

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL

Ryan Gabriel Elesbão

Nanopartículas Semicondutoras: Síntese e Caracterização.

Ituiutaba
2025

RYAN GABRIEL ELESBÃO

Nanopartículas Semicondutoras: Síntese e Caracterização

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Ciências Exatas e Naturais do
Pontal, da Universidade Federal de Uberlândia,
como requisito parcial para obtenção do título
de Licenciado em Física.

Área de concentração: Física da Matéria
Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Angel González
Balanta

Ituiutaba

2025

RYAN GABRIEL ELESBÃO

Nanopartículas Semicondutoras: Síntese e Caracterização

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Ituiutaba, 20/05/2025

Banca Examinadora:

Miguel Angel González Balanta – ICENP/UFU (Orientador)

Alexandre Cacheffo – ICENP/UFU

Gilberto Augusto de Oliveira Brito – ICENP/UFU

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, especialmente aos meus pais, pelo apoio incondicional durante toda minha graduação. Ao meu orientador, Prof. Dr. Miguel, pela orientação valiosa na monografia e durante minha Iniciação Científica. Ao professor Alexandre Cacheffo, pelas oportunidades no início do curso e no projeto de extensão. Aos professores, colegas e amigos que compartilharam conhecimentos e tornaram esta jornada mais enriquecedora. A todos que contribuíram direta ou indiretamente, meu sincero obrigado.

“A ciência é uma luz na escuridão, mas também uma aventura coletiva que transcende culturas e tempo.”

(SAGAN, 1980, p. 150)

RESUMO

Os nanomateriais semicondutores desempenham um papel fundamental na fabricação de dispositivos eletrônicos modernos, incluindo LEDs, telas, sistemas de comunicação por fibra óptica e lasers. O desenvolvimento tecnológico requer uma constante busca de novos materiais e sínteses. Para este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), sintetizamos e caracterizamos nanopartículas baseadas em *Carbon Dots* (CDs) e semicondutores do grupo II-VI, visando explorar suas propriedades ópticas e eletrônicas. A caracterização óptica foi realizada por meio de técnicas como fotoluminescência (PL), espectroscopia de fotoluminescência de excitação (PLE) e medidas de absorbância, permitindo a investigação detalhada dos mecanismos de absorção e emissão de luz, bem como o acoplamento entre estados eletrônicos. Os espectros de PL foram analisados mediante deconvolução em curvas gaussianas, o que possibilitou identificar e separar as contribuições de diferentes centros emissores presentes nos *Carbon Dots*. Para avaliar a estabilidade das propriedades ópticas das amostras, estudamos os parâmetros de ajuste do espectro de luminescência logo após a síntese das amostras e posteriormente, após seis meses. Observamos que alguns desses parâmetros de ajuste variam com o tempo enquanto outros tendem a permanecer constante, o qual é de crucial importância para aplicações destas estruturas em dispositivos optoeletrônicos. Finalmente a dependência dos espectros de PL com o comprimento de onda de excitação foi investigada, fornecendo conclusões relevantes sobre a natureza dos sítios emissores e suas energias características. Essa abordagem permitiu distinguir entre emissões relacionadas a estados de superfície e transições envolvendo o núcleo das nanopartículas. Consideramos que este trabalho foi proveitoso para nossa formação acadêmica, proporcionando conhecimento prático e teórico na síntese e caracterização de novos materiais semicondutores, um campo de importância crucial para o desenvolvimento da nanotecnologia.

Palavras-chave: carbon dots (CDs); fotoluminescência (PL); dispositivos optoeletrônicos; semicondutores II-VI.

ABSTRACT

Semiconductor nanomaterials play a fundamental role in the manufacturing of modern electronic devices, including LEDs, displays, fiber-optic communication systems, and lasers. Technological development requires a constant search for new materials and synthesis methods. In this Undergraduate Thesis (TCC), nanoparticles based on Carbon Dots (CDs) and group II-VI semiconductors were synthesized and characterized, aiming to explore their optical and electronic properties. Optical characterization was performed using techniques such as photoluminescence (PL), photoluminescence excitation spectroscopy (PLE), and absorbance measurements, enabling a detailed investigation of light absorption and emission mechanisms, as well as the coupling between electronic states. The PL spectra were analyzed through deconvolution into Gaussian curves, which allowed the identification and separation of contributions from different emissive centers present in the Carbon Dots. To evaluate the stability of the samples' optical properties, we studied the fitting parameters of the luminescence spectrum immediately after synthesis and then six months later. We observed that some of these fitting parameters vary over time, while others tend to remain constant, which is of crucial importance for applications of these structures in optoelectronic devices. Finally, the dependence of PL spectra on the excitation wavelength was investigated, providing relevant conclusions about the nature of the emissive sites and their characteristic energies. This approach allowed us to distinguish between emissions related to surface states and transitions involving the core of the nanoparticles. We believe this work was beneficial for our academic development, providing practical and theoretical knowledge in the synthesis and characterization of new semiconductor materials, a field of critical importance for the advancement of nanotechnology.

Keywords: carbon dots (CDs); photoluminescence (PL); optoelectronic devices; II-VI semiconductors

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama esquemático dos processos de luminescência interbanda em um semicondutor de gap direto	14
Figura 2 - Princípio da espectroscopia de fotoluminescência (PL): (a) excitação, (b) relaxação não-radiativa, (c) emissão luminescente.....	21
Figura 3 - Perfil de Absorção Óptica dos Carbon Dots: Variação da Absorbância em Função do Comprimento de Onda (λ).	23
Figura 4 - Comparação dos espectros de fotoluminescência das amostras. Propriedades ópticas estáveis após 1 mês de armazenamento.....	24
Figura 5 - Comparação dos espectros de fotoluminescência das amostras com ajuste gaussiano (excitação a 360 nm). Propriedades ópticas estáveis após 1 mês de armazenamento.....	26
Figura 6 - Espectro de Excitação de Fotoluminescência (PLE) dos Carbon Dots: Dependência com o Comprimento de Onda (λ).	28
Figura 7 - Comparação dos centros de emissão em função do pH e o tempo de reação da síntese para dois meses diferentes de armazenamento da amostra.....	29
Figura 8 - Comparação dos espectros dos centros de emissão em função do comprimento de onda da luz de excitação para pH 0.	32
Figura 9 - Análise comparativa da evolução temporal da largura média das bandas à meia altura (FWHM) em diferentes valores de pH.	33
Figura 10 - Comparação dos espectros das áreas de emissão em função do comprimento de onda para o pH 0 fixo.	35

LISTA DE IMAGENS

Imagem 1 e 2 - Equipamento para o banho termostatizado no óleo de soja.	15
Imagem 3 e 4 - Frasco Erlenmeyer com as amostras no agitador magnético e outras amostras já misturadas.	16
Imagem 5 - Frascos com as soluções em banho-maria em temperatura controlada.	16
Imagem 6 e 7 - Solução esfriando após 1hr e 6hrs no banho termostatizado, respectivamente.	17
Imagem 8 - Solução de aparência granulada e cor escura.	17
Imagem 9 e 10 - Processo de filtração das soluções.	18
Imagem 11- Sobrenadantes da solução.	18
Imagem 12 - Amostras definitivas de Carbon Dots.	18
Imagem 13 - Espectrofluorímetro Agilent Cary Eclipse, utilizado para caracterização óptica e aquisição de dados espectrais.	20
Imagem 14 - Configuração experimental com laser de 405 nm e detector espectral ASEQ (faixa de 100 a 1000 nm) utilizada para caracterização óptica e aquisição de dados espectrofotométricos.	20
Imagem 15 - Amostra de Carbon Dots excitada com laser de 405 nm e detector espectral ASEQ (faixa de 100 a 1000 nm).	21

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	DESENVOLVIMENTO.....	13
2.1	CONCEPTUALIZAÇÃO TEÓRICA	13
3	METODOLOGIA.....	14
3.1	SÍNTESES	14
4	RESULTADOS	22
4.1	MEDIDAS DE ABSORBÂNCIA	22
4.2	ANÁLISE ESPECTRAL DE FOTOLUMINESCÊNCIA DOS CARBON DOTS.....	23
4.3	FOTOLUMINESCENCIA POR EXCITAÇÃO (PLE)	27
4.4	ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DOS CENTROS EMISSIVOS EM CARBON DOTS: EFEITO DO PH E DO COMPRIMENTO DE ONDA DE EXCITAÇÃO.....	28
4.5	ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DA LARGURA MÉDIA DAS BANDAS À MEIA ALTURA (FWHM) DE EMISSÃO DOS CARBON DOTS	33
4.6	ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DAS ÁREAS DE EMISSÃO DOS CARBON DOTS.....	35
5	CONCLUSÃO.....	37
	REFERÊNCIAS.....	38
	GLOSSÁRIO.....	40
	APÊNDICE A – POSTÊR APRESENTADO NO SBPMAT- B-MRS Meeting 2024..	42
	APÊNDICE B – OUTROS GRÁFICOS E RESULTADOS DA PESQUISA	44

1 INTRODUÇÃO

A síntese e caracterização dos pontos quânticos evoluiu ao longo do tempo, com alguns marcos importantes, dando lugar inclusive ao Prêmio Nobel de Química de 2023. (O Prêmio Nobel de Química 2023, 2024, n.p.). Este reconhecimento ressalta o progresso contínuo e a atualidade do tema na pesquisa avançada de nanomateriais, destacando a importância da engenharia de propriedades eletrônicas e ópticas para aplicações em tecnologia de ponta.

Inicialmente, os pontos quânticos foram descobertos em matrizes de vidro, como os cristais de CuCl observados por Aleksey Yekimov. Posteriormente, Louis Brus e sua equipe desenvolveram métodos para sintetizar pontos quânticos coloidais de CdS em solução. O avanço veio com o método de injeção a quente desenvolvido por Moungi Bawendi em 1993, que permitiu a síntese de abundantes pontos quânticos com tamanho e propriedades ópticas altamente controladas. (O Prêmio Nobel de Química 2023, 2024, n.p.)

As propriedades ópticas e eletrônicas dos pontos quânticos são fortemente dependentes do tamanho das partículas. Técnicas como espectroscopia de absorção e emissão, espalhamento Raman e microscopia eletrônica foram usadas para caracterizar o tamanho e estrutura dos pontos quânticos (EISBERG; RESNICK, 2006, n.p.). A compreensão teórica dos efeitos de confinamento quântico também evoluiu, permitindo modelar quantitativamente as propriedades observadas. Portanto, o desenvolvimento de métodos de síntese precisos e técnicas avançadas de caracterização foram fundamentais para o avanço da pesquisa e aplicações envolvendo pontos quânticos.

Dada a relevância dos semicondutores na indústria moderna e a carência desses materiais impactando diversos setores (GLOBOPLAY, 2023, n.p.), neste contexto, este trabalho dedicou-se ao estudo de nanoestruturas semicondutoras, com ênfase nos *Carbon Dots* (CDs), visando compreender a relação entre seus parâmetros de síntese e propriedades ópticas. Para tanto, realizou-se a síntese hidrotérmica de CDs com diferentes tempos de reação (1h e 6h), seguida de caracterização sistemática por técnicas espectroscópicas.

O trabalho teve como objetivos principais dominar as técnicas experimentais de síntese e caracterização de nanomateriais, incluindo o manejo adequado dos equipamentos de espectroscopia óptica; avaliar a estabilidade temporal dos CDs mediante medidas realizadas em diferentes intervalos de tempo; investigar como o tempo de reação influencia as propriedades dos materiais produzidos; e compreender o papel dos grupos funcionais e dos estados eletrônicos (do núcleo, interface e superfície) no comportamento óptico dessas nanoestruturas.

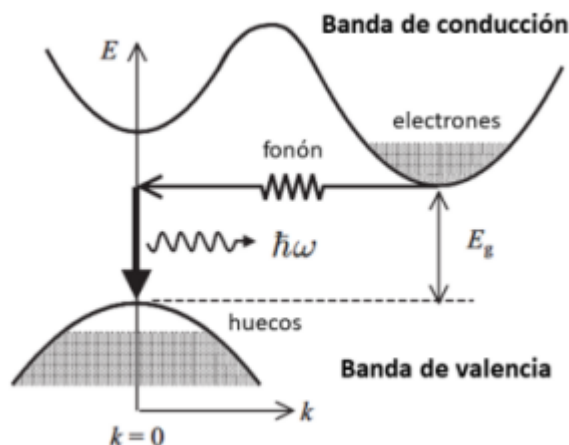
A metodologia empregada baseou-se em técnicas de espectroscopia de fotoluminescência (PL) e absorbância, com análises complementares por deconvolução gaussiana dos espectros obtidos. Essas abordagens permitiram identificar e distinguir as contribuições dos diferentes centros emissores presentes nas nanopartículas. Os resultados demonstraram variações significativas nos perfis espectrais em função do tempo de síntese, indicando que este parâmetro afeta diretamente a distribuição dos estados eletrônicos responsáveis pela emissão luminosa. Adicionalmente, os estudos de estabilidade revelaram informações importantes sobre o comportamento temporal desses materiais.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Conceptualização teórica

Nanocristais semicondutores também conhecidos como pontos quânticos, criam um confinamento tridimensional nos portadores de carga, resultando em transições eletrônicas bem definidas entre níveis discretos de energia. O confinamento quântico ocorre devido à modificação das propriedades físico-químicas dos materiais quando suas dimensões são reduzidas à escala nanométrica (1–100 *nm*). Nessa faixa de tamanho, as propriedades ópticas tornam-se dependentes das dimensões das partículas, permitindo seu ajuste controlado através da variação do tamanho das nanopartículas, o que é fundamental para aplicações em dispositivos optoeletrônicos como LEDs, lasers e displays (Silva et al., 2010). Esses materiais possuem uma diferença de energia entre a banda de valência (E_v) e a banda de condução (E_c), denominada banda proibida de energia ou gap do semicondutor (E_g). Em semicondutores, E_g é tipicamente da ordem de 1 *eV*, permitindo que a condutividade elétrica seja manipulada por meio de excitação externa. Essa excitação transfere elétrons da banda de valência para a banda de condução, criando pares elétron-buraco que podem ser utilizados em diversas aplicações optoeletrônicas (Salter et al. 2010), o mecanismo de absorção óptica em materiais semicondutores pode ser representado conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Diagrama esquemático dos processos de luminescência interbanda em um semiconductor de gap direto



Fonte: Llavona (2022).

Dependendo da área de aplicação, a composição dos nanomateriais, os métodos de síntese e o controle dos parâmetros de crescimento variam amplamente. Em CDs, a complexidade estrutural devido aos grupos funcionais na superfície dificulta a sintonização do comprimento de onda da emissão. Para controlar a cor e a intensidade da luminescência, estudos de protonação das estruturas durante o processo de síntese são realizados, permitindo uma ampla gama de aplicações. Por outro lado, nanocristais de semicondutores do grupo II-VI, como CdTe e CdSe, oferecem uma faixa ampla de emissão, cobrindo especialmente a região do infravermelho próximo, sendo úteis tanto para aplicações em fotônica e optoeletrônica quanto para bioaplicações, com rendimento quântico relativamente alto quando dispersos em meio aquoso.

