

## PRECIPITAÇÃO SELETIVA DE TAMANHOS EM NANOPARTÍCULAS SEMICONDUTORAS COLOIDAIS DE CdTe E CdSe: UM ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Lívia Cristina de Souza Viol, Fernanda Oliveira Silva, Diego Lourençoni Ferreira, José Luiz Aarestrup Alves e Marco Antônio Schiavon\*

Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João Del Rei, Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74, 36301-160 São João Del Rei – MG, Brasil

Recebido em 19/5/10; aceito em 8/11/10; publicado na web em 18/2/11

SIZE-SELECTIVE PRECIPITATION IN COLLOIDAL SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS OF CdTe AND CdSe: A STUDY BY UV-VIS SPECTROSCOPY. The post-preparative size-selective precipitation technique was applied in CdTe and CdSe semiconductor nanocrystals prepared via colloidal route in water. The synthesis of CdTe and CdSe nanoparticles and the effect of the post-preparative size-selective precipitation have been characterized mainly by mean of ultraviolet and visible absorption spectroscopy (UV-Vis). It was demonstrated that the size-selective precipitation are able to isolate particles of different sizes and purify the nanoparticles as well.

Keywords: quantum dots; size-selective precipitation; semiconductors.

### INTRODUÇÃO

Semicondutores nanocristalinos coloidais (SNCs) ou pontos quânticos (PQs) são extremamente interessantes do ponto de vista fundamental, pois apresentam um comportamento intermediário entre cristais e átomos isolados.<sup>1,2</sup> Quando o tamanho físico do semicondutor nanocristalino é reduzido abaixo do Raio de Bohr do éxciton ( $a_B$ ), que é a distância média entre o elétron e o buraco, o éxciton não é mais livre para se mover e, devido ao seu caráter ondulatório, sente os efeitos dos limites físicos do cristal.<sup>3</sup> Este efeito é chamado de confinamento quântico, pois expõe a natureza quântica do éxciton ao tamanho do cristal. Assim, pares de elétrons e buracos confinados nas três dimensões levam a um aumento na energia entre a banda de valência e a banda de condução (*band gap*) do material, de acordo com a diminuição do seu tamanho. Conseqüentemente, ambas as absorção e emissão ópticas tendem a se deslocarem para a região do azul do espectro eletromagnético à medida que seus tamanhos vão se tornando cada vez menores,<sup>3-6</sup> conduzindo a um arco-íris de cores de emissão, da região do ultravioleta ao infravermelho.

Devido a essas propriedades ópticas fortemente dependentes do tamanho, as técnicas mais usadas para a caracterização de PQs são a espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)<sup>7</sup> e fotoluminescência (PL).<sup>8,9</sup> A principal banda nos espectros UV-Vis é devida à transição eletrônica fundamental e, experimentalmente, se observa que a largura da banda é dependente da distribuição de tamanhos das nanopartículas (NPs) e sua posição fortemente dependente do seu tamanho.<sup>7,10</sup> Peng e colaboradores<sup>7</sup> foram os primeiros a correlacionar, por relações polinomiais, o comprimento de onda de absorção máximo ( $\lambda_{max}$ ) da banda fundamental de SNCs com os seus tamanhos, os quais foram determinados previamente por microscopia eletrônica de transmissão. Este trabalho é ainda a melhor referência sobre a relação entre efeito do tamanho de SNCs e espectroscopia UV-Vis, uma vez que permite a determinação do tamanho das nanopartículas a partir do  $\lambda_{max}$  da amostra correspondente. Além disso, este

método tem possibilitado a determinação do coeficiente de extinção e da concentração dos nanocristais pela Lei de Lambert-Beer.<sup>7</sup>

Recentemente, Mulvaney e colaboradores<sup>11</sup> propuseram uma reavaliação da dependência do tamanho nas propriedades de absorção dos pontos quânticos de CdSe. Nesse trabalho, a microscopia eletrônica de transmissão forneceu medidas adequadas para nanopartículas com tamanhos maiores, com um erro de apenas 0,17 nm para o CdSe. No entanto, para partículas menores (< 2,5 nm) a determinação dos tamanhos tornou-se mais difícil, o que acarretou erros maiores nas medidas. Por essa razão, os autores introduziram uma modelagem semiempírica atomista pseudopotencial, proposta por Franceschetti *et al.*,<sup>12</sup> o que proporcionou uma boa concordância entre os resultados teóricos e experimentais para as nanopartículas de tamanhos menores.

O grande interesse por SNCs é devido às suas interessantes propriedades ópticas e eletrônicas, boa estabilidade química, altos valores de rendimentos quânticos de fotoluminescência ( $\phi_p$ ) e emissão excitônica estreita e intensa.<sup>13-15</sup> Tais propriedades têm possibilitado a aplicação destes materiais em várias áreas de interesse tecnológico como dispositivos optoeletrônicos<sup>16-18</sup> e fotovoltaicos,<sup>19,20</sup> amplificadores de mídia para telecomunicações,<sup>21,22</sup> marcadores biológicos na área médica<sup>23-28</sup> e na detecção de drogas em diagnósticos médicos.<sup>29-31</sup>

Dentre os PQs coloidais, o CdSe tem se destacado por permitir um maior controle do seu tamanho e da sua forma durante sua síntese,<sup>32</sup> e por apresentar uma janela espectral de cores de emissão ainda mais larga, variando do azul ao infravermelho próximo, o que o torna um dos semicondutores mais interessantes para a absorção de energia solar, por meio da heterojunção em dispositivos fotovoltaicos.<sup>33,34</sup>

