UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

EVERTON TIAGO DOS SANTOS TORRES

SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE HETEROESTRUTURAS DO TIPO CAROÇO/CASCA DE CDS/ZNS PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LONDRINA

2019

EVERTON TIAGO DOS SANTOS TORRES

SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE HETEROESTRUTURAS DO TIPO CAROÇO/CASCA DE CDS/ZNS PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS

Dissertação para o programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva

LONDRINA

2019

TERMO DE LICENCIAMENTO

Esta Dissertação está licenciada sob uma Licença Creative Commons *atribuição uso não-comercial/compartilhamento sob a mesma licença 4.0 Brasil*. Para ver uma cópia desta licença, visite o endereço http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/ ou envie uma carta para Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, Califórnia 94105, USA.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UTFPR - Câmpus Londrina

T693s Torres, Everton Tiago dos Santos
Síntese e estudo das propriedades ópticas de heteroestruturas do tipo caroço/casca de CdS/ZnS para aplicações em dispositivos optoeletrônicos / Everton Tiago dos Santos Torres. - Londrina : [s.n.], 2019.
80 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Londrina, 2019.
Bibliografia: f. 75-80.

1. Nanopartículas. 2. Heteroestruturas. 3. Sulfeto de Cádmio. 4. Sulfeto de Zinco. 5. Sulfetos - Síntese. I. Silva, Marco Aurélio Toledo da, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. III. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Ficha catalográfica elaborada por Cristina Benedeti Guilhem - CRB: 9/911

Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE HETEROESTRUTURAS DO TIPO CAROÇO/CASCA DE CDS/ZNS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS

por

EVERTON TIAGO DOS SANTOS TORRES

Dissertação de Mestrado apresentada no dia 24 de junho de 2019, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DEMATERIAIS pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,*Campus* Londrina, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O(A) mestrando(a) foi arguido(a) pela Banca Examinadora composta pelos membros abaixo assinados. Após avaliação da Dissertação, a Banca Examinadora considerou a Dissertação **Aprovada** (**Aprovada** ou **Reprovada**). O presente termo assinado ficará depositado na Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM.

_____
Prof(a). Dr(a). Marco Aurélio Toledo da Silva - Orientador(a)
(Universidade Tecnológica Federal do Paraná - "Campus" Londrina)

_____
Prof(a). Dr(a). Sidney Alves Lourenço - Membro Titular
(Universidade Tecnológica Federal do Paraná - "Campus" Londrina)

_____
Prof(a). Dr(a). José Leonil Duarte - Membro Titular
(Universidade Estadual de Londrina)

_____
Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

O termo assinado encontra-se na Coordenação do programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a meus pais, que sem eles tenho certeza que eu não estaria onde estou e muito menos concluindo um mestrado. Sou eternamente grato pelo suporte e amor, mesmo com a distância sempre foram presentes e incentivadores. Agradeço de mais a minha família aqui ali em Maringá que foram formidáveis no tempo em que morei com eles, agradecer por todas as piadas e brincadeiras, mesmo quando a piada era eu. Meu muito obrigado a vocês. Meu agradecimento a minha namorada, que foi uma pessoa que sempre esteve ao meu lado me incentivando e não me deixando cair durante a caminhada. Não poderia de deixar aqui meu muito obrigado a meu amigo Eduardo Lima (Jymmy Neutron) que foi cabeça dessa loucura de mudança, mestrado e tudo mais. Valew e obrigado pelos peixes!

Meus agradecimentos a meu orientador, pela enorme paciência que teve com minha pessoa, pelo voto de confiança que me concedeu ao me apresentar a linha de pesquisa e o projeto ao qual trabalhamos durante o programa.

Aos amigos, João e Roberto que foram fundamentais para que este trabalho pudesse ser concluído.

Gostaria de agradecer também ao pessoal do laboratório de óptica e optoeletrônica (LOO) da Universidade Estadual de Londrina (UEL) por terem fornecido o espaço e o tempo para realização das medidas de PL, PLQY e PL variando a temperatura. Ao laboratório de espectroscopia da UEL (ESPEC) por terem fornecido todo o aparato técnico para as medidas de taxa de decaimento.

Meu muito obrigado também ao laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás (UFG) que agendaram medidas de microscopia eletrônica de transmissão para nossas amostras.

RESUMO

TORRES, E.T.S. **Síntese e estudo das propriedades ópticas de heteroestruturas do tipo caroço/casca de CdS/ZnS para aplicações em dispositivos optoeletrônicos.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.

Neste trabalho foram sintetizados vários tamanhos de nanopartículas semicondutoras de CdS e CdS/ZnS em estrutura caroço/casca usando a rota de síntese por injeção a quente. As suas propriedades ópticas e estruturais foram analisadas pelas técnicas de absorção óptica UV-Vis, fotoluminescência e microscopia eletrônica de transmissão. Medidas de espectroscopia de UV-Vis foram realizadas nas amostras de CdS e CdS/ZnS com o propósito de avaliar: a) se a síntese tinha ocorrido, b) se foi obtido vários tamanhos de partículas, c) a energia de *gap*, pelo método de Tauc e d) os efeitos da passivação do material da casca sobre o material constituinte do caroço. Medidas de fotoluminescência (do inglês – *photoluminescence* – PL) foram realizadas para estudar a fluorescência das amostras e também utilizar os resultados para obtenção das energias de *gap* do material. Medidas de PL com variação de temperatura foram realizadas a fim de calcular a energia de ativação dos canais não radiativos e avaliar as alterações no espectro, devido as variações de temperatura. O *blue-shift* nos espectros de PL e UV-Vis indicaram a formação da casca sobre o material do caroço. Medidas de eficiência quântica de PL (PLQY) e tempo de vida de PL foram realizadas e seus resultados das taxas de decaimento não radiativo demonstraram que houve a passivação da estrutura de CdS pela casca de ZnS.

Palavras chaves: nanopartículas, heteroestruturas, caroço/casca.

ABSTRACT

TORRES, E.T.S. **Synthesis and study of optical properties of expensive / shell CdS / ZnS heterostructures for applications in optoelectronic devices.** Dissertation (Master). Graduate Program in Materials Science and Engineering, Federal Technological University of Paraná, 2019.

In this work, various sizes of CdS and CdS / ZnS semiconductor nanoparticles in a core / shell structure were synthesized using a hot injection synthesis route. How its optical and selected properties were analyzed by UV-Vis optical absorption, photoluminescence and transmission electron microscopy techniques. UV-Vis spectroscopy measurements were performed using CdS and CdS / ZnS to evaluate: a) if there was an occurrence, b) if several test sizes were used, c) an energy difference by the method and d) the effects of the passivation of the shell material on the core constituent material. Photoluminescence measurements (English - photoluminescence - PL) were used to study the fluorescence of the lamps and also to use the results to verify the material gap energies. Temperature-varying PL measurements were performed to calculate the activation energy of non-radiative channels. The blue deviation in the PL and UV-Vis spectra indicates the formation of shell on the stone material. Measurements of PL economic efficiency (PLQY) and PL lifetime were performed and their results of non-radiative decay rates showed that the CdS structure was passivated by the ZnS shell.

Key words: nanoparticles, heterostructures, core/shell.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Figura ilustrativa de uma nanopartícula demonstrando seu grande número de átomos de superfície [16]. 4
Figura 2. Nanopartícula em estrutura esférica simples e sua relação dos níveis de transição e os níveis de defeitos (esquerda), nanopartículas em estrutura caroço/casca e a relação dos níveis de defeitos com a nova estrutura eletrônica (direita). 5
Figura 3. Heteroestruturas caroço/casca e suas respectivas configurações [23]. 6
Figura 4. Densidades de estados em relação as dimensões de confinamento [32]. 7
Figura 5. Quantização dos níveis de energias dentro das bandas de condução e valência a medida que o raio da nanopartícula diminui. 8
Figura 6. Representação esquemática da formação de uma quasipartícula, o éxciton, formado por um elétron (e-) e um buraco (h+) [35]. 9
Figura 7. Modelo de LaMer para a cinética de reação que descreve a nucleação e crescimento de nanopartículas, dado como a função do tempo de reação versus concentração de precursores [38]. 11
Figura 8. Diagrama energia livre de nucleação, explicando a existência de um núcleo com raio critico [40]. 13
Figura 9. Diagrama de nucleação e crescimento de nanocristais com a utilização de estabilizantes. Sendo r* o raio critico, o processo pode ser dividido em dois estados, reversível e irreversível, dependendo do tamanho do raio r [41]. 13
Figura 10. Esquema de transição energética da banda de valência para a banda de condução, nos sistemas direto e indireto. 16
Figura 11. Esquema de absorção de feixe duplo, adaptado de Bernad [43]. 17
Figura 12. Excitação inter-bandas (a), termalização (b) e recombinação com emissão de fótons (c). 24
Figura 13. Diagrama do sistema experimental fotoluminescência. 24
Figura 14. Esquema de funcionamento de um microscópio eletrônico de transmissão [53]. 30
Figura 15. Espectro de absorbância para a amostra de CdS com 20s (A), 80s (B), 180s (C), 320s (D), 600s (E), 1080s (F) e (G) contém os espectros de 20 s a 1080 s. 34
Figura 16. Espectros de absorbância para a amostra de CdS/ZnS comparados com o espectro de CdS. 36
Figura 17. Espectros de fotoluminescência para os caroços de CdS com 80 s (A), 180 s (B), 320 s (C) e 1080 s (D) de reação. A figura 17 (F) contém os espectros normalizados demonstrando o redshift do pico excitônico à medida que o tempo de reação aumenta (F). 38
Figura 18. Espectros de fotoluminescência das heteroestruturas para seus respectivos tempos de reação. 40
Figura 19. Diagrama das Transições presente para as nanopartículas de CdS (320 s) e CdS/ZnS (300 s). 41
Figura 20. Método de Tauc para as nanopartículas de CdS 43
Figura 21. Método de intesecção para as nanopartículas de CdS 44
Figura 22. Método de Tauc para as heteroestruturas de CdS/ZnS 46
Figura 23. Método de intersecção para as heteroestruturas de CdS/ZnS 47
Figura 24. Imagens obtidas por TEM para as amostras de CdS 320 s (A), CdS/ZnS 30 s (B), CdS/ZnS 120 s (C) e CdS/ZnS 300 s (D). 48
Figura 25. Decaimento de fluorescência dos caroços de CdS 320 s e CdS 1080 s. 51

Figura 26. Tempos de vida dos canais de emissão τ1, τ2 e τ3 para as amostras de CdS 320 s e CdS 1080 s (A), na figura (B) a contagem da intensidade para as respectivas emissões canais das amostras..... 52
Figura 27. Decaimento da Fluorescência para as heteroestruturas de CdS/ZnS para 120 s, 300 s e 600 s 54
Figura 28. Tempos de vida dos canais de emissão τ1, τ2 e τ3 para as amostras de CdS/ZnS 120 s, 300 s e 600 s (A), na figura (B) a contagem da intensidade para as taxas de decaimento das amostras..... 55
Figura 29. Gráfico contendo os tempos de vida das transições radiativas (kr) e das transições não radiativas (knr) para as amostras de CdS/ZnS de 120 s, 300 s e 600 s 56
Figura 30. Espectros de fotoluminescência das amostras de CdS 180 s (A) e CdS 320 s (B) variando a temperatura de 15 K até 300K..... 58
Figura 31. Espectros de fotoluminescência das amostras de CdS/ZnS 30 s (A), CdS/ZnS 300 s (B) e CdS/ZnS 600 s (C), variando a temperatura de 15 K até 300K. 60
Figura 32. Ajustes da intensidade integrada em função do inverso da temperatura das amostras de CdS 320 s. Modelo Linear (A) e modelo não linear (B). 61
Figura 33. Ajustes da intensidade integrada em função do inverso da temperatura das amostras de CdS/ZnS 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tabela contendo os diâmetros médios das nanopartículas de CdS, e seus respectivos tempos de reação. 35
Tabela 2. Tabela contendo os diâmetros médios paras as heteroestruturas. 37
Tabela 3. Constantes utilizadas para utilização do modelo de Brus para cálcular o gap das nanopartículas de CdS e CdS/ZnS 42
Tabela 4. Resultados obtidos para as nanopartículas de CdS 44
Tabela 5. Valores de gap obtidos para as heteroestruturas de CdS/ZnS 47
Tabela 6. Comparação entre os diâmetros obtidos pelo método de Yu et al e os valores inferidos por Microscopia eletrônica de transmissão, e o gap de cada diâmetro calculado pelo método de Brus. 49
Tabela 7. Resultado em porcentagem da eficiência quântica. 50
Tabela 8. Tempos de vida das amostras de CdS 320 s e 1080 s. 51
Tabela 9. Contribuição da intensidade para os tempos de decaimento das amostras de CdS 51
Tabela 10. Taxas de decaimentos radiativas (kr) e não radiativas (knr) das amostras de CdS de 320s e 1080s 53
Tabela 11. Tempos de vida das amostras de CdS/ZnS 120 s, 300 s e 600 s 54
Tabela 12. Contribuição da intensidade para os tempos de decaimento das amostras de CdS/ZnS 55
Tabela 13. Diferença entre os decaimentos radiativos (kr) e não radiativos (knr) das amostras heteroestruturacas e o CdS de 320 s 57
Tabela 14. Tabela contendo os valores de energia de ativação da amostra de CdS para os três canais de ativação do modelo linear. 61
Tabela 15. Tabela contendo os valores de energia de ativação das amostras de CdS/ZnS para os três canais de ativação do modelo linear. 62

LISTA DE ABREVIATURAS

e^- - életron carregado negativamente

h^+ - buraco carregado positivamente

eV – életron Volts

PLQY – Eficiência Quântica de fotoluminescencia (PhotoLuminescence Quantum Yield)

PL – Fotoluminescência (PhotoLuminescence)

UV-Vis – Espectroscopia de ultra violeta ao visível

CdS – Sulfeto de cádmio

ZnS – Sulfeto de zinco

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão

τ – Tempo de vida

knr – Taxa decaimento não radiativo

kr – Taxa decaimento radiativo

E_x – Transição excitônica

E_s^1 – Transição de defeito de superfície

E_s – Transição de se defeito de vacância

E_g – Energia de gap

nm – Nanometros

SUMARIO

SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE HETEROESTRUTURAS DO TIPO CAROÇO/CASCA DE CDS/ZNS PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS 3

1. INTRODUÇÃO 1

1.1. Objetivos 2

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 4

2.1. Nanopartículas 4

2.2. Confinamento Quântico 6

2.2.1. Éxcitons 8

2.3. Síntese dos Nanocristais 10

2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 15

2.4.1. Espectroscopia UV-Vis 15

2.4.1.1. Método Tauc 18

2.4.1.2. Modelo de Brus 18

2.4.2. Fotoluminescência 22

2.4.2.1. Fotoluminescência com Variação de Temperatura 25

2.4.2.2. Eficiência Quântica de Fotoluminescência (PLQY) 27

2.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) 29

3.0. MATERIAIS E MÉTODOS 31

3.1. Síntese das Nanopartículas de CdS/ZnS via Injeção a Quente. 31

4.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO 33

4.1. Espectroscopia de UV-Vis, CdS 33

4.1.2. Espectroscopia de UV-Vis, CdS/ZnS 35

4.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão 48

4.5. Eficiência Quântica (PLQY) 49

4.5.2. Fotoluminescência variando a Temperatura 57

5.0. CONCLUSÃO 64

6.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS 65

1. INTRODUÇÃO

Nanopartículas semicondutoras possuem grande interesse científico e tecnológico no que diz respeito à aplicações optoeletrônicas, tais como: dispositivos emissores de luz, dispositivos fotovoltaicos e bio-imagens [1], [2], [3], [4]. A diferença entre estas estruturas nanométricas e suas mesmas composições químicas em estado massivo (*bulk*) está ligada as dimensões atribuídas a elas. Nanopartículas apresentam dimensões menores que o raio de Bohr do éxciton do material *bulk*, estas condições estruturais condicionam os portadores de carga do material a sofrerem confinamento quântico promovendo características eletrônica e óptica distintas do material em seu estado massivo devido as suas dimensões reduzidas.

As características estruturais que certificam o material como nanopartículas são adquiridas a partir da metodologia de síntese, tornando a síntese um importante parâmetro para controlar o tamanho e a estrutura das nanopartículas. Um dos métodos de síntese mais utilizados para formação de nanopartículas cristalinas é o método chamado injeção a quente (*inject in hot)*, no qual consiste, de maneira simplificada, na injeção de percursores aniônicos (X^{-2}), em temperatura ambiente, dentro de uma solução contendo os percursores catiônicos (Y^{+2}) em temperatura elevada. Este método permite, não somente um bom controle nos parâmetros de crescimento, como também o condicionamento do material a um crescimento estrutural desejado, dependendo dos reagentes de síntese [5] [6] [7] [8].

A estrutura caroço/casca (*core/shell*) possui grande interesse de obtenção devido ao aumento na eficiência do transporte de cargas que o material adquire quando passivado com uma casca composta por um material de maior energia de *gap* [9]. Dependendo da aplicação da qual serão utilizadas as nanopartículas, é necessário realizar a funcionalização destas, a fim de obter características químicas que permitem a utilização em meios que antes não seria possíveis devido à problemas de toxicidade, por exemplo, em aplicações biológicas [4], [10].

As técnicas mais usuais para a caracterização de nanopartículas são espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e fotoluminescência (PL). Como as características ópticas variam fortemente com a modulação do tamanho dos

nanocristais, estas técnicas permitem relacionar o comprimento de onda de absorção máxima da banda fundamental das nanopartículas com seus respectivos tamanhos [11], além de fornecer informações relacionadas à estrutura do material. A técnica de fotoluminescência com variação de temperatura também é uma importante ferramenta de caracterização de nanopartículas semicondutoras, pois com a variação de temperatura é possível calcular, através de modelos matemáticos, as energias de ativação dos portadores de carga. O tempo de vida de fotoluminescência associado a eficiência quântica de luminescência possibilita o cálculo das taxas de transições radiativas e não radiativas em função dos tamanhos dos caroços e da casca de ZnS. Para visualização estrutural do material é possível realizar medidas de microscopia eletrônica de transmissão e medir o tamanho médio das nanopartículas.

No capítulo 2 deste trabalho serão abordados os principais conceitos para a compreensão dos estudos de nanopartículas, definindo o que é uma nanopartícula, confinamento quântico e éxciton. Estendendo para a teoria das técnicas de análises utilizadas no trabalho. No capítulo 3 é abordada a metodologia da síntese utilizada para a obtenção do material analisado. No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e feita uma discussão desses resultados em relação aos conceitos vistos no capítulo 2. Por fim no capítulo 5 tem-se a conclusão sobre os resultados obtidos.

1.1. Objetivos

Objetivo Geral:

Este trabalho tem como objetivo a síntese e o estudo das propriedades ópticas nanopartículas do tipo caroço/casca de CdS/ZnS, a partir da síntese por injeção a quente. Dessa maneira, utilizando técnicas de caracterização ópticas e estruturais, comparar as caraterísticas obtidas e a eficiência do método de síntese utilizado.

Objetivos específicos:

- Obter nanopartículas caroço/casca, pela síntese de injeção a quente;
- Calcular, a partir da espectroscopia UV-Vis e um modelo empírico, o tamanho médio das nanopartículas;

- Utilizar técnica de fotoluminescência, para avaliar o grau de passivação ou recobrimento dos caroços de CdS pela casca de ZnS;
- Realizar medidas de fotoluminescência com variação de temperatura para calcular as energias de ativação dos portadores de carga.
- Calcular as taxas das transições radiativas e não radiativas em função do tamanho dos caroços de CdS e da casa de ZnS.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Nanopartículas

Nanopartículas semicondutoras possuem como principal característica dimensões entre 1,0 e 10 nm e em geral apresentam estruturas compostas por um número de átomos reduzidos, na faixa de 100 a 1000 átomos por nanopartícula. Nestas dimensões as propriedades físicas e químicas do material passam a ter características distintas do mesmo material no estado massivo (*bulk*) [11], [12], [13]. A primeira diferença observável de um semicondutor no estado *bulk* para o mesmo material nas condições de nanopartículas em regime de confinamento quântico, está no espectro de absorção e emissão luminosa. Devido ao confinamento quântico que os portadores de carga sofrem, consequência das dimensões em escalas nanométricas [14], seus estados de energia são deslocados para maiores energias, provocando um deslocamento para menores comprimentos de onda no espectro de emissão e absorção do material, características chamada de *blueshift* [15]. Uma outra característica importante das nanopartículas é a alta razão superfície-volume, como mostrado na Figura 1 [16], devido ao número de átomos reduzido, a maioria destes átomos se acomodam na superfície da estrutura do material. Esta característica resulta em uma superfície altamente reativa.

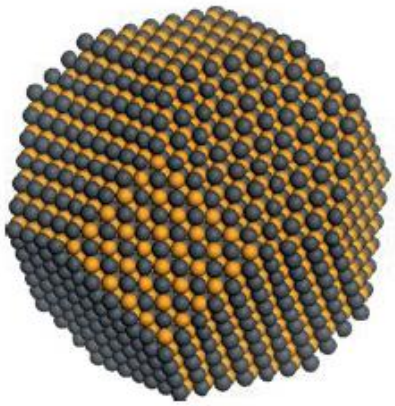

Figura 1. Figura ilustrativa de uma nanopartícula demonstrando seu grande número de átomos de superfície [16].

O grande número de átomos na superfície das nanopartículas, confere ao material um aumento dos defeitos de superfície que são responsáveis por “estados de

armadilha" para os portadores de carga. Os defeitos de superfície podem resultar em perdas da intensidade da transição excitônica. Está perda de intensidade é consequência da emissão e/ou transições não radiativas dentro dos níveis de energia, resultando em recombinações de energias menores [16], [17], [18]. A fim de evitar perdas na intensidade de emissão excitônica, ocasionadas pelos defeitos de superfície, as nanopartículas são submetidas a um recobrimento de sua superfície, permitindo a saturação das ligações sobressalentes Figura 2).

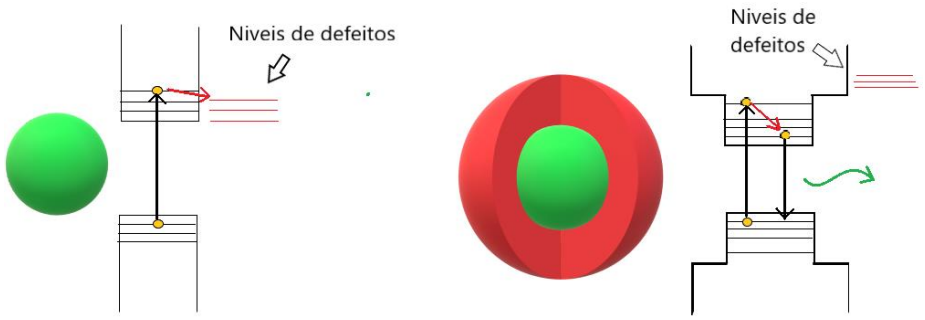

Figura 2. Nanopartícula em estrutura esférica simples e sua relação dos níveis de transição e os níveis de defeitos (esquerda), nanopartículas em estrutura caroço/casca e a relação dos níveis de defeitos com a nova estrutura eletrônica (direita).