3 METODOLOGIA

3.1 Sínteses

Neste estudo, nos debruçamos sobre a síntese e caracterização de nanocristais semicondutores, com foco em carbon dots. A síntese dos CDs, por sua vez, foi realizada a partir de celulose micro cristalina e ácido sulfúrico.

Para a síntese de CDs, foram utilizados os seguintes reagentes: celulose micro cristalina, ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) e água ultrapura (H_2O). O processo foi conduzido em um sistema de aquecimento com manta aquecida e banho termostatizado em óleo de soja, cuja

temperatura foi elevada de forma controlada para minimizar gradientes térmicos, uma vez que a camada inferior do óleo apresenta um aquecimento mais rápido em comparação à superior, exigindo agitação periódica. O protocolo de aquecimento seguiu uma progressão específica, com temperaturas de 99°C, 112°C e, por fim, 125°C, esta última sendo a temperatura final necessária para a continuidade da reação, conforme as imagens 1 e 2.

Imagens 1 e 2 - Equipamento para o banho termostatzado no óleo de soja.

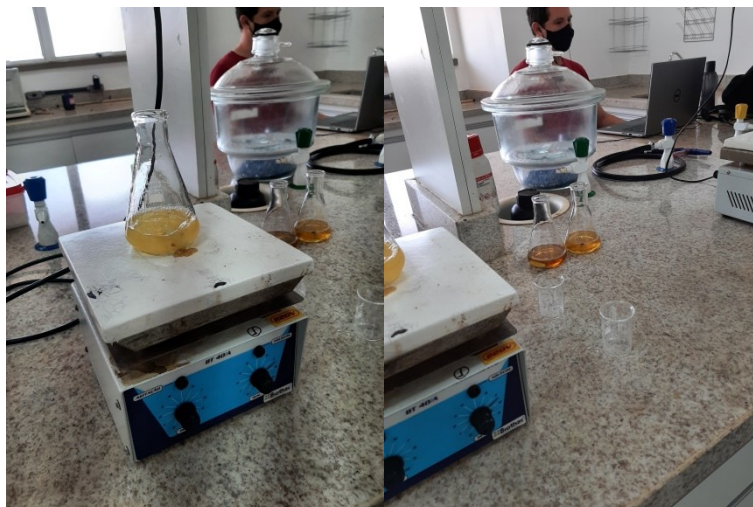


Fonte: Autor.

A água utilizada é submetida a um processo de ultra purificação, sendo inicialmente destilada e posteriormente purificada. Para o volume de material processado, foi reservado 1l de água ultra purificada, mantida sob refrigeração no congelador, dos quais 200 ml foram alocados para cada frasco contendo as soluções. O volume restante, destinado ao enxágue, foi mantido em temperatura ambiente.

Por se tratar de substâncias corrosivas, adotamos medidas de segurança, incluindo o uso de luvas e óculos de proteção, bem como a realização do procedimento em capela de exaustão. A mistura da celulose micro cristalina com o ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), foi realizada na proporção volume-massa de 20:1, empregando-se 2 g de celulose para 40 ml de ácido. O procedimento consistiu na adição gradual do ácido sulfúrico ao frasco, sob agitação magnética, conforme as imagens 3 e 4. À medida que a celulose micro cristalina era incorporada, observou-se uma variação na coloração da solução, passando de um amarelo claro para um tom mais escuro.

Imagens 3 e 4 - Frasco Erlenmeyer com as amostras no agitador magnético e outras amostras já misturadas.



Fonte: Autor.

Após homogeneização aparente da mistura, as soluções foram transferidas para banho-maria com óleo de soja a 125°C, no qual apresentaram escurecimento completo (Imagem 5). Para análise comparativa, os tempos de exposição ao banho-maria foram diferenciados: dois frascos permaneceram por 1 hora, enquanto os outros dois foram mantidos por 6 horas. Essa variação no tempo de reação permitire avaliar a influência da duração do aquecimento nas propriedades finais do material.

Imagem 5 - Frascos com as soluções em banho-maria em temperatura controlada.



Fonte: Autor.

Após os tempos determinados (1 e 6 horas), as amostras foram retiradas do banho-maria e submetidas a resfriamento lento por 10 minutos (Imagens 6 e 7). Em seguida, a mistura foi

transferida para um béquer com água gelada e agitada com bastão de vidro para resfriamento abrupto, observando-se a formação de granulados na solução (Imagem 8).

Imagens 6 e 7 - Solução esfriando após 1hr e 6hrs no banho termostatzado, respectivamente.



Fonte: Autor.

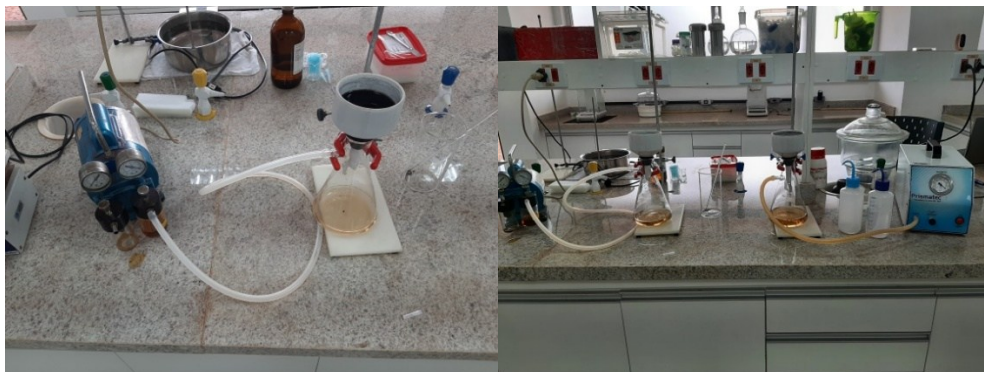
Imagem 8 - Solução de aparência granulada e cor escura.



Fonte: Autor.

Após filtração (Imagens 9 e 10), realizou-se enxágue controlado com monitoramento contínuo de *pH*. Para as amostras de 1 hora, foram estabelecidos *pH* 0 (inicial), 4 e 5. Já para as de 6 horas, avaliou-se uma faixa mais ampla (*pH* 0, 1, 2, 3, 4 e 5), permitindo análise comparativa da influência do tempo de reação no comportamento ácido-base, conforme a imagem 11.

Imagens 9 e 10 - Processo de filtragem das soluções.



Fonte: Autor.

Imagem 11- Sobrenadantes da solução.



Fonte: Autor.

Por fim, as amostras foram acondicionadas em frascos menores e devidamente identificadas de acordo com seus respectivos valores de pH e tempos de cozimento (Imagem 12), o que facilitará a análise e a coleta de dados posteriores.

Imagem 12 - Amostras definitivas de Carbon Dots.



Fonte: Autor.

Após a síntese, submetemos os nanocristais a uma rigorosa caracterização para elucidar suas propriedades ópticas. Técnicas como espectroscopia de absorção e fluorescência foram utilizadas para avaliar o tamanho e a distribuição de tamanho. A fotoluminescência de excitação foi aplicada para investigar os mecanismos de absorção e emissão de luz e o acoplamento entre estados.

Em paralelo à produção dos CDs realizamos as sínteses de nanocristais semicondutores em solução coloidal de CdTe com grafeno reduzido. Nos CDs a emissão fica principalmente na região do azul, no CdTe há um desenvolvimento das nanopartículas desde o azul até o infravermelho próximo. Neste trabalho, foi realizada a síntese de uma amostra de nanocristais semicondutores do tipo CdTe - Grafeno em solução coloidal aquosa. O processo envolveu a preparação de uma solução contendo os íons precursores dos elementos constituintes, bem como um agente estabilizante. Após o ajuste do pH, a solução foi transferida para um sistema de refluxo, mantido sob atmosfera inerte de argônio e resfriado até uma baixa temperatura. Em seguida, foi realizada a adição do agente fornecedor de telúrio, previamente preparado por reação com um agente redutor. Após essa etapa, a solução contendo os núcleos dos nanocristais — chamada de solução mãe — foi submetida a um processo de aquecimento contínuo (refluxo), ainda sob atmosfera inerte, para promover o crescimento dos nanocristais. Embora estes resultados tenha sido apresentados no SBPMat, o foco do presente TCC está na análise dos CDs. No Apêndice A, apresentamos, em formato de pôster, mais detalhes sobre o estudo desenvolvido com CdTe-Grafeno.

Após a conclusão da síntese e a preparação de uma solução de referência (solução padrão), realizamos medidas de absorbância e fluorescência para avaliar a qualidade da síntese. Para a caracterização espectroscópica da fração líquida obtida da reação, alíquotas de 4 ml da solução foram adicionadas a uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm.

Em colaboração com o LEMUP - Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal, para as medidas de PL, as amostras foram excitadas com luz em diferentes comprimentos de onda, entre 250 e 400 nm, e para a realização das medidas de PLE (espectroscopia de excitação de fotoluminescência) fixamos a detecção da luz em cada um dos centros de emissão observados na deconvolução dos espectros de luminescência. Nessas medidas, o comprimento de onda de excitação foi variado de 250 nm até um comprimento de onda próximo ao de detecção. Em ambos os casos, utilizamos um espectrofluorímetro Agilent Cary Eclipse, conforme a Imagem 13.

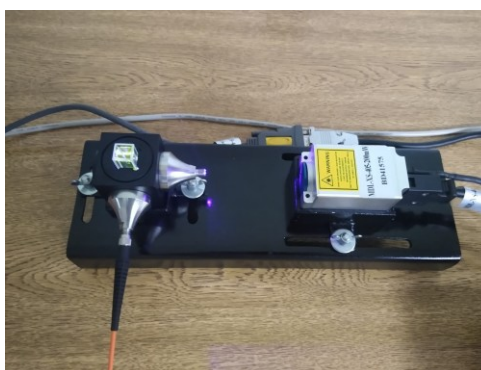
Imagem 13 - Espectrofluorímetro Agilent Cary Eclipse, utilizado para caracterização óptica e aquisição de dados espectrais.



Fonte: UFU/PROPP ([s.d.]).

Além disso, fizemos outras medidas de PL, nas quais foram coletadas utilizando um sistema que consiste em um laser de 405 nm da CNi com intensidade ajustável na faixa de 0 a 200 mW, acoplado a um detector com ampla faixa espectral de 100 a 1000 nm da AESSQ instruments (Imagem 14).

Imagem 14 - Configuração experimental com laser de 405 nm e detector espectral ASEQ (faixa de 100 a 1000 nm) utilizada para caracterização óptica e aquisição de dados espectrofotométricos.



Fonte: Autor.

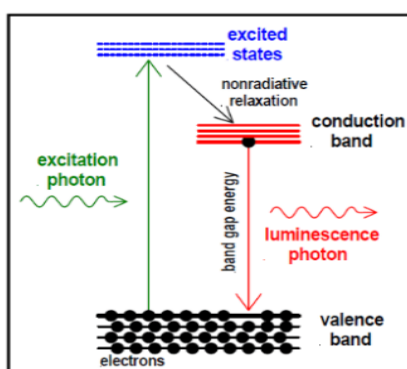
Imagem 15 - Amostra de Carbon Dots excitada com laser de 405 nm e detector espectral ASEQ (faixa de 100 a 1000 nm).



Fonte: Autor.

Na técnica de fotoluminescência, uma luz com energia maior que o gap do semiconductor incide sobre a amostra, criando um par elétron-buraco mediante a excitação de elétrons da banda de valência para os níveis desocupados da banda de condução. Nesse estado excitado de energia, o elétron e o buraco se termalizam por meio de recombinações não-radiativas até o fundo de suas respectivas bandas e, finalmente, se recombinam, emitindo um fóton, conforme ilustrado na figura 2.

Figura 2 - Princípio da espectroscopia de fotoluminescência (PL): (a) excitação, (b) relaxação não-radiativa, (c) emissão luminescente.



Fonte: VUONG et al., 2019, adaptado.

Para a técnica de PLE, usando espectrofluorímetro, foi possível variar a energia da fonte de luz de forma contínua e registrar a intensidade da luz emitida pela amostra em uma energia fixa, correspondente à recombinação de um dado par de estados. Usualmente, a detecção é feita na energia do máximo do espectro de PL (λ_c). Dessa forma, é possível identificar a origem da emissão da amostra. A técnica de PLE permite obter informações tanto sobre a absorção óptica quanto sobre a emissão.

Na técnica de absorbância, utilizou-se o espectrofotômetro para medir a intensidade da luz transmitida ou absorvida pela amostra em variações contínuas do comprimento de onda. A medida de absorbância é uma técnica fundamental usada para determinar quanto uma amostra absorve luz em um determinado comprimento de onda. Quando a luz passa por uma solução, parte dela é absorvida pelas moléculas ou nanopartículas presentes, e a quantidade de luz que consegue atravessar é detectada por um equipamento chamado espectrofotômetro. Quanto mais concentrada ou mais absorvente a amostra, menos luz passa, resultando em uma absorbância maior.

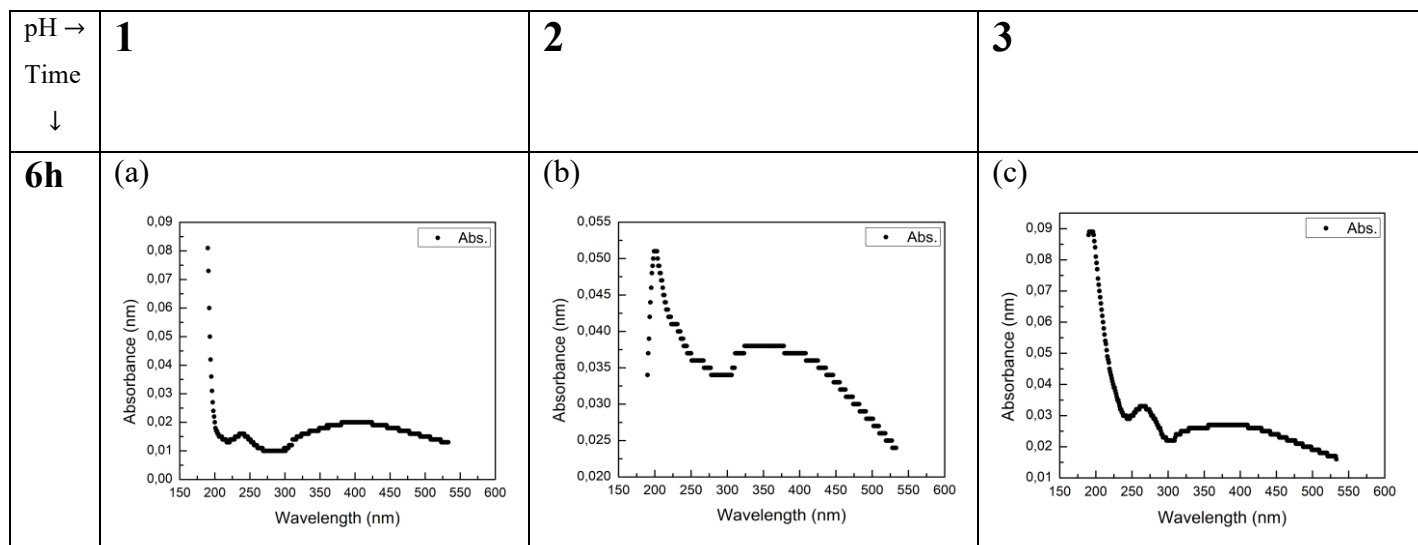
Essa técnica é amplamente utilizada para analisar a concentração de substâncias em soluções, identificar compostos químicos e estudar propriedades ópticas de materiais, como nanopartículas semicondutoras. Por exemplo, em CDs ou pontos quânticos, a absorbância ajuda a entender como esses materiais interagem com a luz, revelando informações sobre seu tamanho, composição e possíveis aplicações em sensores ou dispositivos optoeletrônicos.