Os métodos de sínteses coloidais de PQs têm contribuído significativamente para o desenvolvimento fundamental e aplicado desta área, tendo sido revisados, recentemente, por Schiavon e colaboradores.<sup>35</sup> A busca pela simplificação dos procedimentos experimentais e redução na utilização de precursores com alta toxicidade levaram Rogach *et al.*<sup>36</sup> a descreverem a primeira síntese de nanocristais semicondutores coloidais de CdTe em meio aquoso. Quando comparados a outros métodos de síntese, os procedimentos experimentais realizados em meio aquoso são reprodutíveis, menos tóxicos e apresentam menor

\*e-mail: schiavon@ufsj.edu.br

custo, além de possibilitarem a obtenção de SNCs solúveis em meio aquoso, o que facilita a utilização destes nanomateriais em aplicações biológicas.<sup>36</sup> Contudo, as NPs preparadas via rota coloidal aquosa apresentam uma distribuição mais larga de tamanhos e, geralmente, rendimentos quânticos de fotoluminescência ( $\phi_f$ ) mais baixos quando comparados com SNCs preparados em meio orgânico.<sup>1,37,38</sup> Assim, tem havido uma intensa busca pela otimização na síntese de SNCs preparados em meio aquoso a fim de se diminuir a sua polidispersão. A formação de estruturas do tipo *core-shell*,<sup>1,39-41</sup> a dopagem dos nanocristais,<sup>42-44</sup> bem como a utilização de processos de pós-preparo como a precipitação seletiva de tamanhos<sup>4,5,36,45-47</sup> e o tratamento fotoquímico<sup>27,48</sup> são os exemplos mais importantes. No caso de se desejar uma distribuição de tamanhos mais estreita, a técnica da precipitação seletiva de tamanhos é a mais utilizada.

### Precipitação seletiva de tamanhos

A precipitação seletiva de tamanhos é um método de pós-preparo muito utilizado em sínteses coloidais de PQs quando se deseja obter frações de NPs com distribuições mais estreitas de tamanhos, nas quais são obtidos SNCs com cores de emissão homogêneas, o que é muito importante do ponto de vista da aplicação tecnológica. Este método de pós-preparo é baseado na desestabilização do meio polidisperso para que as partículas de tamanhos maiores tendam a precipitar antes daquelas de tamanhos menores, permitindo, assim, a separação das NPs por faixas de tamanho. Experimentalmente, esta técnica envolve a adição gradual de um não solvente, cuja função é desestabilizar a dispersão do meio que contém os SNCs pela redução gradual de suas camadas de solvatação, permitindo, assim, sua agregação seguida de precipitação. A redução da solvatação das NPs maiores favorece as forças atrativas de van der Waals, levando à agregação das NPs maiores antes das de tamanho inferior. Assim, à medida que a precipitação das NPs com tamanho superior ocorre, há uma tendência natural de exclusão das menores.<sup>1,49</sup>

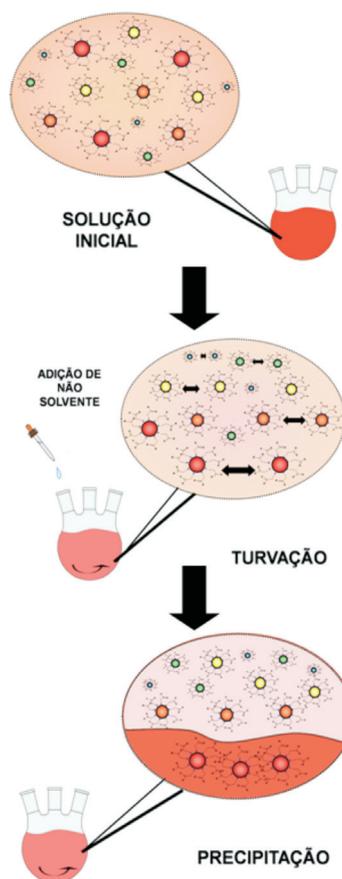
Floculações parciais da dispersão seguida de filtragem ou centrifugação da suspensão isolam um precipitado rico em SNCs de tamanhos maiores e mantêm as NPs de tamanhos inferiores dispersas no sobrenadante. A subsequente adição gradual do não solvente no sobrenadante produz um novo precipitado com uma segunda fração de tamanhos, a qual deverá conter partículas menores que as do primeiro precipitado e também maiores do que aquelas que se mantiveram dispersas no sobrenadante. De modo similar, o precipitado pode também ser novamente redisperso e submetido a esse procedimento de floculação para se obter uma distribuição de tamanhos ainda mais estreita.<sup>4,5,49-52</sup> A Figura 1 mostra um esquema ilustrativo para uma das etapas da precipitação seletiva de tamanhos.

Apesar de esta técnica ser bastante utilizada na redução de dispersão de tamanhos de SNCs, não existem trabalhos que caracterizem detalhadamente as frações obtidas a fim de se verificar o potencial desta técnica na separação de tamanhos. Desta forma, neste trabalho, a técnica da precipitação seletiva de tamanhos foi aplicada e estudada na separação de tamanhos de NPs coloidais de CdTe e de CdSe.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Síntese de pontos quânticos de CdTe

A síntese dos PQs de CdTe foi realizada em meio coloidal aquoso, em um processo de duas etapas. A primeira consistiu no preparo de uma solução de NaHTe, precursora de telúrio, e a segunda etapa na adição da solução recém-preparada de telúrio a uma solução precursora de cádmio, seguida de contínua agitação e aquecimento a 100 °C. Para o preparo da solução precursora de telúrio utilizou-se telúrio



**Figura 1.** Esquema ilustrativo de uma etapa da precipitação seletiva de tamanhos em dispersões contendo nanopartículas coloidais

em pó; NaBH<sub>4</sub>, como agente redutor e água pura, como solvente. A reação se processou sob atmosfera de argônio e à temperatura ambiente. Para o preparo da solução precursora de cádmio, utilizou-se Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, ácido tioglicólico (TGA), como ligante de superfície das NPs e água pura como solvente. O pH da dispersão foi acertado a 11,2, usando uma solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, e a reação foi mantida sob atmosfera de argônio e agitação por 30 min. Utilizou-se a razão molar de Cd<sup>2+</sup>:Te<sup>2-</sup>:TGA de 1,00:0,50:2,40, respectivamente. Uma representação esquemática da montagem experimental para o preparo das NPs de CdTe é apresentada nas Figuras 1S(A) e 1S(C), material suplementar.

