados eletrônicos estarem dispostos de forma semelhante à forma como estão dispostos os estados eletrônicos de átomos individuais. A figura 1.2 apresenta uma representação dos estados eletrônicos dos materiais apresentando confinamento quântico em diferentes dimensões.

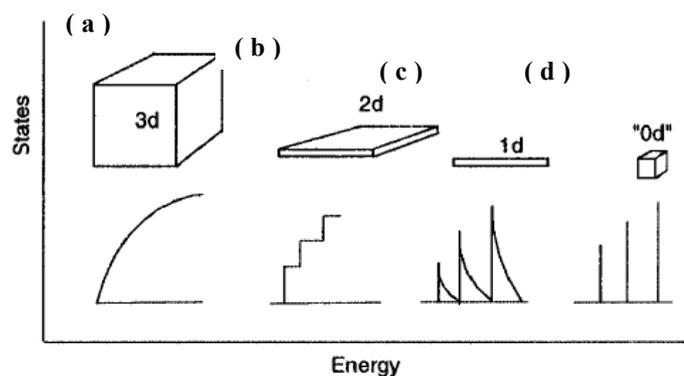


FIGURA 1.2: Representação da densidade de estados eletrônicos de materiais apresentando confinamento quântico em (a) nenhuma das três dimensões, (b) em uma dimensão, (c) em duas dimensões e (d) em três dimensões. Figura retirada de referências número 14.

Entre os semicondutores em escala nanométrica conhecidos como quantum dots, destacam-se os semicondutores do tipo II-VI, como os selenetos, sulfetos e teluretos de cádmio, zinco ou mercúrio. Entre os semicondutores do tipo III-V aparecem os nitretos, fosfetos, arsenetos e antimônios de gálio ou índio e entre os semicondutores do tipo IV-VI, podem ser encontrados os selênios, sulfetos e teluretos de chumbo.¹⁵

Dentro do regime de confinamento quântico, uma diminuição do tamanho dos quantum dots, leva a um aumento na magnitude do band gap, o que faz com que comprimento de onda de absorção e emissão fotoluminescente possam ser ajustados de acordo com o tamanho dos quantum dots. No caso do CdSe, é possível fazer com que essa variação se dê em quase toda a região visível do espectro eletromagnético. Esta propriedade torna o CdSe, e também os quantum dots em geral, materiais adequados para aplicações em dispositivos eletroluminescentes, lasers e materiais para aplicações biológicas.¹⁶

A figura 1.3 mostra o espectro de absorção na regiões ultravioleta e visível de quantum dots de CdSe. Vale observar que o pico de absorção apresenta um deslocamento para um maior valor do comprimento de onda de acordo com o aumento do tamanho de partícula.

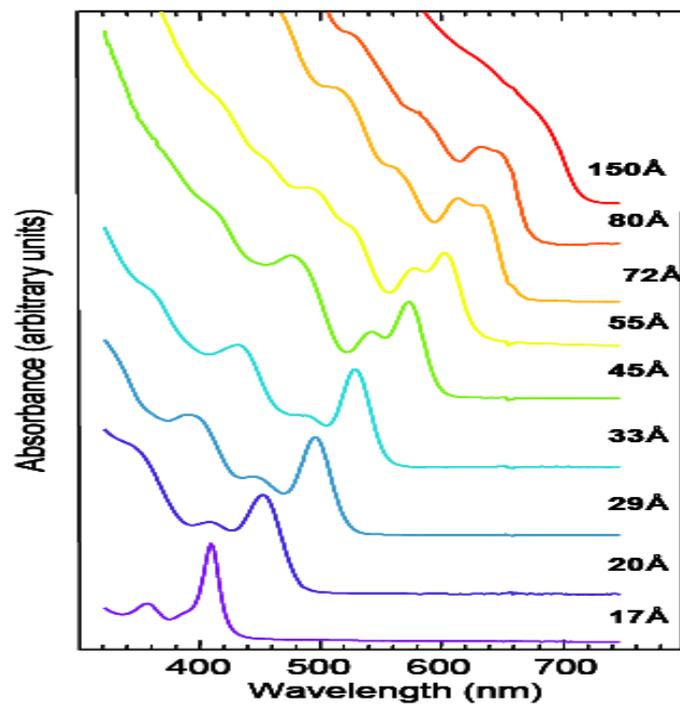


FIGURA 1.3: Variação na banda de absorção do CdSe de acordo com o tamanho de partícula. Retirado da referência número 17.

1.3 - Seleneto de Zinco (ZnSe)

1.3.1 - Aspectos Estruturais e Aplicações

O ZnSe é semicondutor intrínseco do tipo II-VI, cuja estrutura mais estável à temperatura ambiente é a blenda de zinco, pertencente ao sistema cristalino cúbico, cujo o grupo pontual é o $F43m(T_d)$. Essa fase cristalina possui parâmetro de retículo de 5,669 angstroms e densidade igual a $5,6221 \text{ g.cm}^{-3}$.⁶ Entretanto, a diferença energética entre as fases blenda de zinco e wurtzita é de cerca de $5,3 \times 10^{-3} \text{ eV}$ por átomo, o que faz com que o ZnSe possa passar por um fenômeno chamado politipismo wurtzita-blenda de zinco. Dependendo das condições de nucleação e crescimento das nanopartículas, pode ocorrer uma coexistência de ambas as fases em uma mesma nanopartícula.¹⁸

Em sua forma bulk, à temperatura ambiente, seu band gap é igual a 2,7 eV (460 nm).¹⁹ Esse valor aliado à sua baixa absorção na região do

infravermelho e às suas propriedades mecânicas, fazem do ZnSe um material com aplicações em dispositivos ópticos na região do infravermelho, sendo a sua aplicação mais importante como componente em lasers de CO₂ de alta potência.²⁰ Ainda no campo das aplicações em sistemas ópticos na região do infravermelho, o ZnSe é empregado em janelas na região do infravermelho utilizadas na proteção de componentes presentes em equipamentos de imagens por infravermelho.²¹ Nessas aplicações, o ZnSe geralmente é policristalino e obtido a partir de deposição química de vapor (CVD).^{21,22}

Em substituição ao CdSe, o seleneto de zinco (ZnSe) vem sendo estudado nas últimas décadas, pois além de ser um material considerado menos tóxico devido à ausência de cádmio, o ZnSe também demonstra ser um material promissor para ser aplicado em diodos emissores de luz azul (*blue LEDs*) e lasers de diodo²³, além de aplicações na área de espectroscopia, comunicações submarinas e sistemas ópticos de armazenamento de dados.²⁴ As características que conferem esse potencial ao ZnSe baseam-se no fato de que nanocristais coloidais de ZnSe apresentam bandas de emissão fotoluminescente na região do azul do espectro visível, sendo possível ajustar o comprimento de onda dessa emissão de acordo com tamanho do nanocristal coloidal. Para que ocorra essa relação do comprimento de onda da banda de emissão com o tamanho dos nanocristais, é necessário esses nanocristais estejam sob o regime de confinamento quântico com tamanho dos nanocristais inferior ao 9,0 nm, que é o dobro do raio de Bohr do ZnSe.¹⁹ Além das aplicações em sistemas ópticos, o ZnSe tem encontrado muitas aplicações no campo de sensores na química analítica, como na detecção de íons Cu⁺² e Ni⁺² por meio da supressão da fluorescência do ZnSe quando na detecção desses íons.²⁵

O ZnSe também encontra aplicações na área de fotocatalise, principalmente na fotodegradação. Para esse tipo de aplicação, o ZnSe possui geralmente um tamanho micrométrico e morfologia de esferas ocas. Tais

características estruturais e morfológicas resultam dos métodos solvotérmicos, geralmente realizados em etilenodiamina, empregados na síntese dessas partículas fotocatalisadoras.²⁶⁻²⁸

1.4 - Métodos de Síntese não-aquosa

Essa seção descreve dois dos principais métodos em meio orgânico empregados na síntese de quantum dots. São eles, a injeção a quente e o método empregando precursores monomoleculares.

1.4.1 - Métodos de Injeção a quente

Apesar do ZnSe em sua forma ser adequado para os diversos tipos de aplicações citados na seção 1.3.1, nas últimas décadas tem sido dada muita atenção à síntese de nanocristais coloidais de ZnSe. Muitos desses esforços têm sido empregados devido a existência do confinamento quântico. Em 1986, Chestnoy, Hull e Brus sintetizaram nanopartículas de ZnSe partindo de soluções alcoólicas, geralmente metanol e isopropanol, de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ e H_2Se em fluxo de argônio, em temperaturas por volta de -80°C . Essas nanopartículas apresentaram um deslocamento para menores comprimentos de onda no espectro de absorção, e conseqüentemente um aumento no valor de band gap, indicando que o ZnSe provavelmente estava sob o regime de confinamento quântico.²⁹

Entre os métodos de síntese de quantum dots em meio orgânico, um dos mais consagrados é o método de injeção a quente. O trabalho pioneiro por esse método foi realizado pelo grupo de Bawendi em 1993 para a síntese do CdSe. Nesse trabalho, o solvente utilizado foi o óxido de trioctil fosfina (TOPO), o qual além de atuar como solvente tinha função também de agente estabilizante. A fonte de selênio foi obtida a partir do selênio elementar ligado à trioctil fosfina (TOP), formando o TOP-Se e a fonte de cádmio era o dimetil cádmio ($\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$). A injeção dos precursores no solvente ocorreu por volta de 300°C e o crescimento das partículas foi realizado em temperaturas entre 230 e

260 °C. Como resultado foram obtidas nanopartículas de CdSe com tamanho variando de 1,2 a 11 nm, de acordo como tempo de reação.³⁰

Um ano após o trabalho do grupo de Bawendi, o grupo de Alivisatos apresentou em 1994 um trabalho semelhante ao do grupo de Bawendi sobre a síntese do CdSe, sendo que as principais modificações foram a substituição da trioctil fosfina (TOP) pela tributil fosfina (TBP) e a modificação da temperatura de aquecimento do solvente TOPO para 350 °C. Tais modificações foram necessárias, pois o TBP promove um menor recobrimento da superfície e pode ser facilmente eliminado na temperatura mais alta de aquecimento do solvente.³¹

Em 1998, Hines e Guyot-Sionnest sintetizaram o ZnSe por injeção a quente, empregando o TOP-Se como fonte de selênio e o dietil zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) como fonte de zinco, no entanto, o solvente utilizado foi a hexadecilamina (HDA). A injeção foi realizada com o solvente aquecido a 310 °C e o crescimento das nanopartículas realizado a 270 °C, gerando nanopartículas de ZnSe com tamanho entre 4 e 6 nm. Os autores justificaram a substituição do TOPO pelo HDA, devido os resultados não satisfatórios obtidos com o ZnSer, em oposição ao CdSe, com solventes TOP/TOPO, já que as nanopartículas obtidas ou eram muito pequenas para serem isoladas pelos métodos convencionais de precipitação, ou eram muito grandes, ocasionando a precipitação de agregados. No que diz respeito à química de coordenação, a ineficiência do sistema TOP/TOPO na síntese do ZnSe se deve ao fato de que o TOPO se liga fortemente ao Zn^{+2} enquanto que o TOP se liga fracamente.³²

A partir do ano 2000, iniciaram-se os esforços para que fossem encontradas alternativas aos reagentes de dialquil cádmio ou zinco, por exemplo o $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, que é um reagente pirofórico. Além disso, mostrou-se que nas elevadas temperaturas em que são comumente realizadas as injeções a quente, que o $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ se decompõe em cádmio metálico. O cádmio metálico gerado

pode ser estabilizado pelo ácido hexafosfônico (HPA), que é um composto análogo à uma impureza presente no solvente TOPO.³³

No sentido de substituir o $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, Peng desenvolveu uma rota em que o óxido de cádmio (CdO) é coordenado ao HPA ou ao ácido tetradecil fosfônico (TDPA) como fonte de cádmio. Nesse procedimento, o CdO , TOPO, HPA ou TDPA são colocados em um balão de três-bocas e aquecidos em temperaturas superiores a $270\text{ }^\circ\text{C}$, gerando o complexo de Cd-HPA ou Cd-TDPA. Então, o complexo de TBP-Se é injetado, iniciando a formação dos nanocristais. Demonstrou-se também que além do CdO , outros sais podem ser utilizados como fontes de cádmio, como por exemplo o CdCO_3 e o acetato de cádmio.³⁴

O grupo de Peng também contribuiu para avanços no método de síntese no que diz respeito ao solvente utilizado, empregando o 1-octadeceno (ODE) em substituição ao TOPO ou HDA. Esse solvente foi utilizado na síntese de nanopartículas monodispersas de ZnSe e ZnS em temperaturas superiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$.³⁵

O êxito na substituição do $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ por reagentes menos tóxicos foi estendido para os reagentes dialquil zinco. Por exemplo, em 2004, Reiss e colaboradores conseguiram sintetizar nanopartículas de ZnSe na fase wurtzita, com tamanhos variando entre 3 e 5 nm. O reagente de zinco utilizado nesse trabalho foi o estearato de zinco e a injeção do TOP-Se foi realizada em temperaturas entre 250 e $300\text{ }^\circ\text{C}$. Outro avanço experimental ocorrido nesse trabalho diz respeito ao solvente, que não foi nem o TOPO nem HDA, mas sim o octadecano.³⁶

O octadecano e o octadeceno são solventes não coordenantes, pois não possuem grupos funcionais em sua estrutura aptos a se coordenarem aos íons metálicos como um base de Lewis. Além disso, no caso do octadecano, a

ausência de duplas ligações praticamente elimina qualquer efeito do solvente em termos de coordenação no mecanismo de reação. Sendo assim, o único papel do solvente adicional ficaria a cargo de uma estabilização estérica devido à cadeia alquílica de dezoito carbonos do octadecano.

Seguindo o uso de diferentes solventes, Chen e colaboradores utilizaram uma mistura de solventes de HDA e ácido láurico, um ácido graxo de cadeia alquílica de doze carbonos, utilizando o ZnO e o TOP-Se como fontes de zinco e selênio, e crescimento das nanopartículas realizado a 280 °C. A partir desse método obteve-se nanopartículas de ZnSe, na fase wurtzita, com tamanho de partícula por volta de 4,5 nm.³⁷

Nos últimos anos, avanços em métodos de injeção a quente para síntese de quantum dots de ZnSe ainda têm sido buscados. Em 2010, Lai-Jun Zhang e colaboradores sintetizaram o nonoato de zinco a partir do acetato de zinco e do ácido nonanóico solubilizado em etanol como fonte de zinco. A fonte de selênio foi obtida borbulhando-se H₂Se em uma mistura de octil amina e oleil amina, gerando, segundo os autores, uma espécie do tipo amina-H₂Se. A injeção do precursor de selênio no precursor de zinco foi feita a 230 °C, gerando o ZnSe na fase cúbica blenda de zinco. Quando a injeção foi realizada em temperaturas menores, como 180 °C, formou-se a fase hexagonal wurtzita.³⁸

1.4.2 - Métodos empregando Precursores Monomoleculares

Métodos empregando Precursores Monomoleculares podem ser entendidos como os métodos nos quais a partir de um único composto, geralmente um organometálico contendo os cátions e ânions, é possível obter o semicondutor desejado. Geralmente a obtenção do semicondutor se dá por meio da decomposição térmica desse precursor monomolecular. Ou ainda, esses

precursores podem ser térmicamente decompostos e utilizados em métodos de produção de filmes semicondutores, como deposição química de vapor (CVD).

O primeiro trabalho sobre a síntese de quantum dots semicondutores a partir de precursores monomoleculares foi publicado em 1989 por Brennan e colaboradores, no qual o CdSe foi sintetizado a partir do refluxo dos $[\text{Cd}(\text{SePh})_2]$ ou $[\text{Cd}(\text{SePh})_2][\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2]$ em 4 etil piridina. O composto $[\text{Cd}(\text{SePh})_2]$ foi preparado a partir da reação do benzenoselenol com o $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$. Quando essa mesma reação foi conduzida na presença do composto $[\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2]$, o composto $[\text{Cd}(\text{SePh})_2][\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2]$ foi formado.³⁹

Nas últimas décadas, o grupo de Paul O'Brien tem sido referência na síntese de precursores monomoleculares e a respectiva síntese de quantum dots semicondutores a partir desses precursores. Os principais precursores preparados pelo seu grupo são os ditio carbamatos e os diseleno carbamatos, os quais passam pelo processo de decomposição térmica em solventes coordenantes de alto ponto de ebulição como, por exemplo o TOPO ou a 4 etil piridina para gerar os quantum dots.⁴⁰⁻⁴²

A preparação do precursor monomolecular bis diseleno carbamato Zn(II) inicia-se com a reação do CSe_2 com um excesso apropriado de amina e NaOH ou KOH abaixo de 0 °C, formando o sal di seleno carbamato de di alquil amônio. Esse sal reage, em quantidade estequiométrica, com uma solução aquosa de ZnCl_2 , gerando o precursor monomolecular bis di seleno carbamato Zn(II). A síntese do ZnSe se inicia com a dissolução do precursor monomolecular em TOP, o qual é posteriormente injetado acima de 200 °C em TOP/TOPO. O tamanho final das partículas depende do tempo de reação, temperatura e da razão estequiométrica entre precursor e agente recobridor. As partículas são precipitadas pelo resfriamento da solução a 70 °C e adição de metanol ou etanol.⁴³

Nanopartículas de ZnSe, com tamanhos na faixa entre 2 e 5 nm, foram preparados a partir da decomposição térmica do $(\text{TMA})_4[\text{Zn}_{10}\text{Se}_4(\text{SPh})_{16}]$ (TMA = tetrametil amônio), em temperaturas entre 220-280 °C em HDA.⁴⁴

Esses exemplos mostram que a síntese a partir de precursores monomoleculares é um campo prolífico no que diz respeito à síntese de quantum dots em meio orgânico.

1.5 - Métodos de Síntese em Meio Aquoso

Apesar de todos os trabalhos que vêm sendo publicado na área de quantum dots utilizando o consagrado método de síntese por injeção a quente em meio orgânico, é reconhecido que esse método possui desvantagens. Entre as principais desvantagens está a própria natureza dos reagentes empregados. Por exemplo, as sínteses são realizadas geralmente utilizando reagentes tóxicos e de difícil disponibilidade. Além disso, o fato da injeção a quente se dar a altas temperaturas representa também um maior risco ao pesquisador, que tem que estar atento ao controle e manuseio de um aparato experimental operando em temperaturas da ordem de 250°C. Sendo mais específico sobre os perigos que esses reagentes podem oferecer, vale citar que o dietil zinco é um reagente inflamável e pirofórico.⁴⁵

Não apenas a toxicidade desses reagentes é vista como um ponto negativo, mas também o fato de que reagentes de diferentes purezas podem acarretar diferentes propriedades nas partículas sintetizadas. Por exemplo, Kawa e colaboradores relataram que o fabricante e o lote de fabricação do TOPO influenciava em propriedades como no comportamento no crescimento de partículas de CdSe.⁴⁶

Outra propriedade alterada de acordo com a pureza do TOPO é descrita no trabalho de Peng, no qual o TOPO Aldrich 90% gerou espectros de absorção com bandas mais estreitas do que o TOPO Aldrich 99%, indicando que

alguma impureza poderia estar atuando na síntese e levando a uma melhor monodispersividade das partículas.⁴⁷ Por sua vez, Wang e colaboradores utilizaram o RMN de ^{31}P para identificar as impurezas presentes, e qual seria o papel de cada uma delas na síntese e desenvolvimento de diferentes morfologias do CdSe.⁴⁸

Outra desvantagem associada aos métodos de síntese em meio orgânico é que tendo em vista que a maioria dos processos biológicos ocorre em meios aquosos. Para que os quantum dots sejam úteis para aplicações em sistemas biológicas é necessário que possuam uma superfície hidrofílica para que possam reagir com moléculas presentes em meios biológicos.⁴⁹

No que diz respeito à solubilização de quantum dots em meios aquosos, esta tem sido realizada através da troca de agentes funcionalizantes da superfície. Geralmente, essas nanopartículas semicondutoras são sintetizadas em meio hidrofóbicos, utilizando como solvente o óxido de trioctilfosfina (TOPO) ou hexadecilamina. Nos procedimentos pós-síntese, a superfície desses quantum dots são alteradas através da reação com agentes hidrofílicos, como por exemplo, ácidos mercaptoacéticos, os quais possuem grupos tíois com grande afinidade pela superfície dessas nanopartículas semicondutoras. Outras estratégias pós-síntese são baseadas na polimerização de grupos silanos na superfície das nanopartículas, ou por meio da interação de grupos hidrofóbicos presentes na superfície dos quantum dots com polímeros anfifílicos.⁵⁰

Em vista de todos esses problemas de segurança, inadequação à aplicações em meios biológicos e falta de reprodutibilidade relacionados com a síntese em solventes orgânicos, os métodos de síntese em meio aquoso começaram a ser explorados também por de estarem mais comprometidos com os princípios traçados pela Química Verde.