4 RESULTADOS

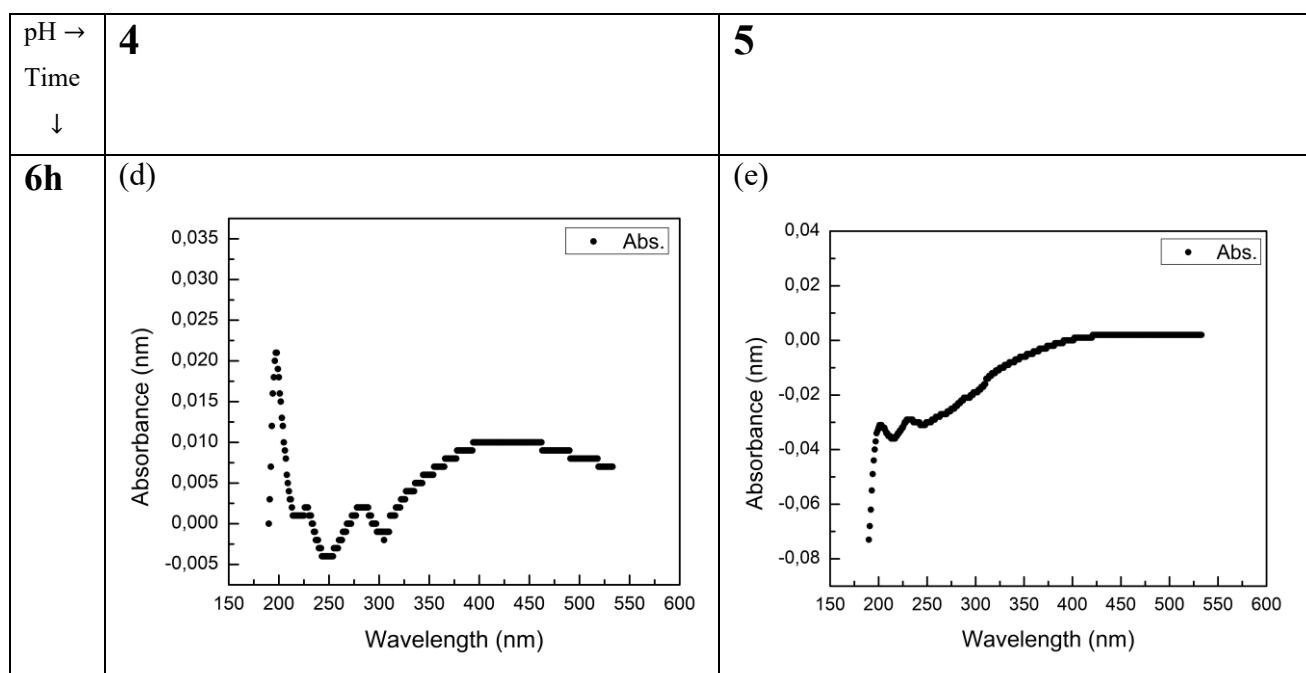
4.1 Medidas de Absorbância

Na Figura 3, são apresentados os espectros de absorção das amostras com diferentes tempos de aquecimento. Basicamente, todas as amostras exibem duas bandas principais de absorção: uma na região de 250 nm, associada às transições $\pi - \pi^*$ de estados não ligantes provenientes dos grupos funcionais carbonílicos e carboxílicos na superfície; e outra na região de 300 nm, atribuída às transições $n - \pi^*$ dos núcleos dos CDs, relacionadas à estrutura grafitica do tipo sp^2 .

Figura 3 - Perfil de Absorção Óptica dos Carbon Dots: Variação da Absorbância em Função do Comprimento de Onda (λ).



Fonte: Autor.



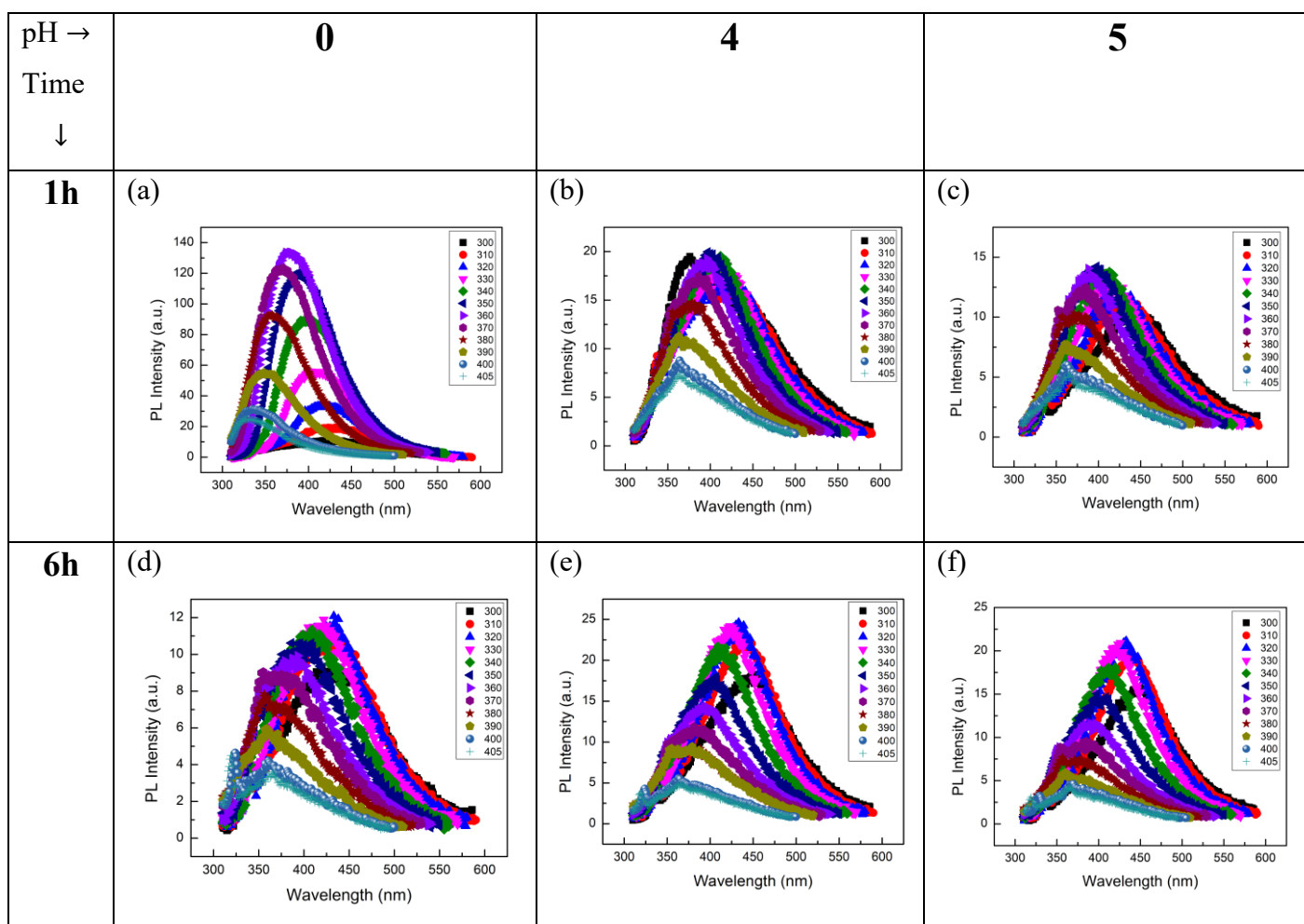
Fonte: Autor.

4.2 Análise espectral de fotoluminescência dos carbon dots

Os espectros obtidos foram sistematicamente comparados e classificados de acordo com duas variáveis-chave do processo de síntese: o tempo de cozimento hidrotérmico e os diferentes valores de pH empregados, como pode ser observado na figura 4. Essa abordagem metodológica permitiu correlacionar diretamente as condições de síntese com as propriedades ópticas resultantes dos materiais. Observamos valores de absorbância negativos em

comprimentos de onda inferiores a 400 nm. Atribuímos esse comportamento a uma instabilidade na linha de base ou a uma leve discrepância entre a cubeta de referência e a da amostra.

Figura 4 - Comparação dos espectros de fotoluminescência das amostras. Propriedades ópticas estáveis após 1 mês de armazenamento.



Fonte: Autor.

Os gráficos de fotoluminescência (PL) em função do comprimento de onda, obtidos por meio da técnica de PL, desempenham um papel crucial na compreensão das propriedades ópticas dos CDs e sua relação com o processo de carbonização. A comparação dos espectros de PL, organizados de acordo com o tempo de cozimento e os diferentes valores de pH, permite observar como as variações nas condições de síntese afetam a emissão de luz desses materiais. A carbonização influencia diretamente o comportamento óptico dos CDs, e os gráficos de PL servem como uma ferramenta essencial para visualizar esse efeito.

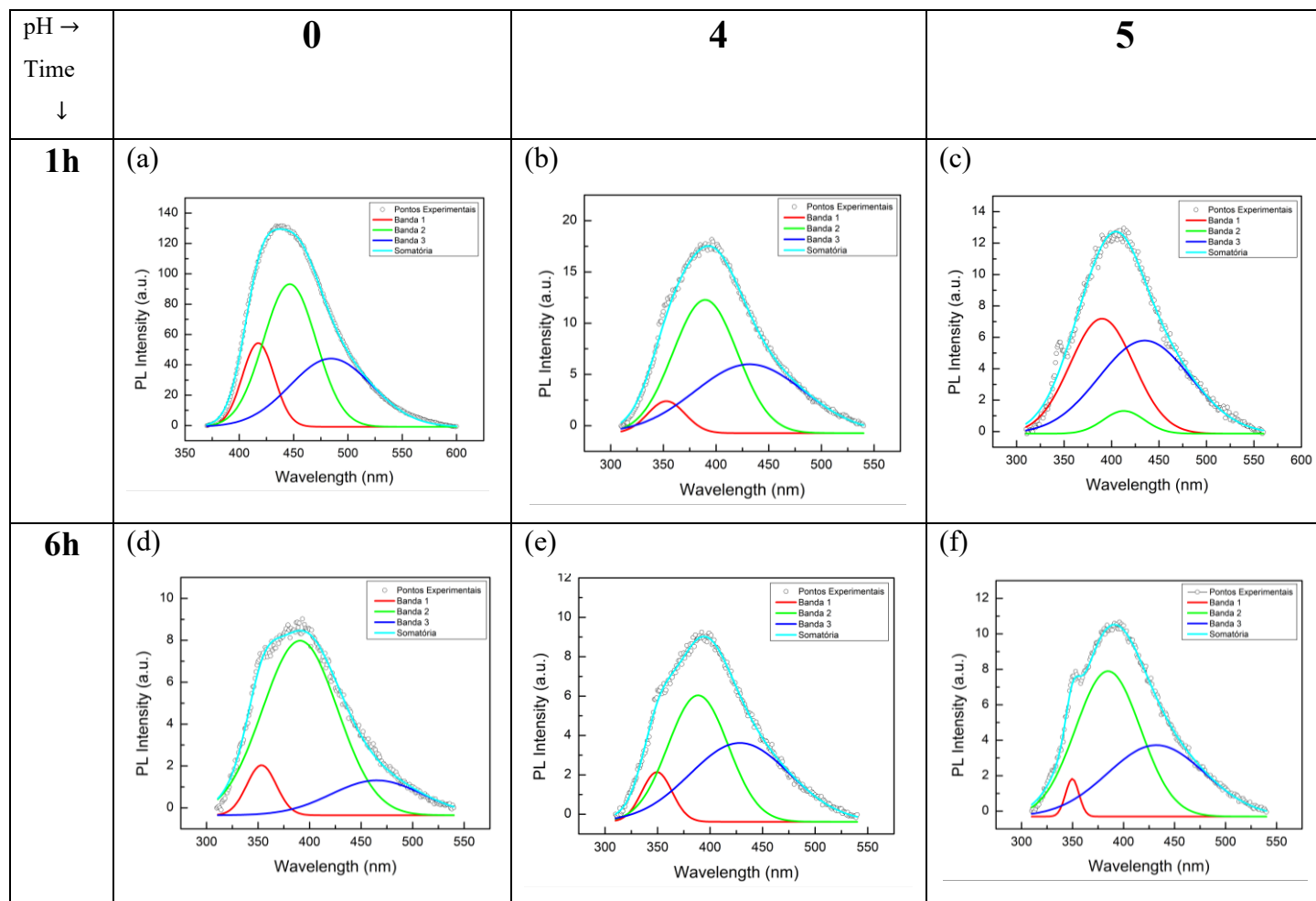
À medida que o grau de carbonização aumenta, as mudanças nos espectros de PL revelam alterações significativas na intensidade e no posicionamento dos picos de emissão. Essas variações podem ser associadas à formação de estruturas mais ordenadas devido a maior carbonização, que favorecem a transferência de elétrons e modificam as propriedades de emissão dos CDs. Por exemplo, tempos de cozimento mais longos (6 horas) mostram um deslocamento dos picos de emissão para comprimentos de onda maiores (*red-shift*).

A influência do pH nos gráficos de PL dos CDs pode ser observada por meio das variações na intensidade e no posicionamento dos picos de emissão, revelando como o ambiente de síntese modula suas propriedades ópticas. Os espectros mostram que, dependendo do pH utilizado durante a preparação dos CDs, ocorrem mudanças significativas no perfil de emissão, indicando que a acidez ou a baixa acidez do meio atua como um fator determinante no processo de protonação ou desprotonação e, consequentemente, na formação das estruturas responsáveis pela luminescência. Em pHs mais ácidos, por exemplo, os gráficos apresentaram picos de emissão deslocados e com intensidades reduzidas (exceto o gráfico (a) da Figura 4), sugerindo que essas condições favorecem certos arranjos estruturais que alteram a eficiência da emissão de luz. Por outro lado, em meios menos ácido, os espectros frequentemente exibem maior intensidade luminescente, indicando que o pH elevado pode promover a formação de centros emissores mais eficientes ou estáveis.