Foram realizadas três sínteses de CdTe, as quais foram interrompidas em tempos de reação de 6, 24 e 124 h, resultando em amostras finais com luminescência (quando irradiadas com luz de Xe de comprimento de onda de 365 nm) verde, amarela e vermelha, respectivamente. O monitoramento das sínteses foi realizado pela retirada de alíquotas do meio reacional em intervalos de tempo regulares. Os espectros UV-Vis das amostras foram registrados usando um espectrofotômetro Varian Cary 50 Diode Array, com cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico (Hellma).

### Síntese de pontos quânticos de CdSe

A síntese de PQs de CdSe foi semelhante à de CdTe e a principal diferença entre elas está no preparo da solução precursora de selênio, representada na Figura 1S(B), material suplementar. Para o CdSe, a primeira etapa da síntese também envolve o preparo da solução precursora de selênio NaHSe, porém, por um método diferente. Nesse caso, a solução de NaHSe é preparada a partir do gotejamento de uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10% v/v) em uma determinada quantidade de

seleneto de alumínio ( $\text{Al}_2\text{Se}_3$ ), sob fluxo de argônio, o que favoreceu a formação do gás  $\text{H}_2\text{Se}$ . Esse gás foi borbulhado em 100 mL de uma solução de  $\text{NaOH}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , levando à formação de  $\text{NaHSe}$ . Na segunda etapa da síntese, parte da solução de  $\text{NaHSe}$  foi transferida para a solução que continha  $\text{CdCl}_2$  e ácido tioglicólico (TGA). O pH foi ajustado a 11,2 usando-se uma solução de  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . O sistema foi submetido à agitação e aquecimento prolongados, sob atmosfera de argônio. Foi utilizada a razão molar  $\text{Cd}^{2+}:\text{Se}^{2-}:\text{TGA}$  de 1,00:0,50:2,40, respectivamente. O monitoramento da síntese também foi realizado de modo semelhante às sínteses de  $\text{CdTe}$ .

### Precipitação seletiva de tamanhos dos PQs

Ao final do período de aquecimento e agitação, a técnica de precipitação seletiva de tamanhos foi aplicada aos sóis contendo as NPs. Primeiramente, o sol bruto contendo as NPs foi concentrado a um quarto do seu volume em um rotaevaporador acoplado a uma bomba de vácuo. Em seguida, certa quantidade de acetona foi adicionada, gota-a-gota, à dispersão das NPs até se observar uma turvação. A suspensão foi então submetida a 15 min de agitação, seguida de centrifugação. Este processo foi repetido subsequentemente aos sobrenadantes obtidos. A cada etapa foram registrados os espectros eletrônicos de absorção do sobrenadante e do precipitado, após sua redispersão em água.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Síntese e precipitação seletiva de tamanhos de PQs de $\text{CdTe}$

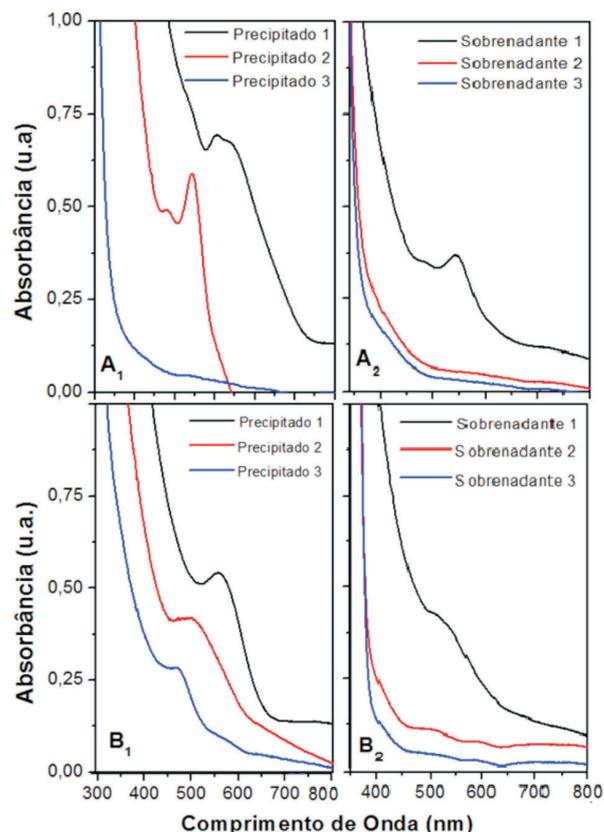
A preparação dos PQs de  $\text{CdTe}$  foi realizada em duas etapas experimentais, que podem ser representadas pelas Equações 1 e 2:



Desta maneira, cada uma das três sínteses de  $\text{CdTe}$  resultou em produtos com diferentes cores de emissão, em decorrência dos tempos distintos de reação aos quais foram submetidos (6, 24 e 124 h). Devido ao efeito de confinamento quântico, essas diferentes cores de emissão correspondem a NPs com tamanhos diferentes.<sup>5,36</sup> O conjunto de espectros de absorção óptica UV-Vis da evolução temporal da síntese de  $\text{CdTe}$  com luminescências verde, amarela e vermelha se encontram na Figura 2S, material suplementar. Como pode ser visto na Figura 2S, a metodologia de síntese de PQs de  $\text{CdTe}$  utilizada apresentou boa reprodutibilidade, uma vez que as luminescências observadas eram concordantes com os tempos de reação e confirmada pelas regiões em que os máximos das bandas de absorção se localizavam nos respectivos espectros. Pode-se observar também no conjunto de espectros um deslocamento das bandas de absorção em direção a maiores comprimentos de onda durante a evolução da síntese, o que é devido ao aumento no tamanho das NPs à medida que a síntese se processa. Além disso, observou-se nas primeiras alíquotas retiradas das sínteses a presença de bandas mais resolvidas. Isso pode ser explicado pelo fato de que, no início da síntese, o processo de nucleação é mais efetivo, resultando em NPs menores e com menor dispersão de tamanhos.<sup>35</sup> Em contrapartida, à medida que o tempo de reação aumenta, o crescimento, via *Ostwald ripening*, ocorre, aumentando a dispersão de tamanhos das NPs. Como resultado, as bandas se tornam mais largas e menos intensas nos espectros UV-Vis.

Para o estudo da técnica de precipitação seletiva de tamanhos, foram utilizadas as soluções finais das três sínteses reportadas an-

teriormente. A Figura 2 apresenta os espectros UV-Vis obtidos para as frações de precipitados e sobrenadantes obtidos nas sínteses das NPs com luminescência final verde e amarela, após a aplicação da técnica de pós-preparo em cada uma delas. Os respectivos espectros obtidos no caso das NPs com luminescência vermelha se encontram na Figura 3S, material suplementar.



**Figura 2.** Espectros UV-Vis das soluções contendo os precipitados redispersos e sobrenadantes obtidos durante a precipitação seletiva de tamanhos. Precipitados e sobrenadantes de  $\text{CdTe}$  com luminescência final verde (A) e amarela (B)

De acordo com a Figura 2, é possível verificar que a técnica da precipitação seletiva de tamanhos foi efetiva na separação de NPs de  $\text{CdTe}$  de diferentes tamanhos, nas três sínteses realizadas, de maneira que as NPs maiores presentes nas soluções foram encontradas nos primeiros precipitados, ao passo que, nos demais, a tendência foi de separar as NPs com tamanhos cada vez menores. Este fenômeno é interessante, uma vez que a técnica da precipitação seletiva de tamanhos separa as NPs no sentido inverso ao da síntese, permitindo a obtenção de NPs de menores tamanhos nas últimas frações de precipitados.

No caso das NPs com luminescência verde (Figura 2A), foi possível a obtenção de duas frações de precipitados contendo NPs de tamanhos diferentes. No primeiro precipitado, o comprimento de onda máximo de absorção foi em 453 nm. No segundo precipitado, o máximo de absorção foi em 423 nm, o qual é muito próximo do comprimento de onda máximo de absorção do primeiro sobrenadante, que foi em 420 nm. Além disso, também é notável no espectro UV-Vis do segundo precipitado que a banda de absorção se tornou mais estreita, indicando que a separação de tamanhos é mais visível para partículas menores.

Para as NPs com luminescência amarela (Figura 2B), a separação de tamanhos também é evidente, uma vez que os comprimentos de onda de absorção máxima das dispersões dos precipitados estão

situados em 504, 468 e 438 nm para o precipitado 1, 2 e 3, respectivamente. Nesse caso, a separação das NPs por tamanhos foi mais evidenciada nos espectros dos precipitados que dos sobrenadantes.

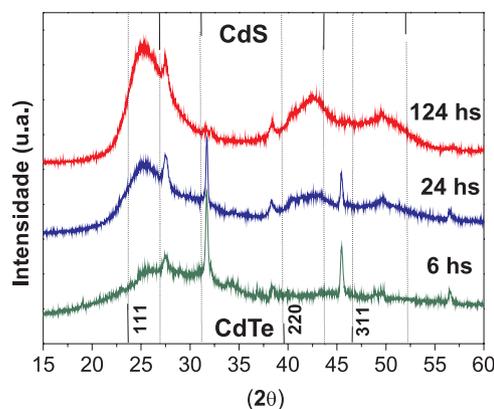
Para as NPs com luminescência vermelha (Figura 3S), foram obtidas duas frações de precipitados, cujas bandas de absorção foram observadas em 580 e 533 nm para o primeiro e o segundo precipitado, respectivamente. Nesse caso, pôde-se verificar que a técnica também permitiu a separação das NPs por tamanhos, porém, essa separação foi menos pronunciada do que nas duas situações anteriores. A justificativa para isto é que, devido à alta polidispersão das NPs com luminescência vermelha, as bandas de absorção apresentaram intensidades mais baixas. Esta polidispersão do meio foi favorecida pelo extenso tempo de refluxo a que o sistema foi submetido (124 h de reação – cinco vezes maior do que o tempo de reação para a obtenção de NPs com luminescência amarela). Desta maneira, no caso das NPs com luminescência vermelha, estas se apresentaram muito maiores e também com distribuição larga de tamanhos. Isso é facilmente visualizado pelas bandas largas de absorção, tanto para os sobrenadantes, quanto para os precipitados.

Apesar de a separação de tamanhos das NPs não ter sido muito evidente pelas análises dos espectros de absorção óptica das NPs com luminescência vermelha, a eficiência da técnica foi ainda muito evidente considerando-se a luminescência das NPs presentes nos precipitados e sobrenadantes, obtidos durante o processo de pós-preparo (imagens não mostradas). Neste caso, o primeiro precipitado apresentou luminescência vermelha intensa, enquanto que se observaram luminescências nas cores laranja e amarela nos precipitados 2 e 3, respectivamente, quando as NPs foram excitadas sob luz de xenônio, confirmando que realmente houve separação de tamanhos pela aplicação da técnica, porém as amostras obtidas ainda apresentam alta dispersão. Esta diferença nas cores de emissão entre as frações de precipitados e sobrenadantes também foi notável no caso das demais sínteses analisadas. Para as NPs com luminescência verde, o primeiro precipitado apresentou luminescência verde bastante intensa, enquanto que no segundo essa foi levemente esverdeada. Para as NPs com luminescência amarela, o segundo precipitado apresentou luminescência amarela-clara, intermediária à amarela intensa e esverdeada, observadas para o primeiro e terceiro precipitados, respectivamente.