Os primeiros trabalhos sobre a síntese de quantum dots de CdTe, em meio aquoso foram realizados por Rajh e colaboradores, em 1993, empregando o 3-mercaptopropil-1,2-propano-diol e o hexametáfosfato como estabilizantes.⁵¹ Em 1996, Rogach introduziu a aplicação do 2-mercaptopropanol e do 1-tioglicerol (TG) como agentes estabilizantes na síntese do CdTe em meio aquoso.⁵²

Atualmente, há relatos de vários semicondutores II-VI como o CdSe⁵³, o CdS⁵⁴ e o ZnSe⁵⁵ sintetizados em meio aquoso utilizando diferentes tipos de moléculas contendo grupos tióis como agentes estabilizantes. Os primeiros trabalhos sobre a síntese do ZnSe em meio aquoso empregavam o $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fonte de zinco, enquanto que a fonte de selênio era o H_2Se , gerado pela adição de H_2SO_4 sobre pérolas de Al_2Se_3 . Os agentes estabilizantes empregados foram o tioglicerol (TG), o ácido tioglicólico (TGA) ou o ácido 3-mercaptopropiônico (MPA). O ZnSe é gerado passando o H_2Se carregado por um fluxo de N_2 pela solução aquosa de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. As etapas de nucleação e crescimento das partículas foram realizadas em refluxo a 100°C .⁵⁵

Sobre a fonte de selênio, alternativamente, surgiram os métodos que empregavam o NaHSe como fonte de selênio, gerado a partir da reação de redução do Se elementar pelo NaBH_4 .⁵³ Essa rota veio a facilitar o procedimento experimental, já que não era mais necessário o uso de um gás para transportar o H_2Se do recipiente em que era gerado para o recipiente contendo a fonte de zinco. A partir de então, os métodos de síntese de selenetos empregando o NaHSe têm sido amplamente empregados. Por exemplo, quantum dots de ZnSe dopado com Mn^{+2} e recobertos com diferentes reagentes contendo tióis, como o ácido mercaptopropiônico, o ácido tioglicólico ou o ácido mercaptosuccínico, foram sintetizados empregando o NaHSe como fonte de selênio, em refluxo, realizado a 100°C por 40 minutos. Sendo o composto $\text{ZnSe}:\text{Mn}^{+2}$ recoberto com MPA o que apresenta fotoluminescência mais intensa. A incorporação do Mn^{+2}

na estrutura foi determinada por meio de medidas de ressonância paramagnética de elétron (EPR).⁵⁶

Em um método de síntese similar, o NaSeO_3 foi utilizado em conjunto com NaBH_4 para gerar o NaHSe . Tal método foi aplicado para sintetizar o ZnSe:Mn^{+2} , que foi posteriormente aplicado para obtenção de imagens *in vitro* no interior de células epiteliais encontradas em suínos PK 15. Tal trabalho mostrou que essas nanopartículas não possuem citotoxicidade significativa.⁵⁷

Entre o grupo de agentes estabilizantes utilizados na síntese de semicondutores II-VI em meio aquoso estão os aminoácidos, como por exemplo, a cisteína. Em um trabalho datado de 1998, nanopartículas de ZnS recobertas com cisteína foram utilizadas na redução de azo corantes tóxicos.⁵⁸ Notou-se até mesmo que a cisteína tem capacidade de provocar um aumento na intensidade da emissão fotoluminescente de *core/shells* de CdSe/ZnSe . Esses core-shells foram sintetizadas em TOPO, e a conjugação com a cisteína se deu através da formação de uma microemulsão com CTAB, formando uma interface, na qual ocorreu a adição da cisteína.⁵⁹

Nanopartículas de ZnSe recobertas com cisteína foram utilizadas para a obtenção de nanocompósitos com o polímero poli[(2-metóxi,5-octoxi)1,4-fenilenovinileno] (MOPPV- ZnSe), analisando-se o processo de transferência de carga na interface polímero- ZnSe .⁶⁰ A cisteína não é o único aminoácido aplicado na síntese de quantum dots em meio aquoso. Outros aminoácidos têm sido aplicados em menor extensão, como por exemplo a arginina, histidina e metionina.⁶¹

Além desses aminoácidos, a glutatona, que é um tripeptídeo constituído por fragmentos de cisteína, glicina e glutamato, tem sido aplicada como agente estabilizante na síntese de quantum dots em meios aquosos.

Selenetos de zinco dopados com cádmio ($Zn_{1-x}Cd_xSe$) em diferentes quantidades molares recobertos por glutiona foram sintetizados e revelaram diferentes comprimentos de onda de emissão na região do azul, de acordo com a quantidade de cádmio presente na estrutura.⁶²

Apesar das sínteses em meio aquosos empregando tióis de cadeias curtas como agentes estabilizantes gerarem partículas mais aglomeradas do que aquelas geradas em meio orgânico, nota-se diversos quantum dots têm sido sintetizados, para diferentes aplicações, nos últimos anos, mostrando que os métodos de síntese em meio aquoso são alternativas viáveis aos métodos de síntese à altas temperaturas em solventes orgânicos. No entanto, o método de síntese em meio aquoso pode gerar subprodutos no decorrer da síntese, como diferentes alótropos do selênio elementar, como o selênio amorfo, ou as formas cristalinas trigonal ou monoclinica, além de subprodutos recorrentes dos agentes estabilizantes, como a cistina.

Nas seções a seguir analisaremos mais a fundo as propriedades da cisteína, que é o agente estabilizante empregado nesse trabalho, e também dos subprodutos que podem ser gerados no decorrer do procedimento de síntese, como a cistina e diferentes alótropos do selênio elementar.

1.6 - Cisteína e Cistina

Os aminoácidos são espécies químicas constituídas por um grupo amino (NH_2), um grupo carboxila ($COOH$) e por uma cadeia lateral. E justamente essa cadeia lateral é quem diferencia os aminoácidos. Ao todo, existem 20 aminoácidos naturais, os quais, por meio de ligações peptídicas podem constituir polipeptídeos, e conseqüentemente proteínas. Dentre esses 20 aminoácidos naturais, apenas os aminoácidos cisteína e metionina contém enxofre na constituição de sua cadeia lateral. No entanto, o átomo de enxofre da cisteína possui maior reatividade em relação à alterações de pH do meio, pois o

átomo de enxofre está ligado a um átomo de hidrogênio, o qual pode ser desprotonado, enquanto que no caso da metionina o átomo de enxofre se encontra ligado a dois grupos alquílicos.

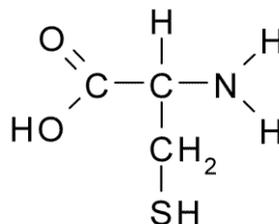


FIGURA 1.4: Fórmula plana do aminoácido cisteína.

A cisteína possui uma natureza hidrofílica, conferida pelo grupo tiol constituinte de sua cadeia lateral, a qual possui um caráter polar. Por isso, em nanotecnologia ela vem sendo muito utilizada na síntese de nanopartículas com potencial para serem aplicadas em meios biológicos, como em sistemas de liberação controlada de fármacos. Conforme mostrado no trabalho de Liu e colaboradores, nota-se que a presença de grupos tióis provenientes da cisteína na superfície de nanopartículas de prata levou à uma liberação mais lenta dos íons prata presentes no interior dessas nanopartículas, fazendo assim, que a ação bactericida desses íons ocorra de um modo controlado.⁶³

Devido à forte interação entre o átomo de enxofre presente na cisteína e a superfície de nanopartículas metálicas⁶⁴, a cisteína vem sendo empregada em uma variedade de estudos eletroquímicos. Por exemplo, Lee e Martin descreveram a síntese de nanotubos de ouro revestidos por cisteína através de quimissorção. Tais nanotubos podem atuar como uma membrana seletiva à passagem de cátions ou ânions em função das condições de pH do meio.⁶⁵

A associação de quantum dots e cisteína como agente recobridor da superfície também encontra aplicações na química analítica, principalmente como sondas de fluorescência para a detecção de diversas espécies químicas. Nanopartículas de sulfeto de zinco (ZnS) recobertas com cisteína foram aplicadas com sucesso na detecção de ácidos nucleicos no DNA do esperma de peixes, em concentrações da ordem de 0,1 a 0,6 $\mu\text{g.mL}^{-1}$.⁶⁶ Como outras importantes contribuições na área da química analítica, vale citar o uso de nanopartículas de ZnSe como sondas por afinidade para a digestão enzimática de peptídeos e proteínas em microondas e posterior análise via espectrometria de massas por tempo de voo com dessorção/ionização da matriz assistida por laser (MALDI-TOFMS). Verificou-se que a presença dos quantum dots de ZnSe recobertos por cisteína provocaram um aumento, de cerca de 2,5 a 12 vezes, no sinal observado para as proteínas analisadas.⁶⁷ Vale citar a aplicação da cisteína em células solares de TiO_2 sensibilizadas por CdSe, nas quais verificou-se que a presença da cisteína levou à uma diminuição na taxa de recombinação de elétron na interface eletrodo-eletrólito.⁶⁸

Muitas dessas aplicações se valem do fato da cisteína ser um aminoácido com três hidrogênios ionizáveis, cujos os valores de pKa têm sido determinados como sendo de 1,92 para o hidrogênio do grupo carboxila, 8,37 para o hidrogênio do grupo tiol e 10,70 para o hidrogênio do grupo amino. Em seu ponto isoelétrico, os aminoácidos possuem carga elétrica global igual a zero, e são considerados como sendo zwitterions.⁶⁹ O esquema de condições de desprotonação e zwitterion da cisteína de acordo com o pH são apresentados no esquema a seguir:

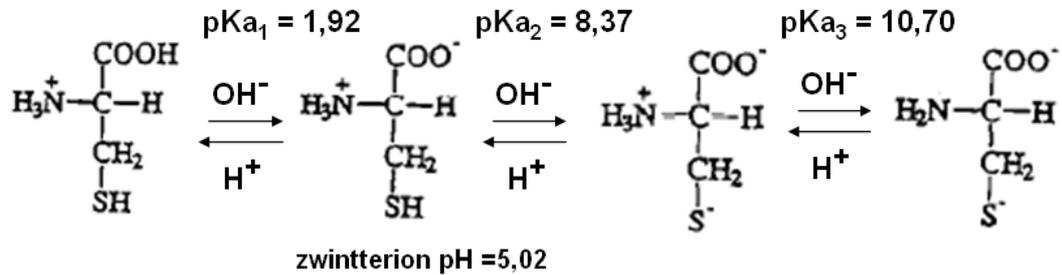


FIGURA 1.5: Esquema de protonacao e desprotonação da cisteína, adaptado da referência número 69.

Nota-se que no pH encontrado em meios biológicos, ou seja, em torno de 7, que a cisteína está na sua condição de zwintterion. Com exceção da glicina, os outros 19 aminoácidos naturais são quirais, e possuem os enantiômeros D e L. Em geral, o enantiômero L é encontrado nas proteínas e nos sistemas biológicos, sendo por isso muito aplicado na forma do sal hidrocloreto de L-cisteína, como a fonte de L-cisteína na química em geral.⁷⁰

A cisteína é facilmente oxidada a cistina por meio da dimerização de duas moléculas de cisteína em uma ligação dissulfeto. Essa ligação dissulfeto é covalente e fortemente hidrofóbica, fazendo com que a cistina tenha uma baixa solubilidade em água se comparada à cisteína, cerca de 0,46 mmol.L⁻¹ contra 2,30 mmol.L⁻¹ para a cisteína, em água a 25°C.⁶⁹

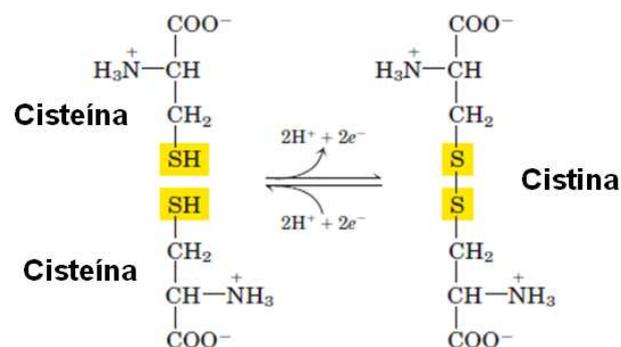


FIGURA 1.6: Esquema da oxidacao da cisteína à cistina, adaptado referência número 71.

A cistina possui 4 valores distintos de pKa, sendo os dois primeiros relativos à perda dos hidrogênios dos grupos carboxila, e os dois últimos relativos à perda dos dois hidrogênios dos grupos amino. A estrutura das espécies presentes em cada pKa e a espécie zwitterion estão representadas na figura 1.7.

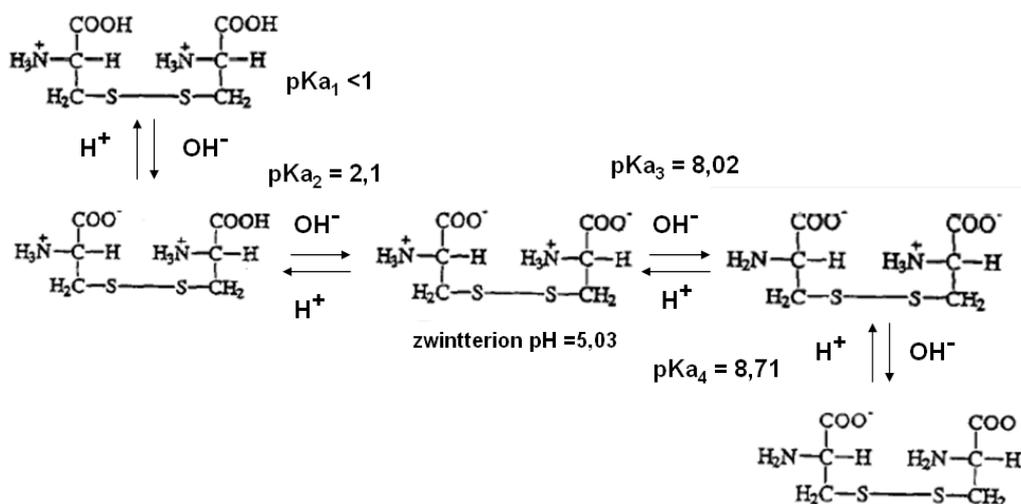


FIGURA 1.7: Esquema de protonação e desprotonação da cistina, adaptado referência número 69.

1.7 - Selênio Elementar

1.7.1 - Alótropos Cristalinos

O selênio elementar é um material molecular, cujo os quatro principais alótropos cristalinos são o selênio trigonal (t-Se)⁷², o selênio alfa monoclinico (α -Se), o selênio beta monoclinico (β -Se)⁷³ e selênio romboédrico^{74,75}. Além dessas quatro fases cristalinas, há também as fases alfa e beta cúbicas, as quais existem em pressões superiores a 140 Gpa.⁷⁶

Dentre esses alótropos, o mais estável em condições ambientes de temperatura e pressão é a fase trigonal, a qual é composta de longas cadeias helicoidais, empacotadas de modo paralelo em relação uma a outra. O grupo pontual de cada cadeia individualmente é o D_3 , com um eixo de rotação C_3 ao longo do centro das cadeias.⁷⁷ Por sua vez, as fases monoclinicas α -Se e β -Se são constituídas por unidades moleculares do tipo Se_8 , formando um anel fechado. As diferenças entre esses dois alótropos são consequências apenas de diferentes tipos de empacotamento no interior de suas células unitárias. Os anéis possuem simetria relativa ao grupo pontual D_{4d} .⁷⁸ Sobre a fase romboédrica, esta é constituída por moléculas do tipo Se_6 com simetria D_{3d} , com a célula unitária romboédrica com parâmetros de retículo iguais a $a = 11,36$ angstroms e $c = 4,43$ angstroms.⁷⁹

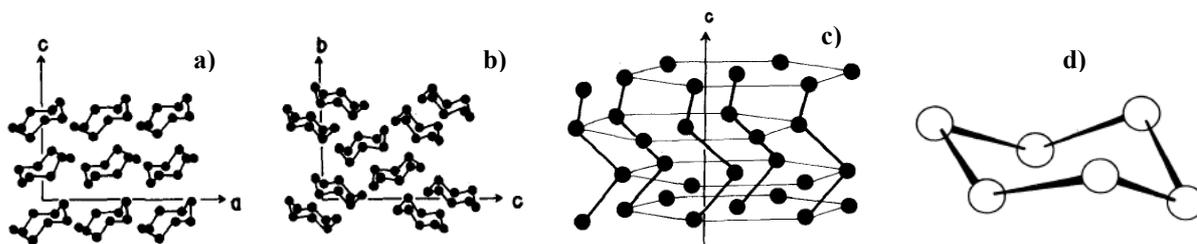


FIGURA 1.8: Representação das unidades mínimas formadoras da estrutura cristalina das fases: a) β -monoclinica b) α -monoclinica c) trigonal, d) romboédrica. Adaptado das Referências número 79 e 80.

Em 1873, Willoughby Smith relataram o fenômeno de fotocondutividade no t-Se ($\sim 0.8 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$). Essa descoberta possibilitou que o t-Se fosse aplicado em dispositivos fotocondutores como fotocélulas, medidores de exposição fotográfica, sensores de pressão, retificadores elétricos.⁸¹ Além disso, o t-Se é também um semicondutor extrínseco tipo-p, com bandgap indireto por volta de 1,6 eV.⁸²

A respeito das fases monoclinicas do selênio, pode-se dizer que elas têm sido preparadas através da evaporação à temperatura ambiente de uma

solução saturada de selênio amorfo, tendo CS₂ como solvente. Esse método tende a gerar a forma alfa. A forma beta, que por sua vez, pode ser gerada se a solução é evaporada rapidamente.⁸³ O conhecimento das propriedades eletrônicas das fases monoclinicas do selênio é ainda pouco estudado.⁸⁴⁻⁸⁶ A escassez de trabalhos sobre essa fase pode ser explicada pelo fato de sua baixa condutividade absoluta à temperatura ambiente, na faixa entre 10⁻¹⁰ a 10⁻⁹ ohm⁻¹ cm⁻¹.⁸⁴

Como anteriormente dito, a fase trigonal é a mais estável à temperatura ambiente. Sendo assim, na década de 1970, Murphy e colaboradores estudaram detalhadamente o comportamento térmico de monocristais de alfa e beta selênio empregando as seguintes técnicas: análise térmica diferencial (DTA), análise térmica por calorimetria diferencial exploratória (DSC), microscopia óptica e difração de raios-X (XRD) no intervalo de temperatura entre 70 e 214 °C. Nesse trabalho, determinaram que a transição da fase monoclinica para a fase trigonal ocorre primeiramente pela fusão dos cristais da fase monoclinica a 140 °C e posterior recristalização já na fase trigonal por volta de 177 a 217 °C. Por fim, ocorre a fusão dos cristais trigonais, em temperaturas superiores a 227 °C. Com o aumento do fluxo de energia durante as análises de DTA, o pico endotérmico relativo à fusão dos cristais trigonais foi deslocado para menores temperaturas, indicando que os cristais trigonais podem estar apenas parcialmente cristalizados antes da ocorrência da temperatura de fusão.⁸⁰

Em um trabalho posterior do mesmo grupo, mostrou-se por meio da determinação das capacidades caloríficas das fases monoclinica e trigonal que não havia uma temperatura mínima na qual a fase trigonal seria estável, mas sim que a fase monoclinica seria sempre metaestável em relação à fase trigonal independente da temperatura.⁸⁷ Cerca de 34 anos depois do trabalho inicial de Murphy e colaboradores, Cernosek e colaboradores, empregando a técnica de

DSC em uma varredura lenta em condições consideradas quase isotérmicas e com o auxílio da técnica de espectroscopia Raman com variação de temperatura, demonstraram que a transição da fase monoclínica para trigonal ocorre na faixa entre 80 e 130 °C, sem a ocorrência da fusão dos cristais monoclônicos, seguida de uma posterior cristalização.⁸⁸

1.7.2 - Resumo das Principais Características dos Alótropos do Selênio Elementar

A tabela a seguir apresenta as características do alótropos cristalinos do selênio elementar discutidos nessa seção⁸⁹:

TABELA 1.3 – Principais características do alótropos cristalinos do selênio elementar:

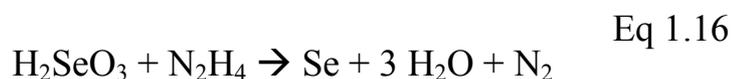
Nome	Composição	Número de Coordenação	Parâmetros de retículo (angstroms)			Transição de Fase (°C)	Densidade (g.cm ⁻³)
			a	b	c		
Trigonal	Cadeias espirais Se _n	2	4,366	-	4,954	Funde a 217-221	4,819
α-Monoclínica	Ciclos Se ₈	2	9,054	9,083	11,601	para Trigonal 140-160	4,390
β-Monoclínica	Ciclos Se ₈	2	12,85	8,07	9,31	para Trigonal 140-180	-
Romboédrica	Ciclos Se ₆	-	11,362	-	4,429	para Trigonal 120-135	4,710