A utilização de um material semicondutor inorgânico como agente de passivação oferece um melhor deslocamento dos defeitos para os níveis de energia do material da casca e também melhor proteção a possíveis interações com o ambiente que circunda a nanopartícula. A nomenclatura atribuída a heteroestruturas com estas características é conhecida como caroço/casca (*core/shell*) [19]. Esta heteroestrutura pode apresentar três tipos distintos de configuração, como mostrado na Figura 3, relacionadas a posição e valor da energia de *gap* dos materiais. Assim tem-se o alinhamento do tipo I (Figura 3 a), onde o material com maior energia de *gap* como a casca que recobre o caroço composto pelo material de menor energia de *gap*, esta configuração condiciona os portadores de carga (elétron e buracos) a serem confinados no caroço [20]. No tipo II (Figura 3 c), tanto a banda de valência quanto a banda de condução do material que compõe a casca, estão descolados a níveis a cima ou a baixo em relação a *band gap* do material constituinte do caroço. Esta característica induz os portadores de carga sofrerem confinamento tanto na casca quanto no core. Estruturas do tipo II são bastante atraentes para processos em que se deseja separar o par elétron-buraco gerado com o processo de excitação, a exemplo tem a aplicação em painéis fotovoltaicos [21]. Esta estrutura tem sido bastante utilizada

para aplicações em sistemas fotovoltaicos [22], fotodetectores [23] e fotocatálise [24]. No tipo III, (Figura 3 b), conhecido como “tipo I reverso”, tem-se o material que compõe o caroço com maior energia de banda proibida recoberto por um material de menor energia de *gap*. Pontos quânticos que são formados pela heteroestrutura tipo I, por terem seus portadores confinados na região do caroço, apresentam uma maior eficiência quântica.

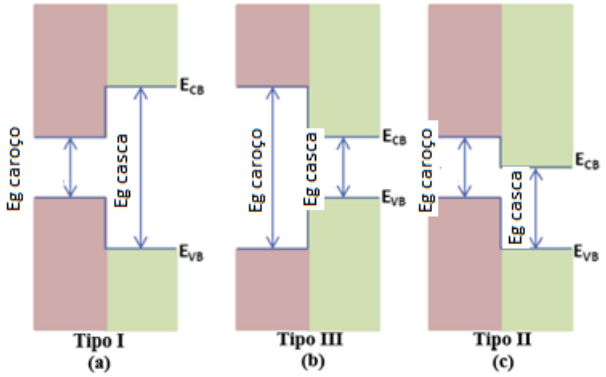

Figura 3. Heteroestruturas caroço/casca e suas respectivas configurações [23].

Uma heteroestrutura que tem chamado bastante atenção dos pesquisadores são as nanopartículas de CdS/ZnS [25], [26], [27], [28], [29]. De maneira isolada tem-se o sulfeto de cádmio (CdS) que possui uma ampla zona de emissão e absorção dentro do espectro eletromagnético na região do visível, apresentando valor de energia de *gap* de 2,50 eV, características que atribuem ao material disponibilidade de diversas aplicações optoeletrônicas como [29], [30], dispositivos de células solares e processos de fotocatálise [3], [31]. O sulfeto de zinco (ZnS), possui uma energia de gap de 3,86 eV, além de grande estabilidade química e fortes propriedades de fotoluminescência e eletroluminescência [26], [30], permitindo aplicações em sensores ópticos. Ambos os materiais, CdS e ZnS, apresentam estrutura hexagonal (*wurtizite*) [25] e pouca incompatibilidade estrutural entre si, permitindo uma melhor ligação estrutural entre os materiais, passivando a grande maioria dos defeitos de superfície e ainda reduzindo tensões da rede cristalina.

2.2. Confinamento Quântico

Quando as dimensões de uma nanopartícula são menores do que o raio de Bohr do material em seu estado *bulk* ($r << a_B$), seus portadores de carga passam a ter menos

graus de liberdade e passam a se comportar em regime de confinamento quântico. Essas alterações das dimensões levam a mudanças nas características físicas e químicas do material. Uma das principais alterações promovidas pela redução dos graus de liberdade consiste na alteração da densidade de estado do material. As densidades de estados do material se alteram à medida que os graus de liberdade são reduzidos, como mostrados na Figura 4) [32].

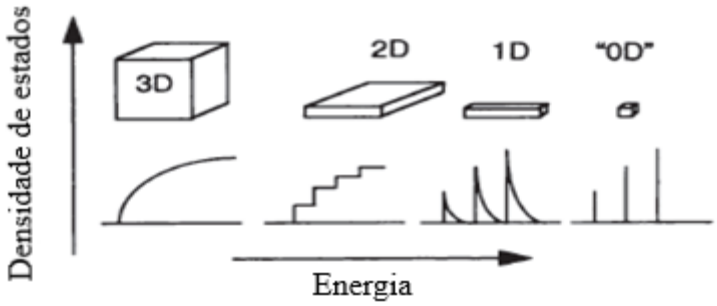

Figura 4. Densidades de estados em relação as dimensões de confinamento [32].

Esta mudança na densidade de estado do material está ligada ao fato de que com a limitação dimensional as sobreposições das funções de onda dos portadores de carga passam a ter menos interações entre si tornando seus níveis de energia cada vez mais discretos assemelhando-se a orbitais moleculares ou átomos. Em um material 3D (*bulk*) a densidade de estado do material tem um comportamento contínuo devido à estrutura massiva, as funções de onda dos elétrons se sobrepõem caracterizando-se como uma banda de energia, tanto para os estados de maior energia (banda de condução) quanto para os estados de menor energia (banda de valência), como na Figura 5). A medida que vai diminuindo o grau de liberdade dos portadores de carga, mais barreiras potenciais são adicionadas ao sistema causando maior confinamento dentro das dimensões do material. Tem-se os materiais 2D conhecidos como poços quânticos (*quantum wells*), os fios quânticos, materiais 1D, e os pontos quânticos (nanopartículas em regime de confinamento quântico) que são materiais 0D. Os pontos quânticos possuem todas as dimensões em estados confinados, seus portadores de carga não possuem nem um grau de liberdade, caracterizando seus níveis de energia de forma quantizada, como em moléculas e átomos, ver Figura 5).

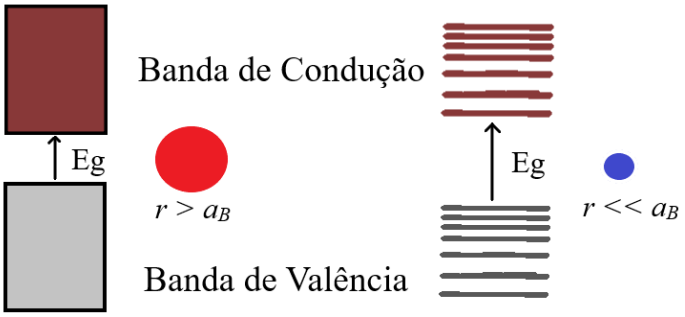

Figura 5. Quantização dos níveis de energias dentro das bandas de condução e valência a medida que o raio da nanopartícula diminui.

Essa caraterística é adquirida devida aos portadores de carga do material sofrerem, com as baixas dimensões, um aumento em suas energias cinéticas [33]. Este aumento de energia se dá na direção do confinamento fazendo com que os portadores de carga sofram deslocamentos entre si, promovendo uma discretização dos níveis de energia e elevando o nível da energia de gap do material [34]. Estas mudanças na estrutura eletrônica do material também alteram as propriedades ópticas de absorção e emissão. À medida que as dimensões são reduzidas, os espectros de absorção e emissão sofrem deslocamento para menores comprimentos de onda (*blueshift*).

2.2.1. Éxcitons

A interação de uma onda eletromagnética que possui energia maior ou igual à *band gap* de uma nanopartícula, fornece energia suficiente para um elétron dentro da banda de valência ser excitado para a banda de condução do material. Quando o elétron deixa a banda de valência, imediatamente é criado uma vacância no local onde o elétron estava. Este “buraco”, ou falta de elétron, deixado possui carga elétrica igual à do elétron, entretanto apresenta sinal oposto. Devido às dimensões reduzidas do material e as condições de confinamento quântico, o elétron e o buraco possuem interação coulombiana (devido à força eletrostática) entre si, esta interação do par elétron-buraco é chamada de éxciton. A configuração do éxciton é mostrada na Figura 6.

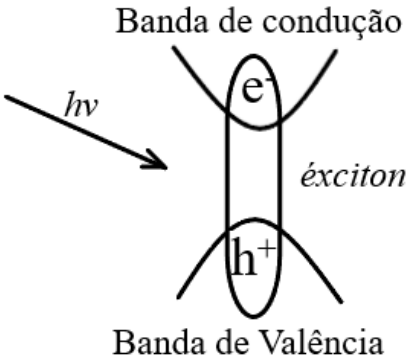

Figura 6. Representação esquemática da formação de uma quasipartícula, o éxciton, formado por um elétron (e-) e um buraco (h+) [35].

Esta quasipartícula possui um comportamento independente, em geral apresenta níveis de energia distintos do semicondutor por terem uma descrição próxima a de um átomo hidrogenóide possuindo seu primeiro nível de excitação pouco abaixo da banda de condução, valores menores que 0,1 eV. Da mesma maneira como o átomo de hidrogênio, o éxciton possui um raio característico conhecido como raio de Bohr do éxciton (a_B)

$$a_B = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\infty\hbar^2}{m_0 e^2}\left(\frac{1}{m_e^*}+\frac{1}{m_h^*}\right) \tag{1}$$

onde ε_0 é a constante dielétrica no vácuo, ε_∞ é a constante dielétrica do meio, m_e e m_h são, respectivamente, a massa efetiva do elétron e do buraco no semicondutor e m_0 é a massa do elétron em repouso.

Éxcitons são eletricamente neutros, e podem se mover na estrutura cristalina do material transportando energia de excitação, os mesmos podem ser tratados de duas maneiras diferentes. No primeiro caso tem-se o éxciton Frenkel que tem como característica uma pequena distância entre o elétron e o buraco, isso ocorre devido à constante dielétrica do material possuir valores muitos pequenos e seu raio de interação ter a mesma ordem de grandeza de um dos parâmetros de rede do material, aumentando a força de interação eletrostática do par elétron-buraco. O éxciton Mott-Wannier está presente em materiais semicondutores, onde a constante dielétrica do material é muito grande, fazendo com que a força de interação columbiana entre o par elétron-buraco tenha

uma característica fraca, e assim seu raio de interação apresenta ordens de grandeza maiores do que as dimensões dos parâmetros de rede material.

2.3. Síntese dos Nanocristais

Os processos físico-químicos que envolvem a formação de nanocristais geralmente dependem de diversos parâmetros que devem ser considerados na síntese. Para entender melhor o processo de nucleação e crescimento de nanocristais, considera-se a teoria clássica proposta por LaMer [36]. Diversas reações químicas podem ser propostas para a formação de nanopartículas cristalinas. Por conveniência, é utilizado uma reação de adição simples para a formação de um solido A_xB_y [37].

$$xA^{y+}_{(aq)} + yB^{x-}_{(aq)} \Leftrightarrow A_xB_{y(sol.)} \tag{2}$$

$$K_{sp} = (a_A)^x \left(a_B\right)^y \tag{3}$$

As Equações (2) e (3) demonstram a relação de equilíbrio entre os reagentes e o produto dada pela constante do produto de solubilidade (K_{sp}). Onde a_A e a_B representam a atividade de reação e concentração dos cátions A e dos ânions B, respectivamente, em meio a solução aquosa.

Existe um pré-requisito de extrema importância para a precipitação de um solido em solução homogênea, a supersaturação (S), definida pela Equação (4) [37].

$$S = \frac{a_A + a_B}{K_{sp}} = \frac{a_A + a_B}{(a_A)^x \left(a_B\right)^y} = \frac{C}{C_{eq}} \tag{4}$$

onde se tem, C e C_{eq} como as concentrações de soluto na saturação e no equilíbrio, respectivamente. É necessário definir que o soluto da reação são os monômeros (íons) gerados pelos percursores da síntese, esses íons são gerados pelas reações entre os reagentes. A cinética de reação definida por LaMer é representada pela Figura 7.

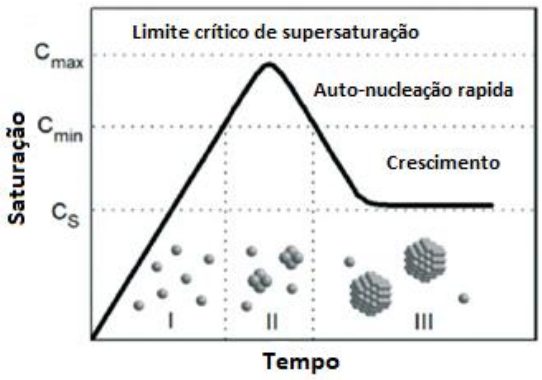

Figura 7. Modelo de LaMer para a cinética de reação que descreve a nucleação e crescimento de nanopartículas, dado como a função do tempo de reação versus concentração de precursores [38].

Na fase I do processo, a concentração de monômeros tende a aumentar constantemente, entretanto, não há formação de nanopartículas. Na fase II, quando a concentração crítica (C_{max}) da supersaturação é atingida, ocorre o processo de nucleação seguida da diminuição da saturação. A concentração fica menor que a concentração mínima (C_{min}), fase III, cessando o processo de nucleação e as nanopartículas crescem. O processo de crescimento finda devido ao fim dos precursores, juntamente com a concentração de monômeros se aproximando do produto de solubilidade (K_{sp}), $C_{eq}=C$ e, por consequência $S=1$. O controlado crescimento das nanopartículas durante a supersaturação é determinado pela reação de precursores. Se a concentração de monômeros for muito alta, pode haver limitações na taxa de crescimento devido à difusão de monômeros para a superfície das nanopartículas. Além disso, a concentração de monômeros não pode exceder um valor limite de S_N, evitando assim uma segunda nucleação. A rápida separação dos processos de nucleação e crescimento de cristais é um fator de extrema importância para a síntese de nanopartículas. Devido a isso, a concentração de reagentes, a temperatura inicial do processo de síntese, dentre outros parâmetros iniciais, deve ser devidamente controlada a fim de obter uma maior uniformidade no tamanho das nanopartículas.

A energia necessária para a formação de um nanocristal esférico de raio *r* é dada pela energia livre de Gibbs (ΔG), descrita da seguinte maneira [39]

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \tag{5}$$

o termo γ é referente à energia de superfície enquanto ΔG_v é referente à energia livre do cristal volumétrico, o *bulk* propriamente dito. A energia livre do *bulk* é dependente de termos como temperatura (T), constante de Boltzmann k_B, a supersaturação S e de seu volume molar v, podendo ser descrito pela Equação (6) [39]

$$\Delta G_v = \frac{-k_B T ln(S)}{v} \tag{6}$$

Ambos os termos da Equação (5) são dependentes do raio r e seus valores possuem sinais opostos. Para obter um valor máximo para energia livre de Gibbs na qual os núcleos passam a serem estáveis, é necessário diferenciar a energia livre de Gibbs pelo raio r, quando a diferencial encontra seu máximo ($\Delta G/r = 0$) então é obtido um valor crítico para a energia livre. A Equação (6) descreve esse valor máximo de energia como

$$\Delta G_{crit} = \frac{4}{3}\pi\gamma r_{crit}^2 \tag{7}$$

Com isto pode-se definir qual o raio crítico da partícula para que possa permanecer em solução,

$$r_{crit} = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma v}{k_B T ln(S)} \tag{8}$$

Para $r_{crit} < r$, os nanocristais continuam crescendo por conta da adição de mais monômeros em solução, enquanto nanocristais com $r_{crit} > r$ são dissolvidos. Isso ocorre devido ao aumento da supersaturação que diminui a concentração de monômeros, por serem constantemente consumidos pela nucleação e crescimento das nanopartículas. A Figura 8 demonstra graficamente a dependência da energia livre do nanocristal em relação ao seu raio.

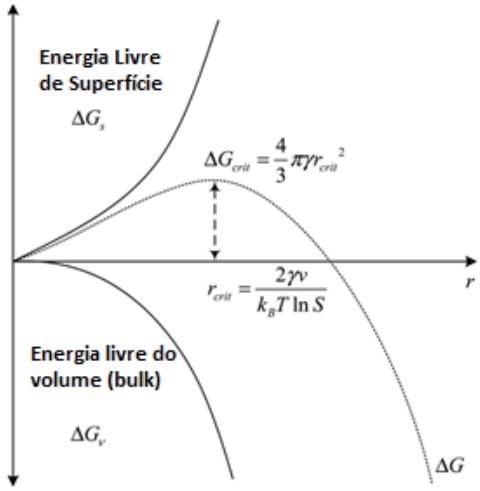

Figura 8. Diagrama energia livre de nucleação, explicando a existência de um núcleo com raio critico [40].

Procurando um melhor controle do tamanho das nanopartículas, são utilizados estabilizantes que limitam seu crescimento, dessa maneira o mecanismo de síntese é dividido em cinco etapas, de acordo com a Figura 9.

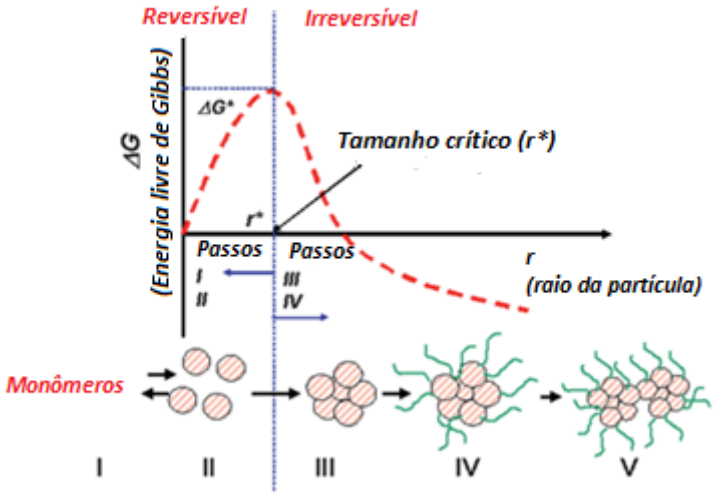

Figura 9. Diagrama de nucleação e crescimento de nanocristais com a utilização de estabilizantes. Sendo r o raio critico, o processo pode ser dividido em dois estados, reversível e irreversível, dependendo do tamanho do raio r* [41].

Na etapa I há a reação para a formação dos núcleos que irão interagir entre eles para o crescimento dos primeiros monômeros na etapa II. Esses processos, I e II, são

considerados reversíveis por ocorrerem quando o raio crítico (r_{crit}) ainda não foi atingido. Quando o monômero atingi um tamanho crítico, etapa III, o processo se torna irreversível e o tamanho do nanocristal pode ser controlado com o auxílio do estabilizante, etapa IV. A nanopartícula tende a crescer de maneira a diminuir a energia de superfície e, assim, o estabilizante tende a adsorver ou dissolver de maneira preferencial resultando em um nanocristal isotrópico [42]. Na última etapa do processo, etapa V, os nanocristais formados irão interagir entre si para formar estruturas maiores, nanopartículas maiores.

2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.4.1. Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia UV-Vis é baseada em medidas de absorção da radiação eletromagnética entre os comprimentos de onda do ultravioleta e visível. A interação de uma onda eletromagnética com um meio, seja uma molécula ou um átomo, promove a absorção de uma parte da radiação dando origem a um espectro compostos de intervalos transparentes chamado espectro de absorção.

O processo de absorção para nanopartículas pode ser compreendido como a energia necessária para um elétron da banda de valência (BV) sofrer uma transição para a banda de condução (BC). A energia absorvida é bem definida, igual ou superior a energia necessária para promover a transição entre as bandas. Existem dois tipos de transição interbanda, a transição direta e a indireta. Para os materiais de transição direta a posição (k) dos vetores de onda entra as bandas de condução e valência está alinhada garantindo assim que a energia adquirida pelo fóton de excitação seja suficiente para superar a banda de *gap* e, nestas condições, o elétron sofre um deslocamento que não tem influência sobre seu *momentum*. Em materiais de *gap* indireto o *momentum* do elétron sofre variação para que a transição ocorra. Devido à diferença de alinhamento entras as bandas, o elétron sofre a transição gerando perturbações na estrutura do material originando fônons de energia. A Figura 10 representa os dois modelos de transição, o direto (esquerda) e o indireto (direita), onde é possível observar a diferença entre os momentos relacionados a cada transição. Materiais que apresentam as transições de forma indireta possuem menor intensidade de absorção quando comparados com os semicondutores de *gap* direto.

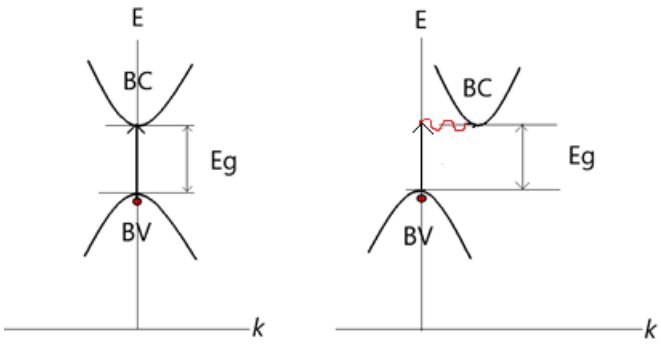

Figura 10. Esquema de transição energética da banda de valência para a banda de condução, nos sistemas direto e indireto.

Experimentalmente o espectro de absorção de um átomo é derivado da absorbância A(λ) ou da transmitância T(λ), pela lei de Beer-Lambert é descrito como [43]:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} = \varepsilon(\lambda) lc \tag{9}$$

$$\log \frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} = -\log T(\lambda) \tag{10}$$

onde I_λ^0 e I_λ são, respectivamente, a intensidade do feixe de radiação que entra na amostra e a intensidade do feixe que sai; $\varepsilon(\lambda)$ é o coeficiente de absorção molar; c é a concentração molar da amostra e l é a espessura do meio absorvente.