Para complementar a caracterização das amostras, a estrutura cristalina das nanopartículas de CdTe, contidas em um dos precipitados obtidos na aplicação da técnica de pós-preparo, foi determinada por meio de difração de raios-X, de um dos precipitados obtidos nas três sínteses em que foi realizado o estudo da precipitação seletiva de tamanhos, descrito anteriormente. A Figura 3 apresenta os padrões de difração obtidos para os primeiros precipitados das amostras com luminescência verde e amarela, e o segundo precipitado da amostra com luminescência vermelha.

A partir da Figura 3, observa-se que os difratogramas das amostras analisadas são similares entre si e semelhantes aos difratogramas reportados na literatura para CdTe obtido via síntese coloidal.<sup>3,36,52,53</sup> De acordo com o *Joint Committee on Power Diffraction Standards* (JCPDS),<sup>54</sup> os picos localizados em 23,7; 39,0 e 46,6 graus ( $2\theta$ ) correspondem aos planos (111), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de blenda de zinco para CdTe. Apesar disso, observou-se que os picos apresentaram um pequeno deslocamento para ângulos maiores, o que pode ser atribuído à formação de NPs do tipo *core/shell* de CdTe/CdS devido ao prolongado refluxo em que a dispersão é submetida na presença de tióis (que nesse caso se refere ao TGA).<sup>53</sup> As amostras obtidas com maior tempo de refluxo apresentaram picos mais bem definidos e intensos devido aos seus graus de cristalinidade superiores, conforme esperado.

Além disso, pode-se observar a presença de picos finos e intensos em 31,8 e 45,6 graus ( $2\theta$ ) nas amostras com luminescência verde e amarela, os quais são atribuídos aos planos (111) e (200) do NaCl,



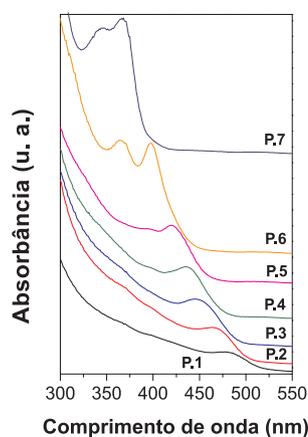
**Figura 3.** Difratogramas de raios-X das amostras de CdTe isoladas pelo pós-preparo que apresentavam luminescências verde, amarela e vermelha. As linhas pontilhadas indicam as posições dos picos correspondentes às estruturas de CdTe e CdS

respectivamente.<sup>54</sup> Este sal é formado como subproduto da reação de síntese das NPs, conforme pode ser observado na Equação 2. A presença de cristais de NaCl não foi observada para a amostra com luminescência vermelha, uma vez que para essa amostra se utilizou o segundo precipitado obtido na técnica de pós-preparo empregada, indicando que a precipitação seletiva de tamanhos também funciona como uma forma de purificação das frações de NPs de subprodutos reacionais.

### Síntese e precipitação seletiva de tamanhos de PQs de CdSe

Para efetuar o estudo da precipitação seletiva de tamanhos nos PQs de CdSe, foi aplicada a técnica de pós-preparo em uma única síntese com duração de 13 h. Os espectros de absorção óptica das amostras recolhidas durante a síntese estão apresentados na Figura 4S, material suplementar. Nos espectros da Figura 4S observa-se o aparecimento da banda fundamental em 375 nm a partir da segunda amostra. Esta banda permanece em todos os espectros das demais amostras, mas não sofre variação de posição mesmo com o prolongado tempo de reação. O não deslocamento desta banda de absorção ao longo da síntese pode ser um indicativo de que a velocidade de crescimento das NPs de CdSe é muito lenta, o que exigiria muito mais tempo para que as NPs aumentassem de tamanho e consequentemente provocassem o deslocamento das bandas para maiores comprimentos de onda, ou ainda que as NPs não crescem após a etapa de nucleação. Para verificar essas hipóteses aplicou-se a técnica da precipitação seletiva de tamanhos, a qual surpreendentemente permitiu a separação de 7 frações de precipitados e sobrenadantes, que continham NPs de CdSe com tamanhos distintos. Os espectros de absorção óptica para os precipitados redispersos em água estão apresentados na Figura 4. Os espectros dos sobrenadantes obtidos nesse preparo estão na Figura 5S, material suplementar.

Foi possível observar nos espectros das frações de precipitados e sobrenadantes de CdSe um deslocamento dos máximos de absorção para menores comprimentos de onda à medida que o processo de pós-preparo foi aplicado. Assim, os espectros dos precipitados mostram um deslocamento da banda de 478 nm, no precipitado 1, para 366 nm, claramente mais resolvida e também mais estreita, no precipitado 7. Com relação aos sobrenadantes, observaram-se dois máximos de absorção no primeiro sobrenadante, em 367 e em 397 nm, que se tornam mais pronunciados e mais estreitos a partir do sobrenadante 3. O fato de haver um estreitamento e uma melhora na resolução das bandas de absorção à medida que foi aplicada a técnica suporta a ideia de que a separação de tamanhos por medidas de absorção óptica é mais visível quando se trata de NPs menores, o que também foi observado para o CdTe. Desta maneira, a aplicação



**Figura 4.** Espectros de absorção óptica dos precipitados redispersos das nanopartículas de CdSe, obtidos durante a precipitação seletiva de tamanhos

da técnica, além de permitir eficientemente a separação de tamanhos em diferentes frações de nanocristais de CdSe, também evidenciou a polidispersão das NPs no meio, o que não era evidente nos espectros das amostras recolhidas durante a síntese.