1.7.3 - Alótropos Amorfos

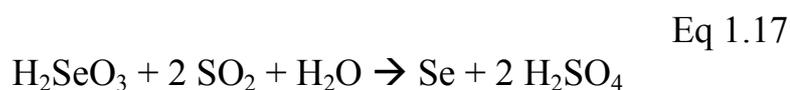
Todas as formas não cristalinas de selênio elementar são denominadas como selênio amorfo. Desse modo, o termo amorfo pode ser usado ao selênio amorfo vermelho, ao selênio amorfo preto e ao selênio vítreo. A estrutura de cada um desses alótropos não está adequadamente descrita, estando ainda sob discussão se tais alótropos são formados majoritariamente por cadeias helicoidais ou por anéis fechados de unidades moleculares como Se₈ ou Se₆.⁹⁰ Ainda, devido à indefinição sobre a estrutura definitiva dos alótropos amorfos do selênio, alguns autores têm preferido classificar os alótropos amorfos em duas classes: vítreos e ultra-dispersivos no qual se enquadram os alótropos obtidos na forma de pós ou filmes não vítreos.⁸⁹

1.7.4 - Alótropos Vermelho e Preto do Selênio Amorfo

Os alótropos vermelho e preto do selênio amorfo serão tratados nessa mesma seção, já que ambos se enquadrarem em formas bulk, ou também ultra-dispersivos do selênio amorfo. O selênio amorfo vermelho é sintetizado por meio da redução química do ácido selenioso (H_2SeO_3) em meio aquoso, gerando um precipitado vermelho floculante. Os agentes redutores mais comumente empregados são a hidrazina (N_2H_4)⁹¹ e o dióxido de enxofre (SO_2)⁹², de acordo com as seguintes reações químicas:



ou



Há relatos de que o selênio amorfo vermelho é instável à temperaturas levemente acima da temperatura ambiente.⁹³ Não há um consenso acerca da estabilidade do selênio amorfo ao longo do tempo, sendo que possível armazena-lo de entre três e cinco anos em ambiente seco e frio. Em contrapartida, o pó pode ser cristalizado lentamente, mesmo a temperaturas por volta de 0 °C.⁹⁰

As principais técnicas empregadas no estudo da estrutura do selênio amorfo é a difração de nêutrons e análise desses dados por meio da Função de Distribuição Radial (RDF). Tais técnicas têm mostrado que o selênio amorfo não é constituído por microcristais de nenhuma das fases cristalinas do selênio elementar. Além disso, foi possível determinar o número de átomos vizinhos do selênio amorfo, e que permitiu levantar a hipótese de que a ordem em curto

alcance do selênio amorfo é mais próxima da estrutura do selênio monoclinico do que da estrutura do selênio trigonal.⁹⁴⁻⁹⁶ Por sua vez, Satow e colaboradores, empregando DSC e XRD, concluíram que a quantidade de espécies contendo cadeias helicoidais aumenta conforme o selênio amorfo se aproxima da temperatura de transição vítrea.⁹⁷

Resultados obtidos por meio de espectroscopia Mossbauer confirmaram que o tipo de ligação presente no selênio amorfo é mais próxima da ligação do selênio monoclinico do que do selênio trigonal. Esses resultados, levaram os autores a concluir que o selênio amorfo poderia ser constituído por espécies formadas por anéis fechados.⁹⁸

Análises empregando a espectroscopia de absorção estendida de raios-X de estrutura fina (EXAFS – Extended X-Ray Absorption Fine Structure) revelaram que o número de coordenação de cada átomo no selênio amorfo é 2,2. Tal observação é atribuída ao fato de que 20% das espécies presentes está coordenada a três sítios estáticos. Observou-se que a interação com os raios-X aumentou em cerca de 5% o valor do número de coordenação e a desordem no material, no entanto os comprimentos de ligação não foram alterados.⁹⁹ Cálculos empregando densidade de estados (DOS) têm dado evidências tanto da presença de estruturas contendo ciclos Se_8 ¹⁰⁰ como de ciclos Se_6 ¹⁰¹.

Pelas informações apresentadas, nota-se que não há um consenso sobre a estrutura definitiva do selênio amorfo. Contudo, Corb e colaboradores⁷⁷ conseguiram elaborar cinco principais conclusões sobre selênio amorfo existente na época. Adaptações de quatro dessas conclusões serão citadas a seguir:

(A) Independente de os constituintes do selênio amorfo serem anéis fechados ou cadeias, esses constituintes estão mais isolados do que nas fases cristalinas. Assim, o selênio amorfo é menos denso que o selênio trigonal e o selênio monoclinico.

(B) A estrutura do selênio amorfo não é quase-cristalina. Entretanto, em um raio de 4 angstroms a estrutura amorfa se assemelha à estrutura cristalina, contendo dois átomos vizinhos ligados covalentemente, dois átomos vizinhos ligados intramolecularmente e quatro átomos vizinhos realizando ligações intermoleculares por ligações de Van der Walls.

(C) No selênio amorfo, as ligações intermoleculares de Van der Walls exercem um papel importante no empacotamento das moléculas. É pouco provável que atrações intramoleculares exerçam influência no empacotamento, pois as ligações de Van der Walls entre as moléculas são muito fortes.

(D) No caso da fase vítrea, quando o tratamento térmico é finalizado por *quenching* a 600 °C, entre 5 a 15% dos átomos de selênio fazem parte de anéis fechados. A porcentagem de átomos constituindo anéis fechados diminui conforme aumenta-se a temperatura em que o *quenching* é realizado.

Quando o selênio amorfo vermelho é aquecido lentamente, um efeito endotérmico ocorre com a amostra, e o pó se torna preto. Essa modificação é chamada de selênio amorfo preto, e tanto a mudança de cor quanto o efeito endotérmico são irreversíveis. Há controvérsia sobre se o selênio amorfo preto pode ser considerado como uma nova forma alotrópica, ou se ele é apenas uma espécie gerada na transição do selênio vermelho amorfo para o selênio trigonal. Como essa transição é bem caracterizada e definida termodinamicamente¹⁰², é lógico pensar que o selênio amorfo preto represente uma nova forma alotrópica do selênio elementar.⁹⁰

O band gap do selênio amorfo depende da temperatura, variando desde 2,1 eV, em -196 °C a 1,95 eV em 27 °C. Além disso, o selênio amorfo sofre o fenômeno de *photodarkening reversível*, à temperaturas por volta de -196 °C.¹⁰³ Esse fenômeno é caracterizado pela diminuição do band gap do

material devido à irradiação pelo fóton, no entanto, ao voltar à temperatura ambiente, o material retoma seu valor de band gap.¹⁰⁴

A respeito das aplicações, o selênio amorfo tem sido utilizado alvos fotocondutores. Além disso, devido às suas propriedades fotocondutoras, o selênio amorfo possui potencial para ser aplicado em detectores de baixas doses de raios-X por imagem e tubos fotomultiplicadores para equipamentos de imagem com aplicações em medicina.¹⁰⁵

1.7.5 - Selênio Vítreo

O selênio vítreo é preparado pelo *quenching* do selênio fundido, mas as características do procedimento de *quenching* empregado dependem muito da aplicação final que deseja se dar a esse material vítreo. Além disso, há evidências de que propriedades físicas como densidade e constantes elásticas também são dependentes da temperatura do selênio fundido.⁹⁰

Sobre a estrutura do selênio vítreo, Krebs e Schultze Gebhardt sugeriram que o selênio vítreo é composto apenas de moléculas cíclicas, tanto de baixo como de alto peso molecular. No mesmo trabalho, eles sugeriram que a estrutura é muito dependente da história térmica do material amorfo.⁹⁰ Apesar de não terem sugerido uma estrutura para o selênio vítreo, Chang e colaboradores mostraram que o *quenching* realizado em diferentes temperaturas (427 e 502 °C) da amostra fundida produziu selênio vítreo de diferentes estruturas intermoleculares, essas diferenças puderem ser determinadas por meio das análises de RDF.¹⁰⁶

Baseado nesses trabalhos, percebe-se que para o selênio vítreo, assim como no caso do selênio amorfo, não há também um consenso acerca da estrutura desse material.

2 – Metas e Objetivos

2.1 – Metas

As metas deste trabalho estão inseridas na linha de pesquisa do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Materiais Nanoestruturados (INCT-MN), e mais especificamente na linha de pesquisa do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A qual está centrada no estudo de diferentes materiais em escala nanométrica, buscando o aprofundamento do conhecimento e o desenvolvimento de novas rotas sintéticas para os materiais nanométricos semicondutores e o aprimoramento de técnicas de caracterização.

2.2 – Objetivos

O objetivo central desse trabalho consistiu na síntese em meio aquoso de nanopartículas semicondutoras de ZnSe, tendo a L-cisteína como agente estabilizante. Além da síntese dessas nanopartículas, visa-se também a caracterização das mesmas e dos subprodutos que venham a ser gerados no decorrer dessa síntese, e a partir disso, identificar e explicar as condições que levam à formação desses subprodutos.

3 - Procedimento Experimental

3.1 - Síntese do ZnSe recoberto por L-cisteína

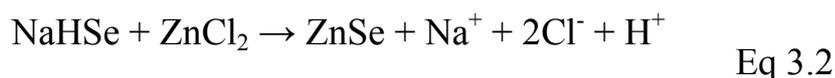
As nanopartículas de ZnSe foram sintetizadas em um balão de três bocas a partir de uma solução preparada com 60 mL de água deionizada, $1,3 \times 10^{-3}$ mol de Se elementar (Vetec) e $3,5 \times 10^{-3}$ mol de boridreto de sódio NaBH_4 (Aldrich). O NaBH_4 foi adicionado em excesso em relação à estequiometria da reação 3.1 obtendo-se uma razão molar entre Se e NaBH_4 igual a 1:2,7.

Eq 3.1



Esse balão foi acoplado a uma coluna de refluxo e teve suas bocas laterais vedadas com septos. Por um dos septos, foi introduzida uma mangueira acoplada a uma linha de gás argônio, proporcionando um meio reacional livre de oxigênio, o qual poderia dificultar a redução do selênio elementar. Esse sistema foi mantido em refluxo à temperatura ambiente por 1 hora e 20 minutos. Em seguida, a temperatura do sistema reacional foi elevada para 70 ou 90 °C, e mantido por 40 minutos em uma dessas temperaturas, totalizando um tempo de refluxo de 2 horas. Foi preparada uma segunda solução com 30,0 mL de água deionizada e $1,3 \times 10^{-3}$ mol de ZnCl_2 (Vetec), e uma terceira solução com 20,0 mL de água deionizada e $3,12 \times 10^{-3}$ mol de cloridrato de L-cisteína (Vetec). As soluções de ZnCl_2 e L-cisteína foram misturadas sob agitação, resultando em um pH próximo de 1. O pH dessa mistura foi ajustado para o valor desejado (5 ou 13) pela adição de gotas de uma solução de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} . Após as 2 horas de refluxo da solução de NaBH_4 e Se elementar, a solução contendo ZnCl_2 e L-cisteína foi inserida no balão de três bocas através de um dos septos

com o auxílio de uma seringa de 10,0 mL. No momento em que ocorreram as injeções, foi possível observar a alteração da coloração da solução contida no balão reacional, a qual passou de incolor para um vermelho castanho, evidenciando a ocorrência da equação 3.2.



Essa reação foi mantida em refluxo sob atmosfera de argônio por mais 2 horas na temperatura de 70 ou 90°C. Após esse período, o conteúdo do meio reacional foi transferido para tubos de centrífuga de 50,0 mL. Em cada tubo foram adicionados cerca de 25 mL de meio reacional e 20 mL de 2-propanol frio. Os tubos foram centrifugados a 10.5000 rpm por 12 minutos. O sobrenadante foi descartado e o precipitado foi lavado com 2-propanol e centrifugado por cinco vezes a fim de eliminar qualquer impureza ou material de partida não reagido. Após esses cinco ciclos de lavagem e centrifugação, o pó foi seco a 75°C no forno a vacuo por 1 hora.

3.1.1 - Variações desse Procedimento Experimental

Esse procedimento experimental foi modificado em alguns experimentos para se verificar a influência do tempo de reação e do efeito da decantação das partículas coloidais.

Na primeira variação, o tempo de reação de redução do Se pelo NaBH_4 foi estendido de 2 h para 4 e 8h. Na segunda variação, foi realizado um procedimento adicional de decantação ou agitação após a reação de formação do ZnSe ter sido cessada. Esse procedimento de decantação consistiu em deixar o meio reacional em repouso, em fluxo de argônio, por 16 h após o término da

reação de geração do ZnSe. Ao fim dessas 16 h, foram retiradas 3 alíquotas do meio reacional, as quais foram denominadas do seguinte modo:

Alíquota Superior: Consistiu dos 25,0 mL na parte superior do balão de 3 bocas.

Alíquota Média: Consistiu dos 25,0 mL seguintes no balão de 3 bocas.

Alíquota Inferior: Consistiu do volume restante no balão de 3 bocas.

3.1.2 - Fluxograma do Procedimento de Síntese

A figura 3.1 mostra o fluxograma do procedimento geral empregado na síntese do ZnSe:

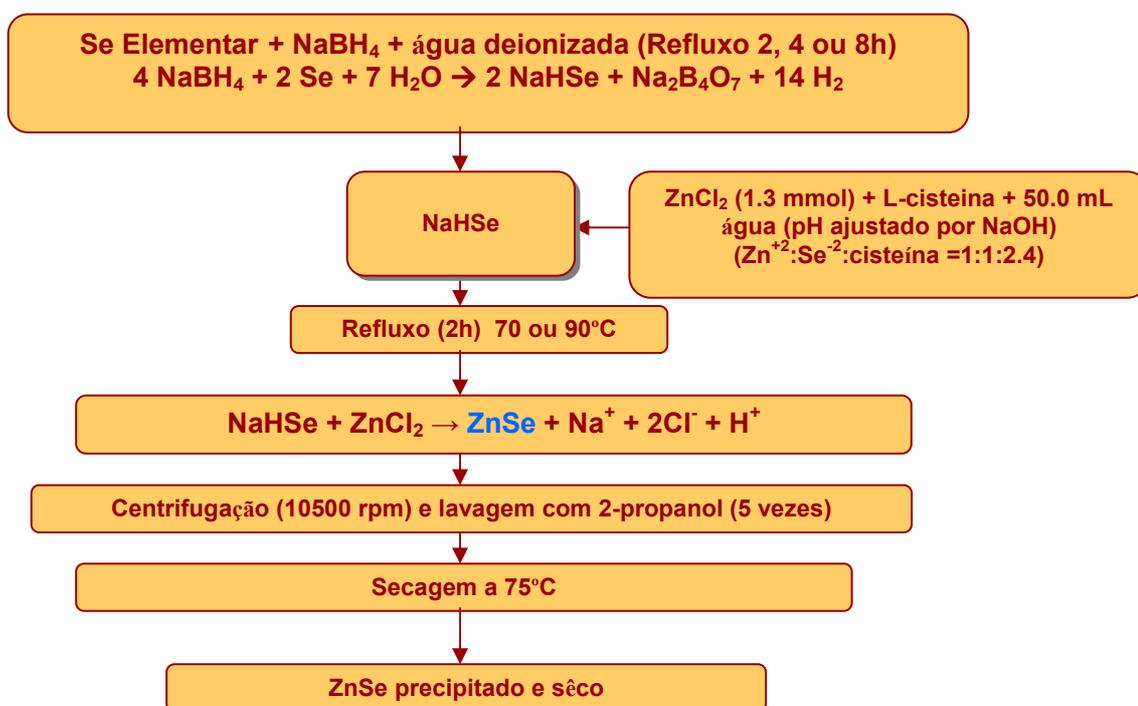


FIGURA 3.1: Fluxograma geral da síntese das nanopartículas de ZnSe recobertas por L-cisteína.

A figura 3.2 mostra uma foto do aparato experimental utilizado nesse trabalho:

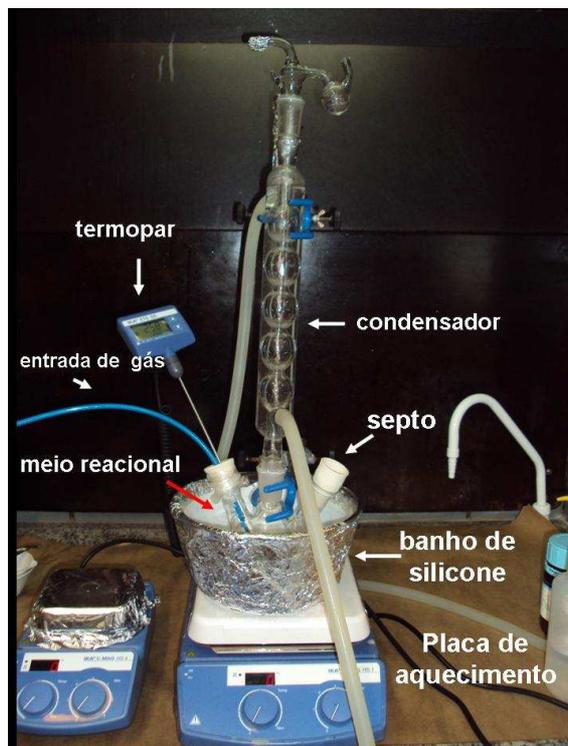


FIGURA 3.2: Foto do aparato experimental usado na síntese das nanopartículas de ZnSe recobertas por L-cisteína.

3.2 - Técnicas de Caracterização

Os pós de ZnSe foram caracterizados por meio da difração de raios-X em um difratômetro Rigaku-DMax 2500 PC, usando a radiação K alfa do cobre, no intervalo de 2θ variando entre 5° e 75° , com velocidade de varredura de $0.2^\circ \text{ min}^{-1}$. Para obter os parâmetros como largura à meia altura do pico (FWHM) e a posição em 2θ , foram ajustadas funções Lorentzianas a cada um dos picos de difração. Nos tópicos em que foi calculada a equação de Scherrer para a fase cúbica do ZnSe foi utilizado o pico (111) dessa fase. Os espectros Raman foram obtidos por meio de um espectrômetro FT Raman Bruker RFS-100, tendo como fonte de excitação um laser Nd:YAG de comprimento de onda igual a 1064 nm. Tipicamente, as medidas foram realizadas com 256 scans e uma potência de 200 mW. Para as medidas de caracterização óptica, cerca de 1

mg de pó foi disperso em 20,0 mL de água deionizada e mantido em banho de ultrassom por cerca de 4 horas. Os espectros de UV-vis foram coletados em um espectrofotômetro Jasco V-660, em um intervalo de comprimento de onda de 300 a 800 nm, em um intervalo de 0,5 nm e uma velocidade de varredura de 400 nm.min⁻¹. O band gap de cada uma das amostras foi estimado pelo método da primeira derivada do pico de absorção.¹⁰⁷ Os espectros de fotoluminescência (PL) foram coletados em um espectrofotômetro Fluorolog Jobin Yvon Horiba. Os dados foram coletados em um intervalo de comprimento de onda de 400 a 600 nm, com um passo de 0,2 nm. A fenda de excitação foi fixada em um tamanho igual a 2,0 nm, enquanto que a fenda de emissão foi fixada em 8,0 nm. A fonte de excitação foi uma lâmpada de xenônio, cujo o comprimento de onda foi fixado em 317 nm. Esse comprimento de onda foi escolhido de acordo com o comprimento de onda de absorção das amostras e também em uma região onde o espectro de PL não é afetado pelo pico de espalhamento Raman da água. A determinação do ponto máximo de emissão foi realizada pelo ajuste de funções Gaussianas aos picos de emissão. Após a coleta, os espectros passaram por um processo de *smoothing* aplicando-se um filtro de 5 pontos de Transformada de Fourier Rápida (Fast Fourier Transform – FFT). As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um microscópio FEI, com tensão de aceleração de 300 kV.

3.3 - Planejamento Fatorial

Foi realizado um Planejamento Fatorial 2², tendo como fatores estudados a temperatura de crescimento das nanopartículas, nos níveis 70 e 90°C, e o pH da solução de L-cisteína, nos níveis 5 e 13. A variável resposta analisada nesse planejamento foi o domínio de coerência cristalográfica estimado a partir da equação de Scherrer para o pico (111) da fase cúbica do ZnSe.