Portanto, a análise dos gráficos de PL em diferentes valores de pH mostra como o ambiente de síntese pode modular a emissão luminosa dos CDs. Essa correlação entre as condições experimentais e os espectros obtidos ajuda a entender como a protonação/desprotonação define não apenas as propriedades ópticas, mas também o potencial de aplicação desses materiais.

A partir dos espectros de fotoluminescência obtidos, realizamos uma análise individualizada para cada amostra. Este processamento incluiu a deconvolução dos espectros em curvas gaussianas — funções matemáticas em formato de sino que representam a distribuição de energia de cada evento emissivo. Esse procedimento permitiu identificar e caracterizar de forma isolada as contribuições de diferentes estados emissivos, como aqueles associados a estados de superfície e transições no núcleo do material, que frequentemente aparecem sobrepostos no sinal original. Para realizar a deconvolução, foram identificados os picos aparentes nos gráficos de PL de cada amostra, excitadas em comprimentos de onda específicos, e aplicados ajustes gaussianos para modelar as contribuições individuais de cada estado emissor observamos que o melhor ajuste ao espectro de luminescência corresponde a três gaussianas simétricas que identificamos na figura 4 como banda, 1, 2 e 3 respectivamente.

Figura 5 - Comparação dos espectros de fotoluminescência das amostras com ajuste gaussiano (excitação a 360 nm). Propriedades ópticas estáveis após 1 mês de armazenamento.



Fonte: Autor.

Ao comparar os resultados obtidos após 1 hora e 6 horas de reação em *pH* zero, observamos mudanças interessantes no comportamento óptico dos CDs que revelam como essas nanopartículas evoluem com o tempo mesmo em condições ácidas. Quando estudamos os carbon dots em *pH* zero, encontramos um resultado surpreendente: após apenas 1 hora, eles emitem luz com intensidade muito forte (140 a.u.), mas depois de 6 horas, essa emissão cai drasticamente (12 a.u.). Esse comportamento curioso pode ser explicado por dois processos que acontecem em sequência.

No começo (1 hora), o ambiente extremamente ácido parece ativar temporariamente a superfície das partículas. Estudos mostram que em *pH* muito baixo, os grupos químicos na superfície dos carbon dots sofrem protonação intensa, o que inicialmente pode criar centros especiais que emitem luz com muita eficiência (Yang et al. 2014). É como se o ácido "acordasse" momentaneamente a capacidade de brilho das partículas.

Porém, quando deixamos o sistema por mais tempo (6 horas), acontece o processo de carbonização, que resulta na formação dos núcleos de carbono da nanoestrutura e a passivação da superfície produzindo distribuição uniforme dos grupos funcionais.

O que é fascinante é que, após 6 horas no mesmo ambiente ácido, os carbon dots conseguem se organizar melhor. Apesar do pH baixo continuar dificultando a ação dos grupos químicos na superfície, o tempo extra permite que as partículas se reorganizem internamente. É como se, aos poucos, elas encontrassem maneiras de se estruturar mesmo nessas condições adversas nesse caso, a taxa de carbonização é mais eficiente que a protonação na estrutura.

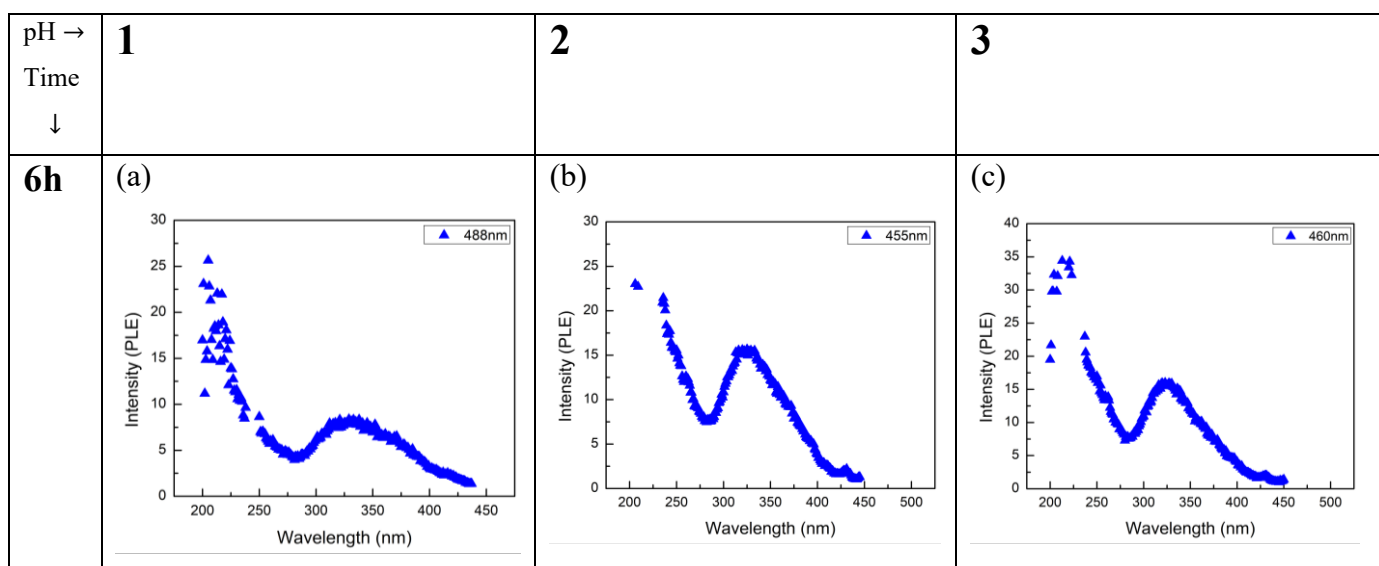
Essa melhoria gradual se manifesta na diminuição da intensidade da fluorescência e no aparecimento de picos mais definidos no espectro após 6 horas. Particularmente, a emissão relacionada ao núcleo das partículas (em comprimentos de onda mais longos) se torna mais intensa, mostrando que essa parte da estrutura se beneficia especialmente do tempo adicional de reação. Já as características ligadas à superfície continuam um pouco prejudicadas pela acidez, mesmo assim apresentam alguma melhoria.

Esses resultados nos mostram algo importante: mesmo em condições que não são ideais (como o pH muito ácido), os carbon dots têm uma capacidade notável de auto-organização com o passar do tempo.

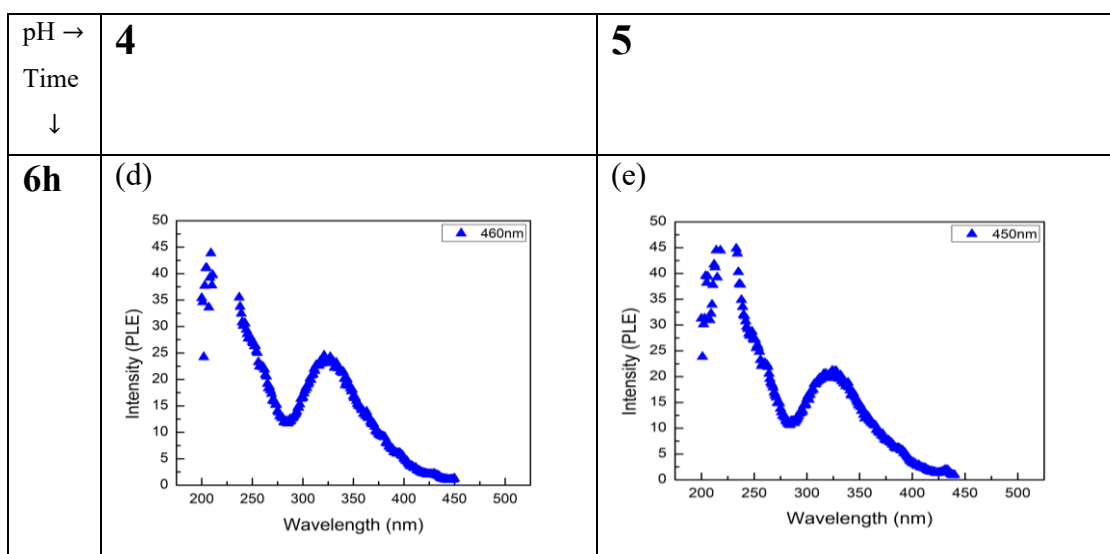
4.3 Fotoluminescencia por excitação (PLE)

Na medida de PLE, o monocromador foi centrado no pico máximo da emissão de PL, e a absorção foi analisada em diferentes comprimentos de onda de excitação da lampada para as amostras com distintos valores de pH. Na Figura 6, são apresentados os espectros de excitação fotoluminescente (PLE) das amostras. Não foram observadas variações significativas com a mudança do pH, e as principais transições estão de acordo com os resultados dos espectros de absorbância, sendo atribuídas às transições $\pi - \pi$ e $n - \pi$ na região de 250nm e 350 nm respectivamente. No entanto, como a técnica de PLE reflete o acoplamento entre os estados excitados e os estados emissores, é possível inferir que os centros responsáveis pelas três bandas principais decompostas no espectro estão fortemente acoplados tanto aos estados eletrônicos do núcleo dos carbon dots quanto aos estados de superfície.

Figura 6 - Espectro de Excitação de Fotoluminescência (PLE) dos Carbon Dots: Dependência com o Comprimento de Onda (λ).



Fonte: Autor.

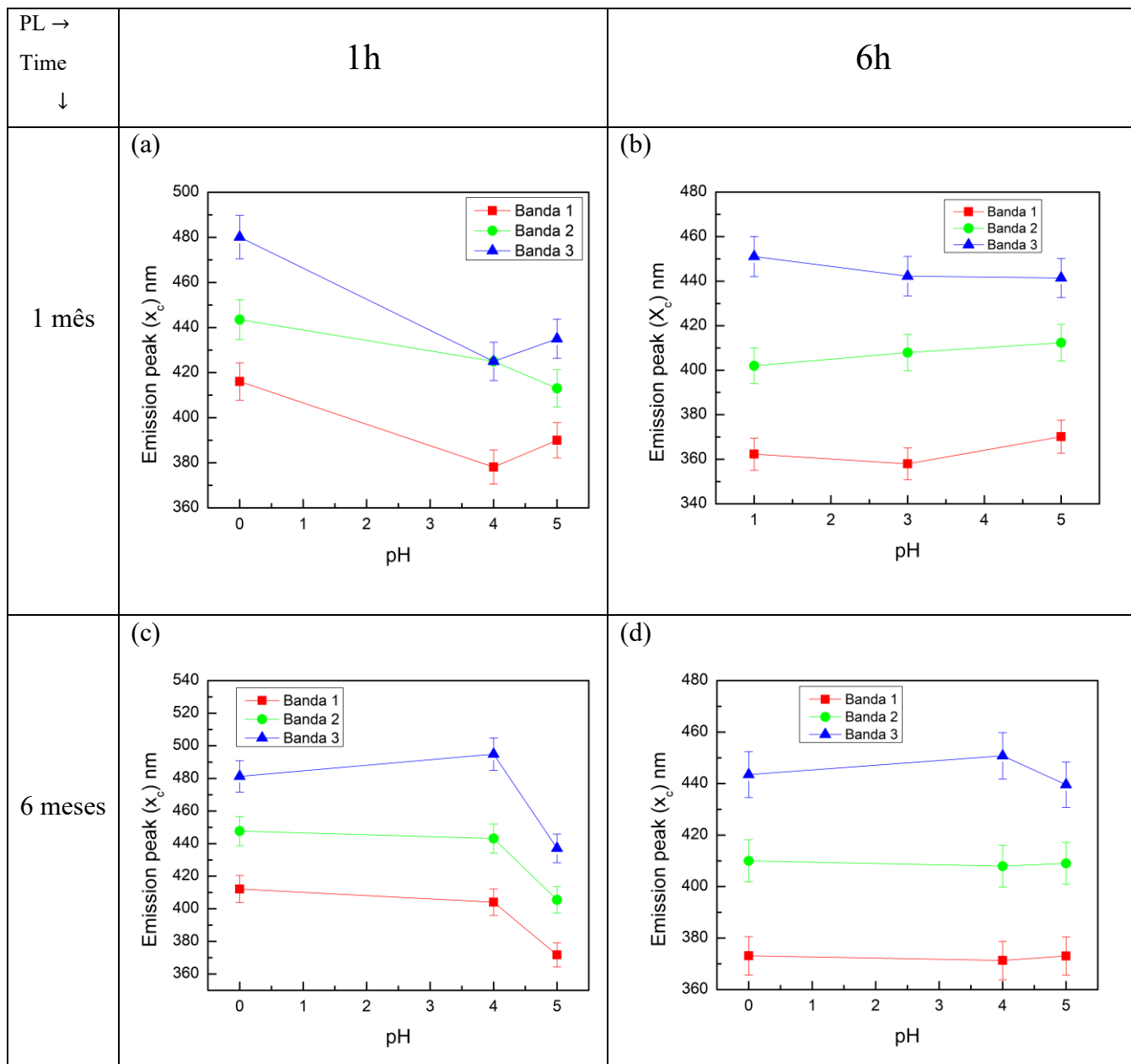


Fonte: Autor.

4.4 Análise espectroscópica dos centros emissivos em carbon dots: efeito do pH e do comprimento de onda de excitação

Os gráficos de centro de emissão em função do pH foram construídos a partir dos dados obtidos nos espectros de fotoluminescência, os quais foram previamente ajustados por meio de decomposição em curvas gaussianas para identificar os picos de emissão. Esses dados, após o tratamento matemático, foram analisados e plotados, permitindo a visualização da dependência do centro de emissão com as variações de pH.

Figura 7 - Comparação dos centros de emissão em função do pH e o tempo de reação da síntesis para dois meses diferentes de armazenamento da amostra.



Fonte: Autor.

A análise dos resultados obtidos sugere que as variações na luminescência observadas nos gráficos podem estar associadas à modificação dos centros de emissão em função do pH. Conforme indicado nos gráficos, as curvas apresentam comportamentos distintos, mas dois dos estados analisados (azul e verde) demonstram um cruzamento, sugerindo que compartilham centros de emissão de natureza semelhante. Em contrapartida, o terceiro estado (vermelho) apresenta um deslocamento significativo, o que pode indicar um centro de emissão distinto

A análise dos espectros de PL dos CDs sob diferentes condições de *pH* e tempo de reação revela que as três bandas de emissão (Banda 1, Banda 2 e Banda 3) estão intrinsecamente ligadas a estados eletrônicos específicos da estrutura dos CDs. Os gráficos que relacionam os picos de emissão (X_c) das bandas com o *pH*, permitem uma conclusão mais precisa sobre a natureza de cada banda.