Portanto, no caso do CdSe, a aplicação da técnica da precipitação seletiva de tamanhos permitiu verificar que o meio reacional apresentava uma distribuição larga de tamanhos e não uma cinética de crescimento lenta, como aparentemente observado na evolução temporal da síntese (Figura 4S, material suplementar), o que justifica a semelhança entre os espectros de absorção obtidos para as amostras recolhidas durante a síntese. Desse modo, a técnica de pós-preparo mostrou ser adequada para a separação de NPs de diferentes tamanhos mesmo em um meio muito polidisperso em que as NPs apresentam tamanhos menores, como no caso do CdSe, e não tão grandes como no caso da terceira síntese das NPs de CdTe.

## CONCLUSÕES

Por meio de análises por espectroscopia UV-Vis foi possível ratificar que a precipitação seletiva de tamanhos é uma técnica de pós-preparo muito eficaz que permite a separação de NPs de CdTe e de CdSe de acordo com seus tamanhos. Dentre os dois sistemas estudados, observou-se que a separação de tamanhos foi mais evidente, para o CdTe, nas dispersões que continham NPs de tamanhos menores por se tratar de um meio pouco polidisperso. Para as NPs com tamanhos superiores, essa separação também foi significativa e mais evidente pela diferença na coloração das luminescências apresentadas pelas frações de precipitados e sobrenadantes. No caso do CdSe, a aplicação da técnica possibilitou a separação de 7 frações de precipitados e sobrenadantes contendo NPs de diferentes tamanhos e também permitiu uma melhor compreensão da evolução da síntese de CdSe, uma vez que somente após a aplicação da técnica foi possível verificar que se tratava de um meio polidisperso e não de um lento crescimento e/ou de se ter atingido um máximo de crescimento.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

Em <http://quimicanova.sbq.org.br>, encontram-se as Figuras de 1S a 5S, conforme explicitadas no texto, em arquivo PDF e com acesso livre.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES, CNPq, FAPEMIG, Instituto Milênio de Nanotecnologia (MCT/CNPq) e à Fulbright Brasil.

## REFERÊNCIAS

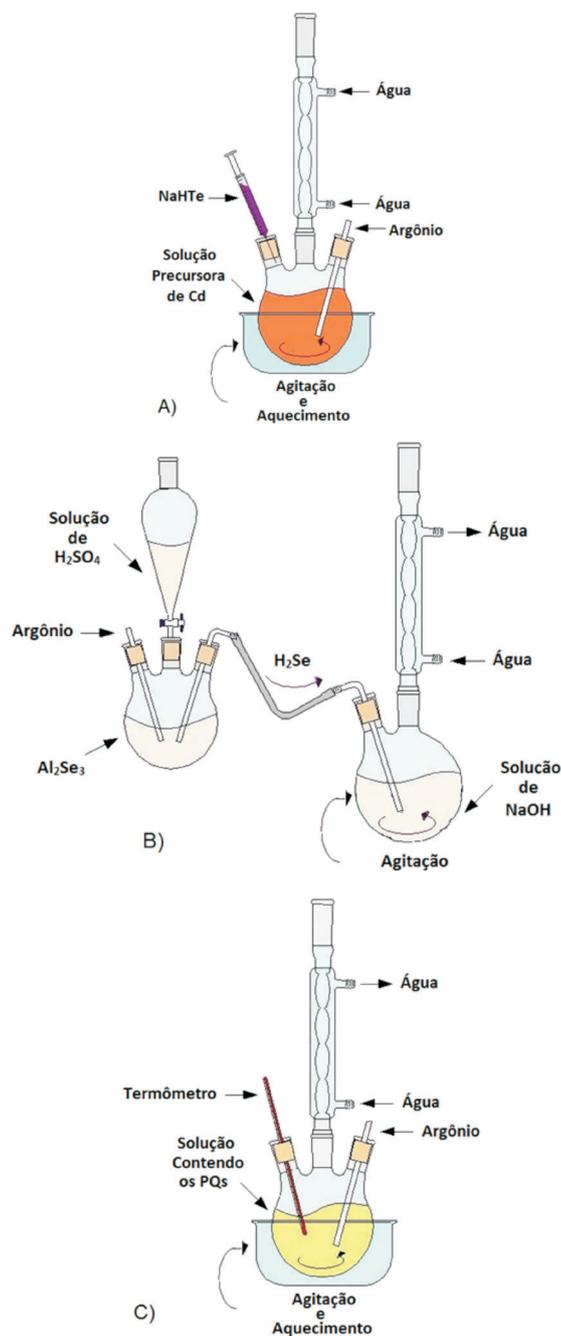
- Rogach, A. L.; *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications*, Springer Verlag Wien: New York, 2008, caps. 1-3.
- Brus, L. E.; *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process* **1991**, *53*, 45.
- Yu, P. Y.; Cardona, M.; *Fundamentals of Semiconductors: Physical and Material Properties*, 3<sup>rd</sup> ed., Springer: Berlin, 2001.
- Vossmeier, T.; Katsikas, L.; Gienig, M.; Popovic, I. G.; Diesner, K.; Chemseddine, A.; Eychmüller, A.; Weller, H.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7665.
- Gaponik, N.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Hoppe, K.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Weller, H.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7177.
- Saviot, L.; Champagnon, B.; Duval, E.; Ekimov, A. I.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1998**, *57*, 34.
- Yu, W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X.; *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2845.
- Lee, H.; Lowe-Webb, R.; Johnson, T. J.; Yang, W.; Sercel, P. C.; *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 3556.
- Grabolle, M.; Spieles, M.; Lesnyak, V.; Gaponik, N.; Eychmüller, A.; Resch-Genger, U.; *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2009**, *81*, 6285.
- Norris, D. J.; Murray, C. B.; Bawendi, M. G.; *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 2612.
- Mulvaney, P.; Jasieniak, J.; Smith, L.; Embden, J. V.; *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19468.
- Franceschetti, A.; Fu, H.; Wang, L. W.; Zunger, A.; *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 1819.
- Klostranec, J. M.; Chan, W. C. W.; *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2006**, *18*, 1953.
- Brunchez, M. P.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. L.; *Science (Washington, DC, U. S.)* **1998**, *281*, 2013.
- Alivisatos, A. P.; *Science (Washington, DC, U. S.)*, **1996**, *271*, 933.
- Schlamp, M. C.; Peng, X.; Alivisatos, A. P.; *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 5837.
- Mattoussi, H.; Radzilowski, L. H.; Dabbousi, B. O.; Thomas, E. L.; Bawendi, M. G.; Rubner, M. F.; *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 7965.
- Gao, M.; Lesser, C.; Kirstein, S.; Möhwald, H.; Rogach, A. L.; Weller, H.; *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 2297.
- Greenham, N. C.; Peng, X.; Alivisatos, A. P.; *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 17628.
- Barnham, K.; Marques, J. L.; Hassard, J.; O'Brien, P.; *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1197.
- Harrison, M. T.; Kershaw, S. V.; Burt, M. G.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Weller, H.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 295.
- Kershaw, S. V.; Harrison, M. T.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2000**, *6*, 534.
- Jamielson, T.; Bakhshi, R.; Petrova, D.; Pockock, R.; Imani, M.; Seifalian, M.; *Biomaterials* **2007**, *28*, 4717.
- Chan, W. C. W.; Nie, S.; *Science (Washington, DC, U. S.)* **1998**, *281*, 2016.
- Han, M.; Gao, X.; Su, J. Z.; Nie, S.; *Nat. Biotechnol.* **2001**, *19*, 631.
- Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Goldman, E. R.; Anderson, G. P.; Sundar, V. C.; Mikulec, F. V.; Bawendi, M. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12142.
- Lan, G. Y.; Lin, Y. W.; Huang, Y. F.; Chang, H. T.; *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2661.
- Pileni, M. P.; *Langmuir* **1997**, *13*, 3266.
- Alivisatos, A. P.; Gu, W.; Larabell, C.; *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2005**, *7*, 55.
- Pathak, S.; Cao, E.; Davidson, M. C.; Jin, S.; Silva, G. A.; *J. Neuroscience (Amsterdam, Neth.)* **2006**, *26*, 1893.
- Duncan, R.; *Nat. Rev. Cancer* **2006**, *6*, 688.
- Yu, W. W.; Wang, Y. A.; Peng, X.; *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4300.