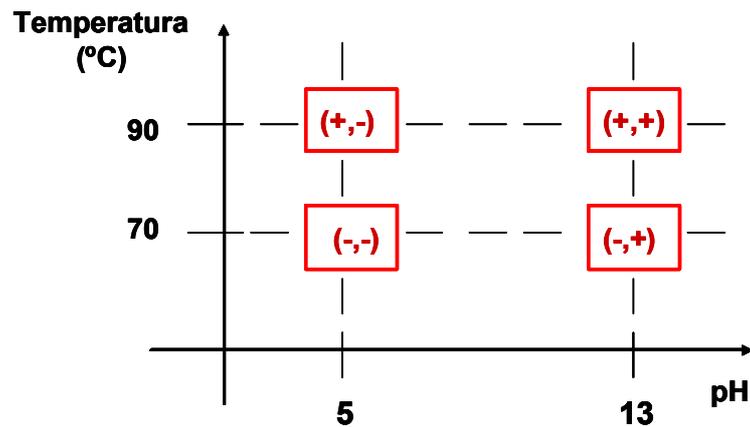


FIGURA 3.3: Representação dos níveis inferior e superior dos fatores pH e Temperatura no Planejamento Fatorial 2^2 .

A técnica de Planejamento Fatorial foi utilizada em um dos tópicos desse estudo, o que permitiu a triagem das variáveis observando-se as tendências por meio de uma abordagem multivariada. Com base nessas observações, foi possível propôr um modelo simples. Além disso, a técnica de Planejamento Fatorial forneceu subsídios para explicar as tendências observadas na execução experimental do trabalho.

4 - Resultados e Discussões

4.1 - Planejamento Fatorial 2² – Temperatura e pH

A tabela 4.1 mostra os resultados do domínio de coerência cristalográfica, algumas vezes chamado de tamanho de cristalito, calculados a partir da equação de Scherrer para o pico (111) do padrão de difração de cada uma das amostras e de suas respectivas duplicatas:

TABELA 4.1: Resultado da Equação de Scherrer para o pico (111) de cada amostra, e as respectivas média e desvio padrão para cada condição

Amostra	Scherrer (111) (nm)	Média (nm)	Desvio (nm)
pH5_T 70°C (a) (b)	1,86 1,94	1,90	0,06
pH5_T 90°C (a) (b)	2,01 2,08	2,05	0,05
pH13_T 70°C (a) (b)	1,70 1,99	1,85	0,21
pH13_T 90°C (a) (b)	2,04 2,35	2,20	0,22

É possível notar que houve reprodutibilidade nos valores do domínio de coerência cristalográfica medidos para uma mesma condição. Além disso, nota-se que o planejamento fatorial, nos intervalos em que foi elaborado, permitiu o ajuste do domínio de coerência cristalográfica em uma região muito específica de tamanho, variando dentro do intervalo entre 1 e 2 nm.

Os valores não normalizados dos efeitos foram iguais a +0,25 nm para a temperatura, +0,05 nm para o pH e +0,10 nm para a interação dos dois fatores, pH+temperatura. Tais resultados mostraram que o aumento da temperatura de 70 para 90°C tende a causar um aumento de 0,25 nm no domínio de coerência cristalográfica. Da mesma forma, a mudança do pH de 5 para 13 tende a causar um aumento de 0,05 nm no tamanho do domínio de coerência

cristalográfica. Analogamente, para a combinação de fatores pH+temperatura, quando essa passa de positiva (quando ambos os fatores estão em seus níveis positivos ou negativos) para negativa (os fatores estão em níveis distintos) há a tendência de ocorrer um aumento de 0,10 nm no domínio de coerência cristalográfica.

Os efeitos obtidos foram elevados ao quadrado e divididos pelo somatório desses valores também elevados ao quadrado, gerando uma normalização dos efeitos. A figura 4.1 mostra gráfico do valor normalizado do efeito individual do pH, do efeito individual da temperatura e do efeito secundário proveniente da combinação desses dois fatores.

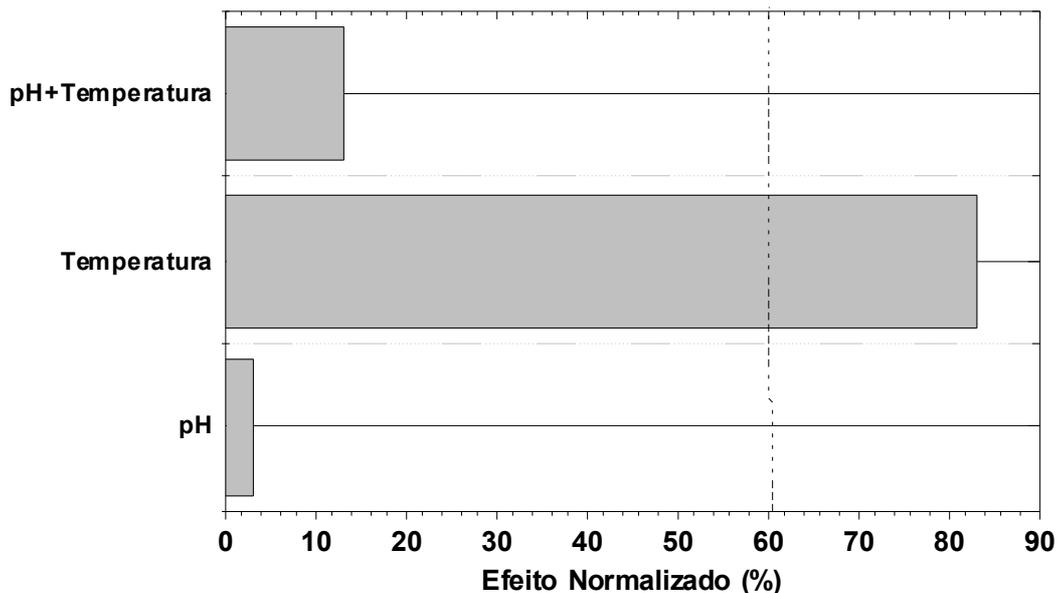


FIGURA 4.1: Efeito Normalizado dos fatores pH, Temperatura e da interação entre eles.

Pela figura 4.1 conclui-se que apenas a temperatura possui efeito significativo, sendo responsável por cerca de 80% do efeito total. O valor de 61% foi calculado a partir da normalização do valor do t crítico com 95% de confiança e 4 graus de liberdade e foi definido como o limite para decidir a significância de um efeito.

A partir dos resultados do planejamento fatorial, pode-se concluir que se o objetivo for reduzir o tamanho de partícula expressa pelo valor do domínio de coerência cristalográfica, deve-se empregar a condição de temperatura igual a 70°C e pH 13. Isso significa que partículas menores são geradas em temperaturas mais baixas. Como o pH não é uma variável significativa, não há diferença entre pH de 5 ou 13, no entanto, em pH 13 não há a formação de fases secundárias, como será observado na seção 4.1.1 a respeito dos resultados de difração de raios X.

O coeficiente independente e os coeficientes relativos a cada um dos fatores e relativo à interação entre eles foram obtidos utilizando-se a equação 4.1:

$$b = (X^t X)^{-1} X^t Y \quad \text{Eq 4.1}$$

onde as matrizes X e Y são iguais a:

$$X = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 1 & -1 \\ 1 & 1 \\ 1 & 1 \\ 1 & -1 \\ 1 & -1 \\ 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \quad Y = \begin{bmatrix} 1,86 \\ 1,94 \\ 2,01 \\ 2,08 \\ 1,70 \\ 1,99 \\ 2,04 \\ 2,35 \end{bmatrix}$$

A matriz Y foi montada inserindo os valores da equação de Scherrer para cada um dos oito experimentos realizados. A primeira coluna da matriz X contém apenas os valores iguais a +1, enquanto que a segunda coluna contém os valores codificados correspondentes ao fator temperatura para cada um dos oito experimentos. Na equação 4.1, a matriz X^t representa a transposta da matriz X, e a matriz de uma coluna b é a matriz resultado que traz os valores

do coeficiente independente e do coeficiente dependente da temperatura. O modelo obtido a partir da equação 4.1 é descrito pela equação 4.2.

$$Y = 1,996 + 0,124 X_{Temperatura} \quad \text{Eq. 4.2}$$

Inserindo os valores codificados do fator temperatura na equação (V) do modelo, obteve-se uma matriz de valores preditos, a partir dos quais foi possível calcular o desvio entre os valores obtidos experimentalmente e os valores preditos pelo modelo. Tais resultados permitiram realizar os cálculos das somas quadráticas da regressão e do resíduo, as quais são dadas, respectivamente, pelas equações 4.3 e 4.4:

$$SQ_{Regressão} = \sum_i^m \sum_j^n (y_i - \hat{y})^2 \quad \text{Eq. 4.3} \quad SQ_{Resíduos} = \sum_i^m \sum_j^n (y_i - \hat{y})^2 \quad \text{Eq. 4.4}$$

A Soma Quadrática Total é a soma das Somas Quadráticas da Regressão e do Resíduo. O número de graus de liberdade da Soma Quadrática da Regressão é igual a (p-1), onde p representa o número de parâmetros do modelo que é igual a 2. O número de graus de liberdade da Soma Quadrática dos Resíduos é igual a (n-p), onde n é igual ao número de experimentos realizados, ou seja, 8. Por fim, a Soma Quadrática Total tem (n-1) graus de liberdade. As Médias Quadráticas da Regressão e dos Resíduos são iguais às suas respectivas Somas Quadráticas divididas pelos seus correspondentes graus de liberdade. A Soma Quadrática dos Resíduos pode ser decomposta na Soma Quadrática da Falta de Ajuste e na Soma Quadrática do Erro Puro, dadas, respectivamente, pelas equações 4.5 e 4.6:

$$SQ_{Fajuste} = \sum_i^m \sum_j^n (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 \quad \text{Eq. 4.5} \quad SQ_{ErroPuro} = \sum_i^m \sum_j^n (y_{ij} - \hat{y})^2 \quad \text{Eq. 4.6}$$

O grau de liberdade da Soma Quadrática da Falta de Ajuste é igual a (m-p), onde m é igual ao número de experimentos distintos, que nesse caso é igual a 4, enquanto que o grau de liberdade do erro puro é igual a (n-m). Da mesma forma que as Médias Quadráticas da Regressão e do Resíduo, as Médias Quadráticas da Falta de Ajuste e do Erro Puro são dadas pela divisão das Somas Quadráticas pelos seus respectivos graus de liberdade.

A tabela 4.2 é a tabela ANOVA completa, mostrando as Somas e Médias Quadráticas da Regressão, do Resíduo, da Falta de Ajuste e do Erro, e a Soma Quadrática Total:

TABELA 4.2: Tabela ANOVA completa para o Planejamento Fatorial 2²:

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	0,122	1	0,122
Resíduos	0,121	6	0,020
Falta de Ajuste	0,025	2	0,013
Erro Puro	0,096	4	0,024
TOTAL	0,243	7	

A partir dos dados presentes na tabela ANOVA foi possível calcular a porcentagem máxima de variação que poderia ser explicada pelo modelo, dada pela equação 4.7:

$$\% \text{ máxima de variação explicável} = \frac{(SQ_{Total} - SQ_{ErroPuro})}{SQ_{Total}} \times 100\% = \frac{(0,243 - 0,096)}{0,243} \times 100\% = 60,5\% \quad \text{Eq 4.7}$$

A porcentagem máxima de variação explicável é a razão entre a diferença das Somas Quadráticas Total e do Erro Puro dividida pela Soma Quadrática Total. A equação 4.7 mostra que o modelo tem o potencial de explicar, no máximo, 60,5% das variações observadas, pois não há nenhum modelo que consiga reproduzir a soma quadrática do erro puro. A porcentagem máxima efetivamente explicada pelo modelo é dado pelo R^2 , o qual é dado pela razão entre a Soma Quadrática da Regressão e a Soma Quadrática Total e possui valor igual a 50,2%. Ou seja, de 60,5% de variação que poderia ser explicada pelo modelo, consegue-se que o modelo explique efetivamente 50,2%. Pode-se dizer então que o modelo explica efetivamente cerca de 83% da variação possível de ser explicada.

De modo a determinar se o modelo possui falta de ajuste, foi calculado o valor do teste F por meio da razão entre a Média Quadrática da Falta de Ajuste e a Média Quadrática do Erro Puro, tendo sido obtido um valor de 0,542. O valor tabelado da tabela F com 95% de confiança, com 2 graus de liberdade no numerador e 4 graus de liberdade no denominador, é igual 6,94 e a razão entre o valor estatisticamente obtido e o valor tabelado é igual a 0,078. O baixo valor dessa razão indica que o modelo não possui falta de ajuste. Desta forma, tanto a Soma Quadrática do Erro Puro como a Soma Quadrática da Falta de Ajuste são responsáveis pela variância (s^2) do modelo. Sendo assim, uma estimativa para a variância pode ser feita somando-se as Somas Quadráticas do Erro Puro e da Falta de Ajuste e dividindo-se esse valor pela soma dos seus respectivos graus de liberdade (equação 4.8):

$$s^2 = \frac{(SQ_{ErroPuro} + SQ_{FAjuste})}{(gl_{ErroPuro} + gl_{FAjuste})} = 0,020 \quad \text{Eq 4.8}$$

Multiplicando-se a variância combinada (s^2) pela matriz $(X^tX)^{-1}$, e calculando a raiz quadrada dos elementos da diagonal principal da matriz resultado, obteve-se o erro para o coeficiente independente e para o coeficiente dependente da temperatura:

$$(X^tX)^{-1} * s^2 = \begin{bmatrix} 0,125 & 0 \\ 0 & 0,125 \end{bmatrix} * (0,020) = \begin{bmatrix} 0,0025 & 0 \\ 0 & 0,0025 \end{bmatrix}$$

$$\text{Erro para o coeficiente independente} = \sqrt{0,0025} = 0,0502$$

$$\text{Erro para o coeficiente dependente da temperatura} = \sqrt{0,0025} = 0,0502$$

Multiplicando o erro de cada coeficiente pelo valor do t de Student tabelado com 95% de confiança e 5 graus de liberdade, pois a variância combinada possui 6 graus de liberdade, realizou-se o teste t para testar a significância de cada um dos coeficientes. O valor do t tabelado com 95% de confiança e 5 graus de liberdade é 2,571:

$$\text{Teste t para significancia do coeficiente independente} = 0,0502 * 2,571 = 0,1291$$

$$\text{Teste t para significancia do coef. Dependente da temperatura} = 0,0502 * 2,571 = 0,1291$$

Desta forma, a equação 4.9 descreve do modelo levando em consideração o erro padrão de cada coeficiente.

$$Y = 1,996 + 0,124 X_{\text{Temperatura}} \quad \text{Eq 4.9}$$

$(\pm 0,129) \quad (\pm 0,129)$

Em outras palavras, o coeficiente independente varia entre 1,867 e 2,125 nm, não passando pelo zero, portanto não oscilando entre valores positivos e negativos, indicando que o coeficiente independente possui significância estatística ao nível de 95%. Por sua vez, o coeficiente dependente da temperatura varia entre - 0,005 e 0,253 nm. Isso mostra que esse valor passa pelo zero e oscila entre valores positivos e negativos. Dessa forma, pode-se concluir que ao nível de 95% de confiança, que o coeficiente dependente da temperatura não possui significância estatística.

Diante do fato de que o coeficiente dependente da temperatura não possui significância estatística para as condições impostas nesse planejamento fatorial, conclui-se que o modelo é independente do pH e da temperatura. Isso quer dizer, que em termos estatísticos ao nível de 95% de confiança, que o domínio de coerência cristalográfica é independente dos valores de pH e da temperatura, havendo a tendência do sistema de gerar partículas com domínio de coerência cristalográfica de aproximadamente 2 nm nos intervalos de pH e temperatura estudados. Ou seja, o modelo seria igual a:

$$Y = 1,996 \quad \text{Eq 4.10}$$

$(\pm 0,129)$

O fato da estatística demonstrar uma total independência dos fatores pH e temperatura é compreensível, tendo em vista que a região em que ocorre variação no domínio de coerência cristalográfica é muito sutil.

4.1.1 - Difração de raios-X

A figura 4.2 mostra os difratogramas de raios-X para as oito amostras sintetizadas nesse planejamento fatorial:

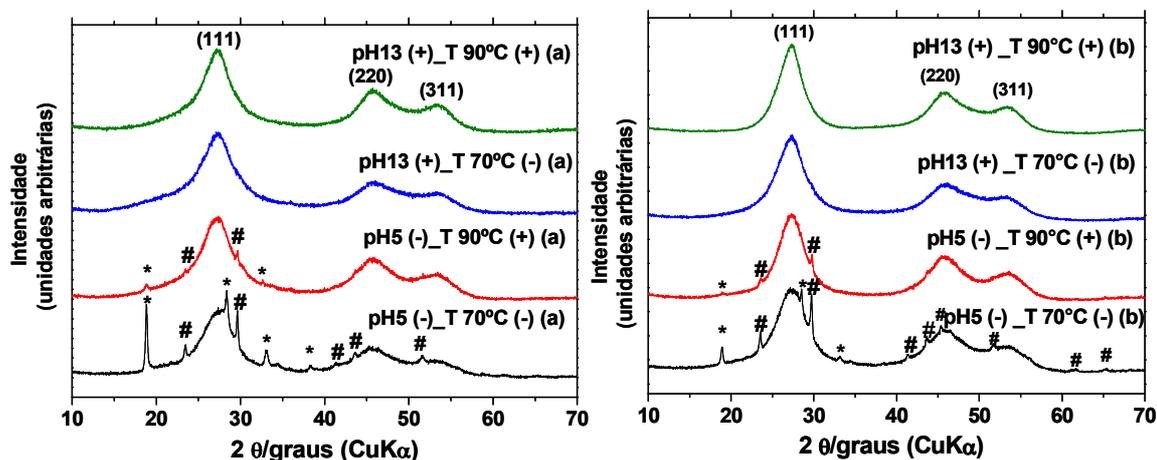


FIGURA 4.2: Difratogramas de raios-X das amostras de ZnSe recobertas por L-cisteína, sintetizadas nas diferentes combinações de pH e Temperatura. As amostras marcadas com (a) são referentes às primeiras sínteses, enquanto que as amostras marcadas com (b) são suas respectivas duplicatas. * = L-cistina (PDF 37-1802), # = Se elementar (ICSD 40016).

Nota-se nos difratogramas da figura 4.2 das oito amostras sintetizadas nesse planejamento fatorial que todas elas exibem uma estrutura cúbica do ZnSe do tipo blenda de zinco, pertencente ao grupo espacial $F-43m$ (216), de acordo com as fichas cristalográficas PDF – 5-522 e ICSD 77091. Essa fase está indicada nos difratogramas pelos picos contendo índices de Miller iguais a (111), (220) e (311).

Entretanto, todas as amostras sintetizadas em pH 5 apresentaram vestígios de outras fases além da fase desejada de ZnSe. A principal fase secundária observada foi a fase trigonal de selênio elementar (ficha cristalografica ICSD 40016), representada pelo sinal (#). Outra fase indesejada presente no difratograma foi a L-cistina (PDF 37-1802), representada pelo sinal

(*), a qual se forma pela dimerização de duas moléculas de L-cisteína em meio aquoso.

A presença da L-cistina como fase secundária nas amostras sintetizadas em meio ácido é observada, por exemplo, no trabalho de Chen e colaboradores¹⁰⁸, no qual foram sintetizados nanobastões de selênio de fase cristalina trigonal por meio da redução do ácido selenioso (H_2SeO_3) pela L-cisteína. Baseando-se nesse trabalho, é possível explicar a formação de L-cistina e selênio elementar pelas equações 4.11 e 4.12, onde $\mathbf{R} = -\text{CH}_2-\text{CHNH}_2\text{COOH}$, $\mathbf{RSH} = \text{L-cisteína}$, $\mathbf{RS-Se-SR} = \text{seleno-cistina}$ e $\mathbf{RS-SR} = \text{L-cistina}$.

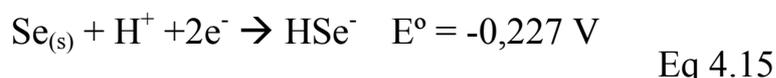


A formação da L-cistina é explicada, principalmente, pela equação 4.12, pois a seleno-cistina é instável e se decompõe em cistina e selênio elementar, que aparecem como fases secundárias nos difratogramas das amostras sintetizadas em pH 5 e 70°C. Baseando-se ainda no artigo de Chen e colaboradores, pode-se dizer que em pH 5, a cisteína está abaixo do seu ponto isoelétrico que ocorre em 5,2. Dessa forma, o grupo amino da cisteína está carregado positivamente, podendo interagir com os íons HSe^- , gerando a seleno-cistina, como mostrado na equação 4.11.

A formação de fase secundária de Se elementar será investigada a partir da próxima seção. A primeira abordagem a ser utilizada é a de que o grande responsável pela geração dessa fase secundária seria a reação de geração da espécie NaHSe (equação 4.13):



Uma das hipóteses a ser levantada é a de que a equação 4.14 pode ser entendida como um equilíbrio químico. Sendo o meio ácido, a presença de íons H^+ deslocaria o equilíbrio para o sentido dos reagentes, fazendo com que o NaHSe permanecesse no meio reacional. A presença do NaHSe, por sua vez, deslocaria o equilíbrio da equação 4.13 para o sentido dos reagentes, fazendo com que o Se elementar permanecesse em solução, mesmo após sucessivas lavagens com 2-propanol. Essa hipótese é, de certo modo, plausível, pois de acordo com Séby e colaboradores¹⁰⁹, a reação de redução do selênio elementar à espécie HSe^- , em meio ácido, tem um potencial padrão de redução igual a -0,227 V (equação 4.15), o que gera uma constante de equilíbrio igual a $2,08 \times 10^{-8}$ sob pressão de 1 bar, temperatura de 298 K, e intensidade iônica nula.