Na maioria dos experimentos de absorção a amostra está contida dentro de uma cubeta de quartzo. É necessário frisar que a intensidade de luz incidente I_0 na amostra absorvente não é a mesma intensidade I_i dentro da cubeta e a intensidade I que deixa a solução não é a mesma intensidade I_S que deixa a cubeta. As paredes da cubeta podem interferir (absorver) uma parcela da intensidade de luz incidente assim como também o solvente da solução do meio absorvedor, dessa maneira a absorbância de toda a amostra, incluindo as paredes da cubeta, é definida como

$$A_S(\lambda) = \log \frac{I_i}{I_S} \tag{11}$$

se a solução fosse substituída pelo solvente, a intensidade de luz transmitida seria I_R e a absorbância seria dado como

$$A_R(\lambda) = \log \frac{I_i}{I_R} \tag{12}$$

onde I_R seria a intensidade de luz logo após atravessar a cubeta contendo o solvente, assim a absorbância real da solução é dado por

$$A(\lambda) = A_S - A_R = \log \frac{I_R}{I_S} \tag{13}$$

A Figura 11 contém o esquema de absorção utilizando de feixe duplo indicando a utilização das equações

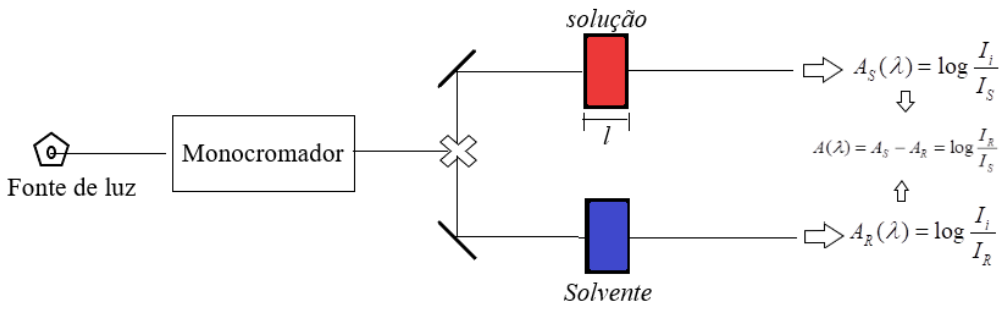

Figura 11. Esquema de absorção de feixe duplo, adaptado de Bernad [43].

Tratando de nanopartículas, que apresentam comportamento intermediário entre moléculas e átomos, as transições feitas pelos elétrons terão uma energia quantizada, devido ao estado de confinamento promovido pelo tamanho da nanopartícula. Usando da técnica de espectroscopia UV-Vis é possível calcular qual o *gap* de energia necessário para promover a transição entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Um dos métodos mais usuais para realizar o cálculo é chamado de método Tauc.

2.4.1.1. Método Tauc

Uma maneira de determinar a *band gap* de uma nanopartícula é utilizando o método Tauc. Este método relaciona a energia de gap entre as bandas (BV - BC) com as transições que ocorrem no material quando excitado. A equação utilizada é a seguinte [44]

$$\varepsilon h\nu = K(h\nu - E_g)^n \tag{14}$$

onde E_g é a energia de *gap*, K é uma constante de proporcionalidade, n é dependente da transição e pode assumir valores como 1/2 , 3/2 , 2 e 3 respectivos as transições permitida direta, na permitida direta, indireta permitida e não permitida indireta [44], ε é o coeficiente de absorção molar presente nas equações de Beer-Lambert. Realizando um rearranjo da equação temos

$$\sqrt[n]{\varepsilon h\nu} = K(h\nu - E_g) \tag{15}$$

$$(\varepsilon h\nu)^{\frac{1}{n}} = K(h\nu - E_g) \tag{16}$$

Com este arranjo, considerando $(\varepsilon h\nu)^{1/n} = 0$ tem-se $h\nu = E_g$, dessa maneira é possível traçar um gráfico com os eixos $(\varepsilon h\nu)^2$ *versus* $(h\nu)$ onde o mesmo contém o valor da energia da *band gap* do material. Fazendo a extrapolação de uma reta perpendicular a curva característica do gráfico onde $(\varepsilon h\nu)^{1/n} = 0$, é obtido o valor da energia de *gap*.

2.4.1.2. Modelo de Brus

O modelo de Brus, proposto em 1983, tem como proposito o estudo de sistemas de baixa dimensionalidade, como cristalitos semicondutores. Em seu trabalho, Brus sugere que em pequenas dimensões as interações do par elétron-buraco (éxciton), de um material, apresentam características diferentes quando relacionadas ao material em seu respectivo estado de bulk. Quando os cristais de um material alcançam estas dimensões próximas ao limite de “moléculas”, os esquemas que descrevem os níveis de energia do

material passam a apresentar comportamento discreto. Esta característica é adquirida com a redução de tamanho e variação do formato destes cristais, permitindo assim calcular qual o valor da energia de gap desses materiais, sob estas condições estruturais.

Os éxcitons em materiais semicondutores *bulk* têm uma descrição aproximada por um hamiltoniano hidrogenóide do tipo

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h}\nabla_h^2 - \frac{e^2}{\varepsilon_S(\vec{r}_e - \vec{r}_h)} \tag{17}$$

O hamiltoniano da Equação (17) é chamado de "hamiltoniano do éxciton de Wannier", m_e e m_h são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente, e ε_s é a constante dielétrica do semicondutor. A massa efetiva dos portadores de carga é uma pequena fração da massa do elétron livre, o que implica em grandes valores de energia cinética na Equação (17), em contrapartida a constante dielétrica dos semicondutores inorgânicos possuir valores entre $5\varepsilon_0$ e $12\varepsilon_0$ (ε_0 permissividade elétrica no vácuo) causando uma blindagem dessas interações. Esta combinação de pequenas massas e atrações eletrostáticas fracas fazem com que a função de onda do éxciton se estenda por uma grande região do material.

Para sistemas de pequenas dimensões, como nanopartículas, Brus propõem uma abordagem teórica na qual a equação de Schroedinger para os autos-estados de éxciton confinados em nanopartículas semicondutoras possa ser escrita da seguinte maneira

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h}\nabla_h^2 + V_0(\vec{r}_e, \vec{r}_h)\right]\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = E\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \tag{18}$$

onde $V_0(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ representa a soma dos potenciais de confinamento individuais do elétron e do buraco.

O potencial $V_0(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ pode ser considerado infinito fora da esfera e nulo em seu interior. Para esfera com raios grandes, $\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ será intermediaria entre uma forma hidrogenóide como na Equação (17) e uma forma influenciada pelo confinamento dos portadores dentro da esfera. Esferas que possuem raios pequenos, $\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ será dominada essencialmente pelo confinamento dos portadores, tendo sua função de onda por uma base

de funções de onda de uma partícula única do tipo *S*, obtidas do problema de uma partícula quântica confinada em um poço potencial esférico simétrico com barreiras de potencial finitas [45]

$$\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \Phi_1(\vec{r}_e) \times \Phi_1(\vec{r}_h) \tag{19}$$

$$\Phi_1(\vec{r}_l) = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \frac{1}{r_i} sen\left(\frac{\pi r_i}{R}\right) \tag{20}$$

onde R é o raio da esfera e o índice i identifica o portador de carga $i = (e,h)$ ao qual está associado a coordenada radial r_i. Assim, a energia necessária para a criação de um par elétron-buraco, em uma nanopartícula de raio R, pode ser descrita como

$$E_g(R) = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m_e R^2} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m_h R^2} = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu R^2} \tag{21}$$

A Equação (21) apresenta μ, este termo é a massa reduzida do par elétron-buraco e E_g^{bulk} é o *gap* de energia do material semicondutor. Dessa maneira os portadores de carga são tratados como partículas não interagentes e a energia de criação de um par elétron-buraco é expressa como a soma das energias de confinamento do elétron e do buraco.

Considerando que as interações de caráter eletrostáticos entre os portadores de carga se aproximem de um potencial coulumbiano clássico, onde

$$V_0(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \cong -\frac{e^2}{\varepsilon_S \left|\vec{r}_e - \vec{r}_h\right|}. \tag{22}$$

Se as nanopartículas forem suficientemente pequenas, próximas do limite do regime de confinamento forte, o termo de energia cinética da Equação (21) proporcional a $1/R^2$ irá representar a contribuição principal. Dessa maneira, a energia de interação coulumbiana, da ordem de $1/R$ tende a se comportar como uma perturbação da contribuição da energia cinética, que é a contribuição dominante para raios $R << a_b$ (a_b é o raio de Bohr do éxciton). Nestas dimensões, com o regime de confinamento forte [46] é possível medir o efeito de inclusão da interação coulumbiana por meio de uma teoria de

perturbação de primeira ordem, fazendo com que haja uma diminuição no *band gap* da nanopartícula dado por

$$\Delta E_{e-h} = \langle \psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \left| -\frac{e^2}{\varepsilon_S \left| \vec{r}_e - \vec{r}_h \right|} \right| \psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \rangle = -1,786 \frac{e^2}{\varepsilon R} \tag{23}$$

A Equação (21) pode ser escrita então como

$$E_g(R) = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1,786 \frac{e^2}{\varepsilon R} \tag{24}$$

A Equação (24) é a equação proposta por Brus, esta equação descreve uma relação simples e funcional entre o gap de energia $E_g(R)$ de uma nanopartícula semicondutora esférica e o seu raio R [45], [47]. Kayanuma [48] realizou na equação de Brus os ajustes de efeitos da correlação espacial do par elétron-buraco, considerando também a energia de Rydberg. O modelo de Brus corrigido é mostrado na Equação (25)

$$E_g(R) = E_g^{bulk} + \frac{h^2}{8\mu R^2} - \frac{1,786 e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_s R^2} - 0,248(E_{Rydberg}) \tag{25}$$

onde $E_{Rydberg}$ é a energia de Rydberg.

Com a equação (25) é possível realizar o cálculo da energia de *gap* do material em função do seu tamanho, considerando os efeitos espaciais e elétricos do éxciton.

O valor do diâmetro médio das nanopartículas foi calculado pelo modelo empírico proposto por Yu *et al* [49]. A equação é obtida da combinação dos resultados dos diâmetros adquiridos por TEM e seus respectivos comprimentos de onda de absorção excitônicas. Considerando o tamanho (obtido por TEM) e o primeiro pico de absorção excitônica (λ_{Abs}) foi possível descrever uma função empírica do diâmetro da nanopartícula (D).

$$D = (-6,6521x10^{-9})\lambda_{Abs}^3 + (1,9557x10^{-4})\lambda_{Abs}^2 - (9,2352x10^{-2})\lambda_{Abs} + (13,29) \tag{26}$$

Com a equação (25) é possível calcular o diâmetro médio das nanopartículas a partir do primeiro pico de absorção máxima. É necessário lembrar que o modelo foi

proposto para nanopartículas de CdS e não pode ser aplicado para tamanhos menores que 1,5 nm nem maiores que 6 nm.

2.4.2. Fotoluminescência

Para compreender as características que descrevem a fotoluminescência é necessário primeiramente definir o fenômeno da luminescência. A luminescência é conhecida como o fenômeno no qual um material emite luz sem ter sua temperatura elevada, o material emite luz em temperatura ambiente. Este tipo de emissão pode ser provida de diversas maneiras recebendo designações referentes às propriedades que regem a natureza da emissão. Destas diversas maneiras tem-se a quimiluminescência que possui características de emissão providas de reações químicas. Bioluminescência consiste na emissão de luz por organismo vivo como resultado de reações químicas no qual a energia de reação é transformada em luz. A piezoluminescência consiste na emissão de luz devido a pressões dinâmicas, não destrutivas, em cristais ultrapuros. Existem também maneiras de se obter luminescência a partir de uma fonte de onda mecânica como o som, conhecida como fenômeno de sonoluminescência que promove a emissão de luz de certos líquidos a partir de estímulos sonoros. Uma outra maneira bastante conhecida de obter o fenômeno de luminescência é por estímulos elétricos, conhecido como eletroluminescência no qual um material é estimulado eletricamente fazendo com que haja a emissão de luz do mesmo, sendo os LEDs os melhores exemplos que se tem atualmente sobre este fenômeno. E por último o fenômeno de fotoluminescência, no qual o material emite luz devido a uma excitação provida de uma onda eletromagnética.

A interação entre uma radiação eletromagnética com um elétron em seu estado fundamental, alocado na banda de valência, promover o elétron a um estado excitado, banda de condução, criando um buraco no orbital onde o mesmo estava estável. O deslocamento entre os níveis de energia segue uma regra básica, onde a radiação incidente deve ter energia igual ou superior a *band gap* que separa a banda de condução da banda de valência. O elétron excitado, agora em um estado de instabilidade, tende a decair para o orbital de onde foi deslocado. Este decaimento do elétron para o nível de estabilidade pode acarretar processos radiativos (emissão de luz), assim como processos não radiativos

(fônons). Materiais que possuem *gap* indireto apresentam maior número de fônons devido as perturbações na rede geradas com o decaimento do elétron da banda de condução para a banda de valência. Nos materiais de *gap* direto o decaimento ocorre de forma completamente radiativo gerando um fóton de energia inferior a radiação de excitação. Espectros de fotoluminescência possuem comprimento de onda maior do que o espectro de absorção, para um mesmo material, isto ocorre devido à energia que é perdida nos processos de conversão interna entre os níveis de energia da banda de condução.

Durante o fenômeno de fotoluminescência ocorrem três mecanismos de decaimento descritos na Figura 12, a excitação (criação do par elétron-buraco), termalização (elétrons e buracos decaem em direção a fundo das bandas de condução e valência, respectivamente) e recombinação (elétrons e buracos se recombinam emitindo luz). A expressão que corresponde a energia do fóton emitido durante uma transição direta é dada por [50]

$$h\nu = E_g - E_x \tag{27}$$

onde E_g é a energia correspondente ao *gap* entre as bandas e E_x é a energia de ligação do par elétron-buraco (*éxciton*). Com a presença de impurezas ou defeitos de superfícies (no caso mais usual de nanopartículas), há a indução de transições indireta do éxciton a partir da banda proibida, fazendo se necessário que um ou mais fônos sejam emitidos para completar a transição, dessa maneira a equação (27) passa a ser representada da seguinte maneira

$$h\nu = E_g - E_x - mE_p \tag{28}$$

onde E_p é a energia do fônon e *m* o número de fônos de uma mesma espécie.

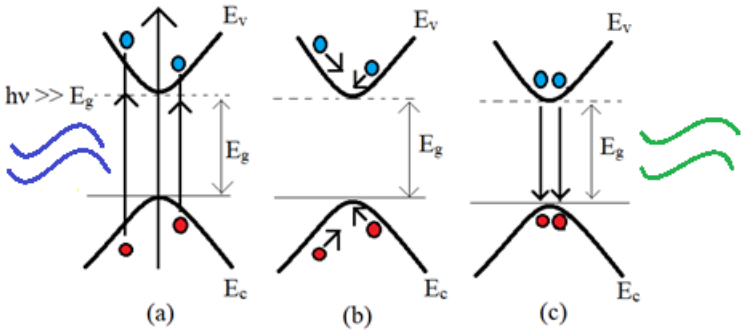

Figura 12. Excitação inter-bandas (a), termalização (b) e recombinação com emissão de fótons (c).

As medidas de fotoluminescência são realizadas pela excitação das amostras por uma fonte luminosa, em geral um laser, com comprimento de onda bem definido. A interação do laser com a amostra promove a excitação dos elétrons aos estados de excitação e a radiação criada pelo decaimento é direcionada a um detector onde o mesmo avalia a energia do fóton gerando um espectro de fotoluminescência referente a energia associada ao fóton. A Figura 13 contém um diagrama de funcionamento para obtenção de espectros de fotoluminescência.

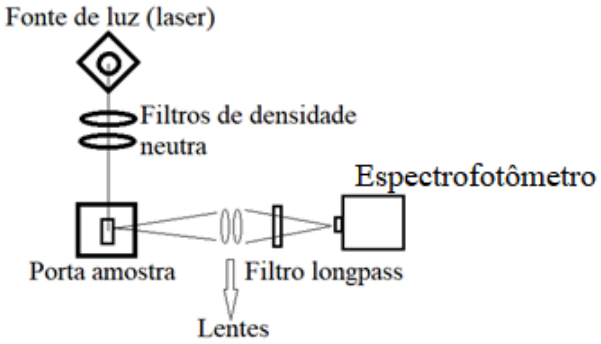

Figura 13. Diagrama do sistema experimental fotoluminescência.

A fonte de luz (laser ou LED) deve possuir comprimento de onda de excitação fixo e é responsável por fornecer energia para a amostra, colocada dentro do porta amostra, afim de iniciar o processo de fotoluminescência. Os filtros de densidade neutra são responsáveis por atenuarem a potência do laser sobre a amostra. O conjunto de lentes

são responsáveis por direcionarem o feixe luminoso até o filtro *longpass* que tem como função barrar a luz espalhada, proveniente da excitação, para que entre no detector (espectrofotômetro) apenas da emissão do material, ou seja, a fluorescência.

2.4.2.1. Fotoluminescência com Variação de Temperatura

Diversas características físicas de materiais possuem dependência com a temperatura na qual o material está submetido. A exemplo dessas características, a condutividade elétrica de materiais condutores diminuem ao terem sua energia térmica elevada, ao contrário de materiais isolantes que, quando submetidos a maiores temperaturas têm sua condutividade elétrica aumentada. Materiais semicondutores possuem a mesma característica que os isolantes, a condutividade elétrica do material é elevada com o aumento da temperatura. A condutividade é apenas uma das grandezas físicas que são alteradas quando há variação de temperatura do material, a energia de gap e energia de ativação são outras características que sofrem mudanças quando é alterada a temperatura do material.

A fotoluminescência tem como caraterística medir a intensidade da radiação emitida pela amostra em função da energia de emissão. Como descrito no tópico anterior, quando um fóton incide sobre a amostra ele é absorvido na forma de energia, esse valor de energia é suficiente para fazer com que um elétron deixe a banda de valência e transite até a banda de condução do material. Quando o processo de excitação é cessado, ocorre o decaimento do elétron que estava níveis acima na banda de condução. O decaimento do elétron não é de forma direta, durante o processo parte da energia absorvida é transferida para a estrutura do material na forma de fônons de energia, causando defasagem na energia de emissão pela recombinação do elétron com o buraco ocupado na banda de valência. Os fônons são quantum de vibração dos íons da rede que são afastados de suas posições de equilíbrio. Essas vibrações ocorrem com comprimentos de onda maiores que os parâmetros de rede do material. A periodicidade da rede determina que os fônons apresentem estrutura de bandas da mesma maneira que os elétrons. De maneira simplificada, os fônons são vibrações mecânicas que se propagam pela rede crise4stalina do material. Geralmente essas oscilações são provenientes de agitações naturais dentro

do material, entre tanto, quanto maior a temperatura do material, maior será o número de fônons se propagando.

Realizar medidas de fotoluminescência com variação de temperatura, consiste em uma importante ferramenta de compreensão da dinâmica que envolve os portadores de carga do material. A energia de ativação é um dos parâmetros que pode ser obtido a partir das medidas de PL com variação de temperatura. Energia de ativação é, por definição, a energia necessária para que os portadores de carga (elétron ou buraco) desprendam-se dos potenciais ao quais estão ligados, podendo haver mais de uma possibilidade de escape que sempre depende do sistema ou temperatura ao qual o material se encontra. Assim, existe mais de uma energia de ativação influenciando a intensidade da fotoluminescência com a variação da temperatura. Para baixas temperaturas grande parte dos portadores permanecem confinados recombinando-se de maneira radiativa e emitindo fótons, resultando em um espectro de fotoluminescência intenso e constante. Conforme o aumento da temperatura, os portadores passam a ter maior energia térmica, diminuindo a probabilidade de recombinação radiativa fazendo com que a fluorescência diminua devido aos efeitos de escape térmico.

A expressão para obtenção da energia de ativação foi proposta por Torchynska e colaboradores [51], é um rearranjo para expressões que descreve a taxa de variação temporal do número médio de portadores, para cada região da amostra, descrita pelo conjunto de equações da taxa no estado estacionário. Assim é possível obter, para uma única energia de ativação, a Expressão (29)

$$I_{PL} = \frac{I_0}{1 + A\exp\left(\frac{-Eat}{k_b T}\right)} \tag{29}$$

onde I_{PL} é a intensidade integrada de PL, I_0 é a intensidade de PL da amostra no zero absoluto (0K), A é uma constante de proporcionalidade, K_b é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e Eat é a energia de ativação. Utilizando da mesma equação é possível obter uma solução linear que permite também a obtenção do valor da energia de ativação a partir da inclinação da reta obtida pela equação linear. A expressão e representada da seguinte maneira

$$\ln\left(\frac{I_{PL}}{I_0}\right) = \ln\left(\frac{1}{1 + A\exp\left(\frac{-Eat}{k_b T}\right)}\right)$$

$$\ln\left(\frac{1}{1 + A\exp\left(\frac{-Eat}{k_b T}\right)}\right) \rightarrow \ln(1) - \ln\left(1 + A\exp\left(\frac{-Eat}{k_b T}\right)\right)$$

$$\ln(1) - \ln\left(1 + A\exp\left(\frac{-Eat}{k_b T}\right)\right) \rightarrow \ln(1) - \ln(1) - \ln\left(A\exp\left(\frac{-Eat}{k_b T}\right)\right)$$

$$\ln(1) = 0$$

$$-\ln\left(A\exp\left(\frac{-Eat}{k_b T}\right)\right) = -\ln(A) + \left(\frac{E_{at}}{k_b}\right)\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\ln\left(\frac{I_{PL}}{I_0}\right) = -\ln(A) + \frac{Eat}{k_b}\left(\frac{1}{T}\right) \tag{30}$$

Na expressão linear (30) o termo Eat/k_b representa a inclinação da reta, a partir dele é possível obter o valor da energia de ativação da amostra, em meV ou eV depende de qual unidade adotada para a constante de Boltzmann (k_b).

2.4.2.2. Eficiência Quântica de Fotoluminescência (PLQY)

A medida de eficiência quântica (do inglês *PhotoLuminuescence Quantum Yield* PLQY) tem como objetivo avaliar a razão do número de fótons emitidos pela quantidade de fótons absorvidos pelo material. Para a obtenção destes dados é utilizado uma esfera integradora oca com superfície interna revestida de material refletivo. As porções da radiação absorvida e emitida são adquiridas a partir de três etapas experimentais. A primeira etapa (1) consiste na emissão de radiação eletromagnética dentro da esfera, sem a presença da amostra. A segunda etapa (2) é realizada com a presença da amostra dentro da esfera, porem a fonte de excitação é direcionada para a parede da esfera. Na última configuração do experimento (3) a radiação de excitação é direcionada sobre a amostra. Os dados obtidos são convertidos graficamente onde no eixo das abcissas tem-se

comprimento de onda e no eixo das ordenadas a intensidade das medidas. Cada configuração experimental (1), (2) e (3) é representada por uma área abaixo das curvas do gráfico e são denominadas como L_1, L_2 e L_3. A Equação (31), demonstrada por de Mello *et al* [52], é a equação responsável por fornecer os valores de eficiência quântica (PLQY).

$$\Phi_F = \frac{P_3 - (1-A).P_2}{L_1.A} \tag{31}$$

onde $A = \left(1 - {L_3}/{L_2}\right)$ representando o coeficiente de absorção; P_3 e P_2 representam, respectivamente, a fração de fótons emitidos pela amostrando quando a mesma e excitada diretamente pela fonte de luz, etapa 3, e a emissão resultante da luz espalhada dentro da esfera, etapa 2.