A Banda 1, que aparece em menores comprimentos de onda (geralmente entre 350-420 nm), é atribuída a transições envolvendo estados de superfície funcionalizados com grupos oxigenados, como $C=O$ e $-COOH$. Esses grupos são altamente sensíveis ao *pH* (Yang et al. 2014), onde a protonação em *pH* ácido (*pH zero*) desloca a emissão para menores comprimentos de onda, enquanto em *pH* 4 a desprotonação estabiliza a emissão, aumentando sua intensidade. Os gráficos mostram que a posição da Banda 1 varia significativamente com o *pH*, corroborando sua associação com grupos carboxílicos protonáveis.

A Banda 2, localizada em comprimentos de onda intermediários (420-500 nm), está associada a estados de defeitos intrínsecos da estrutura dos CDs. Esses defeitos atuam como sítios de recombinação radiativa, e sua emissão é menos sensível ao *pH*, mas influenciada pelo tempo de reação. Os defeitos relacionados a nitrogênio em CDs emitem nessa região, e o gráfico confirma que a Banda 2 tem menor variação com o *pH*, mas sua intensidade aumenta após 6 horas de reação, indicando maior formação de defeitos estáveis (Zhu et al. 2013).

A Banda 3, que aparece em maiores comprimentos de onda (500-600 nm), está vinculada a transições do núcleo grafênico dos CDs. Essa banda é característica de sistemas com conjugação π estendida. As emissões nessa região estão associadas ao tamanho das nanopartículas e à maturação estrutural (Li et al. 2012). O gráfico mostra que a Banda 3 se intensifica após 6 horas de reação, sugerindo crescimento do núcleo grafênico, enquanto sua posição é estável em diferentes *pHs*, reforçando sua origem no núcleo.

De acordo com a literatura, a modificação da luminescência em função do *pH* está diretamente relacionada ao processo de protonação e desprotonação dos grupos funcionais presentes na superfície das nanopartículas. O *pH* é definido como o logaritmo negativo da concentração de íons de hidrogênio (H^+), de modo que uma variação no *pH* implica uma alteração na concentração desses íons na solução, conforme a equação (1):

$$pH - pK = \log \frac{[A^-]}{[HA]} \rightarrow pH = -\log [H^+] \quad (1)$$

Esse fenômeno influencia diretamente a distribuição de carga na superfície das nanopartículas, afetando os estados eletrônicos e, consequentemente, os centros de recombinação dos portadores de carga, o que impacta a emissão de luz (Zhu et al., 2015; Dong et al., 2020). Estudos indicam que em meios mais ácidos (*pH* baixo), a maior concentração de íons de hidrogênio resulta na protonação dos grupos funcionais da superfície das nanopartículas, reduzindo a presença de armadilhas eletrônicas e, assim, diminuindo a luminescência. Por outro lado, em meios mais básicos (*pH* elevado), há uma menor concentração de íons de hidrogênio, permitindo que os grupos funcionais permaneçam desprotonados. Isso favorece a formação de estados eletrônicos capazes de capturar elétrons e promover processos de recombinação radiativa, aumentando a luminescência (Zhu et al., 2015; Wang et al., 2021).

Além disso, a estrutura eletrônica das nanopartículas é afetada pela interação dos grupos funcionais com íons da solução, influenciando os estados de superfície e interface. Essa interação pode modificar a eficiência quântica de emissão, criando variações nos espectros observados. Esses resultados estão alinhados com as hipóteses sugeridas na literatura, que apontam a correlação entre a modificação dos grupos funcionais e as mudanças nos centros de captura de elétrons e recombinação radiativa (Dong et al., 2020).

Em síntese, a análise dos dados indica que a luminescência das nanopartículas é modulada pelo pH devido à variação da concentração de íons de hidrogênio e suas interações com os grupos funcionais de superfície. Esse efeito altera a distribuição de carga e os estados eletrônicos, modificando os centros de emissão de luz.

Em conjunto com este estudo, analisamos também a estabilidade dos CDs. A diferença na estabilidade temporal entre as duas amostras tem importantes implicações práticas. Para aplicações que requerem armazenamento prolongado, nossos dados sugerem que é preferível utilizar carbon dots com menor tempo de exposição inicial a pH extremos. A amostra de 6h a *pH zero*, demonstrou melhor resistência à degradação a longo prazo, e uma boa intensidade luminosa, mantendo alguma funcionalidade óptica mesmo após 6 meses.

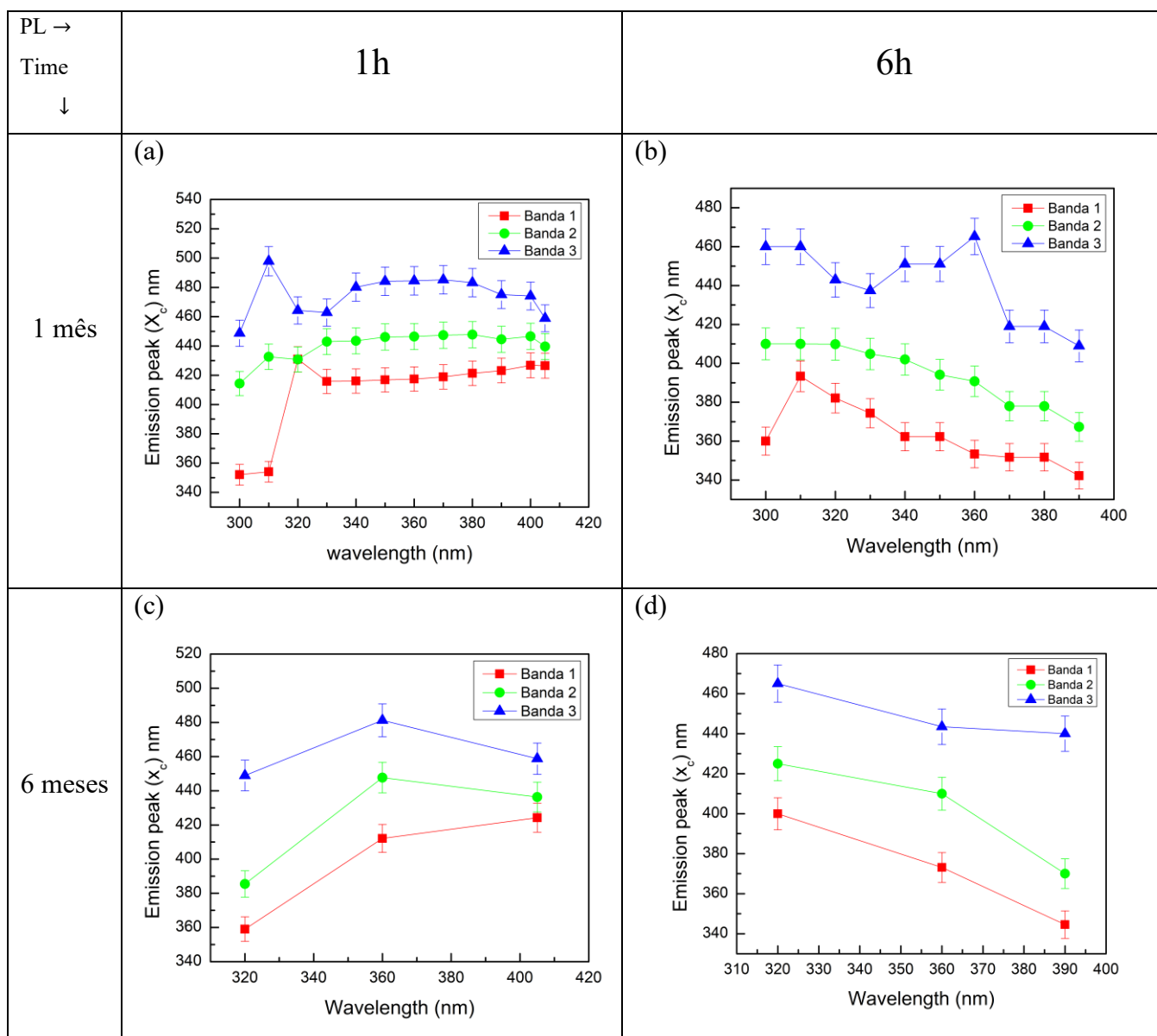
O tempo de cozimento demonstrou impacto direto na intensidade relativa e proporção de cada curva gaussiana. As amostras submetidas a 1 hora de cozimento mostraram predominância da curva associada aos estados de superfície, sugerindo menor organização estrutural e maior influência de grupos funcionais na emissão (ZHANG et al., 2023; MIRTATTO et al., 2021).

Esses resultados refletem a natureza multifacetada dos CDs, com múltiplos estados de emissão contribuindo para as características observadas nos espectros de PL. Em conclusão, as

diferenças nas emissões observadas entre os tempos de cozimento reforçam a importância do controle das condições de síntese para ajustar as propriedades ópticas e eletrônicas dos CDs.

Fazendo a mesma análise, para o centro de emissão em relação ao comprimento de onda, os gráficos foram analisados e plotados, permitindo a visualização da dependência do centro de emissão com as variações do comprimento de onda.

Figura 8 - Comparação dos espectros dos centros de emissão em função do comprimento de onda da luz de excitação para *pH zero*.



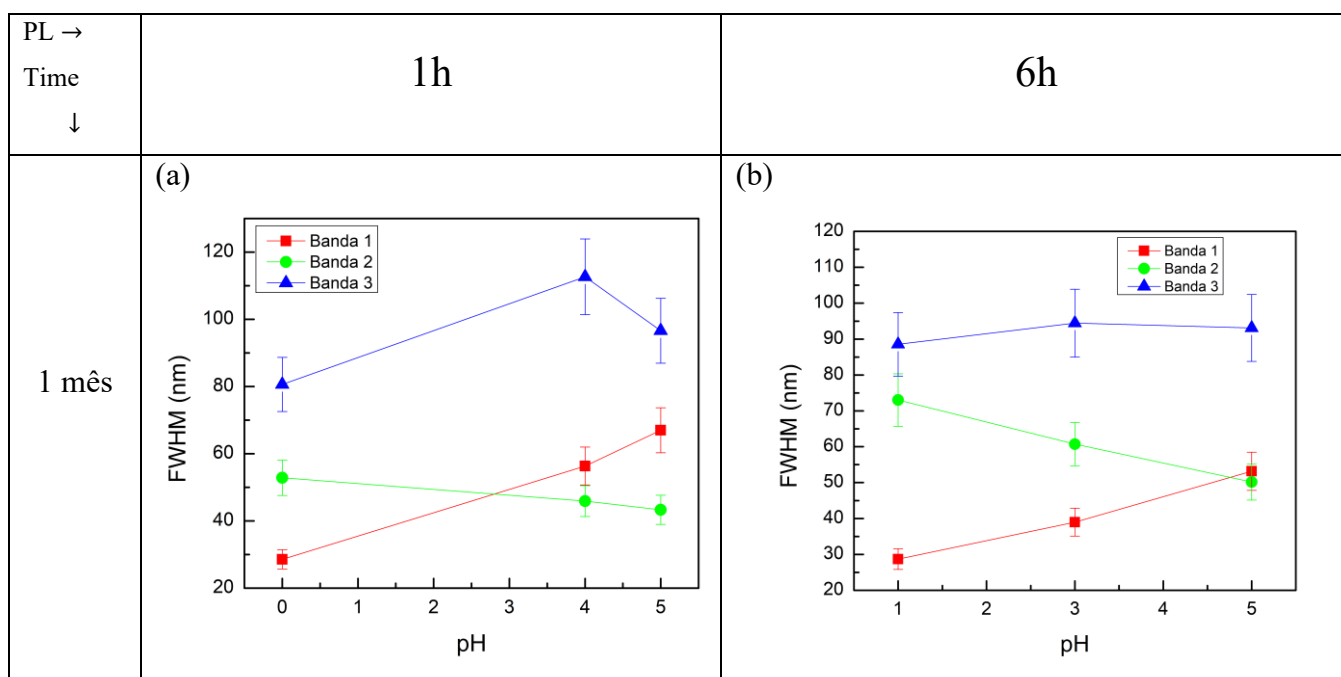
Fonte: Autor.

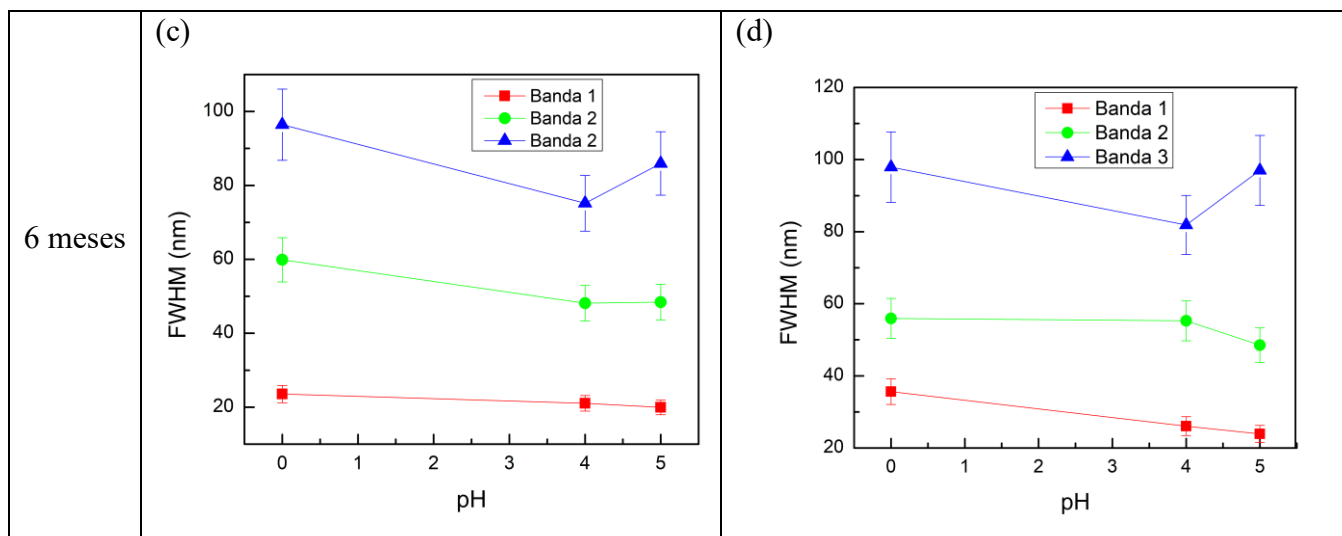
Observamos que, para as amostras ácidas e com menor tempo de síntese, a emissão de cada centro tende a um valor constante à medida que aumenta o comprimento de onda da excitação. Isso significa que, mesmo excitando com maior energia, os portadores relaxam e tendem a recombinar nos mesmos estados, independentemente da natureza da banda. Por outro lado, para tempos de síntese maiores — ou seja, amostras mais carbonizadas — há uma separação entre essas três bandas conforme aumenta o comprimento de onda da excitação. Esse resultado indica que a formação mais uniforme da estrutura permite resolver mais facilmente a contribuição de cada uma das bandas na emissão da luminescência.

Após caracterizar os centros de emissão em função do comprimento de onda, procedemos com uma análise comparativa da evolução temporal da largura média das bandas à meia altura (FWHM) em diferentes valores de pH. Especificamente, avaliamos e comparamos sistematicamente os perfis de FWHM após um mês e seis meses de armazenamento, como detalhado na Figura 9.