33. Bentolila, A.; Weiss, S.; *Phys. World* **2003**, *16*, 23.
34. Dabbousi, B. O.; Viejo, J. R.; Mikulec, F. V.; Heine, J.R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G.; *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 9463.
35. Silva, F. O.; Viol, L. C. S.; Ferreira, D. L.; Alves, J. L. A.; Schiavon, M. A.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1933.
36. Rogach, A. L.; Katsikas, L.; Kornowski, A.; Su, D.; Eychmuller, A.; Weller, H.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1772.
37. Zhang, H.; Wang, D.; Mohwald, H.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 748.
38. Murase, N.; Gao, M. Y.; *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 3898.
39. Peng, X.; Shlamp, M. C.; Kadavanich, A. V.; Alivisatos, A. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7019.
40. Reiss, P.; Protiere, M.; Li, L.; *Small* **2009**, *5*, 154.
41. Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468.
42. Erwin, S. C.; Zu, L.; Haftel, M. I.; Efros, A. L.; Kennedy, T. A.; Norris, D.; *Nature (London, U. K.)* **2005**, *436*, 91.
43. Pradhan, N.; Goorskey, D.; Thessing, J.; Peng, X. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17586.
44. Pradhan, N.; Peng, X. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3339.
45. Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5782.
46. Yu, W.; Peng, X.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2368.
47. Chemseddine, A.; Weller, H.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 636.
48. Talapin, D. V.; Gaponik, N.; Borchert, H.; Rogach, A. L.; Haase, M.; Weller, H.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12659.
49. Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G.; *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545.
50. Li, M.; Wang, C.; Kun, H.; Bai, Y.; *Chinese Science Bulletin* **2005**, *7*, 621.
51. Moreira, W. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2007.
52. Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Gao, M.; Eychmüller, A.; Weller, H.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3065.
53. Gu, Z.; Zou, L.; Fang, Z.; Zhu, W.; Zhong, X.; *Nanotechnology* **2008**, *19*, 135604.
54. JCPDS: *Powder Diffraction File Search Manual, Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (Swarthmore, 2009), ficha número: 00-015-0770.