2.4.2.3. Tempo de vida de luminescência

A medida de PL com resolução temporal avalia o tempo de vida dos processos de decaimento radiativo [53] possuindo uma relação direta com o termo que representa o tempo de vida que os estados excitados possuem antes do decaimento para o estado fundamental. Com medidas de fotoluminescência resolvida no tempo é possível obter os valores referentes aos tempos de vida dos estados de emissão fluorescente (radiativo) e dos estados não radiativos. Matematicamente, a equação (32) representa o tempo de vida para um material em seu estado excitado até o decaimento

$$\tau_S = \frac{1}{k_r + k_{ic} + k_{isc}} \tag{32}$$

onde τ_s é o tempo de vida do estado excitado; k_r representa a constante da taxa de decaimento radiativo; k_{ic} é a constante de taxa de decaimento por conversão interna e k_{isc} é a constante de taxa para cruzamento intersistema [43].

Tendo o termo referente ao tempo de vida dos estados excitados a seu decaimento para os estados fundamentais, é possível então definir a equação referente a eficiência quântica (Φ_F) de fluorescência do material de acordo com a equação (33)

$$\Phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{ic} + k_{isc}} = k_r \tau_S \tag{33}$$

$$k_{ic} + k_{isc} = k_{nr} \tag{34}$$

onde k_{nr} representa a parcela das taxas de decaimentos não radiativos, logo a equação 34 fica

$$\Phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \tau_S \tag{35}$$

A configuração necessária para realização das medidas tem características únicas quando comparadas com as medidas de fotoluminescência. Em medidas de tempo de decaimento o material é excitado por um laser pulsado de até 100 ps, com taxa de repetição de 80 MHz. O sinal da amostra então é coletado por um detector que possui resolução temporal e faixa de detecção de 300 – 850 nm. Após obtida a curva de decaimento é possível, através de ajustes matemáticos, obter informações sobre o tempo de vida e a intensidade fracionária de cada componente de decaimento.

2.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma ferramenta fundamental para caracterização estrutural de materiais. A técnica permite não só a visualização morfológica como também permite identificar defeitos, estrutura cristalina, relações de orientação entre fases, entre outros. O fundamento da TEM consiste na geração de um feixe de elétrons, o qual é transmitido através de uma amostra suficientemente fina (transparente ao feixe). Os feixes resultantes da interação com a amostra, combinados por lentes objetivas trazem informação interna do material como morfologia, estrutura cristalina, defeitos e etc. O instrumento usa como fonte de iluminação elétrons, devido a seu pequeno comprimento de onda que é inversamente proporcional a energia do feixe

incidente na amostra, por exemplo, 0,0025 nm a 200 kV e 0,0017 nm a 300 kV, permitindo observar estruturas com resolução inclusive na escala atômica. A Figura 14 contém um esquema de como é realizado a técnica.

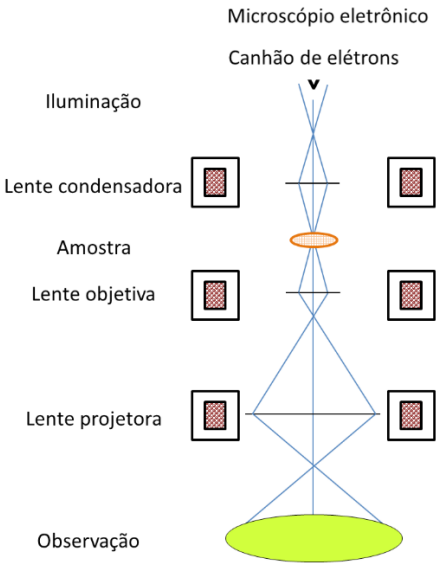

Figura 14. Esquema de funcionamento de um microscópio eletrônico de transmissão [53].

As lentes condensadoras, são lentes magnéticas que tem como função colimar o feixe de elétrons. As lentes objetivas também são lentes magnéticas que possuem a função de ajustar o foco dos elétrons com a aplicação de um campo magnético permitindo coletar imagens com melhor resolução. Para a observação da imagem é utilizado um anteparo fluorescente para que a interação do feixe com a amostra possa ser observada. A técnica de microscopia eletrônica de transmissão em nanopartículas tem como principal objetivo, neste trabalho, medir o tamanho médio de seus diâmetros e comparar com valores obtidos pelo método empírico de *Yu et al*.

3.0. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a preparação da síntese foram utilizados os seguintes reagente: Óxido de Cádmio (CdO, Sigma-Aldrich 99,5%); Enxofre em pó (S, Dinâmica 99,5%); Óxido de Zinco PA (ZnO, LabSynth 99%); 1-Octadeceno (ODE, Sigma-Aldrich 90%); Ácido Oleioco PA (OLEA, Alphatec), Acetona (Dinâmica 99,5%) e Tolueno (Biotec 90%).

3.1. Síntese das Nanopartículas de CdS/ZnS via Injeção a Quente.

A metodologia de síntese por injeção a quente é derivada dos trabalhos de J. Li *et al* (2003) [53], D. Gupta *et al* (2016) [54] e L. Liu *et al* (2014) [55]. A mesma foi dividida em três etapas que serão descritas a seguir.

A primeira etapa consiste em realizar a síntese do caroço (*core*) de CdS. Neste primeiro processo a solução de 0.16 M de enxofre (S) em ODE (1-Octadeceno) é aquecida até 180 ºC e mantida durante 10 min., sob constante agitação e atmosfera inerte de argônio (Ar). A solução é resfriada até a temperatura ambiente e estocada para futuras aplicações. A solução percursora de cádmio (Cd) é preparada pela dissolução de 0.08 M de óxido de cádmio (CdO) em ODE e ácido oleico (AO), a solução é aquecida até 225 ºC, em atmosfera de argônio (Ar) e agitação constante. Após alcançado a temperatura de 225 ºC, a mesma é mantida por 5 min. e em seguida é injetado, a solução de enxofre preparada anteriormente. Após a injeção são coletadas alíquotas com diferentes tempos de reação (30 s, 80 s, 180 s, 320 s e 600 s) que, logo após a coleta, são inseridas em acetona e em seguida levadas para limpeza em uma centrifuga. As amostras são centrifugadas a 15º C com rotação de 10.000 rpm em três etapas de 10 min cada. Em seguida o material precipitado é separado e conservado em tolueno dentro de um refrigerador para futuras aplicações.

Para a síntese da casca de ZnS, o procedimento é um pouco distinto do utilizado para a síntese de CdS. As porções mássicas da solução de enxofre são reduzidas pela metade, para manter níveis de concentração maiores no caroço. Uma solução de 0.08 M de enxofre (S) em ODE é aquecida, sobre atmosfera inerte (Ar) e agitação constante, até 180 ºC onde é mantida sob esta temperatura durante 10 min. e em seguida resfriada até a temperatura ambiente. Para obtenção dos cátions de Zn, uma solução de 0.04 M de ZnO (óxido de zinco) em ODE e ácido oleico (AO). A solução é aquecida até 320 ºC e mantida

sob a temperatura durante 10 min., em atmosfera inerte (Ar) e agitação constate. Após o aquecimento, a solução é resfriada até 100 ºC onde 5,0 mL da solução de enxofre é injetada e mantida sob a mesma temperatura durante 10 min. Depois de selecionado o caroço (alíquota), com tempo específico de reação (320 s), o mesmo é dissolvido dentro de 10 mL de ODE e aquecido, sob atmosfera inerte (Ar), até 100 ºC em um tempo necessário para que o etanol evapore, terminado o processo de evaporação do etanol as nanopartículas de CdS são injetadas dentro da solução de ZnS, que está a uma temperatura de 220º C. Segundos após a injeção, é coletado alíquotas do material, com tempos de 30 s, 120 s, 300 s e 600 s. As alíquotas são postas em Acetona, pré-resfriada a 5,0 ºC, em seguida é levado a uma centrífuga com rotação de 10.000 rpm a 15 ºC, e retirado material, deixado apenas o sobrenadante em solução de tolueno. O material sintetizado foi depositado em substrato de alumínio, utilizando 200 µL de cada amostra (30 s, 120 s, 300 s e 600 s) para a deposição. Todos os substratos foram pré-aquecidos e durante o processo de deposição a temperatura foi mantida afim de eliminar o tolueno existente e quaisquer resquícios de humidade que poderiam interferir nas medidas futuras.

4.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Espectroscopia de UV-Vis, CdS

As medidas de espectroscopia de UV-Vis foram realizadas no laboratório de multiusuários da Universidade Tecnológica Federal do Paraná**,** campus Londrina. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de feixe duplo modelo Biochrom Libra S60. Os parâmetros de medida foram 0,5 nm de passo, com intervalo de medida de 300 nm – 900 nm. todas as amostras foram medidas em solução. Os espectros de absorção para as amostras que constituem os núcleos de CdS estão representados na Figura 15 equivalentes a seus respectivos tempos de reação 20 s, 80 s, 180 s, 320 s, 600 s e 1080 s. É necessário destacar que as amostras de 80 s, 180 s, 320 s e 1080 s foram obtidas em outra síntese com a utilização dos mesmo parâmetros e métodos descritos na secção experimental. Isso foi necessário devido à necessidade de produzir mais amostras e realizar as medidas de fotoluminescência em espectrofotômetro da modelo Edmund Optics (OCEAM 2000), com laser de 375 nm e filtro passa alta de 405 nm.

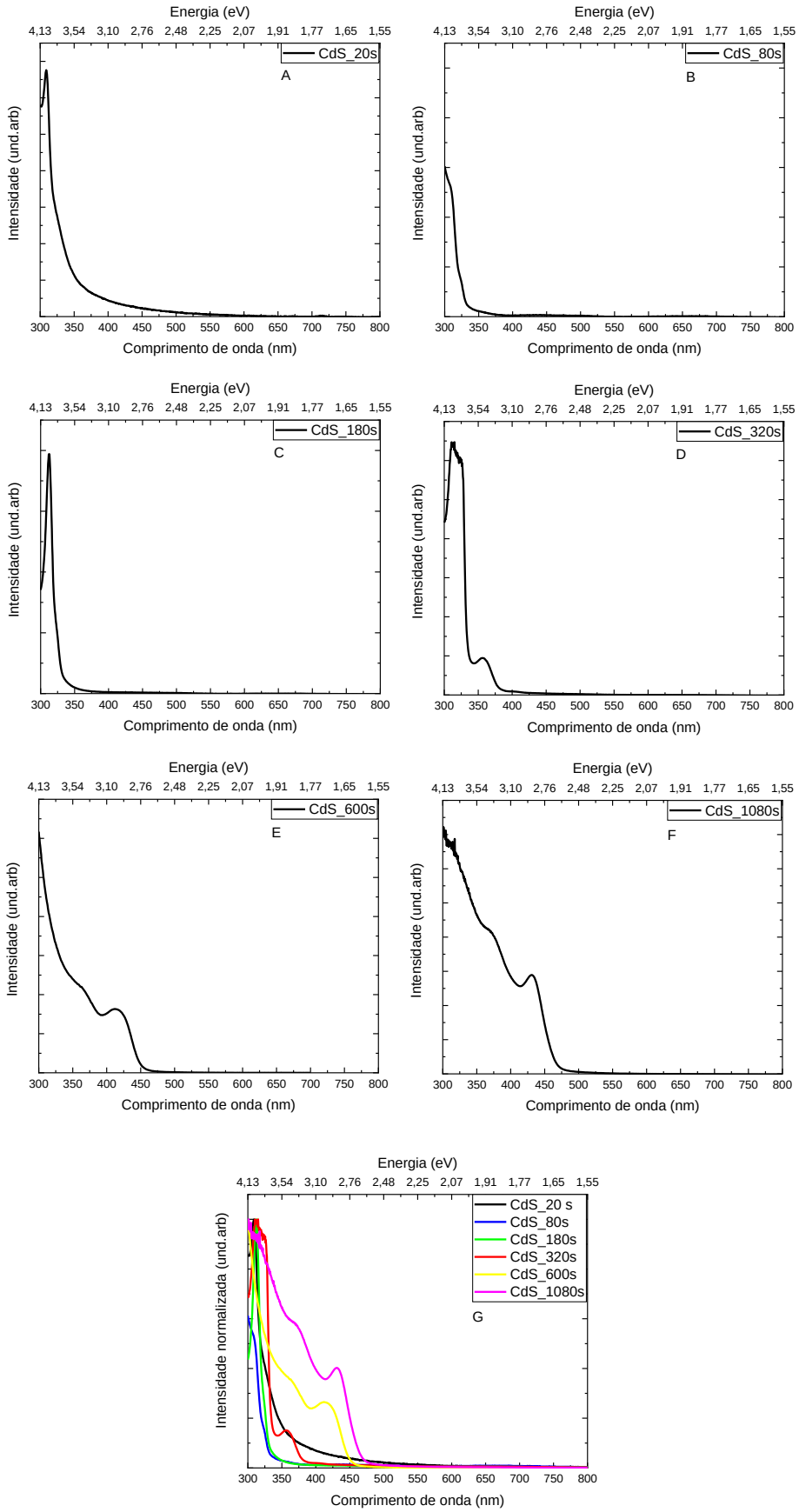

Figura 15. Espectro de absorbância para a amostra de CdS com 20s (A), 80s (B), 180s (C), 320s (D), 600s (E), 1080s (F) e (G) contém os espectros de 20 s a 1080 s.

Os espectros de absorbância apresentam um deslocamento para maior comprimento de onda com o aumento do tempo de síntese, consequência do aumento das nanopartículas [13], [56], [57]. Utilizando do modelo matemático de Yu *et al* (equação 26), que relaciona o comprimento de onda da absorção máxima da banda fundamental das nanopartículas a seus respectivos tamanhos, foi possível calcular o tamanho médio das nanopartículas. Os resultados estão na Tabela 1.

Tabela 1. Tabela contendo os diâmetros médios das nanopartículas de CdS, e seus respectivos tempos de reação.

Nanopartículas de CdS (tempo de reação em segundos)	**Posição do pico em nanômetros (nm)**	**Diâmetro médio em nanômetros (nm)**
CdS (20 s)	308	1,46
CdS (80 s)	323	1,62
CdS (180 s)	324	1,63
CdS (320 s)	357	2,21
CdS (600 s)	414	3,85
CdS (1080s)	431	4,49

Para as amostras com menor tempo de reação (20 s, 80 s e 180 s), não é possível afirmar que elas possuem os respectivos diâmetros calculados devido aos espectros não apresentarem picos característicos a nanopartículas de CdS [30], [56]. Entretanto as amostras com 320 s, 600 s e 1080 s de reação apresentam outras características, demonstrando maiores diferenças em seus tamanhos, confirmando que o tempo de reação tem efeito direto no tamanho das nanopartículas. Este comportamento sugere que a formação das nanopartículas, para o modelo de síntese adotado, ocorre a partir dos 320 s.

4.1.2. Espectroscopia de UV-Vis, CdS/ZnS

As medidas de espectroscopia de UV-Vis para amostras heteroestruturas foram realizadas utilizando os mesmos parâmetros de execução para as nanopartículas de CdS.

A amostras de heteroestruturas tipo caroço/casca (CdS/ZnS) tem seus espectros de absorção apresentados na Figura 16 e demonstram que houve *redshift* em relação ao

espectro do caroço. A diminuição de energia de absorção é indicativo de que houve um aumento do diâmetro da nanopartícula em relação ao da estrutura do caroço [58], característica atribuída ao crescimento da casca de ZnS. O aumento da intensidade dos picos de absorção também é um indício que confirma a formação da casca sobre o caroço, reduzindo os defeitos de superfície e defeitos de vacância. Os diâmetros médios para as nanopartículas heteroestruturadas foram calculados pela equação (26), e apresentaram os valores daTabela 2.

Os resultados apresentam um crescimento de casca de maneira gradual, com a troca de cátions entre Zn^{+2} e Cd^{+2} na superfície do caroço, promovendo assim um crescimento de casca que não altera, de maneira significativa, os tamanhos entre as nanopartículas heteroestruturadas [20], resultando em uma diminuição do pico de absorção máxima a medida com que o tempo de reação aumenta. É necessário frisar que o cálculo para obtenção dos valores de diâmetros das heteroestruturas foram obtidos com a utilização dos parâmetros de CdS, pois não existem valores que considerem a interação da casca.

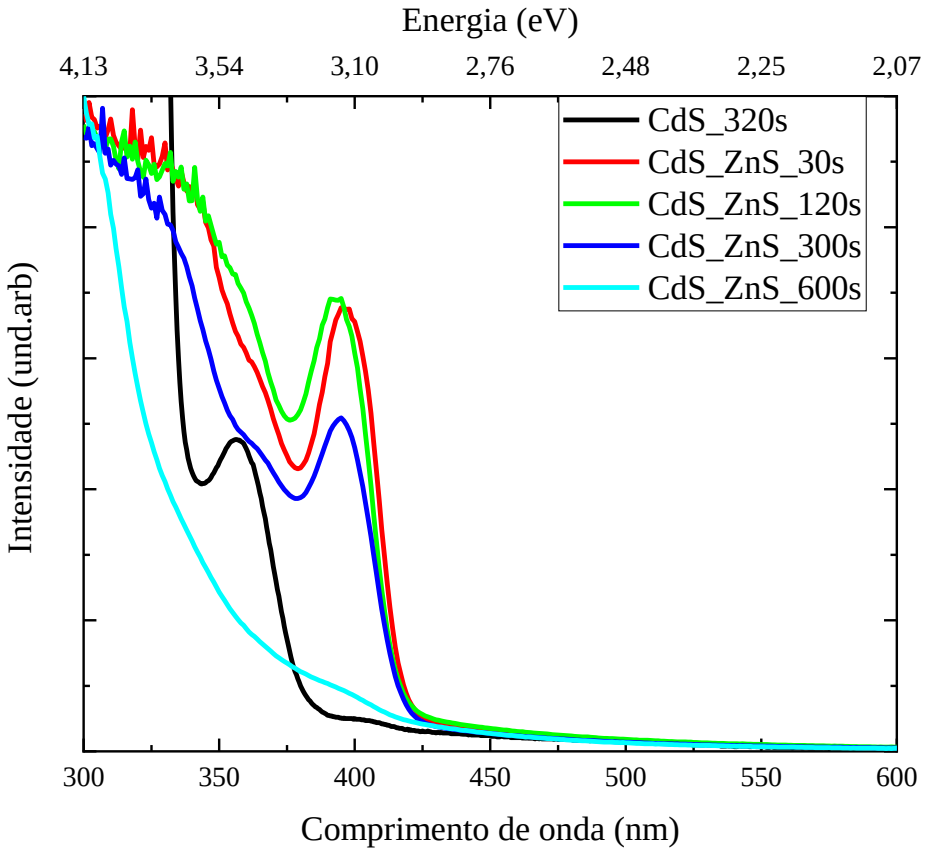

Figura 16. Espectros de absorbância para a amostra de CdS/ZnS comparados com o espectro de CdS.

Tabela 2. Tabela contendo os diâmetros médios paras as heteroestruturas.

Nanopartículas (tempo de reação em segundos)	**Posição do pico em nanômetros**	**Diâmetro médio em nanômetros**
CdS (320 s)	357	2,21
CdS/ZnS (30 s)	397	3,29
CdS/ZnS (120 s)	393	3,16
CdS/ZnS (300 s)	395	3,23
CdS/ZnS (600 s)	391	3,10

4.2. Fotoluminescência, CdS

As medidas de Fotoluminescência foram realizadas no laboratório de óptica e optoeletrônica (LOO) da Universidade Estadual de Londrina (UEL). O espectrofotômetro utilizado é do modelo Edmund Optics (OCEAM 2000), a excitação foi com laser de estado sólido de 375 nm. Foi utilizado um filtro passa alta de 405 nm, a potência de excitação era de 1,2 mW. Foram obtidos espectros para as amostras de caroço (CdS) e das heteroestruturas caroço/casca de CdS/ZnS. A Figura 17 contém os espectros de fotoluminescência das amostras dos caroços de CdS, depositados em substrato de alumínio, para seus respectivos tempos de reação (80 s, 180 s, 320 s e 1080 s).

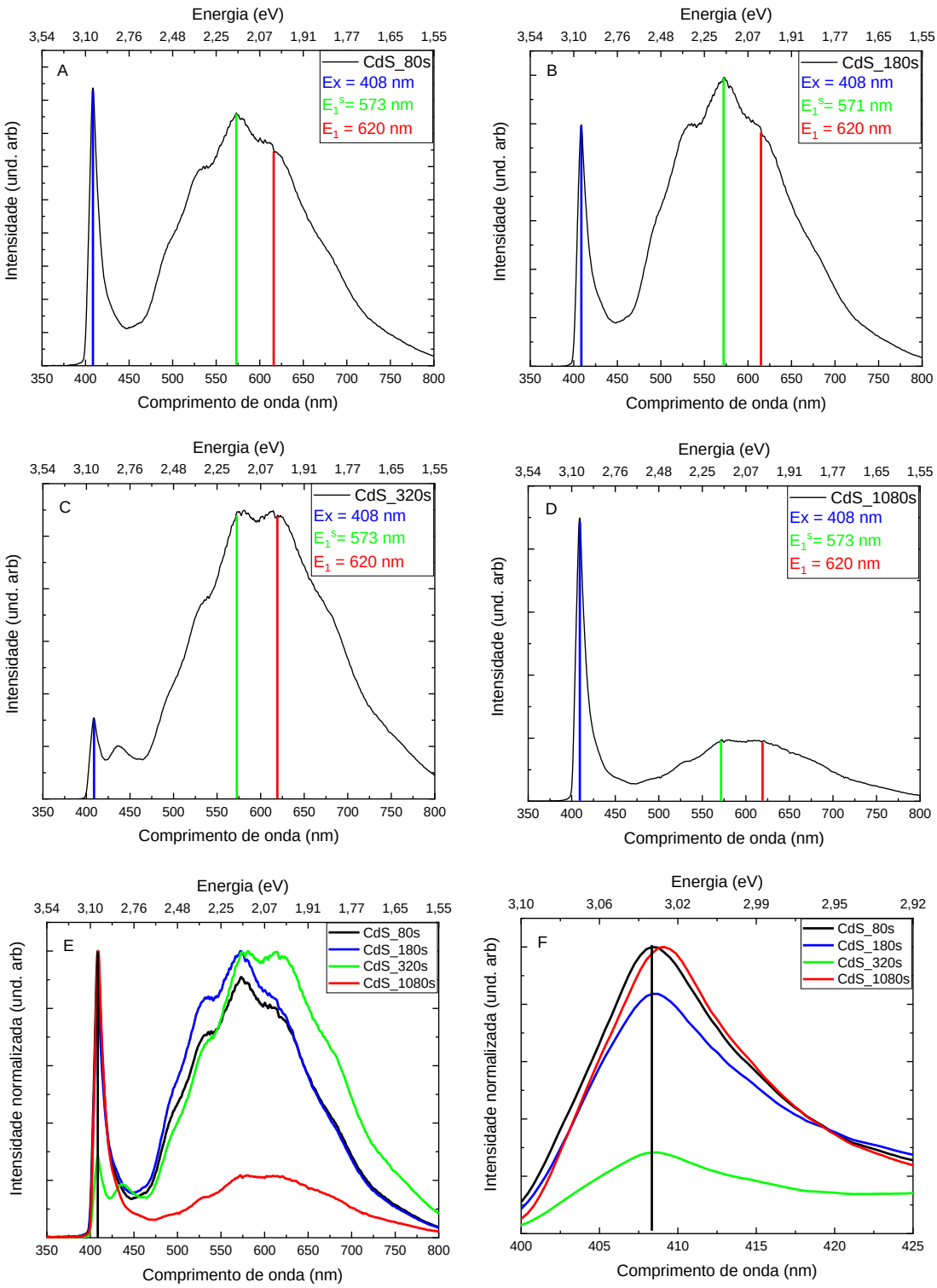

Figura 17. Espectros de fotoluminescência para os caroços de CdS com 80 s (A), 180 s (B), 320 s (C) e 1080 s (D) de reação. A figura 17 (F) contém os espectros normalizados demonstrando o redshift do pico excitônico à medida que o tempo de reação aumenta (F).