Sendo assim, a reação de redução do Se elementar à HSe^- já estaria pouco deslocada para a formação do HSe^- , e o acúmulo dessa espécie devido à reação com o ZnCl_2 faria com que a reação 4.13 se deslocasse mais para a esquerda, deixando o selênio elementar como um subproduto da reação. Contudo, deve-se considerar que a geração de gás hidrogênio em 4.13 que é arrastado para fora do sistema reacional pelo fluxo de argônio tenderia a deslocar o equilíbrio para a formação do NaHSe. Fato esse, que de certo modo, invalida o argumento de que o equilíbrio da reação 4.13 estaria muito deslocado para a esquerda, gerando o Se elementar como subproduto.

Outra hipótese é a de que a reação 4.13 poderia ter um caráter cinético. Nas oito sínteses realizadas no planejamento fatorial, as reações de redução foram sempre realizadas por 2 horas. Para se verificar se haveria a formação de selênio elementar em maiores tempos dessa reação, realizou-se um estudo acerca do tempo a ser gasto nessa reação, o qual é o tema do próximo tópico dessa dissertação.

4.2 - Análise do tempo da reação de redução do Se elementar pelo NaBH_4

Esse estudo consistiu na síntese do ZnSe, realizando a reação de geração do NaHSe em tempos iguais a 2, 4 e 8 h. As reações entre o NaHSe e o ZnCl_2 foram todas realizadas a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Sendo que o pH da solução de ZnCl_2 e L-cisteína foi ajustado para 13. Os resultados de difração de raios-X estão apresentados na figura 4.3:

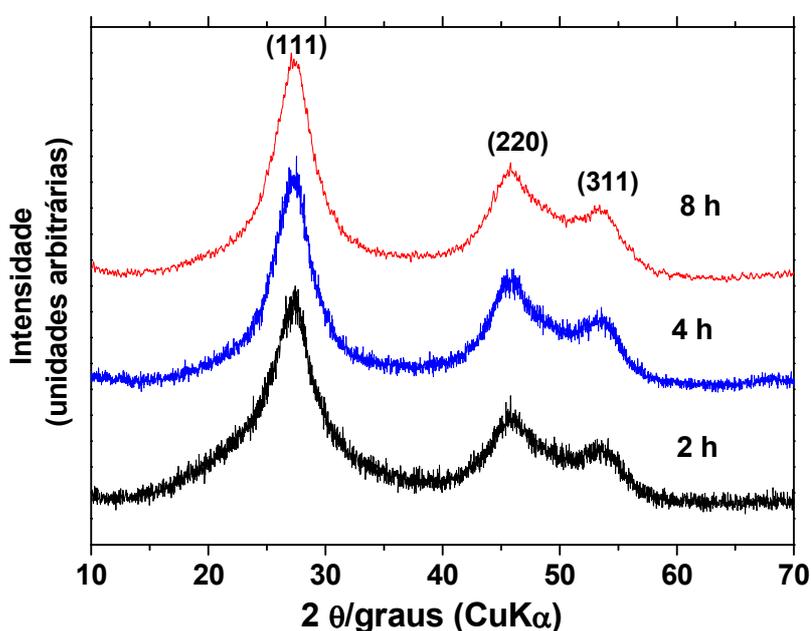


FIGURA 4.3: Difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas com a reação de redução do Se pelo NaBH_4 em tempos iguais a 2, 4 ou 8h.

Todas as amostras mostraram apenas a fase cristalina do ZnSe cúbico. Além disso, todas as amostras apresentaram domínio de coerência cristalográfica calculado pela equação de Scherrer para o pico (111) igual 2 nm,

mostrando que o tempo da reação de geração da espécie NaHSe não influencia no domínio de coerência cristalográfica.

Os resultados de espectroscopia Raman estão apresentados na figura 4.4:

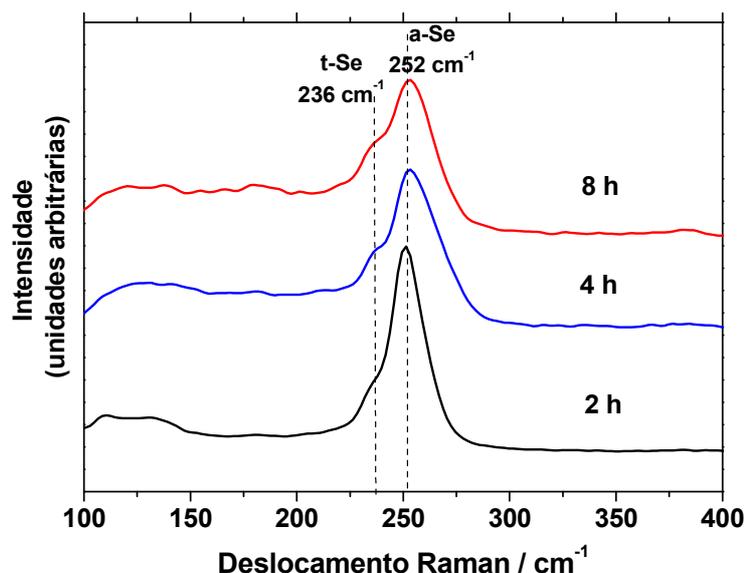


FIGURA 4.4: Espectros de FT-Raman das amostras sintetizadas com a reação de redução do Se pelo NaBH_4 em tempos iguais a 2, 4 ou 8h.

Observando-se a figura 4.4, nota-se que não há diferença entre os espectros de espalhamento Raman das três amostras sintetizadas. Todas elas apresentam um pico centrado em 236 cm^{-1} e um segundo pico em 252 cm^{-1} .

Muitas referências apresentam o espectro Raman do ZnSe constituído por dois modos, sendo o primeiro em 210 cm^{-1} atribuído ao modo óptico transversal (TO), e o outro modo por volta de 250 cm^{-1} atribuído ao modo óptico longitudinal (LO)^{110,111} conforme observado na figura 4.5 do trabalho de Shakir e colaboradores obtida empregando um espectrômetro de FT-Raman com laser em 1064 nm.

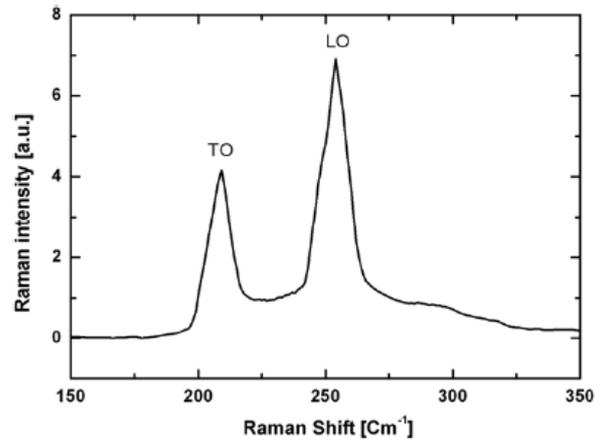


FIGURA 4.5: Espectros de FT-Raman do ZnSe retirado da referência número 110.

Entretanto, não foram observados os modos característicos em nenhuma das amostras de ZnSe, mas sim picos característicos de diferentes alótropos do selênio elementar, o que pode ser concluído a partir do espectro obtido no trabalho de Yang e colaboradores.

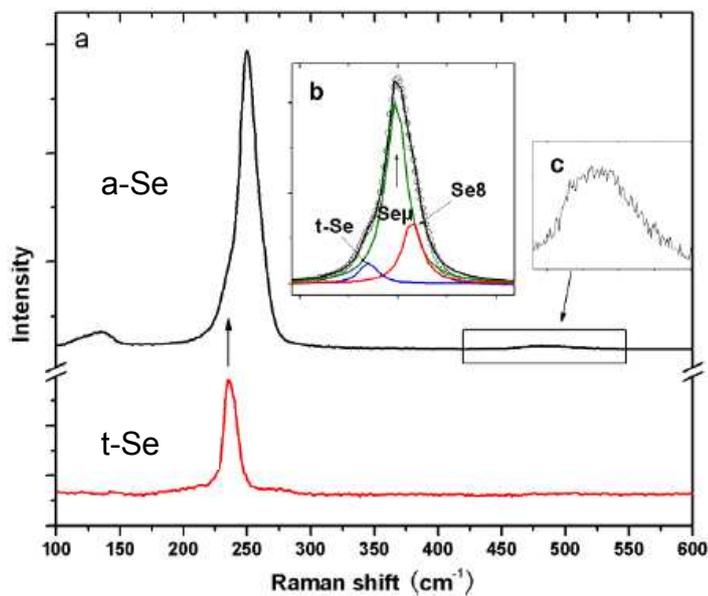


FIGURA 4.6: Espectros de FT-Raman do Se elementar, amorfo (acima, em preto) e trigonal (abaixo, vermelho) retirado da referência número 112.

O pico em 235 cm^{-1} é atribuído ao modo A_1 do selênio trigonal enquanto que o pico centrado em 252 cm^{-1} é resultante da deconvolução de outros três picos, conforme mostrado na figura 4.7:

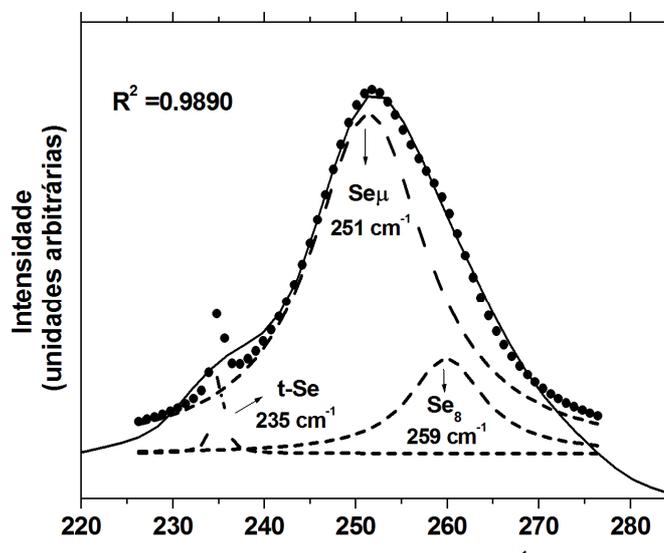


FIGURA 4.7: Decomposição dos picos relativos ao selênio amorfo, da amostra cujo o tempo da reação de redução foi de 4 h.

O pico em 251 cm^{-1} , assinalado como Se_μ , está relacionado as vibrações intra-cadeias presentes na estrutura do selênio amorfo, enquanto que o pico em 259 cm^{-1} está relacionado à estrutura de ligações intra-anéis do Se_8 presentes na estrutura do selênio amorfo. Já o pico em 235 cm^{-1} está relacionado com as vibrações intracadeias, que possuem conformações iguais às presentes no selênio trigonal.^{112,113}

A partir dos resultados de DRX e da espectroscopia Raman obtidos com a variação do tempo da reação de redução do Se elementar pelo NaBH_4 , pode-se concluir que as amostras não apresentaram diferenças nas fases cristalinas obtidas e ao domínio de coerência cristalográfica. Nota-se que o tempo de reação não exerce influência na formação subprodutos. Além disso, a técnica de espectroscopia Raman demonstrou ser útil na identificação do polimorfo amorfo do selênio elementar, o qual não foi detectado por meio da difração de raios-X.

Em vista do tempo expendido na reação de redução do selênio elementar pelo NaBH_4 ser o responsável pela geração de subprodutos, investigou-se por meio de um simples processo de decantação a possibilidade da ocorrência de reações paralelas como responsáveis pela geração desses subprodutos.

4.3 - Ocorrência de Reações Paralelas

Esse estudo consistiu na síntese do ZnSe em pH 5 e 13. Para cada pH, foi realizada uma reação que após o término foi decantada por 16h, enquanto que a outra foi mantida sob agitação pelo mesmo intervalo. Decorridas as 16 h, cada reação foi dividida em 3 alíquotas de acordo com a região no meio reacional. Como alíquota Superior compreende-se que sejam os 25,0 mL mais próximos à superfície do meio reacional. Como alíquota Média compreende-se que sejam os 25 mL seguintes, e por fim, a alíquota Inferior compreende o volume restante presente no meio reacional.

A figura 4.8 apresenta um esquema de cada uma das alíquotas:

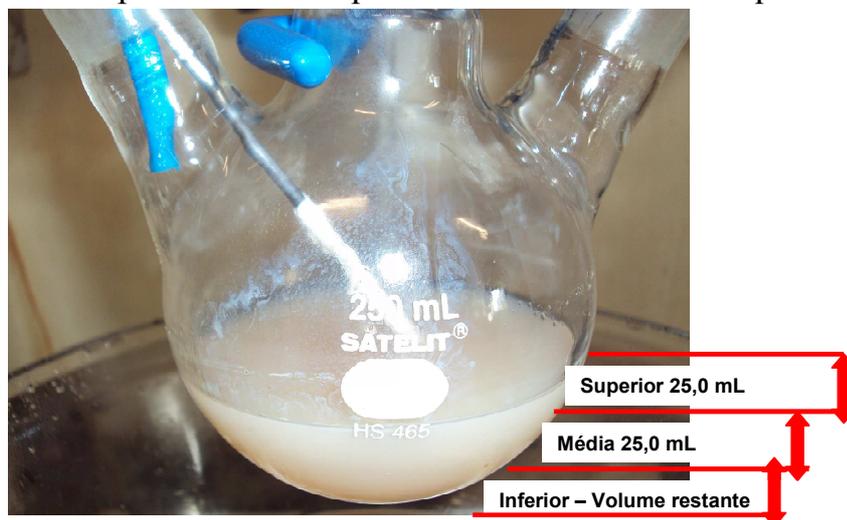


FIGURA 4.8: Fotografia demonstrando o volume e posição no meio reacional das alíquotas retiradas nas sínteses decantadas e agitadas.

Os resultados de difração de raios-X de cada uma das alíquotas de cada uma das quatro sínteses estão representados na figura 4.9:

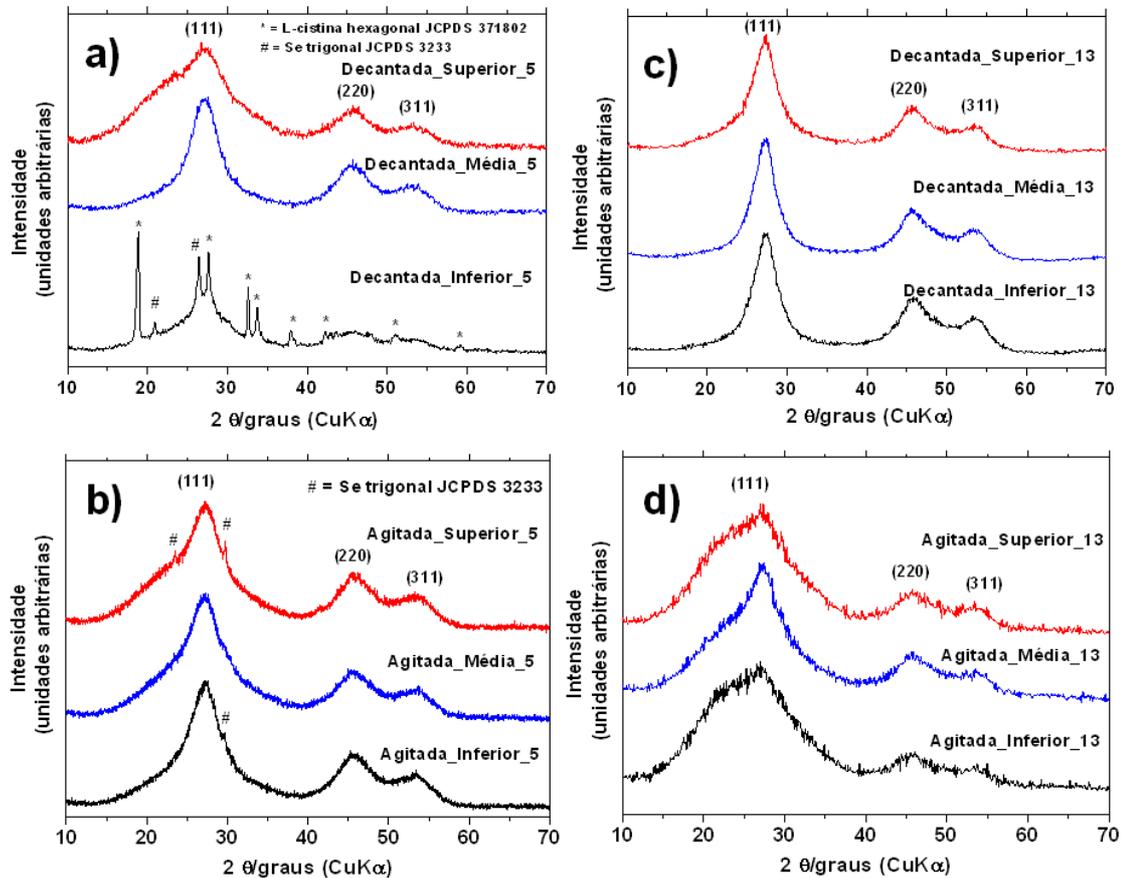


FIGURA 4.9: Difratoformas de raios-X de cada uma das alíquotas das amostras: a) Decantada pH 5 b) Agitada pH 5 c) Decantada pH 13 d) Agitada pH 13.

É possível observar nos difratogramas da figura 4.9 que as amostras sintetizadas em pH 13 não apresentaram fase secundária em nenhuma das alíquotas, tanto na síntese decantada como na síntese mantida sob agitação. Já a amostra sintetizada em pH 5 e mantida em repouso para decantação, foram identificadas as fases secundárias de L-cistina e de selênio trigonal em sua alíquota inferior. O que mostra que o processo de decantação é eficiente para separação das diferentes fases cristalinas.

Para cada uma das alíquotas foi calculado o domínio de coerência cristalográfica utilizando o pico (111) da fase cúbica do ZnSe apresentados na tabela 4.3:

Tabela 4.3: Valor da equação de calculado para o pico (111) para cada uma das alíquotas das amostras agitadas e decantadas sintetizadas em pH 5 ou 13.

pH 5 – Amostra Decantada		pH 13 – Amostra Decantada	
Scherrer (111) (nm)		Scherrer (111) (nm)	
Superior	1.82	Superior	2.14
Média	1.91	Média	2.39
Inferior	não calculado	Inferior	2.30
pH 5 – Amostra Agitada		pH 13 – Amostra Agitada	
Scherrer (111) (nm)		Scherrer (111) (nm)	
Superior	1.04	Superior	1.15
Média	1.25	Média	1.31
Inferior	1.65	Inferior	1.31

Vale ressaltar que a equação de Scherrer não foi aplicada para a alíquota Inferior da Amostra sintetizada em pH 5 e mantida em repouso para decantação, pois foi impossível realizar uma decomposição dos picos de modo a ajustar uma função ao pico (111) do ZnSe de uma maneira confiável. Já para as alíquotas Superior e Inferior da amostra sintetizada em pH 13 e mantida sob agitação, e para a alíquota Superior da amostra obtida em pH 5 mantida sob agitação, o pico (111) apresentou-se alargado devido à pouca quantidade de amostra disponível para essas análises. Para esses difratogramas aplicaram-se a decomposição de picos para que fosse possível obter a largura à meia altura e a posição em 2 theta para esses picos.

Observando a tabela 4.3, nota-se que em todas as sínteses uma tendência de que as alíquotas superiores contêm partículas com um valor do domínio de coerência cristalográfica ligeiramente menor. Outra tendência observada é a de que nas amostras obtidas pelas sínteses mantidas em repouso, apresentem um maior valor do domínio de coerência cristalográfica em todas as alíquotas. Esse fato pode ser um indicio de que durante o período de decantação as partículas podem sofrer um crescimento adicional, enquanto a temperatura é gradativamente diminuída para a temperatura ambiente.