4.5 Análise espectroscópica da largura média das bandas à meia altura (fwhm) de emissão dos carbon dots

Figura 9 - Análise comparativa da evolução temporal da largura média das bandas à meia altura (FWHM) em diferentes valores de pH .





Fonte: Dados experimentais obtidos pelo autor.

A análise da FWHM em função do pH , apresentada na Figura 9, revelou um comportamento notavelmente estável dos CDs ao longo do tempo. Após seis meses de monitoramento, observou-se que as três bandas espectrais estudadas mantiveram seus valores de FWHM praticamente inalterados frente a variações de pH , demonstrando uma independência significativa em relação aos processos de protonação e desprotonação na solução. Esse resultado corrobora a hipótese de que a estabilidade intrínseca desses nanomateriais carbonáceos exerce um efeito dominante sobre sua resposta óptica, sobrepondo-se às influências do meio aquoso.

Particularmente relevante foi o comportamento da banda 1, que mesmo após o período de envelhecimento (6 meses de armazenamento) manteve valores de FWHM consistentemente abaixo de 40 nm - um contraste marcante em relação aos CDs convencionais, que tipicamente apresentam bandas de luminescência ampla ($FWHM > 80$ nm) na região da luz azul-esverdeada, que além de apresentar baixa penetração em tecidos, causam grandes dificuldades para distinguir diferentes sinais de fluorescência durante análises espectrais em aplicações biológicas (Zhang et al. 2021). A excelente estabilidade fotoquímica observada em nossos materiais, com FWHM reduzida e invariável com o pH , resolve ainda o problema da baixa pureza de cor da fotoluminescência que limita aplicações em dispositivos fotônicos, como LEDs.

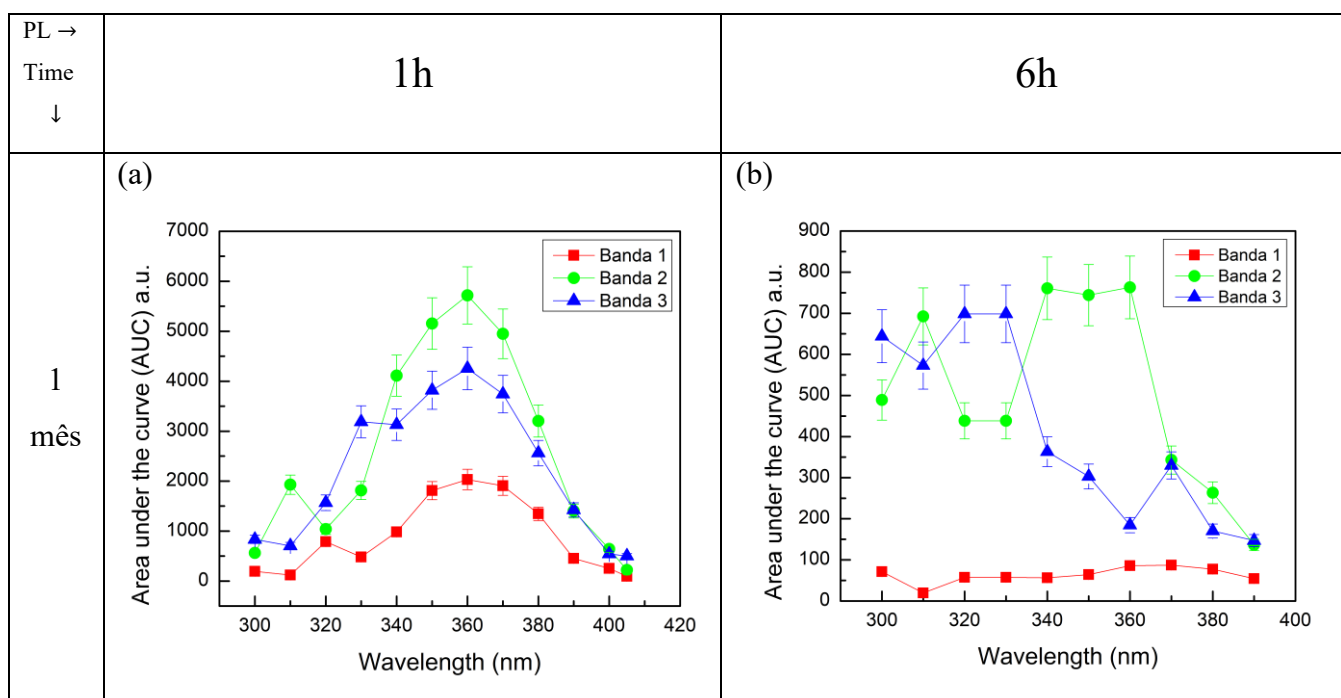
Essa característica é especialmente vantajosa para aplicações em optoeletrônica, onde a manutenção de bandas de emissão estreitas e bem definidas é crucial para o desempenho de dispositivos emissores de luz. A invariabilidade observada em diferentes condições de pH sugere ainda que os centros emissores dos carbon dots estão eficientemente protegidos contra

interações com espécies iônicas em solução, provavelmente devido a uma combinação de fatores que incluem a presença de grupos funcionais passivantes na superfície, a formação de uma estrutura carbonácea altamente conjugada e o efeito de confinamento quântico em núcleos grafiticos bem definidos.

Essas características tornam esses materiais particularmente promissores para aplicações em ambientes complexos ou fisiológicos, onde flutuações de *pH* são comuns, eliminando a necessidade de sistemas adicionais de controle de acidez e garantindo desempenho consistente em condições operacionais variáveis. Os resultados obtidos não apenas validam a robustez desses nanomateriais, mas também abrem novas possibilidades para seu emprego em sistemas optoeletrônicos avançados e aplicações biomédicas que demandam estabilidade a longo prazo.

4.6 Análise espectroscópica das áreas de emissão dos carbon dots

Figura 10 - Comparação dos espectros das áreas de emissão em função do comprimento de onda para o *pH zero* fixo.



Fonte: Dados experimentais obtidos pelo autor.

Na figura 10 graficamos a área de emissão de cada banda em função do comprimento de onda de excitação da luz. Observa-se que, em comprimentos de onda na região entre 300-420 nm para a amostra 1h *pH zero*, a luminescência apresenta flutuações significativas na intensidade, caracterizando um comportamento não-monótono onde a emissão aumenta e

diminui sem um padrão. Essa variabilidade sugere uma competição entre diferentes mecanismos de emissão, possivelmente envolvendo tanto os estados eletrônicos do núcleo carbonáceo (π) quanto os grupos funcionais superficiais. A irregularidade na resposta óptica indica que, nestas condições de excitação mais energéticas e com tempo de cozimento menor a área de emissão é instável. Para um tempo mais elevado de cozimento da amostra, a área de emissão tende a se estabilizar dentro da incerteza dos parâmetros, mostrando um comportamento mais constante e previsível, desta forma temos um maior controle da emissão das transições eletrônicas.

A diferença entre os dois regimes, o não-monótono em menor tempo de aquecimento e o relativamente estável em maior tempo de aquecimento, reflete a complexa interação entre os diferentes centros emissores presentes nos carbon dots. Esses resultados destacam a importância do comprimento de onda de excitação como parâmetro fundamental para controlar as propriedades luminescentes desses materiais, com implicações diretas para suas aplicações práticas em áreas como sensoriamento e outras.

5 CONCLUSÃO

Os nanomateriais semicondutores, em particular os CDs e os semicondutores dos grupos II-VI, emergem como protagonistas na revolução tecnológica atual. A capacidade de controlar e manipular a matéria em escala nanométrica, aliada às propriedades únicas desses materiais, abre um leque de possibilidades para a criação de dispositivos mais eficientes e sustentáveis. Neste trabalho, exploramos a síntese e caracterização desses nanomateriais, demonstrando o avanço significativo na produção de nanopartículas com alta qualidade óptica e monodispersidade.

A partir da deconvolução gaussiana dos espectros de fotoluminescência, foi possível avaliar o comportamento das diferentes transições eletrônicas presentes no sistema. Observamos que tanto o pH quanto o tempo de carbonização e a estabilidade da amostra após a síntese são fundamentais para o controle dos parâmetros da luminescência.

A combinação de técnicas de síntese avançadas com análises espectroscópicas detalhadas permitiu uma caracterização completa das propriedades ópticas e eletrônicas desses nanomateriais, revelando seu potencial para diversas aplicações. As perspectivas futuras são promissoras. Os nanocristais semicondutores apresentam um enorme potencial para revolucionar setores como a eletrônica, a medicina e a energia. Sua capacidade de controlar a luz em nível molecular os torna candidatos ideais para a criação de dispositivos optoeletrônicos mais eficientes, como LEDs e células solares. Além disso, a biocompatibilidade de alguns desses materiais abre portas para aplicações em biossensores e terapias contra o câncer. No entanto, para que esses nanomateriais possam ser aplicados em larga escala, ainda é necessário superar alguns desafios. A otimização dos processos de síntese, a redução dos custos de produção e a compreensão dos mecanismos de formação e crescimento dos nanocristais são alguns dos pontos cruciais a serem explorados em futuras pesquisas.

REFERÊNCIAS

- LLAVONA, Iván Palomo. Estudio espectroscópico de las transições eletrônicas em semicondutores. Trabalho de Fim de Grau (Física) – Universidad de Oviedo, Oviedo, 2022. https://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/handle/10651/64348/TFG_IvanPalomoLlavona.pdf. Acesso em: 11 fev. 2026.
- DONG, Y. et al. Carbon-Based Dots: Synthesis and Photoluminescence Mechanism. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 8, n. 27, p. 9359-9373, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D0TC02055K>. Acesso em: 9 out. 2024.
- EISBERG, Robert; RESNICK, Robert. *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Rio de Janeiro: Campus, 2006.
- GLOBOPLAY. 'Guerra dos Chips': como Taiwan se tornou centro de disputa política e econômica entre China e EUA. Disponível em: <https://globoplay.globo.com/v/11954292/>. Acesso em: 9 out. 2024.
- LIMA, L. C. O.; MACHADO, W. S.; SCHIAVON, M. A. Pontos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações - Uma Revisão. *Revista Virtual de Química*, v. 15, n. 6, p. 1105-1124, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20230010>. Acesso em: 31 mar. 2025.
- MCM QW1 GaAs.png. *Wikimedia Commons*, 20 dez. 2012. Disponível em: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/f/fd/MCM_QW1_GaAs.png/330px-MCM_QW1_GaAs.png. Acesso em: 7 abr. 2025.
- MIRTATTO, L. et al. *Insight into the molecular model in carbon dots through delayed luminescence*. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 9, n. 20, p. 6809–6823, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D1TC00520A>. Acesso em: 22 jan. 2025.
- NOBELPRIZE. *The Nobel Prize in Chemistry 2023*. NobelPrize AB, 2024. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2023/summary/>. Acesso em: 17 jul. 2024.
- NYGARD, Anne. *Imagem de semicondutores em chip eletrônico*. Disponível em: <https://img.odcdn.com.br/wp-content/uploads/2024/03/Semicondutores-em-chip-eletronico-via-Anne-Nygard-Unsplash.jpg>. Acesso em: 9 out. 2024.
- ROGACH, Andrey L. et al. *Quantum dots for optoelectronics*. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 47, n. 34, p. 6538-6549, 2008. <https://doi.org/10.1002/anie.200705109>
- SALTER, Claire L. et al. *An entangled-light-emitting diode*. *Nature*, v. 465, n. 7298, p. 594-597, 2010. <https://doi.org/10.1038/nature09078>
- SILVA, F. O. et al. *O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais*. *Química Nova*, v. 33, n. 9, p. 1933-1939, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000900021>
- TECNOBLOG. *O que é QLED?* Disponível em: <https://tecnoblog.net/responde/o-que-e-qled/>. Acesso em: 9 out. 2024.

UFU. Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPP). *Espectrofotômetro Cary 5000 UV-VIS-NIR (Agilent)*. Disponível em: <https://propp.ufu.br/conteudo/espectrofotometro-cary-5000-uv-vis-nir-agilent>. Acesso em: 28 abr. 2025.

VUONG, P. et al. [Título do artigo]. Nome do Periódico, [S.l.], v. X, p. XX-XX, 2019. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Phuong-Vuong/publication/333745352/figure/fig17/AS:769155598925825@1560392393518/Principle-of-photoluminescence-spectroscopy-PL.ppm>. Acesso em: 28 abr. 2025.

WANG, L.; ZHU, S.; WANG, H.; WANG, L.; ZHANG, X. *pH-Sensitive Photoluminescence of Carbon Nanodots and Their Potential Applications in Chemical Sensing*. Advanced Optical Materials, v. 9, n. 12, p. 2001639, 2021.

YANG, Lily. *In-vivo targeting and imaging with quantum dots*. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Lily-Yang/publication/6124151/figure/fig2/AS:643532696068096@1530441559318/In-vivo-targeting-and-imaging-with-quantum-dots.png>. Acesso em: 9 out. 2024.

YOUTUBE. *Placas fotovoltaicas*. Disponível em: <https://i.ytimg.com/vi/81JgczyzXy8/maxresdefault.jpg>. Acesso em: 9 out. 2024.

ZHANG, J. et al. *Molecular origin of photoluminescence of carbon dots: aggregation-induced orange-red emission*. Nanoscale, v. 8, n. 15, p. 8618–8623, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5NR08828B>. Acesso em: 22 jan. 2025.

ZHANG, Q. et al. *Photoluminescence mechanism of carbon dots: triggering high-color-purity red fluorescence emission through edge amino protonation*. Nature Communications, v. 12, Artigo n. 6856, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27071-4>. Acesso em: 10 mai. 2025.

ZHANG, Z. et al. *Deconvolution of photoluminescence spectra and electronic transition in carbon dots nanoparticles from microcrystalline cellulose*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 637, p. 567–577, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.01.018>. Acesso em: 22 jan. 2025.

ZHU, S. et al. *Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications*. Chemical Communications, v. 47, n. 24, p. 6858-6860, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C1CC15525K>. Acesso em: 22 jan. 2025.

GLOSSÁRIO

Absorbância: A técnica de absorbância mede o quanto de luz uma amostra "segura" (absorve).

Band Gap: Energia mínima necessária para um elétron transitar da banda de valência para a banda de condução, determinando se um material é condutor, semicondutor ou isolante.

Biossensores: Dispositivos analíticos capazes de detectar substâncias biológicas com alta sensibilidade e especificidade, amplamente utilizados em diagnósticos médicos e monitoramento ambiental.

Blueshift: Fenômeno físico em que a radiação eletromagnética (como a luz) emitida por um objeto sofre desvio para comprimentos de onda mais curtos (azul do espectro), geralmente devido ao efeito Doppler.

Desprotonação: Processo químico em que uma molécula ou grupo funcional perde um próton (H^+), resultando em um ânion. Exemplo: Conversão de $-COOH$ em $-COO^-$.