Comparando os picos de maior energia das amostras de CdS, com o aumento do tempo de síntese ocorre um *redshift* de energia (Figura 17 (F)). De acordo com a literatura,

o deslocamento para menores energias no espectro de fotoluminescência é consequência do aumento do tamanho das nanopartículas, que depende do tempo de reação. A dimensão do material é responsável por alterar o *gap* de energia devido ser a principal condição para a quantização dos níveis de energia levando ao deslocamento entre as bandas [1], [7], [8]. Nanopartículas de CdS tem suas transições de maior energia entre 350 – 500 nm, dentro do espectro eletromagnético [59], [60], [61]. Essas transições são atribuídas a recombinação direta dos portadores de carga e/ou a fluorescência provida da recombinação do éxciton formado durante a excitação (E_x). Entre os comprimentos de onda de 500 – 700 nm [60] as transições são referentes aos estados de defeito de superfície (E_1^S) e defeitos de vacâncias (E_1) [60].

4.2.1. Fotoluminescência, CdS/ZnS

Para as amostras heteroestruturadas, as medidas de fotoluminescência, mostradas na Figura 18, indicam a formação da casca de ZnS em volta do caroço de CdS. Observando as transições E_1^S e E_1, referentes aos defeitos de superfície e vacância, respectivamente, os mesmos apresentam perda na intensidade indicando que houve a passivação da superfície diminuindo as transições destes defeitos. A transição excitônica (E_x) apresenta um aumento considerável de sua intensidade em relação a transição do caroço e também ocorre um *redshift* (Figura 18(G)) característico da passivação do material [44]. Na Figura 19 tem-se o esquema das transições presentes no caroço de CdS (320 s) e em seguida o esquema das transições depois da formação da casca de ZnS para o tempo de 300 s. Com a passivação da superfície do material grande parte dos defeitos (E_1^S e E_1) são transportados para os níveis de gap da casca promovendo a queda da intensidade destes defeitos e resultando em uma maior quantidade de recombinações excitônicas devido à parcial passivação do material. Li-wei Liu *et al* obtiveram em seu trabalho nanopartículas de CdS/ZnS que demonstraram *redshift* dos seus espectros de emissão em relação aos espectros das nanopartículas de CdS, atribuindo ao crescimento da casca de ZnS em torno dos caroços de CdS, este crescimento também promove passivação das transições não radiativas resultando e um maior número de transições diretas, transições radiativas [55], [61].

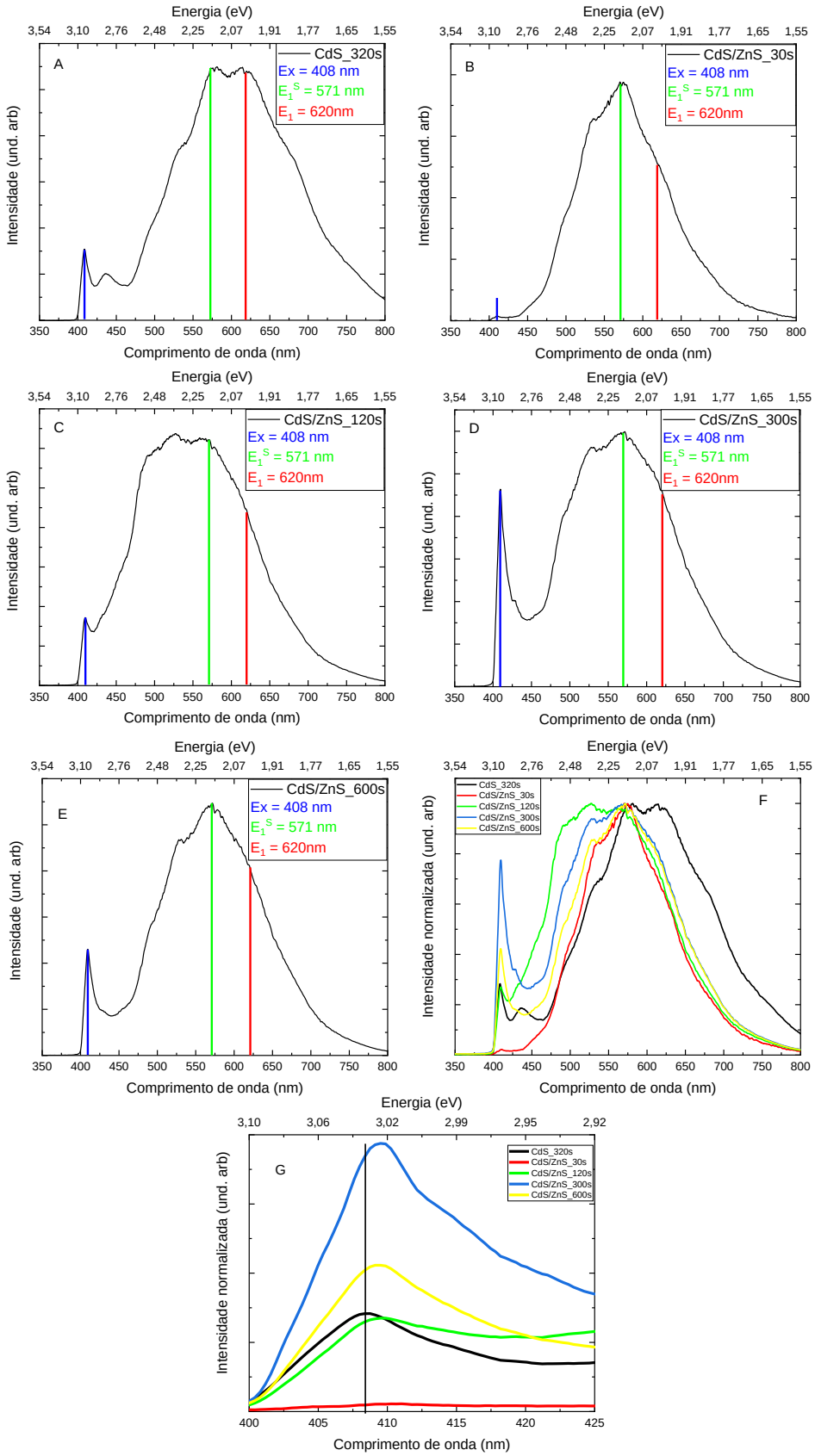

Figura 18. Espectros de fotoluminescência das heteroestruturas para seus respectivos tempos de reação.

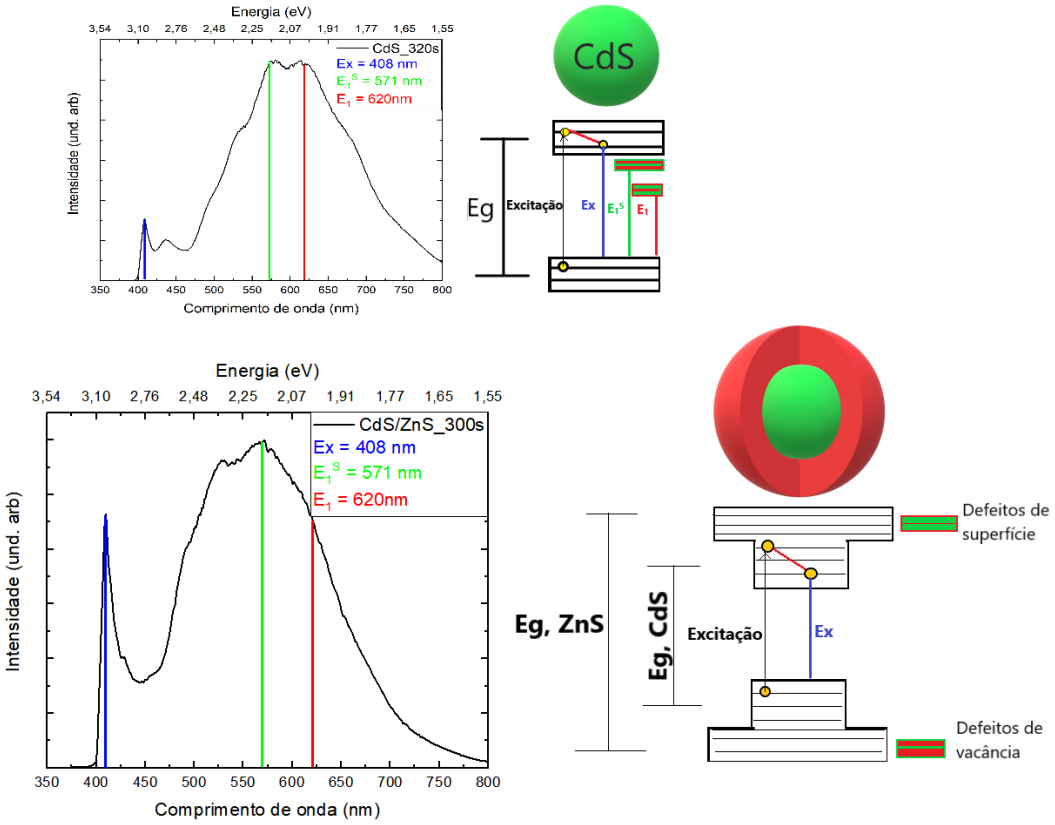

Figura 19. Diagrama das Transições presente para as nanopartículas de CdS (320 s) e CdS/ZnS (300 s).

4.3.Energia de *gap* das nanopartículas, CdS

Os valores das energias de *gap* foram obtidos pela utilização de três modelos: modelo de Tauc, modelo de Brus e o método da intersecção da absorvância com a PL.

Usando o modelo de Tauc foi calculado o valor do *gap* óptico das nanopartículas de CdS, considerando o pico máximo nos gráficos de $(\varepsilon hv)^2$ *versus* (hv), para cada amostra, foi traçada uma reta tangente ao pico a fim de obter o valor da energia de *gap* presentes na Figura 20. Para os três primeiros tempos de reação (20, 80 e 180 s) o *gap* de energia se mantém constante devido os picos de absorção não apresentarem as características comuns de CdS, indicando que para estes tempos de reação ainda não se tem a formação completa de nanopartículas de sulfeto de cádmio. Para os tempos subsequentes é notável a diminuição do *gap* de energia a medida com que o tempo de reação também aumenta.

Utilizando do método de intersecção foi possível obter valores da energia de *gap* para as nanopartículas de CdS para os tempos de 80 s, 180 s, 320 s e 1080 s e os resultados

estão presentes na Figura 21. Lembrando que os resultados apenas para estas amostras são devido ao fato de que foram as únicas que foram medidas com laser de 375 nm.

Para o cálculo dos valores de *gap* obtidos pelo método de Brus corrigido foi utilizado a Tabela 3 e dos valores de diâmetros da Tabela 1. Os valores obtidos para os três modelos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 3. Constantes utilizadas para utilização do modelo de Brus para cálcular o gap das nanopartículas de CdS e CdS/ZnS

Constantes	**CdS**
E_{bulk} - energia de gap no estado maciço	2,5 eV
m_e^* - massa efetiva do elétron	0,19 m_e
m_b^* - massa efetiva do buraco	0,80 m_e
ε_0 - permissividade no vácuo	$8{,}85419\ 10^{-12} \times J^{-1}\ C^2\ m^{-1}$
ε_r - permissividade relativa	8,4
$\hbar$ - Constante de Planck	$1{,}05457\ 10^{-34} \times Js$
m_e - massa do elétron	$9{,}10938\ 10^{-31} \times kg$
e - carga elementar	$1{,}602176\ 10^{-19} \times C$
μ - massa efetiva combinada	$1{,}40\ 10^{-31} \times kg$
$E_{Rydberg}$ – energia de Rydberg	$5{,}3197\ 10^{-22} \times J$

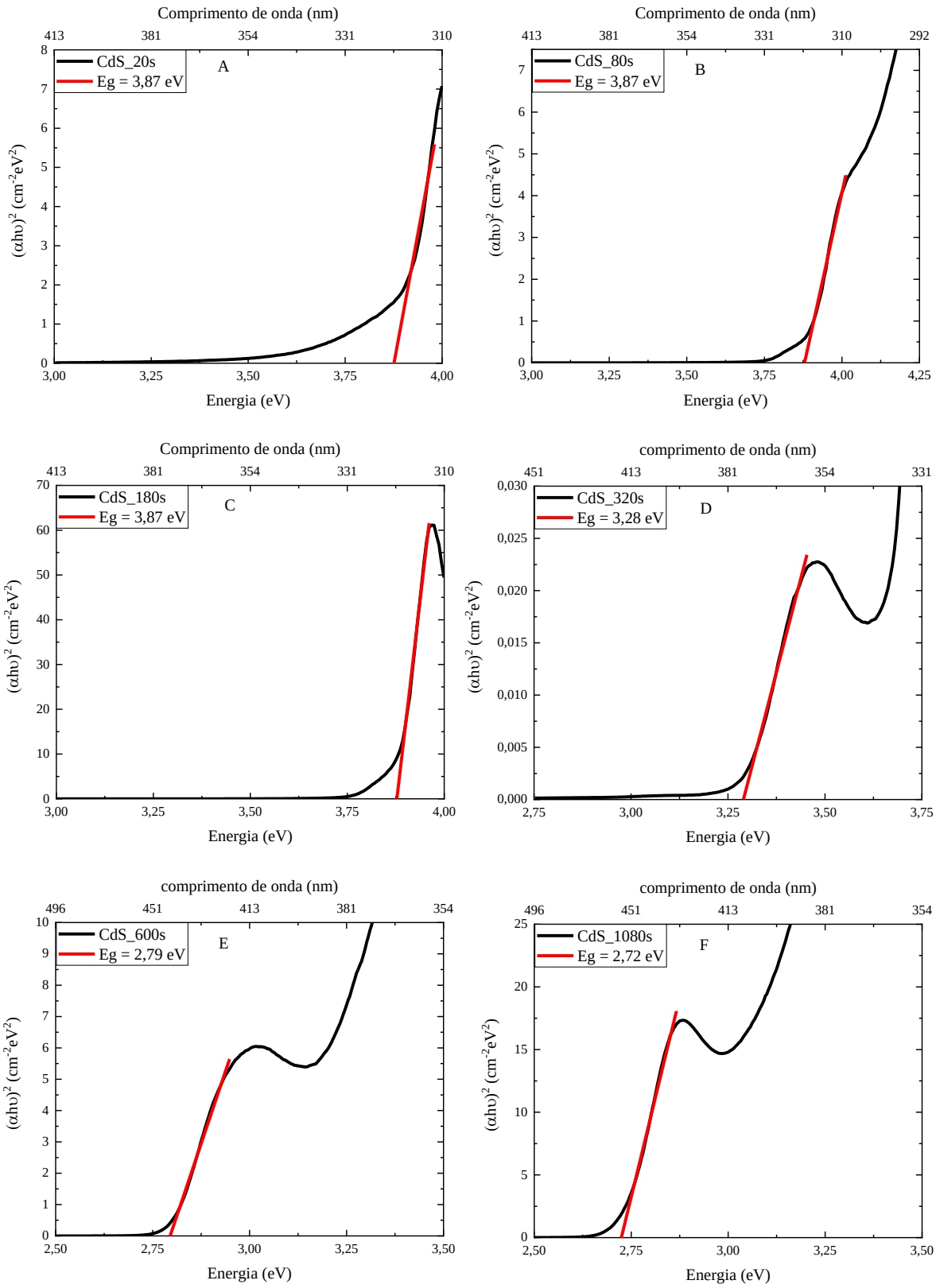

Figura 20. Método de Tauc para as nanopartículas de CdS

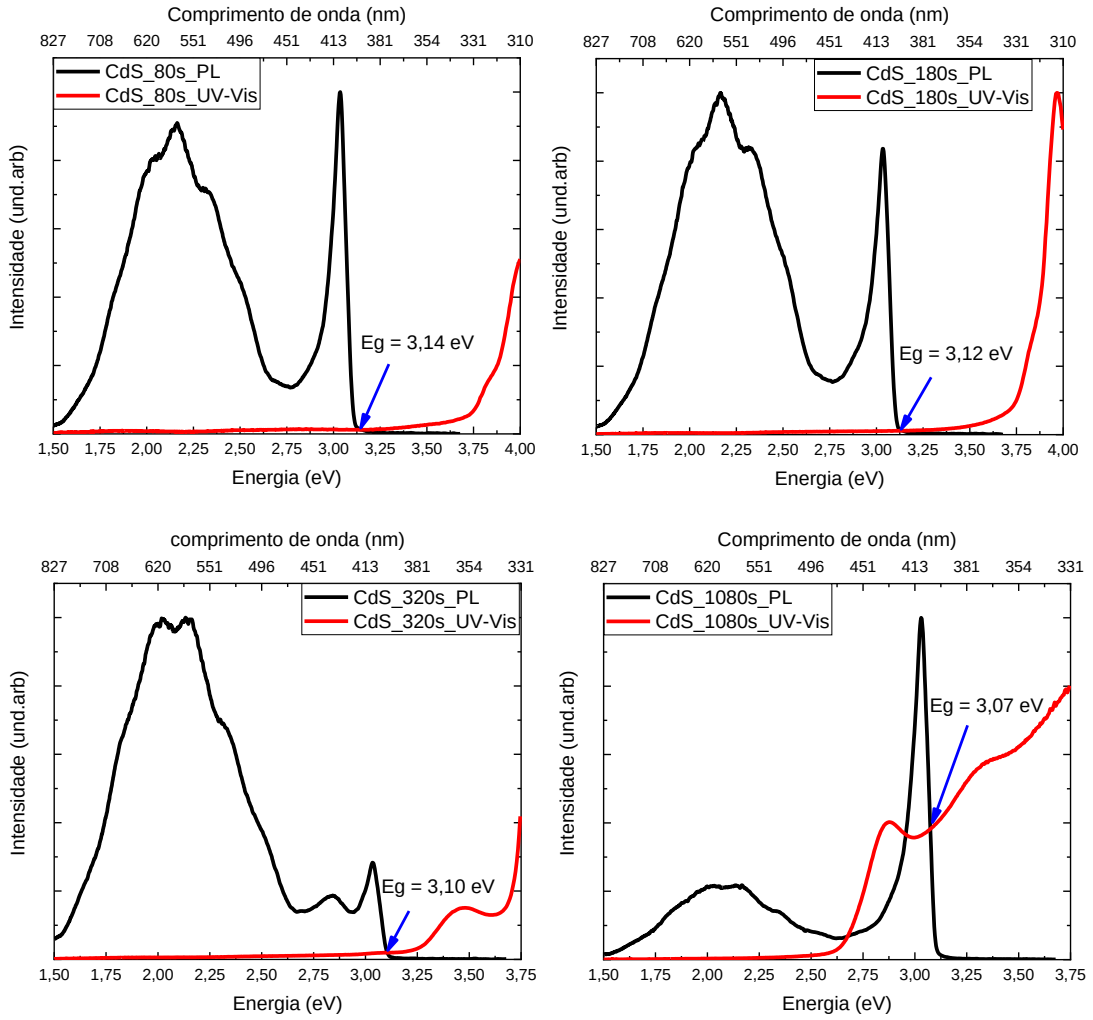

Figura 21. Método de intesecção para as nanopartículas de CdS

Tabela 4. Resultados obtidos para as nanopartículas de CdS

Nanopartículas de CdS (tempo de reação)	**Energia de *gap* obtida pelo método Tauc (eV)**	**Energia de *gap* obtida pelo método de Brus (eV)**	**Energia de *gap* obtida pelo método de intersecção (eV)**
CdS (20 s)	3,87	4,00	---
CdS (80 s)	3,87	3,64	3,14
CdS (180 s)	3,87	3,62	3,12
CdS (320 s)	3,28	2,75	3,10
CdS (600 s)	2,79	2,53	---
CdS (1080 s)	2,72	2,48	3,07

Com exceção da amostras de 1080 s no modelo de Brus, os resultados de *gap* obtidos pelos três modelos demonstram valores maiores do que o semicondutor no estado de *bulk*, caracterizando a quantização dos níveis de energia, elevando o *gap* da nanopartícula em relação ao seu estado de *bulk* [62], [63].

4.3.1. Energia de *gap* das nanopartículas, CdS/ZnS

Para as nanopartículas heteroestruturadas os resultados obtidos pelo método de Tauc estão na Figura 22. Devido às pequenas diferenças relacionadas a posição dos picos causadas pela troca iônica entres os íons de Cd^{+2} e Zn^{+2}, os valores de *gap* apresentam um comportamento crescente junto com o tempo de síntese. O método de intersecção presente na Figura 23 também apresentou valores de *gap* crescente.

O cálculo do *gap* das heteroestruturas obtidas pelo modelo de Brus corrigido foram calculados utilizando as constantes da Tabela 3 e dos valores de tamanho da Tabela 2. Os valores calculados e obtidos pelos três métodos estão contidos na Tabela 5. Exceto no modelo de Tauc para as nanopartículas de CdS/ZnS (600 s), todas as amostras e modelos apresentaram valores de *gap* menores em relação ao do caroço, resultado esperado devido ao *redshift* dos espectros das heteroestruturas.