Os espectros Raman de todas as amostras estão representados na figura 4.10:

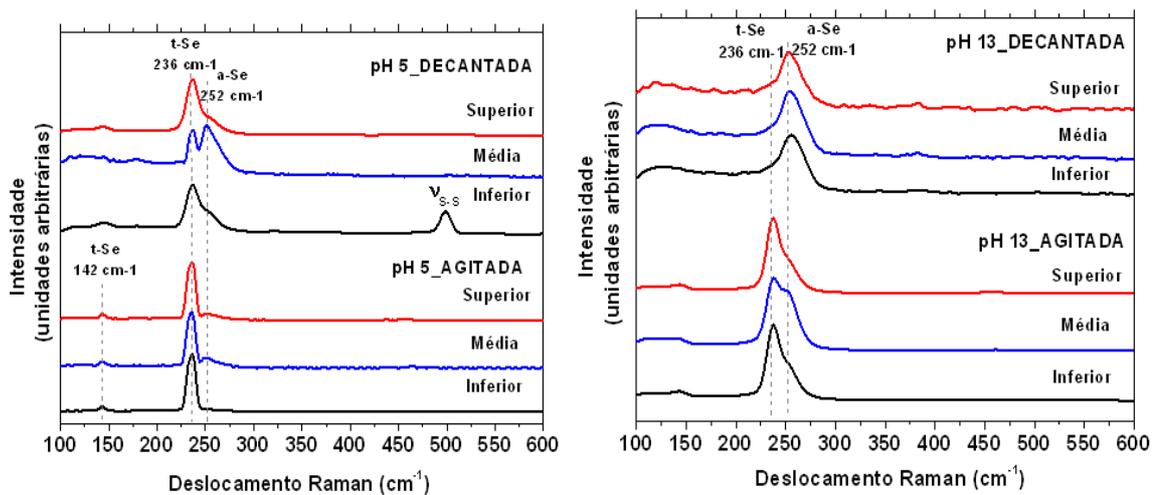


FIGURA 4.10: Espectros Raman de cada uma das alíquotas das amostras: Decantada pH 5, Agitada pH 5, Decantada pH 13, Agitada pH 13.

Novamente, não se observou modos vibracionais relacionados ao ZnSe em nenhuma das amostras, mas sim modos relacionados aos subprodutos, como o Se amorfo e o Se trigonal. A ausência de modos vibracionais relativos ao ZnSe pode ser explicada pelo fato de que o selênio elementar possui uma maior polarizabilidade do que o ZnSe, o que de certo modo faz com que a

intensidade do espectro Raman do ZnSe seja muito inferior à intensidade do espectro Raman do selênio elementar.

Novamente, a espectroscopia Raman se mostrou efetiva em observar o Se amorfo como subprodutos da reação. Vale notar que foi possível identificar nos espectros Raman da alíquota inferior da amostra de pH 5 decantada o modo vibracional de deformação axial relativo à ligação S-S por volta de 497 cm^{-1} presente na cistina.^{114, 115}

A figura 4.11 mostra os espectros de absorção UV-vis das diferentes alíquotas de cada uma das amostras, enquanto que os espectros de emissão fotoluminescente estão representados na figura 4.12:

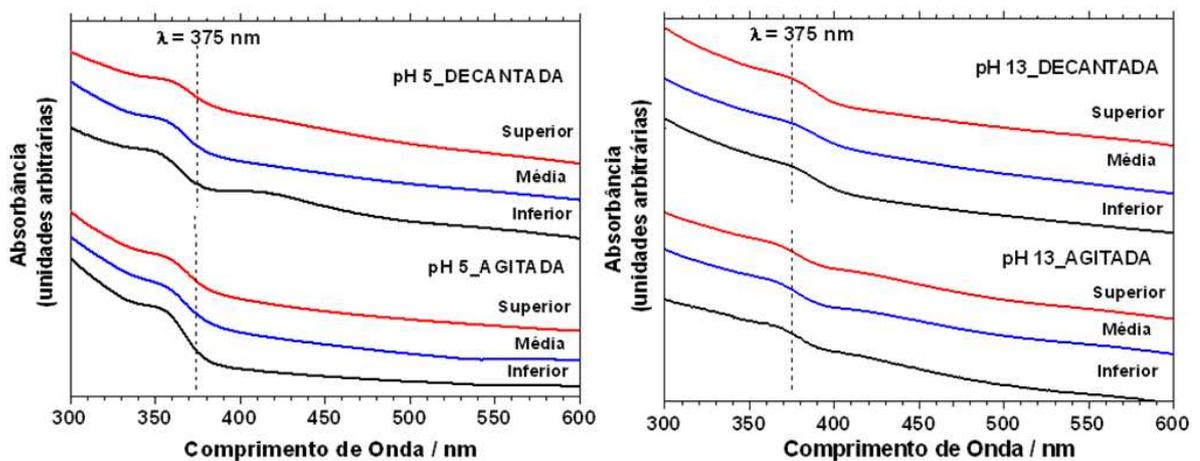


FIGURA 4.11: Espectros de absorção UV-vis de cada uma das alíquotas das amostras: Decantada pH 5, Agitada pH 5, Decantada pH 13, Agitada pH 13.

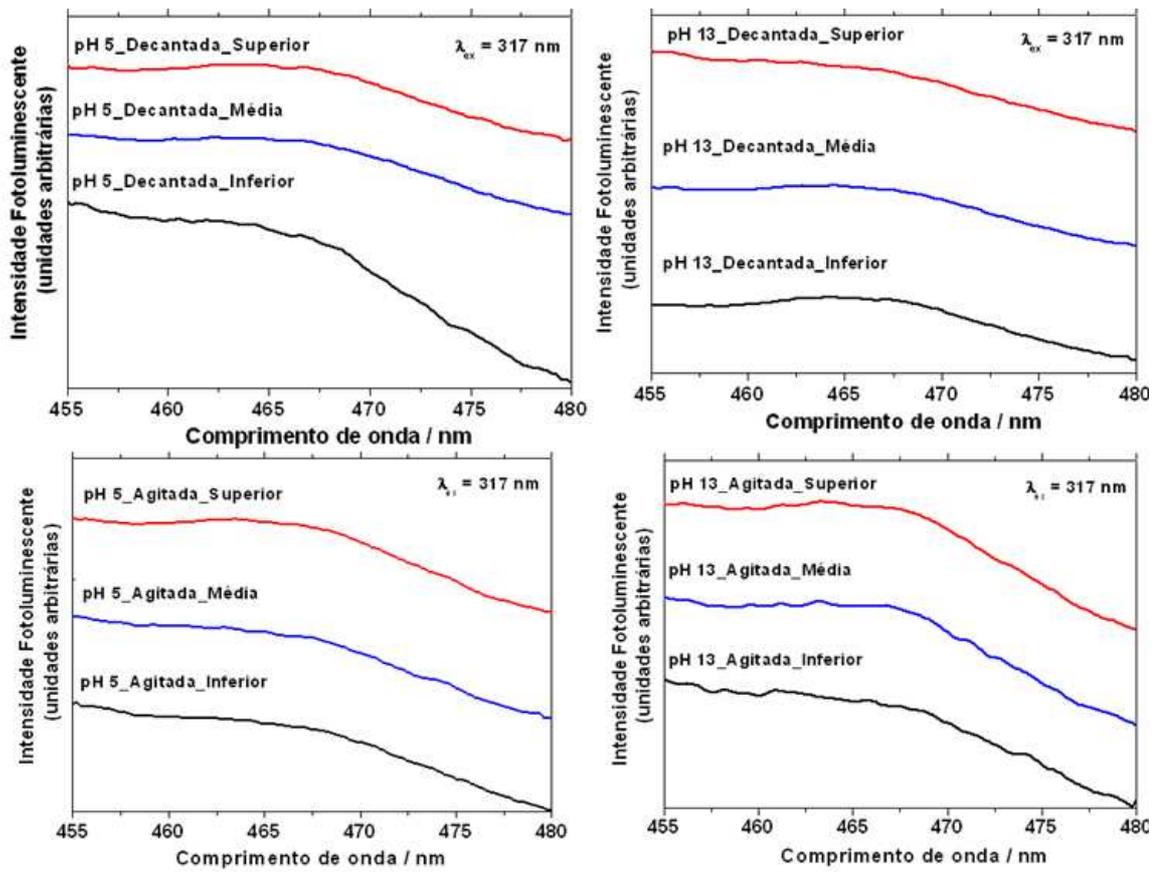


FIGURA 4.12: Espectros de emissão fotoluminescente de cada uma das alíquotas das amostras: Decantada pH 5, Agitada pH 5, Decantada pH 13, Agitada pH 13.

A tabela 4.4 mostra os valores de band gap, calculados pelo método da primeira derivada e os comprimentos de onda de emissão de cada uma das alíquotas:

Tabela 4.4: Comprimento de onda de absorção, emissão e band gap de cada uma das alíquotas das amostras: Decantada pH 5, Agitada pH 5, Decantada pH 13, Agitada pH 13.

	Alíquota	λ absorção (nm)	Band Gap (eV)	λ emissão (nm)
pH 5 – Agitada	Superior	370	3,35	463
	Média	369	3,36	461
	Inferior	368	3,37	462
pH 5 – Decantada	Superior	372	3,33	463
	Média	369	3,36	463
	Inferior	365	3,40	461
pH 13 – Agitada	Superior	378	3,28	464
	Média	378	3,28	463
	Inferior	379	3,27	461
pH 13 - Decantada	Superior	387	3,20	461
	Média	388	3,19	463
	Inferior	388	3,19	463

Para verificar se as amostras sintetizadas apresentaram algum tipo de fenômeno relacionado à redução de tamanho à escala nanométrica, foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção UV-vis e de emissão fotoluminescente de um pó comercial de ZnSe 99,99% do fabricante Alfa Aesar, mostrados na figura 4.13 junto acompanhados do difratograma de raios X.

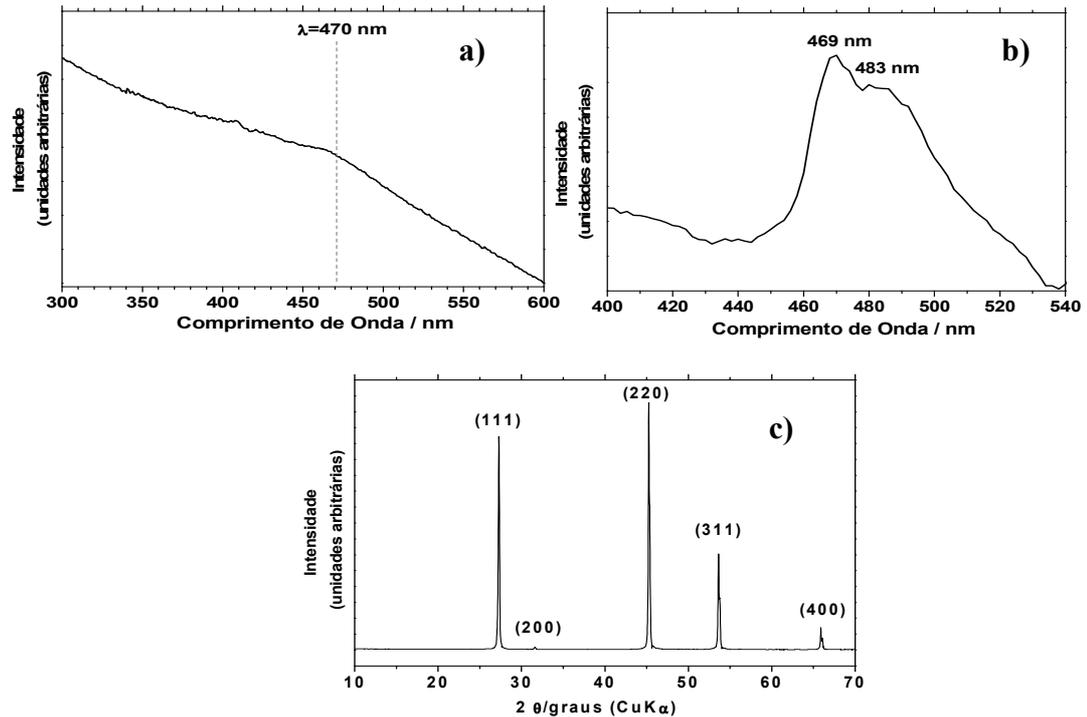


FIGURA 4.13: a) Espectros de absorção UV-vis, b) Espectro de emissão fotoluminescente c) Difratoograma de raios-X do ZnSe Alfa Aesar 99,99%

Nota-se que a absorção no ZnSe 99,99% ocorre em 470 nm, o que corresponde a um band gap de 2,70 eV. Já a emissão é feita por dois picos, sendo que um deles praticamente coincide com o comprimento de onda de absorção, entre 469 e 470 nm, e o outro aparecendo como um ombro em 483 nm. Pela figura 4.13 c) nota-se no padrão de difração do ZnSe 99,99% picos bastante finos o que significa partículas com tamanho micrométrico.

Comparando-se os resultados das alíquotas das amostras sintetizadas em pH 5 e pH 13 com os resultados da amostra comercial de ZnSe 99,99%, nota-se que nas amostras sintetizadas no presente trabalho apresentaram deslocamentos para menores comprimentos de onda no espectro de absorção, e conseqüentemente, maiores valores de band gap. Também pode ser observado o deslocamento em algumas unidades do espectro de emissão para menores comprimentos de onda, além da ausência de qualquer pico adjacente.

Outra diferença que pode ser observada é a modificação das cores das dispersões de uma das alíquotas e do ZnSe comercial, conforme pode ser observado na figura 4.14:

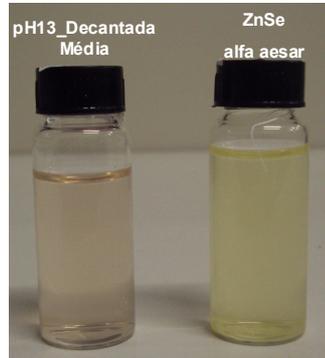


FIGURA 4.14: Foto das dispersões coloidais da alíquota Média da Amostra Decantada pH 13 e da ZnSe 99,99% Alfa Aesar.

Essas diferenças entre as amostras sintetizadas nesse trabalho e a amostra comercial denotam o fato das amostras sintetizadas apresentarem fenômenos ocorridos devido ao tamanho nanométrico desses materiais, como por exemplo, o fenômeno de confinamento quântico.

Ainda a respeito das alíquotas das amostras decantadas e agitadas sintetizadas em pH 5 ou 13, nota-se que os valores de band gap, comprimento de onda de absorção e emissão possuem pequenas diferenças, o que não permite distinguir a presença das diferentes fases indesejadas nessas técnicas realizadas em dispersões aquosas. Isso pode ser explicado pelo fato de que a L-cistina possui baixa solubilidade em água, por volta de $1,12 \times 10^{-2}$ g/ 100 mL de água a 25°C^{115} , enquanto o selênio trigonal e o selênio amorfo são insolúveis em água.¹¹⁶ Sendo assim, durante o processo de ultrassonificação para formar as dispersões, apenas o ZnSe presente nessas alíquotas foi efetivamente disperso, o que permitiu sua detecção pelas técnicas de absorção e emissão.

Complementarmente, foi realizada a análise de microscopia eletrônica de transmissão da alíquota Inferior da amostra pH 5 Decantada, conforme observado na figura 4.15:

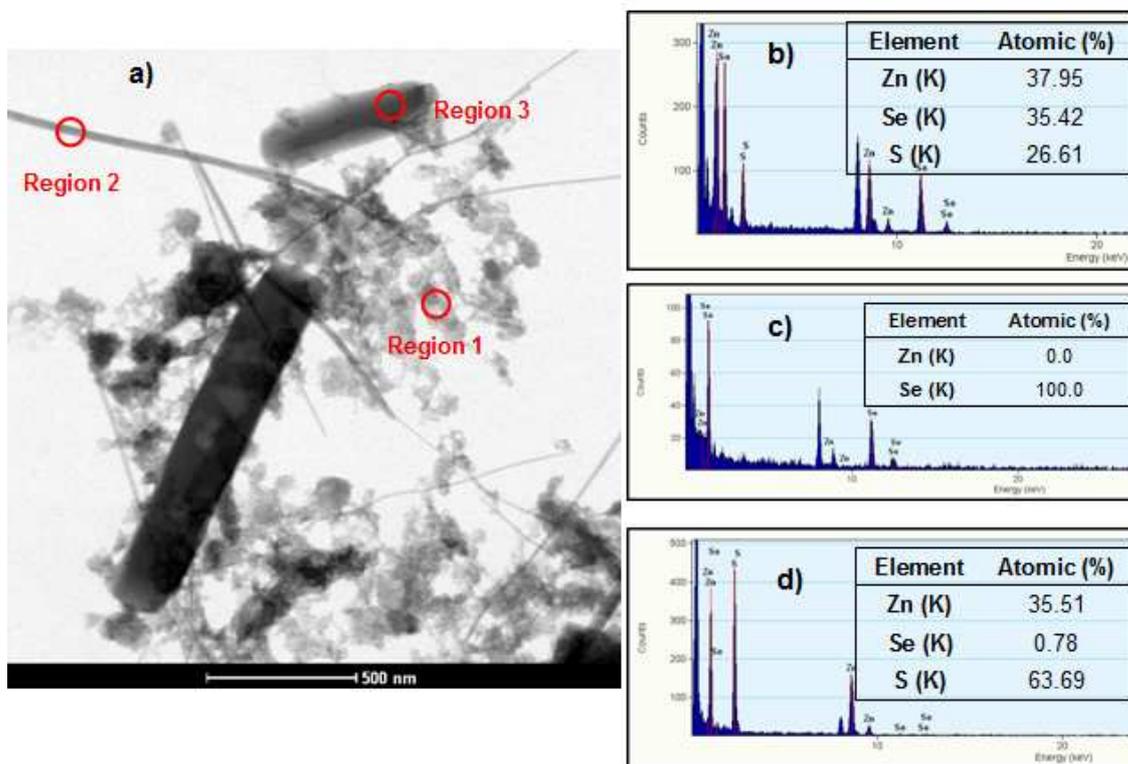


FIGURA 4.15: a) Imagem de TEM de campo claro mostrando que a alíquota inferior pH 5 Decantada é constituída por três morfologias distintas, b) Espectro e EDX da região 1 c) Espectro de EDX da região 2, d) Espectro de EDX da região 3.

Pela figura 4.15 a) nota-se que foram observadas três morfologias distintas nessa amostra. A primeira delas tem o aspecto de partículas aglomeradas, assinalado como região 1 nessa figura. A segunda morfologia tem aspecto de bastões ou fios, assinalado como região 2 nessa imagem, por fim, a terceira morfologia tem aspecto de placas, assinalado como região 3 nessa imagem.

De modo a comprovar que essas diferentes morfologias representariam diferentes fases cristalinas, realizou-se a microanálise pontualmente de cada uma dessas morfologias, obtendo-se assim, os espectros de EDX, de cada uma dessas regiões. O espectro da região 1, representado pela

figura 4.15 b), indica a presença de zinco e selênio, praticamente na proporção 1 para 1, indicando assim, que essas partículas aglomeradas representam o ZnSe, nesse mesmo espectro observa-se também a presença de enxofre, o qual pode ser um indício de que, provavelmente parte do enxofre proveniente da cisteína pode ter sido incorporado à estrutura do ZnSe.

Por sua vez, o espectro da região 2, representado pela figura 4.15 c), indica a presença 100% de selênio na estrutura com morfologia de bastões, indicando assim, que esses bastões, muito provavelmente são constituídos por selênio trigonal. Finalmente, a figura 4.15 d) mostra o espectro de EDX da região 3, o qual indica a presença de cerca de 35% de zinco, menos de 1% de selênio e 63% de enxofre. Esse alto teor de enxofre é um indício de que, provavelmente, essas placas observadas representam a fase de L-cistina.

Pode-se dizer que a imagem e os espectros de EDX demonstrados na figura 4.15 estão de acordo com o difratograma de raios-X apresentado para essa alíquota, tendo em vista, que essas análises apresentam indícios da presença das fases ZnSe, selênio trigonal e L-cistina, conforme indicado no difratograma dessa alíquota.