## PRECIPITAÇÃO SELETIVA DE TAMANHOS EM NANOPARTÍCULAS SEMICONDUTORAS COLOIDAIS DE CDTE E CDSE: UM ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Lívia Cristina de Souza Viol, Fernanda Oliveira Silva, Diego Lourençoni Ferreira, José Luiz Aarestrup Alves e Marco Antônio Schiavon\*

Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João Del Rei, Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74, 36301-160 São João Del Rei – MG, Brasil



**Figura 1S.** Montagem experimental para a síntese de pontos quânticos coloidais de CdTe e CdSe. (A) Adição da solução de NaHTe à solução precursora de cádmio. (B) Preparação da solução precursora de selênio (NaHSe) a partir de Al<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>; (C) Formação dos pontos quânticos, após injeção da solução precursora adequada

\*e-mail: schiavon@ufsj.edu.br

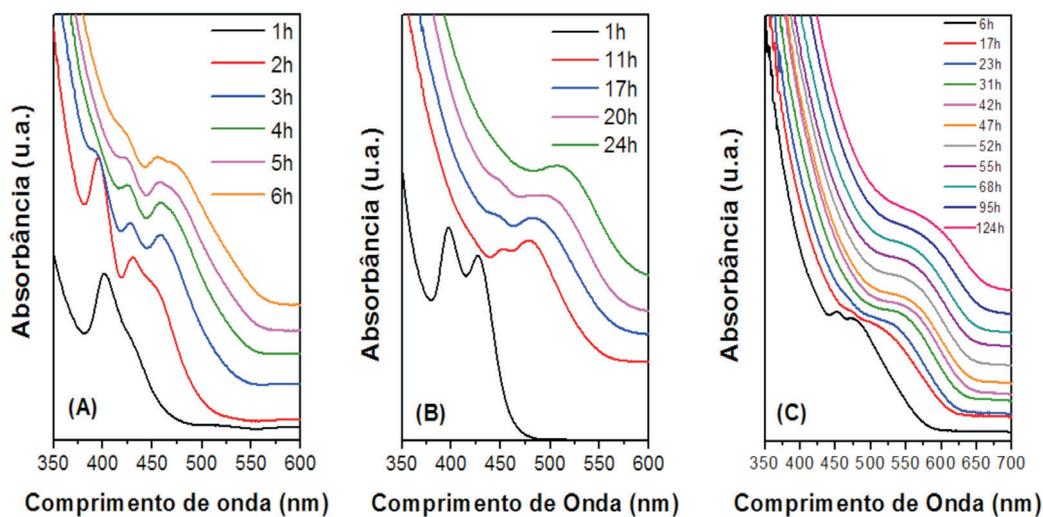


Figura 2S. Espectros UV/Vis da evolução das sínteses de nanopartículas de CdTe com luminescência final verde, amarela e vermelha

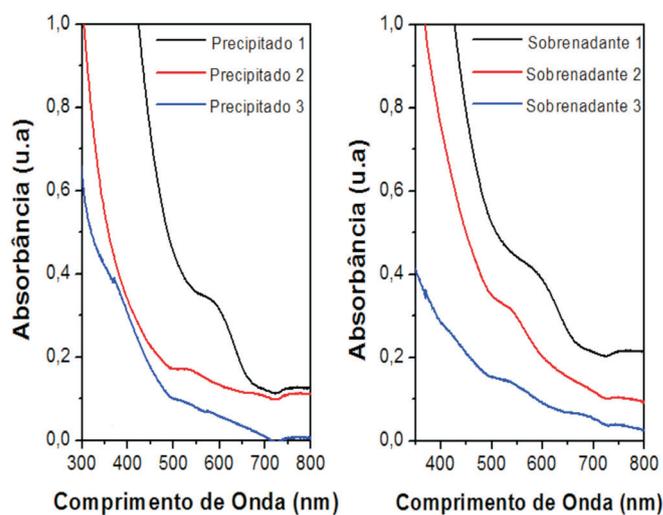


Figura 3S. Espectros UV/Vis das soluções contendo os precipitados redispersos e sobrenadantes obtidos durante a precipitação seletiva de tamanhos. Precipitados e sobrenadantes de CdTe com luminescência final vermelha.

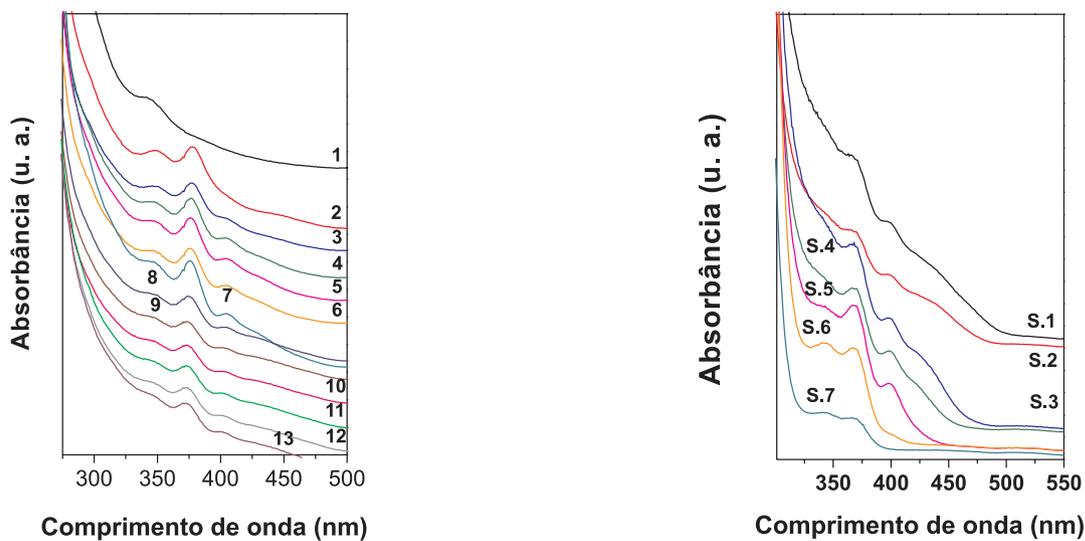


Figura 4S. Variação dos espectros de absorção UV/Vis durante a evolução da síntese de CdSe. O intervalo de tempo em que as amostras foram retiradas do meio reacional foi de 1 h

Figura 5S. Espectros de absorção óptica dos sobrenadantes redispersos das nanopartículas de CdSe, obtidos durante a precipitação seletiva de tamanhos