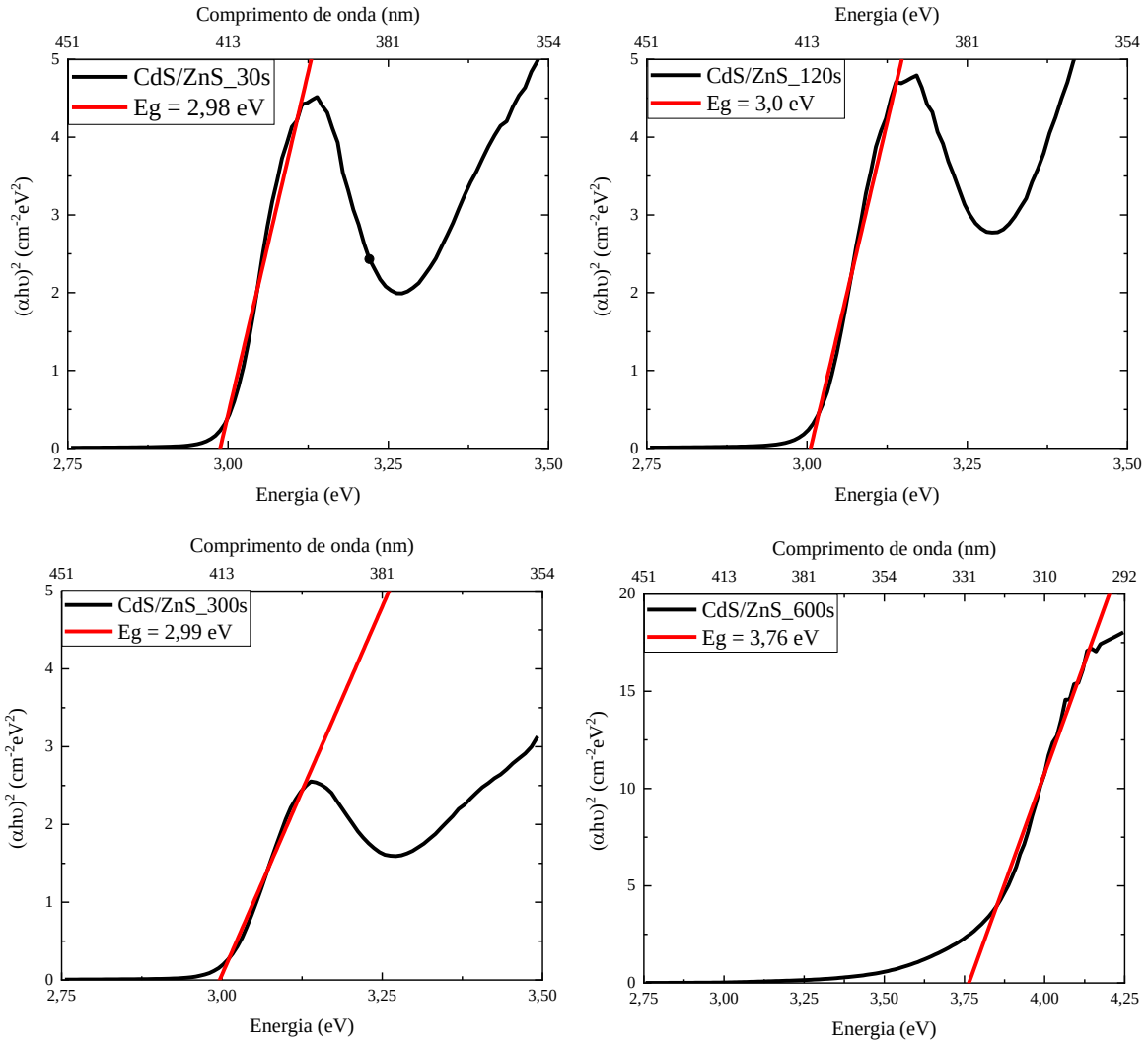

Figura 22. Método de Tauc para as heteroestruturas de CdS/ZnS

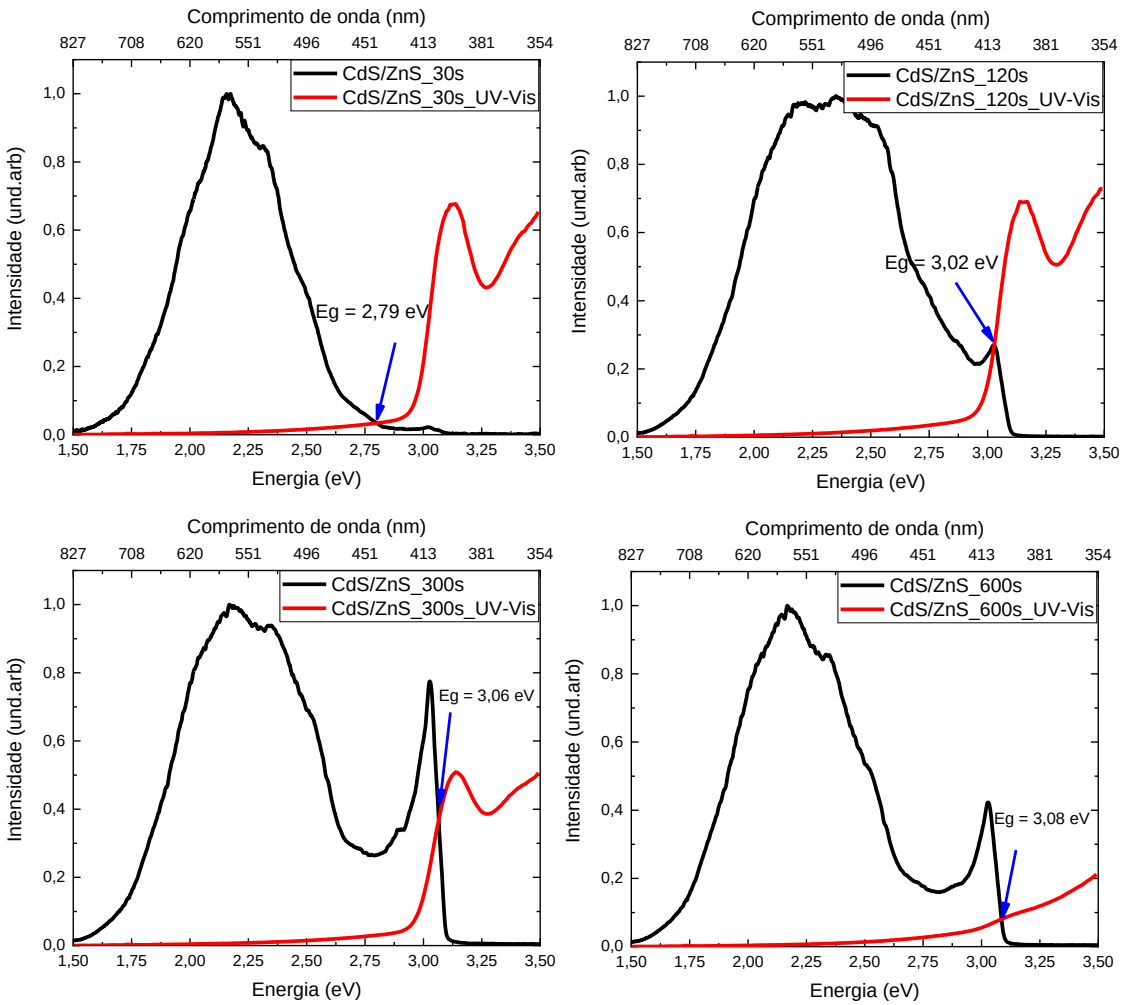

Figura 23. Método de intersecção para as heteroestruturas de CdS/ZnS

Tabela 5. Valores de gap obtidos para as heteroestruturas de CdS/ZnS

Nanopartículas (tempo de reação em segundos)	**Energia de *gap* obtida pelo método Tauc (eV)**	**Energia de *gap* obtida pelo método de Brus (eV)**	**Energia de *gap* obtida pelo método de intersecção (eV)**
CdS (320 s)	3,28	2,75	3,10
CdS/ZnS (30 s)	2,98	2,60	2,79
CdS/ZnS (120 s)	3,00	2,62	3,02
CdS/ZnS (300 s)	2,99	2,61	3,06
CdS/ZnS (600 s)	3,76	2,63	3,08

4.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram adquiridas no laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás. O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi JEOL, JEM – 2100, equipado com EDS, thermo scientific, operando em 200kV. Para a obtenção das imagens as soluções foram depositadas por *casting* em substrato de alumínio afim de ter um melhor background para a visualização das nanopartículas. Utilizando o progrma ImageJ e as imagens mostradas na Figura 24 obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão foi possível medir o diâmetro médio das nanopartículas, e comparar com os valores calculados pelo modelo de *Yu et al*. Com o resultado obtido pelas imagens de TEM, foi calculado o valor do gap de energia pelo método de Brus. Os resultados estão na Tabela 6.

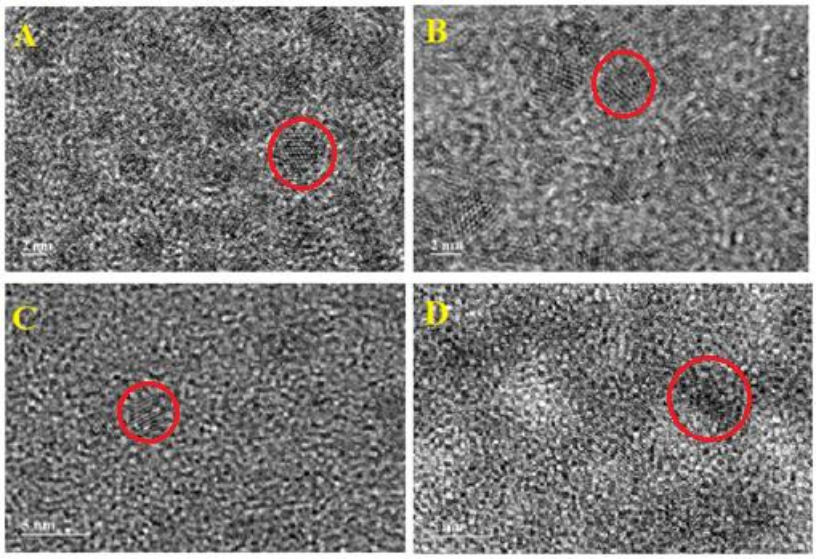

Figura 24. Imagens obtidas por TEM para as amostras de CdS 320 s (A), CdS/ZnS 30 s (B), CdS/ZnS 120 s (C) e CdS/ZnS 300 s (D).

Tabela 6. Comparação entre os diâmetros obtidos pelo método de Yu et al e os valores inferidos por Microscopia eletrônica de transmissão, e o gap de cada diâmetro calculado pelo método de Brus.

Amostra	Valor calculado pela eq. 26 (nm)	Valor medido por TEM (nm)	*Gap* obtido para os diâmetros obtidos pela eq. 26 (eV)	*Gap* obtido pelos diâmetros obtidos por TEM (eV)
CdS_320 s	3,33	3,78	2,60	2,53
CdS/ZnS 30 s	3,29	3,90	2,60	2,52
CdS/ZnS 120 s	3,16	3,96	2,62	2,51
CdS/ZnS 300 s	3,23	4,76	2,61	2,47

Steckel *et al* obteve valores de diâmetros entre 3,7 e 4,5 nm para amostras de CdS e CdS/ZnS [56] . As amostras de caroço/casca de 30 s e 120 s apresentam um crescimento de até 0,18 nm com a deposição de ZnS. A amostra de 120 s demonstrou crescimento próximo de 1,00 nm. No trabalho de Steckel a deposição das camadas de ZnS é dada por uma razão de 0,31 nm por camada.

A principal diferença entre os valores calculados e os valores medidos, além da grande distribuição de tamanhos para cada amostra, é o fato de que a equação de Yu trabalha com interpolação dos resultados obtidos no espectro de UV-Vis enquanto que para os valores medidos por TEM é possível medir diretamente os tamanhos médios. É necessário lembrar que essas amostras de TEM são respectivas as primeiras amostras do trabalho, como não foi realizado medidas de microscopia eletrônica de transmissão para a síntese nova, manteve-se a primeira análise.

4.5. Eficiência Quântica (PLQY)

As medidas de eficiência quântica de fotoluminescência (PLQY) foram realizadas no laboratório de óptica e optoeletrônica (LOO) da Universidade Estadual de Londrina (UEL). Para realização das medidas foi utilizado um laser tipo diodo, da LASERLine, com emissão de 375 nm e esfera integradora da Labsfhere, como detector

foi utilizado o USB2000+ da Ocean Optics. Todas as amostras foram medidas em solução.

Os valores de eficiência quântica obtidos para as amostras estão contidos na Tabela 7. O valor de eficiência quântica obtido para as amostras de CdS apresentam resultados menores em comparação com as heteroestruturas de CdS/ZnS que apresentaram valores de eficiência quântica de 64,5%. Este resultado é mais um indicativo da passivação do material do caroço pelo material da casca, também apresenta valores mairos do que para estrutura de ligas metálicas nanoestruturadas [64], [65].

Tabela 7. Resultado em porcentagem da eficiência quântica.

AMOSTRA	**PLQY (%)**
CdS 320 s	20,1
CdS 1080 s	6,0
CdS/ZnS 120 s	48,6
CdS/ZnS 300 s	64,5
CdS/ZnS 600 s	26,3

4.5.1. Tempo de decaimento da fluorescência

As medidas de taxa de decaimento foram realizadas com um laser pulsado, excitação em 375 nm, com frequência de 10 MHz e fenda de 2,0 mm de diâmetro. Os comprimentos de onda de detecção foram selecionados a partir dos picos de excitação excitônica, defeitos de superfície e vacância presentes nos espectros de fotoluminescência (408, 571 e 620 nm). A Figura 25 contém os gráficos referentes ao tempo de decaimento para as amostras de CdS 320 s e CdS 1080 s. Os tempos de vida de emissão ($\tau 1$, $\tau 2$, $\tau 3$ e τM) referente as amostras do caroço de CdS estão na Tabela 8. Os valores da contribuição da intensidade estão na Tabela 9.

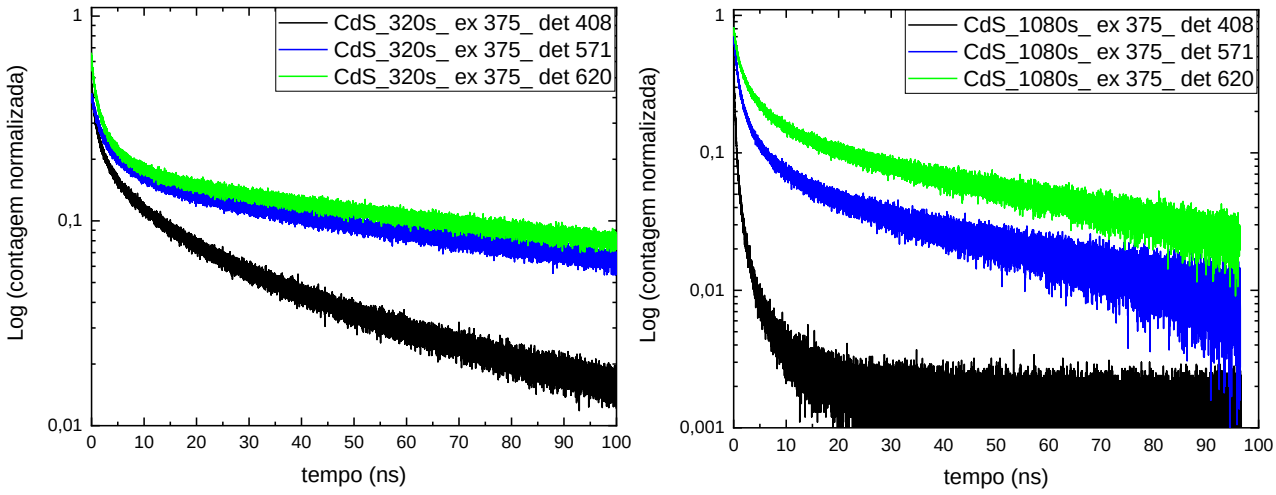

Figura 25. Decaimento de fluorescência dos caroços de CdS 320 s e CdS 1080 s.

Tabela 8. Tempos de vida das amostras de CdS 320 s e 1080 s

Amostra - detecção	**τ1 (ns)**	**τ2 (ns)**	**τ3 (ns)**	**τM (ns)**
CdS 320s – 408 nm	60,32	12,05	1,43	46,13
CdS 320s – 571 nm	114,17	7,84	1,33	105,85
CdS 320s – 620 nm	116,82	6,43	1,05	109,70
CdS 1080s – 408 nm	7,83	1,46	0,31	3,29
CdS 1080s – 571 nm	37,64	4,04	0,71	28,32
CdS 1080s – 620 nm	44,95	4,76	0,84	36,64

Tabela 9. Contribuição da intensidade para os tempos de decaimento das amostras de CdS

Amostra - detecção	**Contribuição da Intensidade para τ1 (%)**	**Contribuição da Intensidade para τ2 (%)**	**Contribuição da Intensidade para τ3 (%)**
CdS 320s – 408 nm	71,59	23,91	4,51
CdS 320s – 571 nm	92,31	5,50	2,20
CdS 320s – 620 nm	93,64	4,54	1,82
CdS 1080s – 408 nm	32,41	47,27	20,31
CdS 1080s – 571 nm	72,96	19,90	7,14
CdS 1080s – 620 nm	79,78	15,71	4,51

Na Figura 26 (A) tem-se os tempos de vida de emissão τ1, τ2, τ3 e τM e também, B), a contribuição da intensidade (%) para cada tempo de vida das respectivas detecções.

Os tempos τ1 são os maiores em todas as amostras e em todos os comprimentos de onda de detecção, assim como a sua contribuição na intensidade, apresentando um comportamento crescente a medida que os comprimentos de onda de detecção também aumentam.

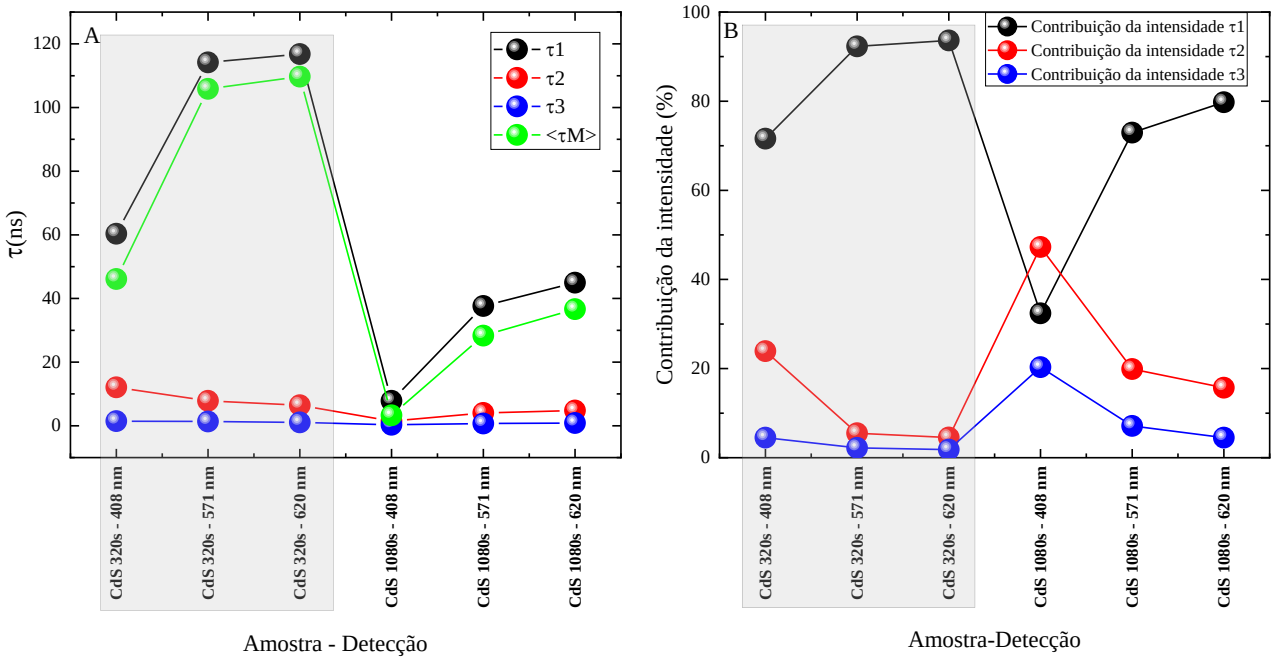

Figura 26. Tempos de vida dos canais de emissão τ1, τ2 e τ3 para as amostras de CdS 320 s e CdS 1080 s (A), na figura (B) a contagem da intensidade para as respectivas emissões canais das amostras.

Utilizando os valores obtidos da Tabela 7, para as amostras de caroço e dos valores obtidos para as taxas de decaimento médio τM foi possível calcular, com a utilização da equação 36, as taxas de decaimentos radiativas (k_r) e não radiativas (k_{nr}). Os resultados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Taxas de decaimentos radiativas (kr) e não radiativas (knr) das amostras de CdS de 320s e 1080s

Amostra - detecção	**k_r (s^{-1})**	**k_{nr} (s^{-1})**
CdS 320s – 408 nm	0.00436	0.01732
CdS 320s – 571 nm	0.00190	0.00755
CdS 320s – 620 nm	0.00183	0.00728
CdS 1080s – 408 nm	0.01821	0.28537
CdS 1080s – 571 nm	0.00212	0.03319
CdS 1080s – 620 nm	0.00164	0.02565

Os resultados apresentados na Tabela 10 demonstram que as transições radiativas são menos prováveis para todas as amostras, isto ocorre devido aos defeitos de superfície presentes nestas amostras. Para o caroço com maior tempo de síntese os tempos de decaimento radiativo e não radiativo apresentaram maiores valores em relação ao caroço 320 s, devido ao aumento do tamanho da nanopartícula e consequente diminuição dos defeitos de superfície.

Os gráficos com tempo de decaimento para as amostras heteroestruturadas estão presentes na Figura 27. A mesma análise realizada para os caroços de CdS foi aplicada para as nanopartículas de CdS/ZnS. Tabela 11 é mostrado os valores dos tempos de decaimento relacionados aos comprimentos de onda de detecção de 408, 571 e 620 nm, é notável que os tempos médios de decaimento são reduzidos quando comparados com os tempos referentes a amostra de CdS 320 s. Este resultado é esperado para este tipo de heteroestrutura caroço/casca do tipo I, que tem elevada eficiência quântica e baixo tempo de vida de decaimento. Lei Huang *et al* mediram tempos médios de vida de 70,6 ns para nanocristais de CdS/ZnS [66].

Analisando os valores da Tabela 12, as contribuições da intensidade para as taxas de decaimento $\tau 1$ apresentaram maiores valores nos comprimentos de onda em 408 nm, exceto para a amostras de CdS/ZnS em 600 s que apresentou uma maior contribuição nas taxas de decaimento em $\tau 2$.