Complementarmente, foi realizada a análise de microscopia eletrônica de transmissão da alíquota Superior da amostra pH 13 Decantada, conforme observado na figura 4.16:

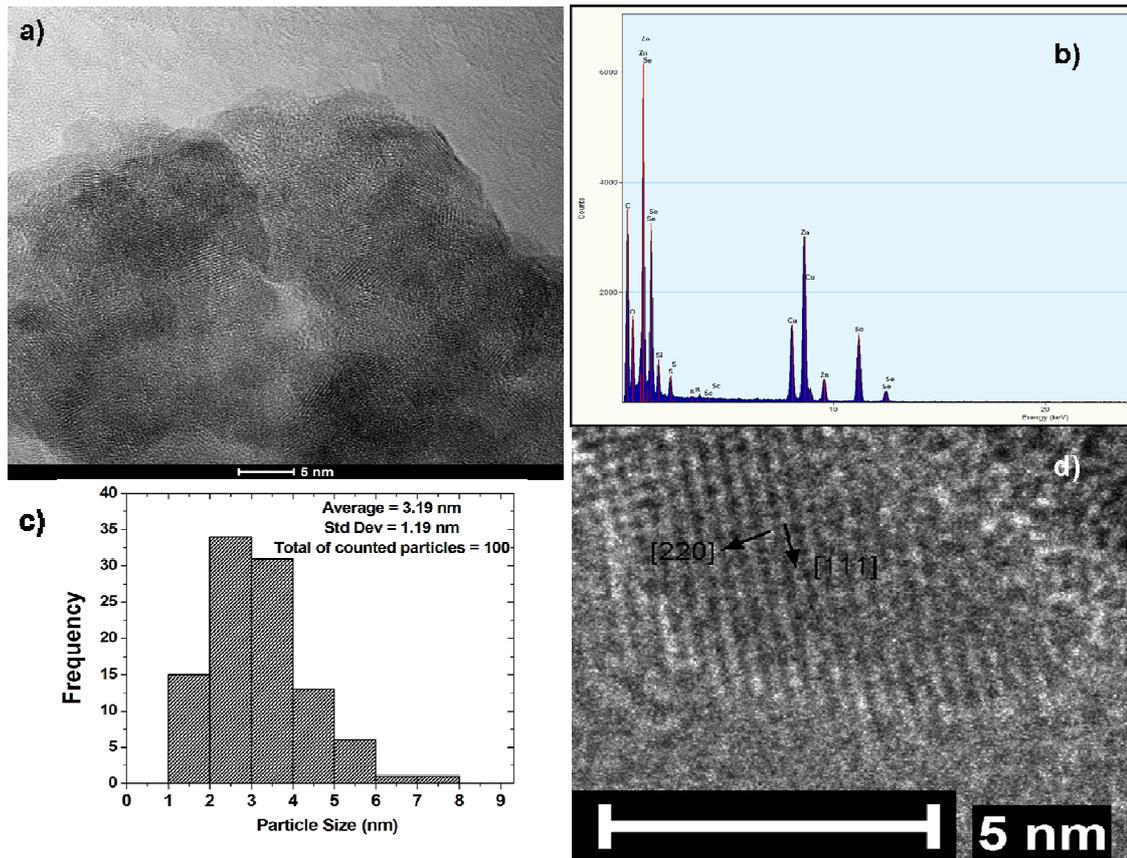
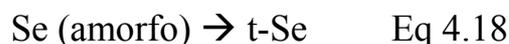
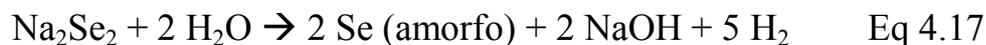


FIGURA 4.16: a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da alíquota Superior da amostra Decantada pH 13, b) Espectro de EDX retirado da região mostrada em a), c) Histograma de tamanho de partícula, indicando um tamanho médio de 3,19 nm, d) Imagem de uma partícula isolada, mostrando os planos indexados relativos ao ZnSe.

Pelas imagens observa-se que foram obtidas amostras com tamanho médio da ordem 3,19 nm, aglomeradas e imersas em uma matriz amorfa. O espectro de EDX mostra que foram observados os elementos zinco e selênio, indicando que as partículas sintetizadas são ZnSe.

Os resultados obtidos nos experimentos de decantação, mostram que dependendo da condição, tanto os alótropos trigonais e amorfo do Se elementar são formados em uma mesma reação. Desse modo, pode-se estabelecer o seguinte conjunto de reações paralelas, o qual foi proposto de acordo com os trabalhos de Klayman e de Gautam^{117,118}:



Durante a reação 4.13, além do NaHSe, pode-se formar também o $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, que por sua vez, pode reagir com o NaHSe e Se remanescentes na solução, gerando o Na_2Se_2 . Este último composto pode ser hidrolizado, gerando o NaOH que modificará o pH do meio formado o Se elementar amorfo. Por fim, conforme mostrado na reação 4.18, esse selênio amorfo pode ser cristalizado espontaneamente em selênio trigonal.

Um indício de que esse mecanismo proposto é o grande responsável pela formação dos subprodutos de selênio elementar é o pH final observado para cada alíquota. Em outras palavras, para as sínteses realizadas inicialmente em pH 5, o pH de todas as alíquotas retiradas ao final foi igual a 8, enquanto que para as sínteses realizadas em pH 13, o pH de todas as alíquotas foi em torno de 11. Indicando assim, que mesmo ao fim da reação o pH do meio é básico, conforme indicado pela reação 4.17.

4.4 - Estudo da Cristalização à Temperatura Ambiente do Selênio amorfo

Há relatos de que é possível a ocorrência de cristalização do Se amorfo para Se trigonal à temperatura ambiente.⁹³ Desse modo, esse estudo mostrou a evolução de uma amostra armazenada a temperatura ambiente, de modo a verificar se essa cristalização é realmente possível. Para esse estudo foi utilizada uma amostra de ZnSe, sintetizada em pH 13 a 90°C por 2 h, na qual a reação de geração do NaHSe foi realizada em 4 h. A figura 4.17 mostra o

difratograma da amostra logo após o término da síntese, e da mesma amostra 4 meses depois.

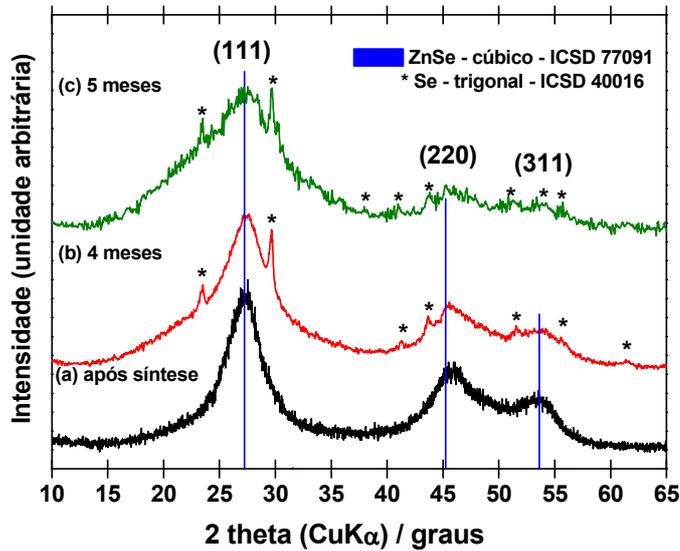


FIGURA 4.17: Difratogramas de raios-X da amostra a) após a síntese b) 4 meses após a síntese c) 5 meses após a síntese.

Nota-se que logo após a síntese, a amostra continha apenas a fase blenda de zinco, cúbica do ZnSe. No entanto, após 4 meses da amostra armazenada à temperatura ambiente é possível observar também a fase trigonal do selênio elementar. Enquanto que a amostra, 5 meses após a síntese já possui mais picos relacionados ao selênio trigonal. A figura 4.18 mostra os espectros Raman da amostra logo após a síntese, 1 mês, 4 meses e 5 meses após a síntese.

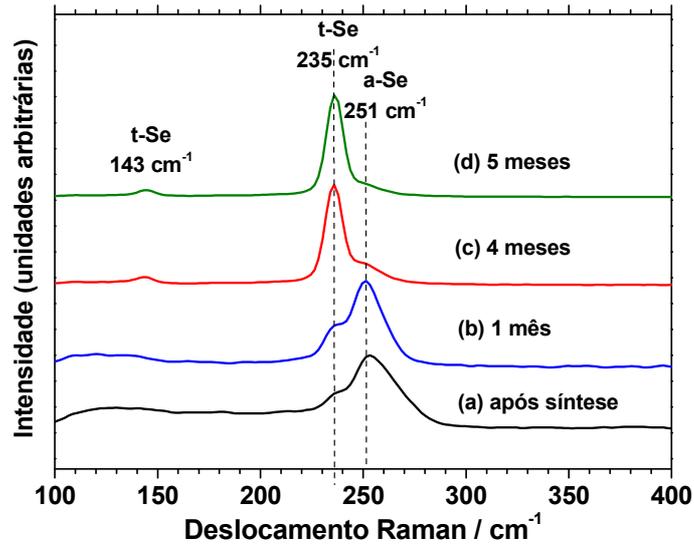


FIGURA 4.18: Espectro Raman da amostra a) após a síntese b) 1 mês após a síntese c) 4 meses após a síntese d) 5 meses após a síntese.

Nota-se que até após 1 mês de síntese é possível observar predominância de picos relacionados ao selênio amorfo, entretanto, há 4 meses depois da realização da síntese, observa-se uma predominância do pico relacionado ao selênio trigonal, tendo essa observação permanecido pra amostra 5 meses após a síntese. A figura 4.19 mostra as imagens de TEM da amostra com 1 mês e 5 meses após a síntese

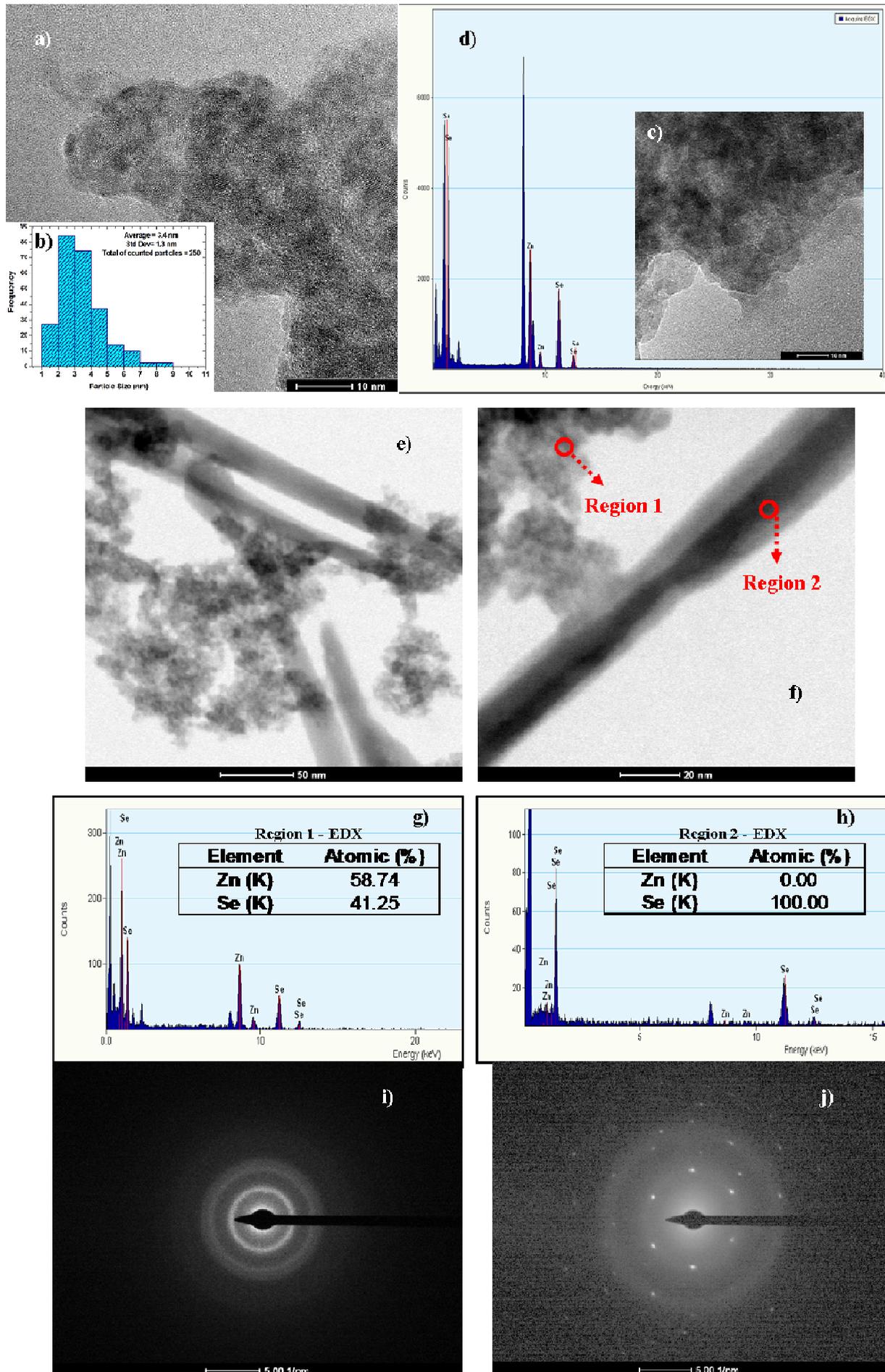


FIGURA 4.19: a) e c) Imagens de TEM da amostra 1 mês após síntese. b) Histograma constituído a partir da contagem de 250 partículas da amostra 1 mês após síntese d) Espectro de EDX retirado da região mostrada em c), e) amostra 4 meses após a síntese, f) amostra 4 meses após a síntese mostrando 2 regiões distintas, g) EDX pontual da região 1, h) EDX pontual da região 2, i) difração de elétrons de uma região similar à região 1, j) difração de elétrons de uma região similar à região 2.

Observa-se, pela figura 4.19 a) a d) que a amostra após um mês de síntese era constituída por partículas quase esféricas, de tamanho médio por volta de 3,4 nm, as análises de EDX mostram a presença de zinco e selênio, indicando que as nanopartículas são de fato ZnSe. Já pela figuras 4.19 e) e f) é possível observar além das nanopartículas de ZnSe, a presença de estruturas de morfologia de bastões, a figura 4.19 g), mostra que sobre as partículas da figura f) que há cerca de 59% de zinco e 41% de selênio.

O fato de não ter sido encontrada a estequiometria de 50% de selênio e 50% de zinco, pode ser explicado baseado no fato de que o EDX quantitativo não levou em conta a presença dos elementos cobre e carbono, os quais estão presentes na composição do *grids* para TEM nos quais a amostra foi depositada. Outra possível explicação para esse desvio pode estar baseada no fato de que o selênio foi encontrado em quantidade inferior à esperada, pois, parte do selênio que deveria estar presente na estrutura do ZnSe poderia ter difundido e contribuído para a formação do selênio trigonal.

A imagem 4.19 h), o qual foi retirado da região com morfologia de bastão, mostra que esses bastões são constituídos 100% por selênio. Por fim, as imagens 4.19 i) e j), respectivamente, mostram que as partículas de ZnSe possuem um padrão de difração de policristais, enquanto que os bastões de selênio elementar possuem um padrão de difração de monocristais.

Analisando de forma conjunta os resultados de DRX, espectroscopia Raman e TEM, pode-se concluir que em um período de 4 a 5 meses de armazenamento à temperatura ambiente que parte do selênio amorfo que estava presente nessas partículas, de fato, foi cristalizado para selênio trigonal.

5 - Conclusões Finais

Os resultados obtidos como um todo nesse trabalho permitem traçar as seguintes conclusões:

O Planejamento Fatorial 2^2 mostrou que os fatores temperatura, pH e a interação entre eles não possuem significância estatística no que diz respeito ao domínio de coerência cristalográfica. No entanto, esse estudo foi importante em mostrar a geração de subprodutos na síntese em meio ácido.

O simples procedimento de decantação permitiu que fossem identificadas fases cristalinas contaminantes presentes ao longo de diferentes alíquotas presentes na síntese do ZnSe, tanto em pH 5 como em pH 13.

A espectroscopia Raman se mostrou útil na identificação de subprodutos não detectáveis pela DRX. Por exemplo, selênio elementar amorfo e selênio cristalino trigonal. Mostrando assim, ser uma técnica necessária para a testar a pureza das nanopartículas de ZnSe.

Entre as diferentes condições de síntese notou-se que não houveram variações sistemáticas nos valores de band gap (3.3 eV) no pico de emissão fotoluminescente (463 nm). Além disso, não foram possíveis detectar a presença de subprodutos da síntese por meio dessas técnicas de caracterização óptica.

Referências Bibliográficas

1. SOLYMAR, L.; WALSH, D. "Semiconductors". IN: *Electrical Properties of Materials*. 8^a ed. SOLYMAR, L.; WALSH, D. Reino Unido, Oxford University Press, 2010. p 120-156.
2. TILLEY, R. J. D. "Electronic conductivity of solids". IN: *Understanding the Solids*. 1^a ed. TILLEY, R. J. D. Reino Unido, John Wiley and Sons, 2004. p 391-404.
3. CALLISTER, W. D. "Semiconductivity". IN: *Materials Science and Engineering, An Introduction*. 7^a ed. CALLISTER, W. D. Estados Unidos, Wiley Interscience, 2007. p 679-694.
4. FRENKEL, J. "On the Transformation of light into Heat in Solids. I". *Phys. Rev. B*, **37**: 17, 1931.
5. VAN VECHTEN, J. A.; PHILLIPS, J. C. "New set of Tetrahedral Covalent Radii". *Phys. Rev. B*, **2**(6): 2160, 1970.
6. ADACHI, S. "Structural properties". IN: *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. ADACHI, S. Reino Unido, John Wiley & Sons Ltd, 2005. p 1-21.
7. NOZIK, A. J.; MICIC, O. I. "III-V Quantum Dots and Quantum Dots Arrays: synthesis, optical properties, photogenerated carrier dynamics and applications to photon conversion". IN: *Semiconductor and Metal Nanocrystals*. 1^a ed. KLIMOV, V. I. Estados Unidos, Taylor and Francis, 2005. p 327-384.
8. BERG, J. C. "Colloidal systems: phenomenology and characterization". IN: *An Introduction to Interfaces and Colloids The Bridge to Nanoscience*. 1^a ed. BERG, J. C. Cingapura, World Scientific, 2010. p 345-454.
9. PASHLEY, R. M.; KARAMAN, M. E. "Types of colloidal systems". IN: *Applied and Colloid Surface Chemistry*. 1^a ed. PASHLEY, R. M.; KARAMAN, M. E. Reino Unido, John Wiley & Sons Ltd, 2004. p 5-6.
10. SHAW, D. J. "The colloidal state". IN: *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 4^a ed. SHAW, D. J. Reino Unido, Elsevier Science, 2003. p 1-20.
11. LEITE, E. R.; RIBEIRO, C. "Basic Principles: Thermodynamics and Colloidal Chemistry". IN: *Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals*. 1^a ed. LEITE, E. R.; RIBEIRO, C. Estados Unidos. Springer, 2012. p 7-18.
12. PENN, R. L. "Kinetics of Oriented Aggregation". *J. Phys. Chem. B*, **108**: 12707, 2004.
13. TRINDADE, T.; O'BRIEN, P.; PICKETT, N. L. "Nanocrystalline semiconductors: synthesis, properties, and perspectives". *Chem. Mater.*, **13**: 3843, 2001.
14. ALIVISATOS, A. P. "Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals". *J. Phys. Chem.*, **100**: 13226, 1996.
15. REISS, P.; PROTIÈRE, M.; LI, L. "Core/Shell semiconductor nanocrystals" – *Small*, **5**(2): 154, 2009.

16. REMPEL, J. Y. *Insights into formation of semiconductor nanocrystals: from First Principles Calculations to Kinetic Models of nucleation and growth*, Cambridge – MA-USA , Massachusetts Institute of Technology, 2008, Tese de doutorado, 202 p.
17. MURRAY, C. B. *Synthesis and characterization of II-VI quantum dots and their assembly into 3D quantum dots superlattices*, Cambridge – MA- USA, Massachusetts Institute of Technology, 1995, Tese de doutorado, 166 p.
18. YEH, C. Y.; LU, Z. W.; FROYEN, S.; ZUNGER, A. “Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors”. *Phys. Rev. B.*, **46**: 10086, 1992.
19. REISS, P. “ZnSe based colloidal nanocrystals: synthesis, shape control, core/shell, alloy and doped systems”. *New J. Chem.*, **31**: 1843, 2007.
20. GAVRUSHCHUK, E. M. “Polycrystalline Zinc Selenide for IR Optical Applications”. *Inorg. Mater.*, **39**(30): 883, 2003.
21. KLEIN, C. A.; diBENEDETTO, B.; PAPPIS, J. “ZnS, ZnSe, and ZnS/ZnSe windows: their impact on FLIR system performance”. *Opt. Eng.*, **25**(4): 519, 1986.
22. HARRINGTON, J. A.; GREGORY, D. A.; OTTO, Jr W. F. “Infrared absorption in chemical laser window materials”. *Appl. Optics*, **15**(8): 1953, 1976.
23. GAUL, D. A.; REES Jr, W. S. “True Blue Inorganic Optoelectronic Devices”. *Adv. Mater.*, **12**(13): 935, 2000.
24. HO, E. *Growth and doping of zinc selenide using alternative gaseous source epitaxial techniques*, Cambridge – MA – USA, Massachusetts Institute of Technology, 1996, 169 p.
25. ZHANG, F.; LI, L.; DING, Y.; WANG, Y. “Application of Functionalized ZnSe Nanoparticles”. *J Fluoresc.*, **20**: 837, 2010.
26. ZHANG, L.; YANG, H.; YU, J.; SHAO, F. ; LI, L.; ZHANG, F.; ZHAO, H. “Controlled Synthesis and Photocatalytic Activity of ZnSe Nanostructured Assemblies with Different Morphologies and Crystalline Phases”. *J. Phys. Chem. C*, **113**: 5434, 2009.
27. ZHANG, Y.; HU, C.; FENG, B.; WANG, X.; WAN, B. “Synthesis and photocatalytic property of ZnSe flowerlike hierarchical structure”. *Appl. Surf. Sci.*, **257**(24): 10679, 2011.
28. CAO, H.; XIAO, Y.; ZHANG, S. “The synthesis and photocatalytic activity of ZnSe microspheres”. *Nanotechnology*, **22**: 15604, 2011.
29. CHESTNOY, N.; HULL, R.; BRUS, L. E. “Higher excited electronic states in clusters of ZnSe, CdSe, and ZnS: Spin-orbit, vibronic, and relaxation phenomena”. *J. Phys. Chem.*, **85**(4): 2237, 1986.
30. MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. “Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites”. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**: 8706, 1993.