Fóton: Partícula elementar da luz, portadora da radiação eletromagnética, comportando-se como onda e partícula (dualidade onda-partícula).

Fotoluminescência: Emissão de luz por um material após absorção de fótons, ocorrendo quando elétrons excitados retornam ao estado fundamental, liberando energia luminosa.

Fotoluminescência por Excitação (PLE): Técnica que revela quais energias (ou cores) de luz são mais eficientes para excitar os elétrons do material e fazê-lo emitir luminescência.

Método Bottom-up: Abordagem de síntese de nanomateriais que constrói estruturas a partir de átomos ou moléculas individuais, permitindo controle preciso em escala nanométrica.

Método Top-down: Técnica de fabricação de nanomateriais que reduz materiais macroscópicos a estruturas nanométricas por meio de processos físicos ou químicos (ex.: litografia).

Nano: Prefixo métrico que denota um bilionésimo (10^{-9}) de uma unidade.

Nanocristais: Partículas cristalinas com dimensões entre 1 e 100 nanômetros, frequentemente semicondutoras, com propriedades ópticas e eletrônicas ajustáveis.

Nanomateriais: Materiais com pelo menos uma dimensão na escala de 1 a 100 nm, apresentando propriedades distintas das suas contrapartes macroscópicas.

Optoeletrônico: Dispositivo ou tecnologia que integra sistemas ópticos e eletrônicos para controle e emissão de luz. Exemplos: LEDs, células fotovoltaicas e telas QLED.

Protonação: Adição de um próton (H^+) a uma molécula ou grupo funcional, gerando um cátion. Exemplo: Transformação de $-NH_2$ em $-NH_3^+$.

Quantum-dots (Pontos Quânticos): Nanocristais semicondutores cujas propriedades ópticas e eletrônicas são governadas por efeitos quânticos, variando com o tamanho da partícula.

Redshift: Deslocamento da radiação eletromagnética para comprimentos de onda mais longos (vermelho do espectro), comum em astrofísica devido à expansão do universo.

Semicondutores: Materiais com condutividade elétrica intermediária entre condutores e isolantes, passível de manipulação (ex.: silício, germânio).

Semicondutores nanocristalinos coloidais: Pontos quânticos suspensos em meio coloidal, com aplicações em displays, biomedicina e sensores devido à sua fotoluminescência sintonizável.

APÊNDICE A – POSTÊR APRESENTADO NO SBPMAT- B-MRS MEETING 2024



Tuning the color of CdTe nanoparticle emission through synthesis methods. Electronic states and coupling between states. *

Email Autor: magb@ufu.br

Miguel Gonzalez Balanta¹, Ryan Elesbão¹, Warriman José Feitosa da Silva Filho¹, Silvio José Prado¹, Victor Ciro Solano Reynoso², Augúrio Zavala Trujillo³, Raul Fernando Cuevas Rojas¹, Rogerio Valentim Gelamo⁴

¹Universidade Federal de Uberlândia (ICENP), ²Universidade Estadual Paulista (DFQ), ³Universidad Nacional Mayor de San Marcos (FCF), ⁴Universidade Federal do Triângulo Mineiro (Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas)

DeC
Mat
Nano



ABSTRACT

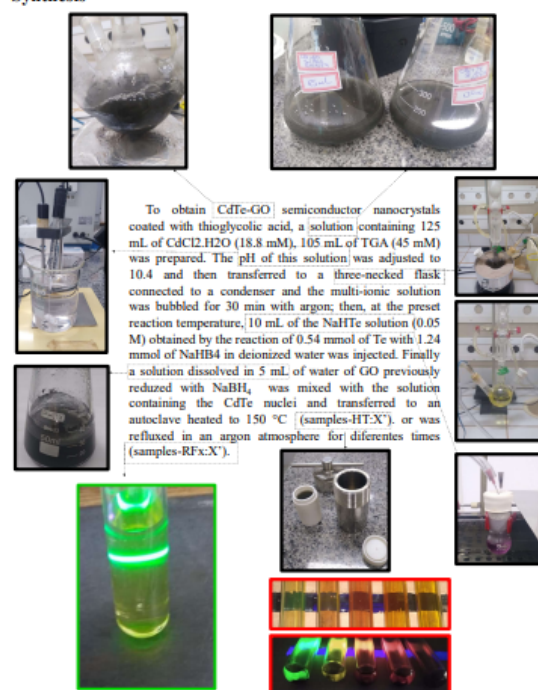
In this work, aqueous colloidal synthesis methods were used to control the size and tune the light emission color in CdTe nanoparticles, with reflux and hydrothermal techniques. Highly luminescent nanoparticles were obtained with emission ranging from green (500nm) to near-infrared (750nm). Different electronic transitions were analyzed through absorption, PL, PLE, and PL-RT measurements. Through the results obtained in optical characterizations, we observed coupling between different electronic states, which is essential for evaluating efficient energy transfer between different parts of the materials, enhancing the nanostructures for applications in solar cells, sensors, and optoelectronic devices.

MOTIVATION

The ability to control the color of light emitted by semiconductors makes them essential components in many modern electronic devices such as LEDs, electronic device screens, fiber optic communication, lasers, etc. Controlling the parameters in synthesis methods is crucial for obtaining high-quality structures. In the preparation of semiconductor nanostructures, the first step is the formation of stable solid cores in solution, followed by the growth of solid particles conditioned on the complete consumption of the reactants. One of the most important parameters in growth kinetics, and therefore the size of nanoparticles, is temperature.

Synthesis

MATERIALS AND METHODS



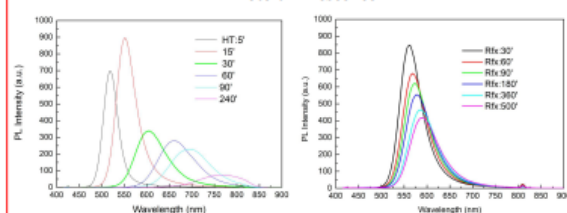
Characterization:

- **Fluorescence (PL and PLE):** Agilent Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer and CNI Laser @405nm, 200mW, ASEQ HR spectrometer
- **Absorption:** UV-Vis-NIR Cary 5000 Series, Agilent Technologies spectrophotometer.
- **Time-resolved photoluminescence:** $\lambda_{exc} = 405\text{nm}$ pulsed @ 1 μW . The PL signal was analyzed by an ultrafast detector (streak camera - resolution of ~50 ps) coupled to a 1/4 m monochromator with detection in the range 300-900nm.

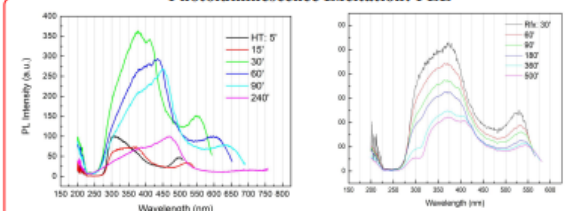
Hydrothermal: HT

Reflux: Rfx

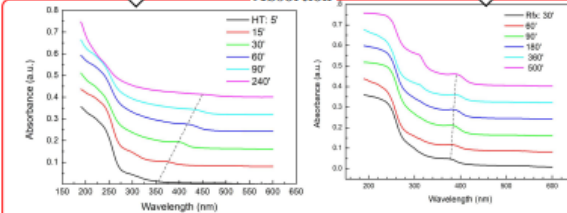
Photoluminescence PL



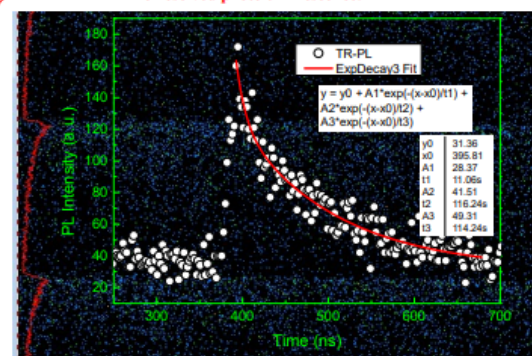
Photoluminescence Excitation: PLE



Absorption



Time-resolved photoluminescence: TR-PL



CONCLUSIONS

- Two absorption bands associated with tellurium centers and band-band transitions (conduction band and valence band in the structures).
- Tri-exponential decay: Emission between confined bands and tellurium capture centers.
- Samples with hydrothermal treatment present an emission in the spectrum from green to near infrared, while refluxed samples emit only in the green region of the electromagnetic spectrum.
- Facilitation of the increase in size in samples grown via HT, temperatures in this technique favor the Ostwald Ripening effect. Synthesis via Rfx presents more homogeneous samples with similar sizes.
- The decay in luminescence intensity is more significant in samples with hydrothermal treatment.
- Charge transfer between the graphene layer and the nanoparticle is more efficient in samples grown via hydrothermal, quenching the luminescence.
- In PLE, the detection at the PL maximum presents greater absorption in the region associated with the tellurium capture centers.
- Coupling between the Te centers and the confined states in the structure.

REFERENCES

- [1] Raul Fernando Cuevas et al., Self-Assembly of MoS₂ Shell on CdTe Nanoparticles Induced by Thermodynamic Synthesis and Characterization, PHYSICA STATUS SOLIDI B, BASIC RESEARCH, p. 2400048, 2024
- [2] Hui Li, et al. Aqueous synthesis of CdTe nanocrystals. N. Commun., 2011, 47, 8290-8301.
- [3] Andres L. Rogach et al., Aqueous Synthesis of Thick-Capped CdTe Nanocrystals. J. Phys. Chem. C 2007, 111, 14628-14637.