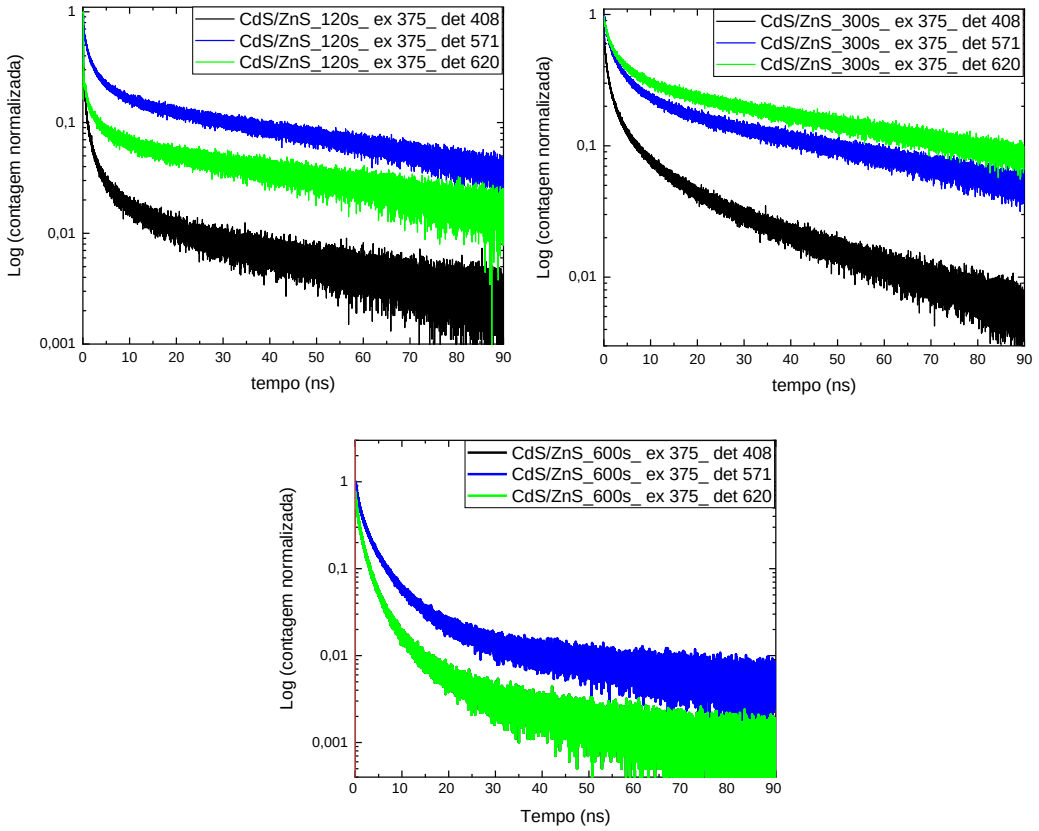

Figura 27. Decaimento da Fluorescência para as heteroestruturas de CdS/ZnS para 120 s, 300 s e 600 s

Tabela 11. Tempos de vida das amostras de CdS/ZnS 120 s, 300 s e 600 s

Amostra - detecção	τ1 (ns)	τ2 (ns)	τ3 (ns)	τM (ns)
CdS/ZnS 120s – 408 nm	35,22	3,40	0,61	25,54
CdS/ZnS 120s – 571 nm	66,64	4,52	0,95	61,37
CdS/ZnS 120s – 620 nm	25,83	2,37	0,30	23,01
CdS/ZnS 300s – 408 nm	28,26	4,88	0,93	20,71
CdS/ZnS 300 – 571 nm	56,31	5,22	1,15	49,47
CdS/ZnS 300 – 620 nm	90,54	6,19	1,24	85,07
CdS/ZnS 600 – 408 nm	18,42	3,24	0,92	5,85
CdS/ZnS 600 – 571 nm	25,17	4,25	1,05	10,44
CdS/ZnS 600 – 620 nm	17,25	3,00	0,80	5,33

Tabela 12. Contribuição da intensidade para os tempos de decaimento das amostras de CdS/ZnS

Amostra - detecção	Contribuição da Intensidade para τ1 (%)	Contribuição da Intensidade para τ2 (%)	Contribuição da Intensidade para τ3 (%)
CdS/ZnS 120s – 408 nm	70,29	21,67	8,04
CdS/ZnS 120s – 571 nm	91,61	6,56	1,83
CdS/ZnS 120s – 620 nm	88,83	11,00	0,92
CdS/ZnS 300s – 408 nm	68,88	24,25	6,87
CdS/ZnS 300s – 571 nm	86,80	10,90	1,26
CdS/ZnS 300s – 620 nm	93,54	5,20	1,26
CdS/ZnS 600s – 408 nm	21,41	51,05	27,54
CdS/ZnS 600s – 571 nm	31,87	53,05	15,08
CdS/ZnS 600s – 620 nm	20,50	52,37	27,07

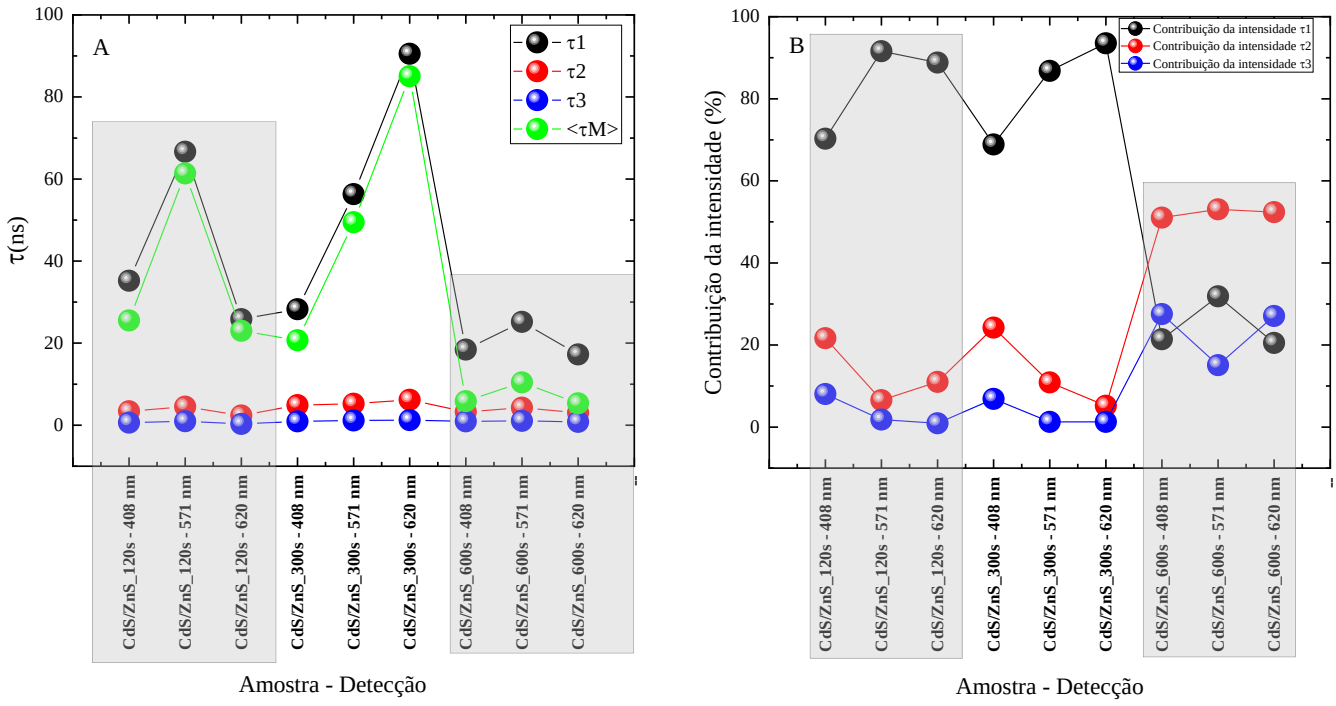

Figura 28. Tempos de vida dos canais de emissão τ1, τ2 e τ3 para as amostras de CdS/ZnS 120 s, 300 s e 600 s (A), na figura (B) a contagem da intensidade para as taxas de decaimento das amostras

Utilizando dos valores médios da Tabela 11 e a Equação (36), foram calculados os tempos de vida para os decaimentos radiativos (*kr*) e os decaimentos não radiativos (*knr*). Os valores estão apresentados nos gráficos da Figura 29. Com os resultados obtidos, foi possível tabelar (Tabela 13) os valores com as diferenças entre os tempos de decaimento radioativos e não radioativos das heteroestruturas com as nanopartículas de CdS 320 s. Os resultados demonstram que os decaimentos de *kr* são maiores para as amostras heteroestruturadas, apresentando diferenças de ate 0,047 s^{-1}. As diferenças entre os decaimentos não radioativos também apresentaram valores maiores para as heteroestruturas, entretanto, a amostra de CdS/ZnS 300 s apresentou redução desses decaimentos em relação as nanopartículas de CdS 320, resultando em valores negativos para *knr*. O aumento das taxas de decaimento radiativo para as amostras de CdS/ZnS é consequência da formação da casca que reduz os níveis de defeitos causando uma maior eficiência nas transições diretas.

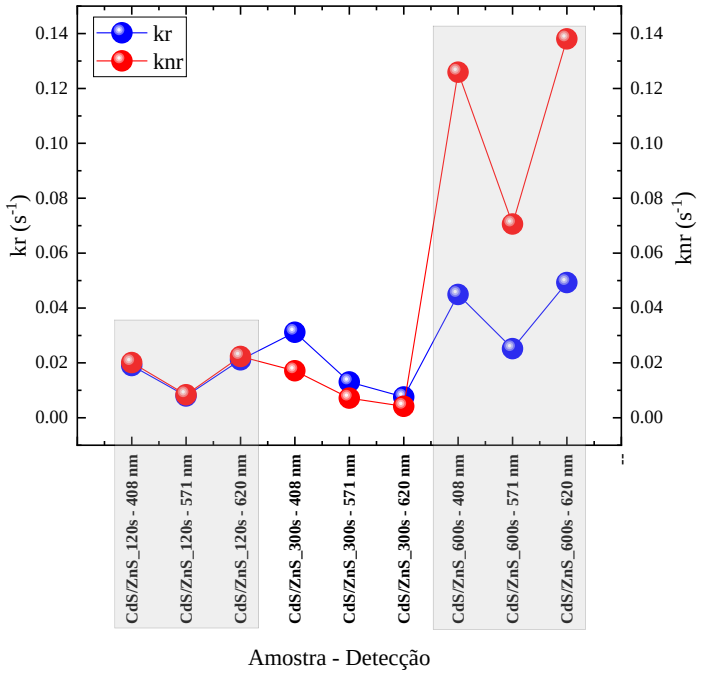

Figura 29. Gráfico contendo os tempos de vida das transições radiativas (kr) e das transições não radiativas (knr) para as amostras de CdS/ZnS de 120 s, 300 s e 600 s

Tabela 13. Diferença entre os decaimentos radiativos (kr) e não radiativos (knr) das amostras heteroestruturacas e o CdS de 320 s

Amostras – Detecção	Diferença para kr (s^{-1})	Diferença para knr (s^{-1})
CdS/ZnS 120s – 408 nm	0,0147	0,0028
CdS/ZnS 120s – 571 nm	0,0060	0,0008
CdS/ZnS 120s – 620 nm	0,0193	0,0151
CdS/ZnS 300s – 408 nm	0,0268	-0,0002
CdS/ZnS 300s – 571 nm	0,0111	-0,0004
CdS/ZnS 300s – 620 nm	0,0057	-0,0031
CdS/ZnS 600s – 408 nm	0,0406	0,1086
CdS/ZnS 600s – 571 nm	0,0233	0,0630
CdS/ZnS 600s – 620 nm	0,0474	0,1308

4.5.2. Fotoluminescência variando a Temperatura

As medidas de fotoluminescência variando a temperatura foram realizadas no laboratório de óptica e optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina (UEL). Como excitação utilizou-se o laser do tipo diodo com excitação de 375 nm, da Coherent, potência de 1,0 mW, filtro passa-alta de Iridian de 405 nm. Detecção miniespectrofotômetro Ocean Optics modelo USB2000. A variação de temperatura foi realizada em um circuito fechado de hélio CTI-Cryogenics modelo 22, com compressor da CTI-Cryogenics 8200.

A Figura 30 contém os espectros de emissão das amostras de CdS 320 s e CdS 1080 s. A análise das medidas foi realizada nos comprimentos de onda de 408, 571 e 620 nm, respectivos às transições excitônicas (E_x), transição de defeito de superfície (E_S^1) e defeitos de vacância (E_S).

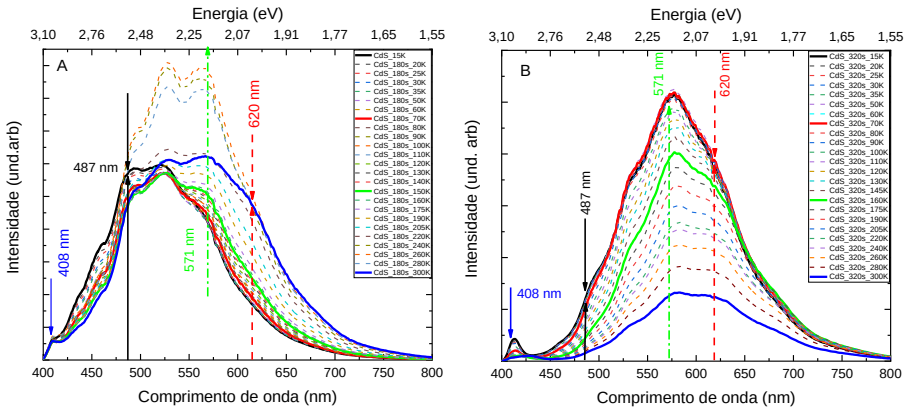

Figura 30. Espectros de fotoluminescência das amostras de CdS 180 s (A) e CdS 320 s (B) variando a temperatura de 15 K até 300K.

A transição E_S, para as duas amostras aumenta a intensidade com o aumento da temperatura, este comportamento é bem mais evidente na amostra de 180 s. Para a amostras de 320 s nota-se que a transição em questão passa a ser mais evidente em 160 K onde começa a perder intensidade. Esse aumento de intensidade é devido as vibrações térmicas da rede do material, a diferença entre as amostras é consequência do maior número de defeitos para a mostra de menor tempo de reação.

Para a amostra de CdS 180 s, a transição E_S^1 apresenta comportamento crescente com o aumento da temperatura, tornando-se mais evidente nas temperaturas acima de 150 K, ganhando intensidade nas temperaturas entre 240 e 280 K, em seguida perde intensidade em 300 K. Na amostra de CdS 320 s, a transição dos defeitos de superfície tem sua intensidade reduzida com o aumento da temperatura, sendo esta a transição mais evidente no espectro. Jeong et al [67], mostrou em seu trabalho que transições próximas aos valores de energia de 2,09 eV podem ser atribuídas a defeitos de vacância de nanopartículas de CdS, e são mais evidentes em temperaturas próxima de 100 K.

A transição excitônica (E_x) para ambas amostras perde intensidade com o aumento da temperatura, este é um comportamento típico de semicondutores inorgânicos, e é causado por dois fatores, a dilatação da rede e interação elétron-fônon [68]. A transição em 487 nm pode ser atribuída a uma excitação correspondente ao éxciton ligado ao doador neutro, este efeito é causado pelo excesso de Cd^{+2} [67]. Com o aumento da temperatura de síntese há uma redução dessas transições. A energia de emissão sofre deslocamento devido às tensões internas do material aumentarem gerando assim maiores vibrações de fônons de energia no material, aumentando as transições não radiativas. O

efeito da intensidade é consequência da migração dos elétrons nos níveis mais excitados para os níveis de menor energia. Por exemplo, a amostra de CdS 320 s apresenta redução da intensidade das transições em 571 nm acompanhada do aumento de intensidade da transição em 620 nm.

Para as amostras de CdS/ZnS os resultados obtidos estão representados na Figura 31. Analisando as transições selecionadas pode-se afirmar que a transição mais intensa é a transição de defeitos de superfície. Esta transição apresenta uma redução de intensidade com o aumento da temperatura, assim como para as nanopartículas de CdS. A transição dos defeitos de vacância apresenta redução de intensidade assim que a temperatura aumenta comparando com as amostras de CdS, para as temperaturas de 300 K, os valores máximos de intensidade mostram que houve *blueshift* da transição. Este resultado é indicativo da redução destes defeitos com a passivação do material.

Para as transições excitônicas não houve grandes diferenças da intensidade com a variação da temperatura. Devido ao crescimento gradual da casca, as transições em 487 nm são presentes devido ao excesso de íon Cd^{2+} no material.

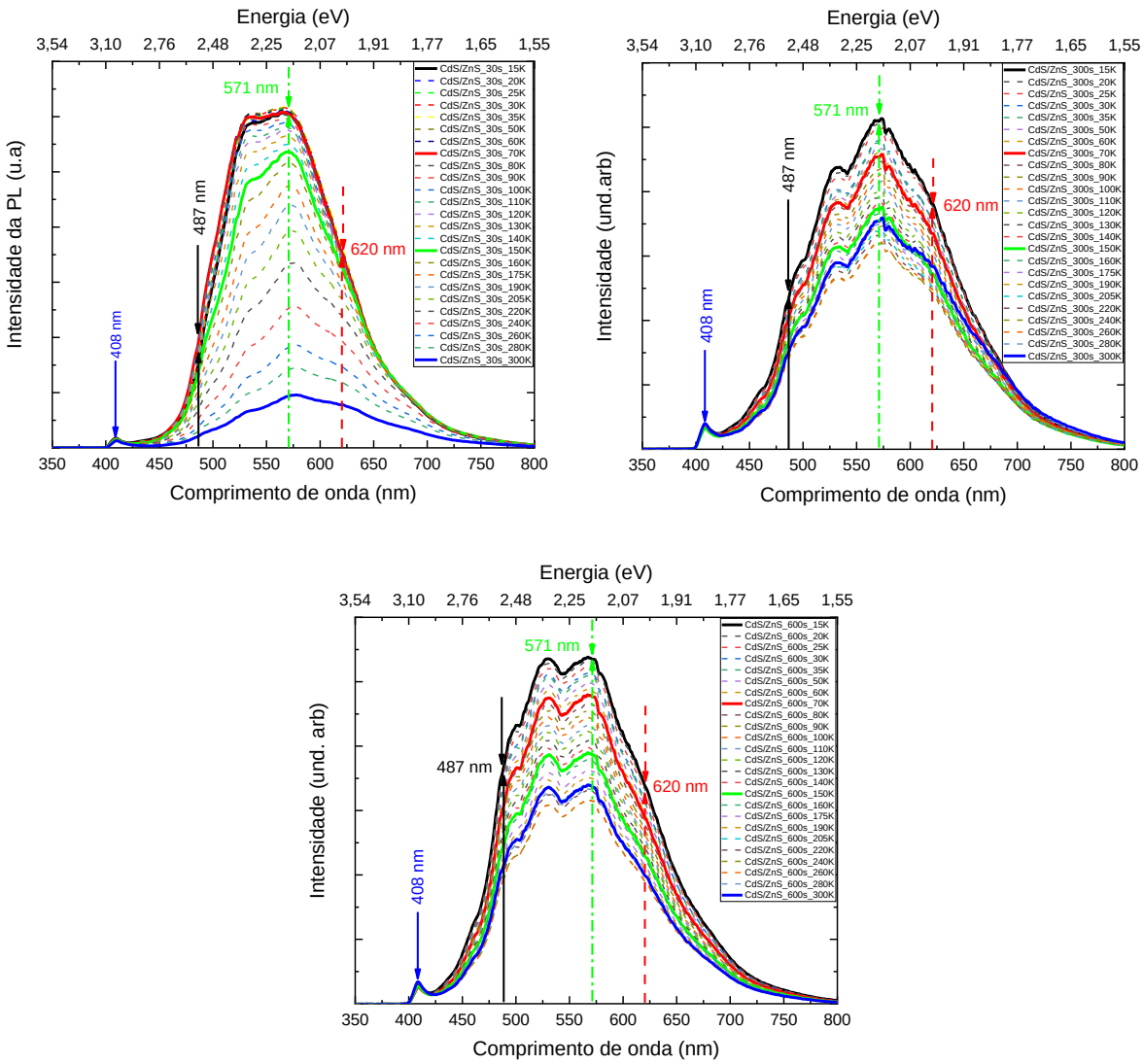

Figura 31. Espectros de fotoluminescência das amostras de CdS/ZnS 30 s (A), CdS/ZnS 300 s (B) e CdS/ZnS 600 s (C), variando a temperatura de 15 K até 300K.

4.5.2.1. Determinação da energia de ativação

Utilizando os valores da intensidade integrada e do log neperiano (ln) da intensidade integrada em função do inverso da temperatura (1/K), foram feitos dois ajustes, um linear (Equação (30)) e outro não linear (Equação (29)) para obtenção dos valores das energias de ativação dos canais radiativos. Aplicando o modelo linear as medidas de energia de ativação (Figura 32 (A)) foram divididas em três. Para o modelo

não linear, Figura 32 (B) o resultado da energia de ativação é dado pelo ajuste de uma única curva referente as temperaturas de 300, 160, 145, 80, 70 E 15 K.

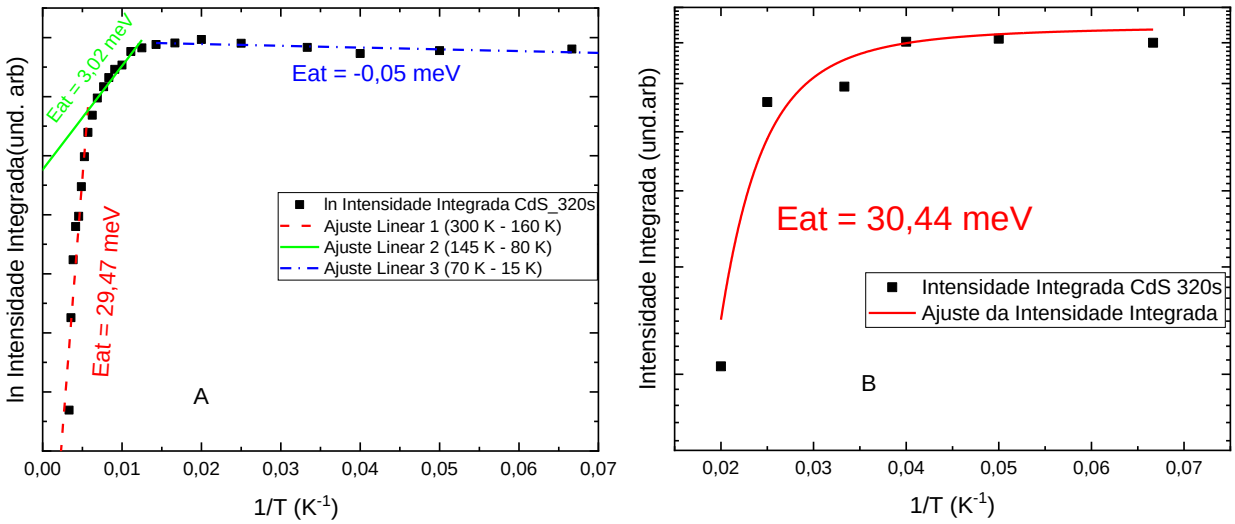

Figura 32. Ajustes da intensidade integrada em função do inverso da temperatura das amostras de CdS 320 s. Modelo Linear (A) e modelo não linear (B).

Tabela 14. Tabela contendo os valores de energia de ativação da amostra de CdS para os três canais de ativação do modelo linear.