31. BOWEN KATARI, J. E.; COLVIN, V. L.; ALIVISATOS, A. P. "X-ray photoelectron spectroscopy of CdSe nanocrystals with applications to studies of the nanocrystal surface". *J. Phys. Chem.*, **98**: 4109, 1994.
32. HINES, M. A.; GUYOT-SIONNEST, P. "Bright UV-Blue luminescent colloidal ZnSe nanocrystals". *J. Phys. Chem. B*, **102**(19): 3655, 1998.
33. PENG, Z. A.; PENG, X. "Mechanisms of the shape evolution of CdSe nanocrystals". *J. Am. Chem. Soc.*, **123**: 1389, 2001.
34. PENG, X. "Green chemical approaches toward high-quality semiconductor nanocrystals". *Chem. Eur. J.*, **8**(2): 334, 2002.
35. LI, L. S.; PRADHAN, N.; WANG, Y.; PENG, X. "High quality ZnSe and ZnS nanocrystals formed by activating zinc carboxylate precursors". *Nano Lett.*, **4**(11): 2261, 2004.
36. REISS, P.; QUEMARD, G.; CARAYON, S.; BLEUSE, J.; CHANDEZON, F.; PRON, A. "Luminescent ZnSe nanocrystals of high color purity". *Mater. Chem. Phys.*, **84**(1): 10, 2004.
37. CHEN, H. S.; LO, B.; HWANG, J. Y.; CHANG, G. Y.; CHEN, C. M.; TASI, S. J.; WANG, S. J. J. "Colloidal ZnSe, ZnSe/ZnS, and ZnSe/ZnSeS quantum dots synthesized from ZnO". *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17119, 2004.
38. ZHANG, L. J.; SHEN, X. C.; LIANG, H.; YAO, J. T. "Multiple families of magic-sized ZnSe quantum dots via noninjection one-pot and hot-injection synthesis". *J. Phys. Chem. C*, **114**, 21921, 2010.
39. BRENNAN, J. G.; SIEGRIST, T.; CARROLL, P. J.; STUCZYNSKI, S. M.; BRUS, L. E.; STEIGERWALD, M. L. "The preparation of large semiconductor clusters via the pyrolysis of a molecular precursor". *J. Am. Chem. Soc.*, **111**(11), 4141, 1989.
40. GREEN, M.; O'BRIEN, P. "Recent advances in the preparation of semiconductors as isolated nanometric particles: new routes to quantum dots". *Chem. Comm.*, **1999**, 2235, 1999.
41. FAN, D.; AFZAAL, M.; MALIK, A.; NGUYEN, C. Q.; O'BRIEN, P.; THOMAS, P. J. "Using coordination chemistry to develop new routes to semiconductor and other materials". *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 1878, 2007.
42. MALIK, M. A.; AFZAAL, M.; O'BRIEN, P. "Precursor Chemistry for Main Group in Semiconducting Materials". *Chem. Rev.*, **110**, 4417, 2010.
43. CROUCH, D.; NORAGER, S.; O'BRIEN, P.; PARK, J. H.; PICKETT, N. "New synthetic routes for quantum dots". *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **361**, 297, 2003.
44. CUMBERLAND, S. L.; HANIF, K. M.; JAVIER, A.; KHITROV, G. A.; STROUSE, G. F.; WOESSNER, S. M.; YUN, C. S. "Inorganic clusters as single-source precursors for preparation of CdSe, ZnSe, and CdSe/ZnS nanomaterials". *Chem. Mater.*, **14**, 1576, 2002.
45. Diethylzinc; MSDS 668729 [Online]; Sigma Aldrich: São Paulo-SP, 14/01/2012, <http://www.sigmaaldrich.com>. (acessado 23 de junho de 2012).

46. KAWA, M.; MORII, H.; IOKU, A.; SAITA, S.; OKUYAMA, K. "Large-scale production of CdSe nanocrystal by a continuous flow reactor". *J. Nanopart. Res.*, **5**(1,2): 81, 2003.
47. PENG, X.; MANNA, L.; YANG, W.; WICKHAM, J.; SCHER, E.; KADAVANICH, A.; ALIVISATOS, A. P. "Shape control of CdSe nanocrystals". *Nature*, **404**(2): 59, 2000.
48. WANG, F.; TANG, R.; BUHRO, W. E. "The trouble with TOPO; Identification of adventitious impurities beneficial to the growth of Cadmium Selenide quantum dots, rods, and wires". *Nano Let.*, **8**(10): 3521, 2008.
49. PARAK, W.; GERION, D.; PELLEGRINO, T.; ZANCHET, D.; MICHEEL, C.; WILLIAMS, S. C.; BOUDREAU, R.; LE GROS, M. A.; LARABELL, C. A.; ALIVISATOS, A. P. "Biological applications of colloidal nanocrystals". *Nanotechnology*, **14**: R15, 2003.
50. SMITH, A. M.; GAO, X.; NIE, S. "Quantum dot nanocrystals for in vivo molecular and cellular imaging". *Photochem. Photobiol.*, **80**(3): 377, 2004.
51. RAJH, T.; MICIC, O. I.; NOZIK, A. J. "Synthesis and characterization of surface-modified colloidal cadmium telluride quantum dots". *J. Phys. Chem.*, **97**: 11999, 1993.
52. ROGACH, A. L.; KATSIKAS, L.; KORNOWSKI, A.; SU, D.; EYCHMULLER, A.; WELLER, H. "Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals". *Ber Bunsen-Ges Phys Chem.*, **100**: 1772, 1996.
53. ROGACH, A. L.; KORNOWSKI, A.; GAO, M.; EYCHMULLER, A.; WELLER, H. "Synthesis and characterization of a size series of extremely small thiol-stabilized CdSe nanocrystal". *J Phys Chem B*, **103**: 3065, 1999.
54. VOSSMEYER, T.; KATSIKAS, L.; GIERSIG, M.; POPOVIC, I. G.; DIESNER, K.; CHEMSEDDINE, A.; EYCHMULLER, A.; WELLER, H. "CdS nanoclusters: synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift". *J Phys Chem.*, **98**: 7665, 1994.
55. SHAVEL, A.; GAPONIK, N.; EYCHMULLER, A. "Efficient UV-blue photoluminescing thiol-stabilized water-soluble alloyed ZnSe(S) nanocrystals". *J Phys Chem B*, **108**: 5905, 2004.
56. WANG, C.; GAO, X.; MA, Q.; SU, X. "Aqueous synthesis of mercaptopropionic acid capped Mn²⁺-doped ZnSe quantum dots", *J. Mater. Chem.*, **19**: 7016, 2009.
57. LIU, J.; WEI, X.; QU, Y.; CAO, J.; CHEN, C.; JIANG, H. "Aqueous synthesis and bio-imaging application of highly luminescent and low cytotoxicity Mn²⁺-doped ZnSe nanocrystals". *Mater. Lett.*, **65**(14): 2139, 2011.
58. BAE, W.; MEHRA, R. K. "Cysteine-capped ZnS nanocrystallites: Preparation and characterization". *J. Inorg. Biochem.*, **70**(2): 125, 1998.
59. PARK, C.; YOON, T. H. "L-Cysteine-induced photoluminescence enhancement of CdSe/ZnSe quantum dots in aqueous solution". *Colloids Surf., B*, **75**: 472, 2010.

60. DA-QIN, Y.; WEI, F.; HONG-CAI, W.; XIAO-ZENG, L.; JUN-FENG, Q. "Optical properties of conjugated polymer-ZnSe nanocrystal nanocomposites". *Chin. Phys. B*, **19**(1): 17304-1, 2010.
61. LEE, J. H.; KIM, Y. A.; KIM, K.; HUH, Y. D.; HYUN, J. W.; KIM, H. S.; NOH, S. J.; HWANG, C. S. "Syntheses and optical properties of the water-dispersible ZnS:Mn nanocrystals surface capped by L-Aminoacid Ligands: Arginine, Cysteine, Histidine, and Methionine". *Bull. Korean Chem. Soc.*, **28**(7): 1091, 2007.
62. ZHENG, Y.; YANG, Z.; YING, J. Y. "Aqueous synthesis of Glutathione-capped ZnSe and $Zn_{1-x}Cd_xSe$ alloyed quantum dots". *Adv. Mater.*, **19**(11): 1475, 2007.
63. LIU, J.; SONSHINE, D. A.; SHERVANI, S.; HURT, R. H. "Controlled release of biologically active silver from nanosilver surfaces". *ACSNano*, **4**(11): 6903, 2010.
64. GRUEN, L. C. "Interaction of amino acids with silver(I) ions". *Biochim. Biophys. Acta*, **386**: 270, 1975.
65. LEE, S. B.; MARTIN, C. R. "pH-Switchable, ion-permselective gold nanotubule membrane based on chemisorbed cysteine". *Anal. Chem.*, **73**(4): 768, 2001.
66. LI, Y.; CHEN, J.; ZHU, C.; WANG, L.; ZHAO, D.; ZHUO, S.; WU, Y. "Preparation and application of cysteine-capped ZnS nanoparticles as fluorescence probe in the determination of nucleic acids". *Spectrochim. Acta, Part A*, **69**: 1719, 2004.
67. SHASTRI, L. A.; KAILASA, S. K.; WU, H. F. "Cysteine-capped ZnSe quantum dots as affinity and accelerating probes for microwave enzymatic digestion of proteins via direct matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometric analysis". *Rapid Commun. MassSpectrom.*, **23**: 2247, 2009.
68. XU, X.; GIMÉNEZ, S.; MORA-SERO, I.; ABATE, A.; BISQUERT, J., XU, G. "Influence of cysteine adsorption on the performance of CdSe quantum dots sensitized solar cells". *Mater. Chem. Phys.*, **124**(1): 709, 2010.
69. RALPH, T. R.; HITCHMAN, M. L.; MILLINGTON, J. P.; WALSH, F. C. "The electrochemistry of L-cystine and L-cysteine Part 1: Thermodynamic and kinetic studies". *J. Electroanal. Chem.*, **375**: 1, 1994.
70. RALPH, T. R.; HITCHMAN, M. L.; MILLINGTON, J. P.; WALSH, F. C. "The electrochemistry of L-cystine and L-cysteine Part 2: Electrosynthesis of L-cysteine at solid electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, **375**: 17, 1994.
71. LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. "Amino acids, peptides and proteins". IN: *Principles of Biochemistry*, 4th ed. LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. Estados Unidos, W. H. Freeman, 2005, p 80.
72. CHERIN, P.; UNGER, P. "The crystal structure of trigonal selenium". *Inorg. Chem.*, **6**(8): 1589, 1967.
73. CHERIN, P.; UNGER, P. "Refinement of the crystal structure of α -Monoclinic Se". *Acta Cryst. B*, **28**: 313, 1972.

74. MIYAMOTO, Y. "Structure and phase transformation of Rhombohedral Selenium composed of Se_6 molecules". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**: 1813, 1980.
75. NAGATA, K.; ISHIBASHI, K.; MIYAMOTO, Y. "Raman and infrared spectra of Rhombohedral Selenium". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**: 463, 1981.
76. AKAHAMA, Y.; KOBAYASHI, M.; KAWAMURA, H. "Structural studies of pressure-induced phase transitions in Selenium up to 150 GPa". *Phys.Rev.B.* **47**(1): 20, 1993.
77. CORB, B. W.; WEI, W. D.; AVERBACH, B. L. "Atomic models of Amorphous Selenium". *J. Non-Cryst. Solids*, **53**: 29, 1982.
78. BURBANK, R. D. "The crystal structure of α -Monoclinic Selenium". *Acta Cryst.*, **4**: 140, 1951.
79. TAKAHASHI, T.; MURANO, K.; NAGATA, K.; MIYAMOTO, Y. "X-ray photoemission study of a new allotrope of solid selenium (rhombohedral Se consisting of Se_6 ring molecules)". *Phys. Rev. B*, **28**(8): 4893, 1983.
80. MURPHY, K. E.; ALTMAN, M. B.; WUNDERLICH, B. "The monoclinic to trigonal transformation in selenium". *J. Appl. Phys.*, **48**, 4122, 1977.
81. GATES, B.; MAYERS, B.; CATTLE, B.; XIA, Y. "Synthesis and characterization of uniform nanowires of Trigonal Selenium". *Adv. Funct. Mater.*, **12**(3): 219, 2002.
82. CAO, X.; XIE, Y.; ZHANG, S.; LI, F. "Ultra-thin Trigonal Selenium Nanoribbons developed from Series Wound Bead". *Adv. Mater.*, **16**(7): 649, 2004.
83. MOODY, J. W.; HIMES, R. C. "Monoclinic Selenium crystal growth". *Mat. Res. Bull.*, **2**: 523, 1967.
84. SPEAR, W. E. "Carrier mobility and charge transport in Monoclinic Se Crystals". *J. Phys. Chem. Solids*. **21**: 110, 1961.
85. DALRYMPLE, R. J. F.; SPEAR, W. E. "A Comparison of the Electronic Structure and Properties of Orthorhombic Sulphur and Monoclinic Selenium". *J. Phys. Chem. Solids*. **33**: 1071, 1962.
86. CAYWOOD, J. M.; MEAD, C. A. "Charge transport through α -Monoclinic Selenium". *J. Phys. Chem. Solids*, **31**: 983, 1970.
87. SHU, H.-C.; GAUR, U.; WUNDERLICH, B. "Heat capacity and stability of Monoclinic Selenium". *Termochim. Acta*, **34**: 63, 1979.
88. CERNOSEK, Z.; HOLUBOVÁ, J.; CERNOSKOVÁ, E. "Allotropic transformation of Se_8 to Se_n ". *J. Therm. Anal. Calorim*, **103**: 429, 2011.
89. MINAEV, V. S.; TIMOSHENKOV, S. P.; KALUGIN, V. V. "Structural and phase transformation in condensed Selenium". *J Optoelectron Adv M.*, **7**(4): 1717, 2005.

90. COOPER, W. C.; WESTBURY, R. A. "The Structure of Selenium". IN: *Selenium*. ZINGARO, R. A. E COOPER, W. C. 1ª Edição, Van Nostrand Reinhold Company, Estados Unidos, 1974, p 87-148.
91. DIMITRIJEVIC, N. M.; KAMAT, P. V. "Photoelectrochemistry in particulate systems. 8. Photochemistry of Colloidal Selenium". *Langmuir*, **4**: 782, 1988.
92. BYE, R. "Critical examination of some common reagents for reducing Selenium species in chemical analysis". *Talanta*, **30**(12): 993, 1983.
93. GOBRECHT, H.; WILLERS, G.; WOBIG, D. "Transformations of Red Amorphous and Monoclinic Selenium". *J. Phys. Chem Solids*, **31**: 2145, 1970.
94. HENNINGER, E. H.; BUSCHERT, R. C.; HEATON, L. "Atomic Radial Distribution in Amorphous Selenium by X-Ray and Neutron Diffraction". *J. Chem. Phys.*, **46**: 586, 1967.
95. KAPLOW, R.; ROWE, T. A.; AVERBACH, B. L. "Atomic arrangement in Vitreous Selenium". *Phys. Rev.*, **168**(3): 1068, 1968.
96. HANSEN, F. Y.; KNUDSEN, T. S.; CARNEIRO, K. "Structure of amorphous selenium studied by neutron diffraction". *J. Chem. Phys.*, **62**: 1556, 1975.
97. SATOW, T.; UEMURA, O.; OIZUMI, S. "The structure of Amorphous Selenium". *J. Non-Cryst. Solids*, **27**: 139, 1978.
98. KIM, C. S.; BOOLCHAND, P. "Chemical bonding in sulfur, selenium, and tellurium from ^{129}I and ^{125}Te Mossbauer Investigations". *Phys. Rev.B*, **19**(6): 3187, 1979.
99. KOLOBOV, A. V.; OYANAGI, H.; TANAKA, K.; TANAKA, K. "Structural study of amorphous selenium by in situ EXAFS: Observation of photoinduced bond alternation". *Phys. Rev. B*, **55**(2): 726, 1997.
100. BULLET, D. W. "Electronic structure of Trigonal and Amorphous Selenium". *J. Phys. Chem C: Solid State Phys*, **8**: L377, 1975.
101. JOANNOPOULOS, J. D.; SCHLUTER, M. ; COHEN, M. L. "Electronic structure of trigonal and amorphous Se and Te". *Phys. Rev. B*, **11**(6): 2186, 1975.
102. ZHANG, H. Y.; HU, Z. Q. ; LU, K. "Transformation from the amorphous to the nanocrystalline state in pure Selenium". *NanoStructur. Mater.*, **5**(1): 41, 1995.
103. TICHÝ, L.; TICHÁ, H.; NAGELS, P.; SLEECKX, E.; CALLAERTS, R. "Optical gap and Urbach edge slope in a-Se". *Mater. Lett.*, **26**: 279, 1996.
104. PFEIFFER, G.; PAESLER, M. A.; AGARWAL, S. C. "Reversible photodarkening of amorphous arsenic chalcogens". *J. Non-Cryst. Solids*, **130**(2): 111, 1991.
105. REZNIK, A.; BARANOVSKII, S. D.; RUBEL, O.; JUSKA, G.; KASAP, S. O.; OHKAWA, Y.; TANIOKA, K.; ROWLANDS, J. A. "Avalanche multiplication phenomenon in amorphous semiconductors: Amorphous selenium versus hydrogenated amorphous silicon." *J. Appl. Phys.*, **102**: 53711-1, 2007.

106. CHANG, R.; ROMO, P. "The atomic radial distribution function in amorphous selenium". *Acta Cryst.*, **23**: 700, 1967.
107. MAROTTI, R. E.; GUERRA, D. N. ; BELLO, C. ; MACHADO, G. ; DALCHIELE, E. A. "Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential". *Sol. Ener. Mat. Sol. C.*, **82**: 85, 2004.
108. CHEN, Z.; SHEN, Y.; XIE, A.; ZHU, J.; WU, Z.; HUANG, F. "L-Cysteine-assisted controlled synthesis of Selenium nanospheres and nanorods". *Cryst. Growth Des.*, **9**(3): 1327, 2009.
109. SÉBY, F.; POTIN-GAUTIER, M.; GIFFAUT, E.; BORGE, G.; DONARD, O. F. X. "A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25°C". *Chem. Geol.*, **171**: 173, 2001.
110. SHAKIR, M.; KUSHWAHA, S. K.; MAURYA, K. K.; BHAGAVANNARAYANA, G.; WAHABA, M. A. "Characterization of ZnSe nanoparticles synthesized by microwave heating process". *Solid State Commun.*, **149**: 2047, 2009.
111. POL, S. V.; POL, V. G.; GEDANKEN, A. "Encapsulating ZnS and ZnSe Nanocrystals in the Carbon Shell: A RAPET Approach". *J. Phys. Chem. C*, **111**(36): 13309, 2007.
112. YANG, K.; CUI, Q.; HOU, Y.; LIU, B.; ZHOU, Q.; HU, J.; MAO, H. K.; ZOU, G. "Pressure-induced crystallization and phase transformation of amorphous selenium: Raman spectroscopy and x-ray diffraction studies" *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**: 425220, 2007.
113. YANNOPOULOS, S. N.; ANDRIKOPOULOS, K. S. "Raman scattering study on structural and dynamical features of noncrystalline selenium". *J. Chem. Phys.*, **121**(10): 4747, 2007.
114. EDSALL, J. T.; OTVOS, J. W.; RICH, A. "Raman spectra of amino acids and related compounds. VII. Glycylglycine, Cysteine, Cystine and Other amino acids". *J. Am. Chem. Soc.*, **72**: 474, 1950.
115. ZHU, G.; ZHU, X.; FAN, Q.; WAN, X. "Raman spectra of amino acids and their aqueous solutions", *Spectrochim. Acta, Part A*, **78**: 1187, 2011.
116. LIDE, D. R.(editor) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84^a ed. CRC Press LLC, 2004. 2475 p.
117. KLAYMAN, D. L.; GRIFFIN, T. S. "Reaction of selenium with sodium borohydride in protic solvents. A Facile Method for the introduction of selenium into organic molecules". *J. Am. Chem. Soc.*, **95**(1): 197, 1973.
118. GAUTAM, U. K.; NATHA, M.; RAO, C. N. R. "New strategies for the synthesis of t-selenium nanorods and nanowires", *J. Mater. Chem.*, **13**: 2845, 2003.