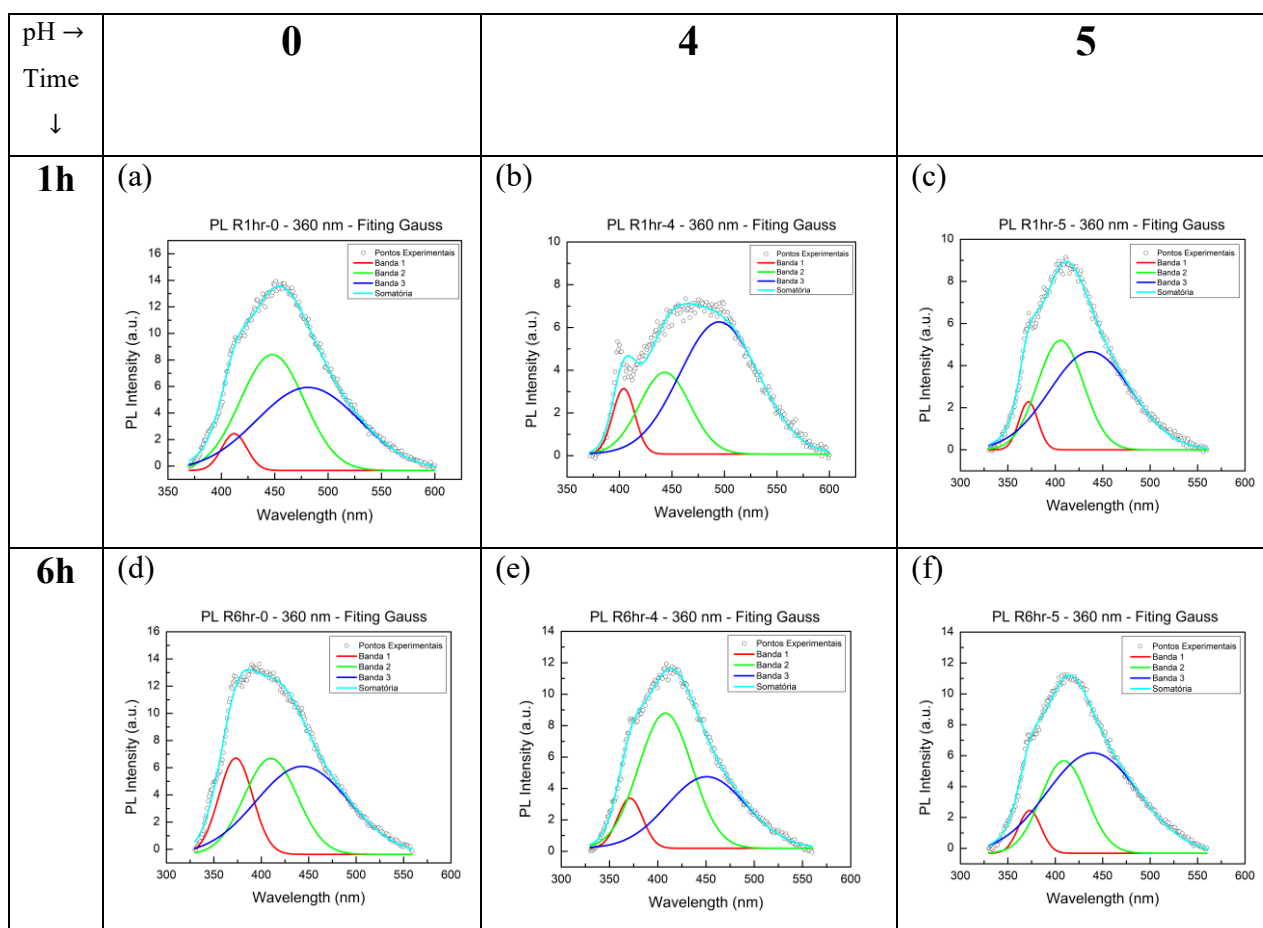
ACKNOWLEDGMENTS



APÊNDICE B – OUTROS GRÁFICOS E RESULTADOS DA PESQUISA

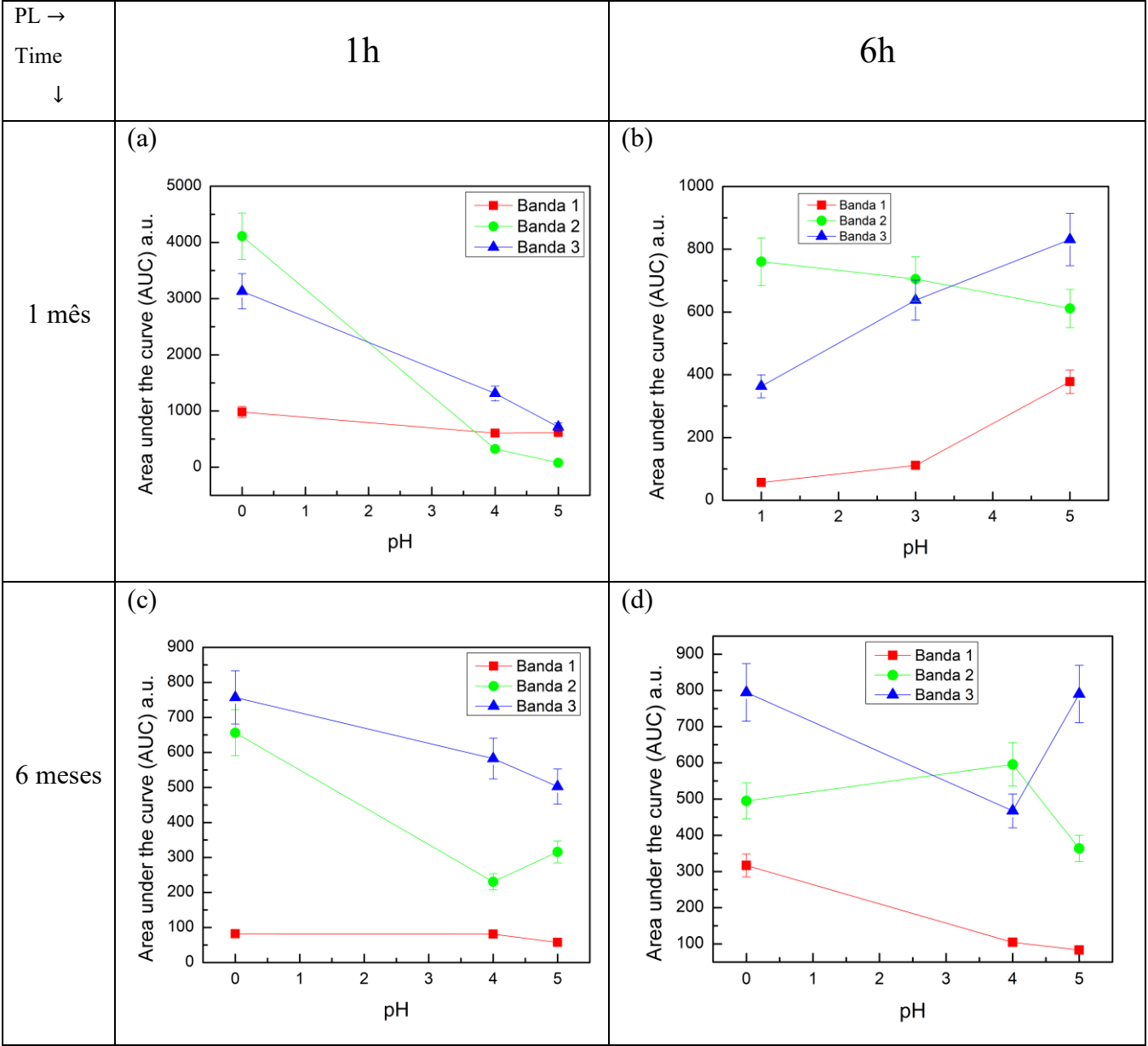
Este apêndice reúne dados adicionais obtidos ao longo da pesquisa, que ainda estão em fase de análise para futura publicação em artigo científico. Optamos por incluí-los neste TCC por representarem parte integrante do trabalho desenvolvido, evidenciando os avanços e descobertas realizadas durante o período de investigação. A apresentação desses resultados preliminares visa enriquecer a discussão e fornecer um panorama mais completo do estudo.

Figura 1 - Comparação dos espectros de fotoluminescência das amostras com ajuste gaussiano (excitação a 360 nm). Propriedades ópticas estáveis após 6 meses de armazenamento.



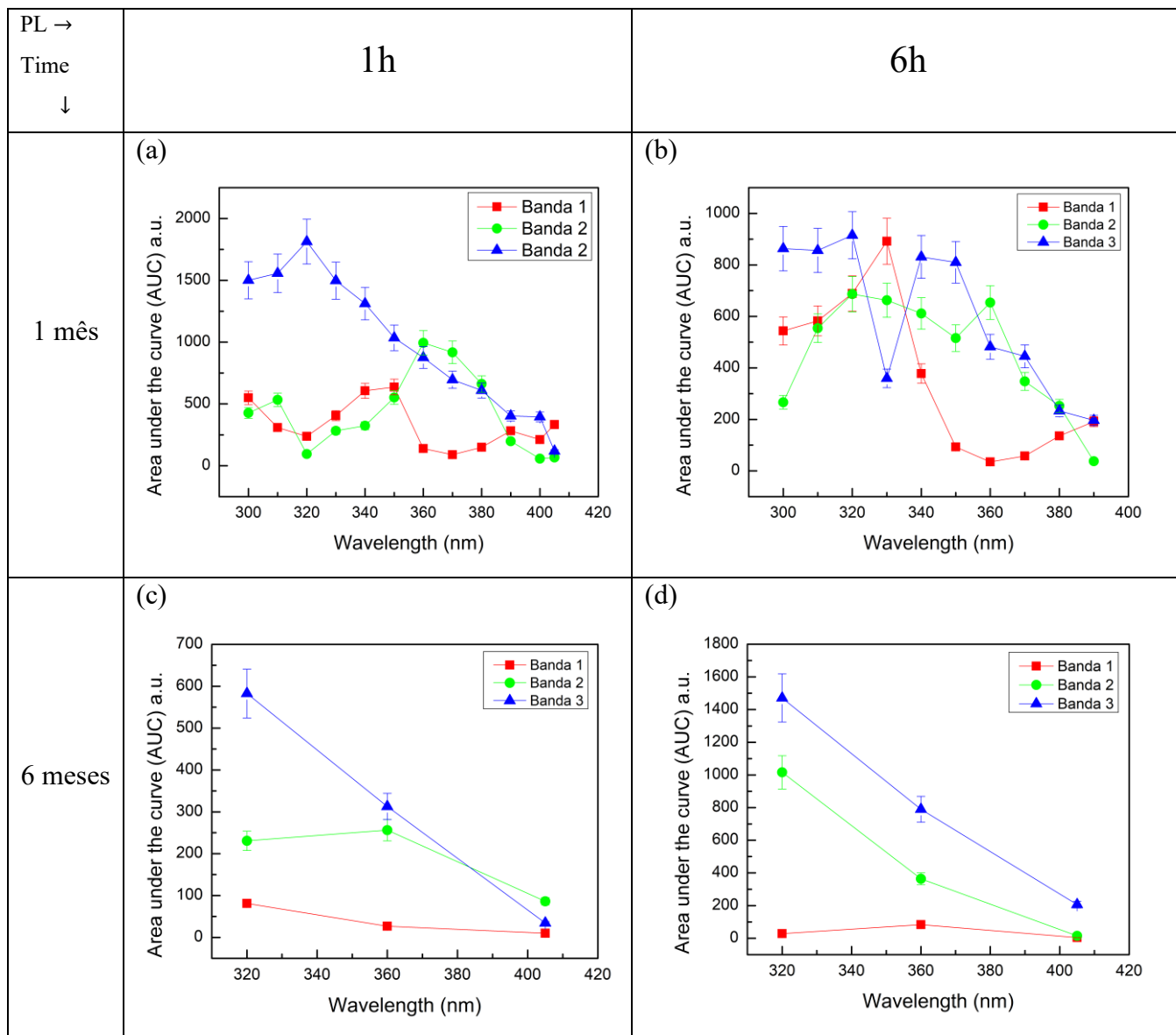
Fonte: Autor.

Figura 2 - Comparação dos espectros das áreas de emissão em função do pH para comprimento de onda fixo.



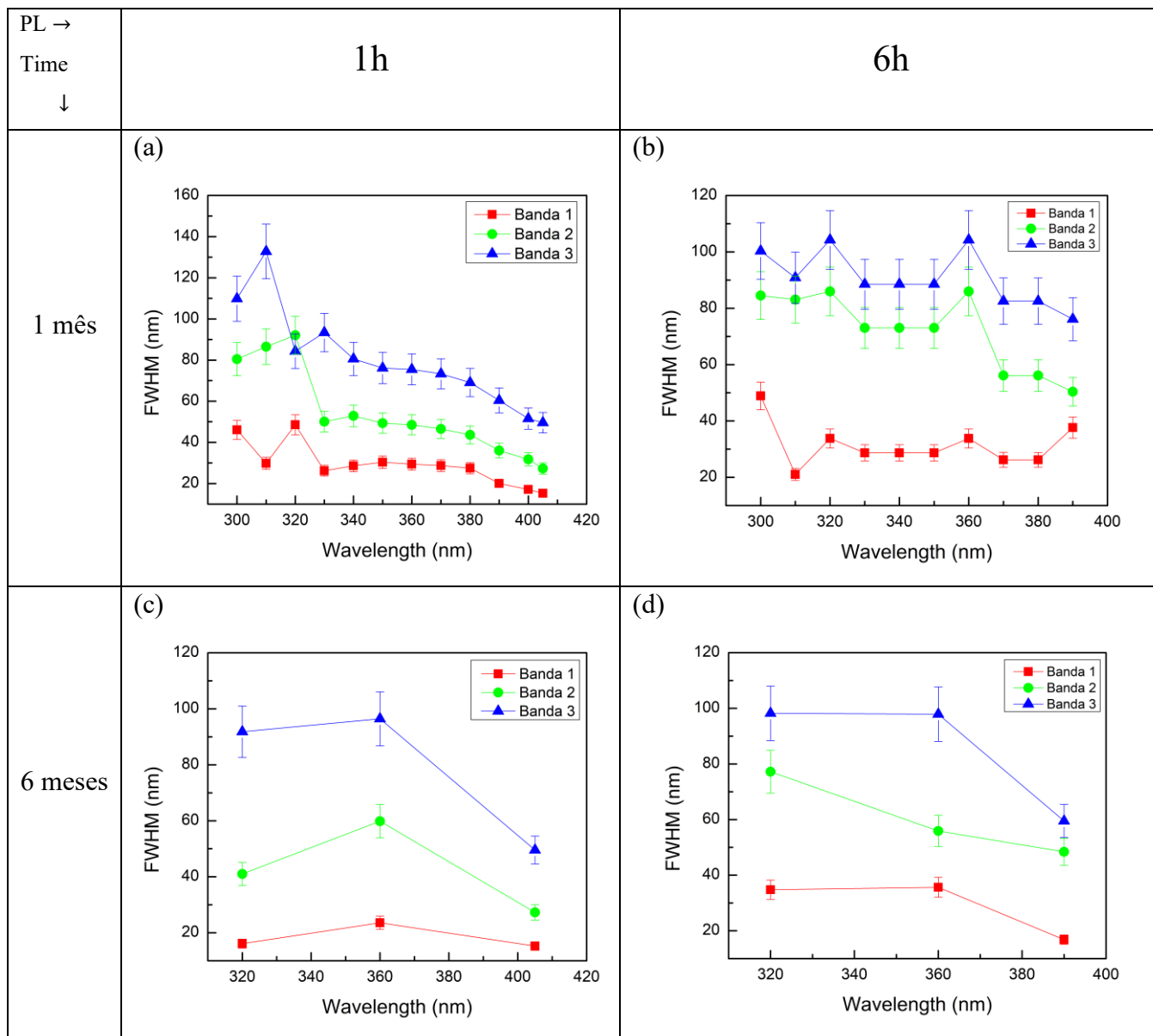
Fonte: Autor.

Figura 3 - Comparação dos espectros das áreas de emissão em função do comprimento de onda para o pH 4 fixo.



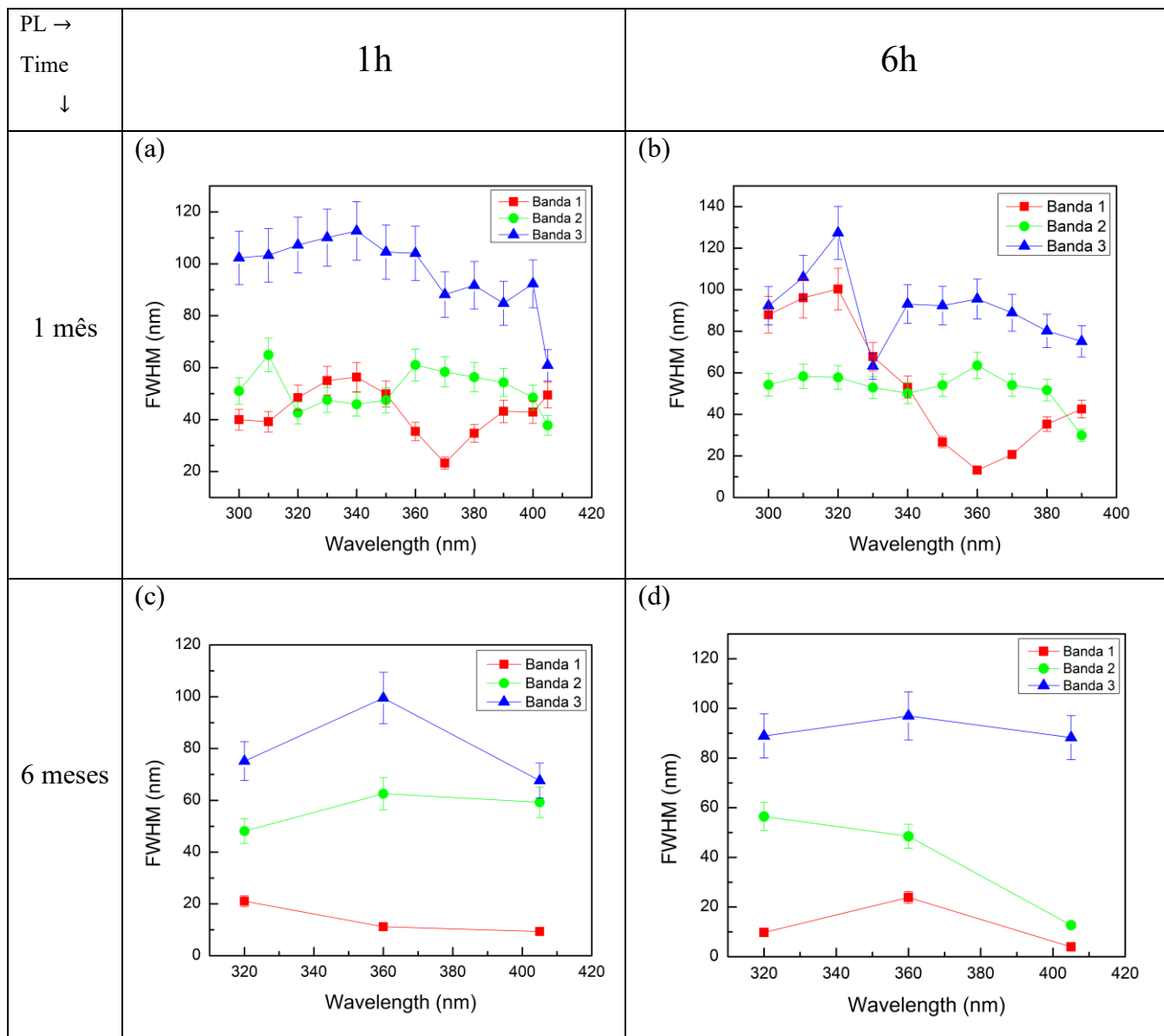
Fonte: Autor.

Figura 4 - Análise comparativa da evolução temporal da largura média das bandas à meia altura (FWHM) em diferentes valores de comprimento de onda para pH 0 fixo.



Fonte: Autor.

Figura 5 - Análise comparativa da evolução temporal da largura média das bandas à meia altura (FWHM) em diferentes valores de comprimento de onda para pH 4 fixo.



Fonte: Autor.