AMOSTRA	Energia de Ativação (meV)	Ajuste Linear
CdS 320 s	29,47	**1**
CdS 320 s	3,02	**2**
CdS 320 s	-0,05	**3**

Analisando os intervalos referentes ao ajuste linear e os valores obtidos para as energias de ativação em cada intervalo pode-se dizer que: O ajuste 3 está no intervalo de 70 K - 15 K, a energia de ativação teve resultado negativo devido aos efeitos de vibrações da rede possuírem menores atividades, como consequência o sistema ganha energia não necessitando de energia de ativação para ocorrer as transições. O intervalo entre 145 K - 80 K compreendem a linha referente ao ajuste 2. Nesta faixa de temperatura a energia de ativação é responsável em vencer as vibrações e também defeitos de superfície do material, que são responsáveis pelas transições não radiativas [9], [69]. Entre 160 K - 300 K a energia de ativação possui valor mais expressivo devido à temperatura já estar elevada causando assim maiores vibrações no interior da estrutura do material e também podendo

ser consequência do offset presente entre o estado de éxciton e o limite da banda de condução provocado por defeitos de vacância [69]. O resultado de energia de ativação obtido é próximo ao valor da energia do éxciton livre no estado fundamental e está próxima a energia de ligação do éxciton (29,4 meV) [67].

A mesma análise foi realizada para as nanopartículas heteroestruturadas os resultados das energias de ativação estão presentes na Figura 33 e na Tabela 15. Os valores de energia de ativação para as heteroestruturas em 30 s apresentam valores que indicam a formação da casca sobre o caroço de CdS fazendo com que os portadores de carga sofram efeitos de confinamento da casca necessitando assim de um maior energia de ativação. Woggon *et al* realizaram em seu trabalho o ajuste proposto pelo modelo de Arrhenius, Equação (29) e obteve um valor de energia de ativação em 70 meV [70]. Os resultados obtidos para os tempos de heteroestruturas subsequentes apresentam valores menores que 20 meV, esses são valores que podem significar a ionização da nanopartícula causando maiores defeitos e armadilhas de superfície [71]. Podendo ser consequência do crescimento gradual da casca envolta do caroço de CdS.

Tabela 15. Tabela contendo os valores de energia de ativação das amostras de CdS/ZnS para os três canais de ativação do modelo linear.

Amostra	**Energia de Ativação (meV)**	**Ajuste Linear**
CdS/ZnS 30 s	51,37	**1**
CdS/ZnS 30 s	3,09	**2**
CdS/ZnS 30 s	-0,05	**3**
CdS/ZnS 300 s	0,18	**1**
CdS/ZnS 300 s	2,81	**2**
CdS/ZnS 300 s	0,22	**3**
CdS/ZnS 600 s	4,28	**1**
CdS/ZnS 600 s	2,24	**2**
CdS/ZnS 600 s	0,24	**3**

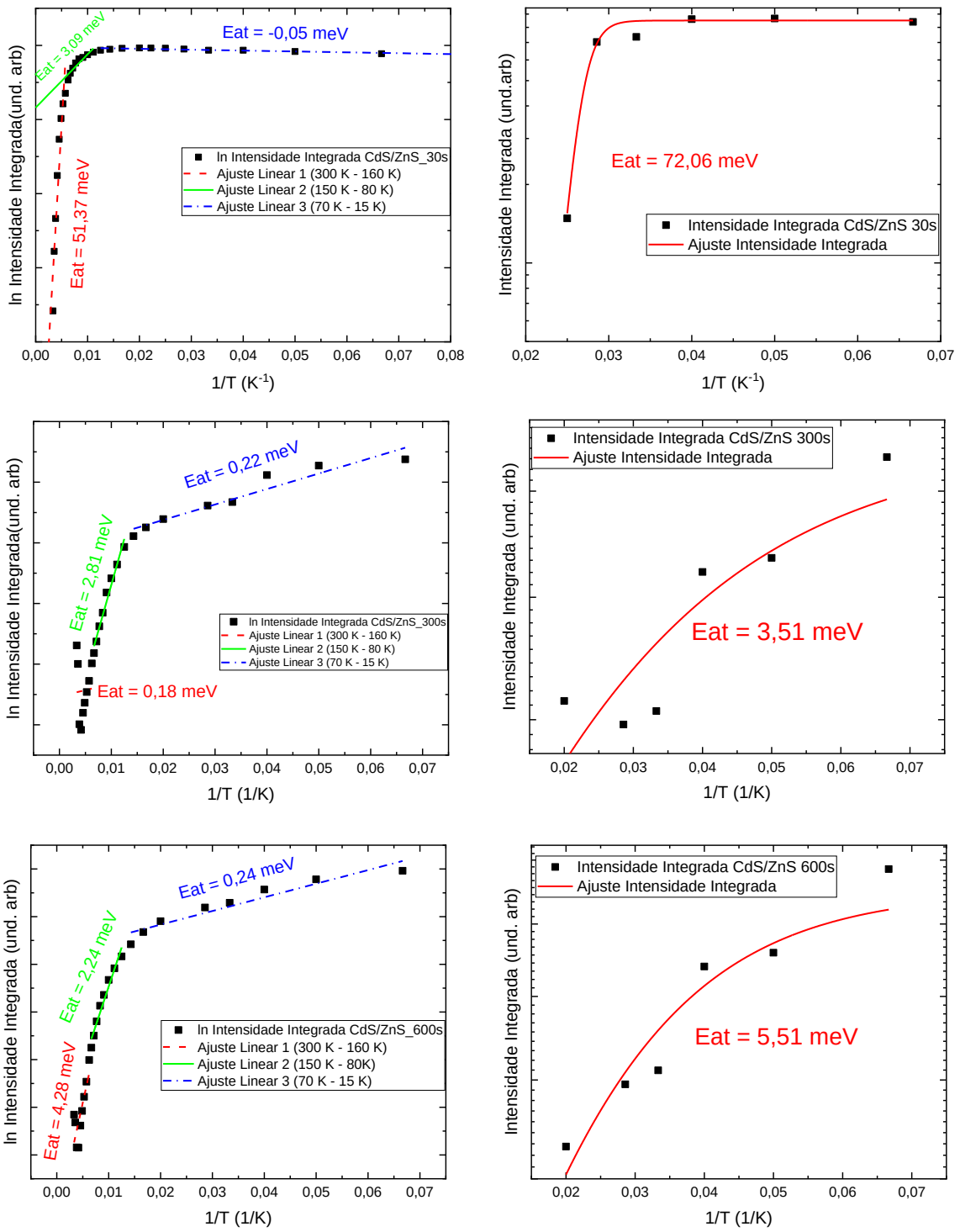

Figura 33. Ajustes da intensidade integrada em função do inverso da temperatura das amostras de CdS/ZnS

5.0. CONCLUSÃO

A obtenção de nanopartículas heteroestruturadas pela rota de síntese de injeção a quente apresentou seus desafios relacionados ao controle dos parâmetros de síntese. Os resultados obtidos para as nanopartículas indicaram que houve o crescimento da casca, porém de maneira gradual havendo a troca de íons de Cd^+ e Zn^+ durante a reação. Esta característica pode ser atribuída aos níveis de concentração dos reagentes e aos efeitos térmicos sofridos pelos caroços de CdS devido à alta razão superfície/volume. Mesmo com o crescimento desordenado das nanopartículas os espectros de UV-Vis e PL apresentam redução de intensidade das transições referentes aos estados de defeito de superfície e vacância, uma maior intensidade nos picos referentes as transições excitônicas de absorção e fotoluminescência, *redshift* dos espectros e redução nas energias de *gap*. Essas características são atribuídas à passivação da superfície de CdS pelas nanopartículas de ZnS. Os resultados de eficiência quântica apresentaram maiores resultados para as heteroestruturas de CdS/ZnS. Para as medidas de tempo de vida, as nanopartículas de CdS/ZnS apresentaram os menores valores, enquanto as taxas de decaimento radiativos se demonstraram maiores. Estas características são atribuídas a passivação dos estados de armadilha existentes nos caroços de CdS, com a formação da estrutura caroço/casca do tipo I. As medidas de fotoluminescência com variação de temperatura mostraram que seus efeitos na estrutura do material refletem de forma direta nos estados de energia. Os efeitos da passivação do material foram observados demonstrando resultados de energia de ativação que apresentam característica da formação da casca e do efeito de crescimento gradual.

Todas as técnicas de caracterização utilizadas nos confirmam que a síntese por injeção a quente é eficiente para a obtenção de pontos quânticos caroço/casca do tipo I. Os pontos quânticos obtidos por esta rota podem então serem utilizados em diversas aplicações de optoeletrônica e com custo muito menor que os adquiridos comercialmente.

6.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] E. Longo and F. de Almeida La Porta, *Recent advances in complex functional materials: From design to application*, chapter 6, **Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals into the Glass and Colloidal Environments for News Technoligical Applications**, no. September. 2017.

[2] M. J. Lee, J. Lee, H. S. Yang, and K. S. Hong, "**Emission of CdSe quantum dots according to the capping ligands**," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 17, no. 6, pp. 880–884, 2017.

[3] W. Cao, X. Zhang, Y. Zheng, K. Wang, and H. Dai, "**Controlled one-step synthesis of CdS@ZnS core–shell particles for efficient photocatalytic hydrogen evolution**," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 5, pp. 2924–2930, 2017.

[4] R. K. Ratnesh and M. S. Mehata, "**Investigation of biocompatible and protein sensitive highly luminescent quantum dots/nanocrystals of CdSe, CdSe/ZnS and CdSe/CdS**," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 179, pp. 201–210, 2017.

[5] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, "**Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites**," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 19, pp. 8706–8715, 1993.

[6] C. De Mello Donegá, P. Liljeroth, and D. Vanmaekelbergh, "**Physicochemical evaluation of the hot-injection method, a synthesis route for monodisperse nanocrystals**," *Small*, vol. 1, no. 12, pp. 1152–1162, 2005.

[7] Y. C. Pu *et al.*, "**Au-Cd 1-: X Zn x S core-alloyed shell nanocrystals: Boosting the interfacial charge dynamics by adjusting the shell composition**," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 36, pp. 17503–17513, 2018.

[8] V. Vykoukal, J. Bursik, P. Roupcova, D. A. Cullen, and J. Pinkas, "**Solvothermal hot injection synthesis of core-shell AgNi nanoparticles**," *J. Alloys Compd.*, vol. 770, pp. 377–385, 2019.

[9] J. Mooney, M. M. Krause, J. I. Saari, and P. Kambhampati, "**Challenge to the deep-trap model of the surface in semiconductor nanocrystals**," vol. 081201, pp. 1–5, 2013.

[10] I. A. Mir, K. Das, K. Rawat, and H. B. Bohidar, "**Hot injection versus room temperature synthesis of CdSe quantum dots: A differential spectroscopic and bioanalyte sensing efficacy evaluation**," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 494, pp. 162–169, 2016.

[11] L. C. De Souza Viol, F. O. Silva, D. L. Ferreira, J. L. Aarestrup Alves, and M. A. Schiavon, "**PrecipitaçãO seletiva de tamanhos em nanopartículas semicondutoras coloidais de CdTe e CdSe: Um estudo por espectroscopia UV-Vis**," *Quim. Nova*, vol. 34, no. 4, pp. 595–600, 2011.

[12] X. Li *et al.*, "**Observation of Multiple, Identical Binding Sites in the Exchange**

of Carboxylic Acid Ligands with CdS Nanocrystals.,” 2014.

[13] F. O. Silva, L. C. De Souza Viol, D. L. Ferreira, J. L. A. Alves, and M. A. Schiavon, “**O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais**,” *Quim. Nova*, vol. 33, no. 9, pp. 1933–1939, 2010.

[14] A. J. Nozik, M. C. Beard, J. M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson, and J. C. Johnson, “**Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells**,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6873–6890, 2010.

[15] J. Wang *et al.*, “**Core/Shell Colloidal Quantum Dot Exciplex Sates for the Development of Highly Efficient Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells**,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 42, pp. 15913–15922, 2013.

[16] A. L. Efros and D. J. Nesbitt, “**Origin and control of blinking in quantum dots**,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 8, pp. 661–671, 2016.

[17] B. Dawoud, E. Amer, and D. Gross, “**Performance analysis of CCHP and CHP systems operating following the thermal and electric load**,” *Int. J. energy Res.*, vol. 31, no. August 2007, pp. 135–147, 2007.

[18] V. Gray *et al.*, “**CdS/ZnS core-shell nanocrystal photosensitizers for visible to UV upconversion**,” *Chem. Sci.*, vol. 8, no. 8, pp. 5488–5496, 2017.

[19] N. J. A. Cordeiro, “**Confecção de dispositivos híbridos emissores de luz com camada ativa de pontos quânticos**,” 2017.

[20] D. Choi, J. Y. Pyo, Y. Kim, and D. J. Jang, “**Facile synthesis of composition-gradient Cd 1-x Zn x S quantum dots by cation exchange for controlled optical properties**,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 14, pp. 3286–3293, 2015.

[21] S. Kim, B. Fisher, H. J. Eisler, and M. Bawendi, “**Type-II quantum dots: CdTe/CdSe(core/shell) and CdSe/ZnTe(core/shell) heterostructures**,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 38, pp. 11466–11467, 2003.

[22] T. O. Cheche, V. Barna, and Y. C. Chang, “**Analytical approach for type-II semiconductor spherical core-shell quantum dots heterostructures with wide band gaps**,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 60, pp. 475–486, 2013.

[23] D. Vasudevan, R. R. Gaddam, A. Trinchi, and I. Cole, “**Core-shell quantum dots: Properties and applications**,” *J. Alloys Compd.*, vol. 636, pp. 395–404, 2015.

[24] Y. Nandan and M. S. Mehata, “**Wavefunction Engineering of Type-I/Type-II Excitons of CdSe/CdS Core-Shell Quantum Dots**,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–11, 2019.

[25] C. W. Raubach *et al.*, “**Strutural and optical approach of CdS@ZnS core-shell system**,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 536, pp. 96–99, 2012.

[26] H. Das, P. K. Boruah, and P. Datta, “**Microwave Assisted Synthesis of CdS & CdS / ZnS Core-Shell Nanoparticles and Their Characterization**,” vol. 2, no. 12, pp. 18–23, 2015.

[27] A. R. Mandal, A. R. Ishteev, S. A. Volchematev, V. N. Mazov, and D. V. Kuznetsov, "**Synthesis of water-soluble core/shell CdS/ZnS nanoparticles at room temperature under ultrasonic irradiation: Potential for human serum detection**," *Inorg. Mater.*, vol. 52, no. 3, pp. 256–261, 2016.

[28] E. Hofman, R. J. Robinson, Z. J. Li, B. Dzikovski, and W. Zheng, "**Controlled Dopant Migration in CdS/ZnS Core/Shell Quantum Dots**," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 26, pp. 8878–8885, 2017.

[29] L. Gangadhar, "**Synthesis of CdS/ZnS Quantum dots for Solarcell Aplications**," *Int. J. Latest Trends Eng. Technol.*, vol. 7, no. 2, pp. 591–600, 2016.

[30] M. Dubey, "**SYNTHESIS , STRUCTURAL AND OPTICAL CHARACTERIZATION OF CdS NANOPARTICLES**," *Lab Man. Phys. Chem.*, vol. 6, no. 1, pp. 57–62, 2010.

[31] A. Emamdoust, S. F. Shayesteh, and M. Marandi, "**Synthesis and characterization of aqueous MPA-capped CdS-ZnS core-shell quantum dots**," *Pramana - J. Phys.*, vol. 80, no. 4, pp. 713–721, 2013.

[32] A. P. Alivisatos, "**Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots**," *Science (80-.).*, vol. 271, no. 02, pp. 933–937, 1996.

[33] C. da C. Nascimento, "**Síntese, Caracterização e Aplicação em fotocatálise de nanocristais semicondutores de sulfeto de cádmio suportados em argila tiolada.**," 2011.

[34] M. C. BEARD, H. I. ALEXANDER, J. M. LUTHER, E. H. SARGENT, and A. J. NOZIK, ***Quantum Confined Semiconductors for Enhancing Solar Photoconversion through Multiple Exciton Generation***, no. 11. 2014.

[35] C. R. Chaves, "**Síntese , Silanização e Caracterização de Pontos Quânticos de CdTe / CdS e CdS / Cd (OH)2 Para Aplicações em Sistemas Biológicos**," p. 153, 2011.

[36] V. K. LaMer and R. H. Dinegar, "**Therory, Production and Mechanism of Monodispersed Hydrosols**," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, no. 8, pp. 4847–4854, 1950.

[37] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, and C. J. O'Connor, "**Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles**," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 9, pp. 3893–3946, 2004.

[38] J. Polte, "**Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles - a new perspective**," *CrystEngComm*, vol. 17, no. 36, pp. 6809–6830, 2015.

[39] N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, "**Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution**," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 15, pp. 7610–7630, 2014.

[40] Z. Wu, S. Yang, and W. Wu, "**Shape control of inorganic nanoparticles from solution**," *Nanoscale*, vol. 8, no. 3, pp. 1237–1259, 2016.

[41] C. J. Dalmaschio, C. Ribeiro, and E. R. Leite, "**Impact of the colloidal state on**

the oriented attachment growth mechanism," *Nanoscale*, vol. 2, no. 11, pp. 2336–2345, 2010.

[42] Y. W. Jun, J. S. Choi, and J. Cheon, "**Shape control of semiconductor and metal oxide nanocrystals through nonhydrolytic colloidal routes**," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 45, no. 21, pp. 3414–3439, 2006.

[43] B. Valeur, *Bernard Valeur*, vol. 8. 2001.

[44] H. Kumar, P. B. Barman, and R. R. Singh, "**Effect of size and shell: Enhanced optical and surface properties of CdS, ZnS and CdS/ZnS quantum dots**," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 67, pp. 168–177, 2015.

[45] D. L. FERREIRA, "**Estudos Teórico e Experimental de Nanocristais Semicondutores Coloidais: Determinação do 'Bandgap ', da Distribuição de Tamanhos e da Cinética de Crescimento de Partículas Eséricas em Solução**," p. 157, 2018.

[46] A. L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornouski, D. Su, A. Eychmüller, and H. Weller, "**Synthesis and Characterization of Thiol-Sabilized CdTe Nanocrystals**," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 11, pp. 1772–1778, 1996.

[47] L. E. Brus, "**Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state**," *J. Chem. Phys.*, vol. 80, no. 9, pp. 4403–4409, 1984.

[48] Y. Kayanuma, "**Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape**," *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 14, pp. 9797–9805, 1988.

[49] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, and X. Peng, "**Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals**," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 14, pp. 2854–2860, 2003.

[50] B. Sapoval and C. Hermann, *Physics of Semiconductors*. 1988.

[51] T. V. Torchynska *et al.*, "**Thermal ionisation of ground and multiply excited states in InAs quantum dots embedded into InGaAs/GaAs MQW**," *Surf. Sci.*, vol. 532–535, pp. 848–851, 2003.

[52] J. C. de Mello, H. Felix Wittmann, and R. H. Friend, "**Advanced Materials**," *Adv. Mater.*, vol. 3, pp. 73–83, 1997.

[53] L. O. Palsson and A. P. Monkman, "**Measurements of solid-state photoluminescence quantum yields of films using a fluorimeter**," *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 10, pp. 757–758, 2002.

[54] D. K. Gupta, M. Verma, K. B. Sharma, and N. S. Saxena, "**Synthesis , characterization and optical properties of CdSe / CdS and CdSe / ZnS core-shell nanoparticles**," vol. 55, no. February, pp. 113–121, 2017.

[55] L. wei Liu, S. yi Hu, Y. Pan, J. Q. Zhang, Y. S. Feng, and X. H. Zhang, "**Optimizing the synthesis of CdS/ZnS core/shell semiconductor nanocrystals for bioimaging applications**," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 1, pp. 919–

926, 2014.

[56] J. S. Steckel, J. P. Zimmer, S. Coe-Sullivan, N. E. Stott, V. Bulović, and M. G. Bawendi, "**Blue luminescence from (CdS)ZnS core-shell nanocrystals**," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 43, no. 16, pp. 2154–2158, 2004.

[57] L. Q. And and X. Peng, "**Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth**," vol. 124, no. 9, pp. 2016–2018, 2002.

[58] D. Chen, F. Zhao, H. Qi, M. Rutherford, and X. Peng, "**Bright and stable purple/blue emitting CdS/ZnS Core/Shell nanocrystals grown by thermal cycling using a single-source precursor**," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 4, pp. 1437–1444, 2010.

[59] N. CHESTNOY, T. D. HARRIS, R. HULL, and L. E. BRUS, "**ChemInform Abstract: Luminescence and Photophysics of CdS Semiconductor Clusters: The Nature of the Emitting Electronic State.**," *Chem. Informationsd.*, vol. 17, no. 42, pp. 3393–3399, 1986.

[60] A. Veamatahau *et al.*, "**Origin of surface trap states in CdS quantum dots: Relationship between size dependent photoluminescence and sulfur vacancy trap states**," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 4, pp. 2850–2858, 2015.

[61] V. T. K. Lien, C. V. Ha, L. T. Ha, and N. N. Dat, "**Optical properties of CdS and CdS/ZnS quantum dots synthesized by reverse micelle method**," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 187, 2009.

[62] M. Ethayaraja, C. Ravikumar, D. Muthukumaran, K. Dutta, and R. Bandyopadhyaya, "**CdS-ZnS core-shell nanoparticle formation: Experiment, mechanism, and simulation**," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 8, pp. 3246–3252, 2007.

[63] A. Aboulaich *et al.*, "**One-pot noninjection route to CdS quantum dots via hydrothermal synthesis**," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 5, pp. 2561–2569, 2012.

[64] K. Gong and D. F. Kelley, "**Lattice strain limit for uniform shell deposition in zincblende CdSe/CdS quantum dots**," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 9, pp. 1559–1562, 2015.

[65] M. Nasilowski, P. Spinicelli, G. Patriarche, and B. Dubertret, "**Gradient CdSe/CdS Quantum Dots with Room Temperature Biexciton Unity Quantum Yield**," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 6, pp. 3953–3958, 2015.

[66] L. Huang, X. Wang, J. Yang, G. Liu, J. Han, and C. Li, "**Dual cocatalysts loaded type i CdS/ZnS core/shell nanocrystals as effective and stable photocatalysts for H2 evolution**," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 22, pp. 11584–11591, 2013.

[67] T. S. Jeong, P. Y. Yu, and T. S. Kim, "**Temperature dependence of the free excitons in a CdS single crystal**," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 36, no. 2, pp. 102–105, 2000.

[68] H. Y. Fan, "**Temperature dependence of the energy gap in semiconductors**,"

Phys. Rev., vol. 82, no. 6, pp. 900–905, 1951.

[69] A. D. Balan, H. Eshet, J. H. Olshansky, Y. V. Lee, E. Rabani, and A. P. Alivisatos, "**Effect of Thermal Fluctuations on the Radiative Rate in Core/Shell Quantum Dots**," *Nano Lett.*, vol. 17, no. 3, pp. 1629–1636, 2017.

[70] U. Woggon *et al.*, "Physical Review B 15 January 1997-I Volume," vol. 55, no. 3, p. 55, 1997.

[71] J. Zhao *et al.*, "**Temperature dependence of photoluminescence in CdS nanocrystals prepared by the sol-gel method**," *J. Lumin.*, vol. 66–67, no. 1–6, pp. 332–336, 1995.