

Maria da Conceição Milhais Pinto Mendonça

Síntese e Caracterização de Quantum Dots de CdTe

U. PORTO

FC

FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO
OUTUBRO/2008

QD549.2
MENm S
2008



FC

Biblioteca
Faculdade de Ciências
Universidade do Porto



D000120088

U. PORTO

FC FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

Síntese e Caracterização de Quantum Dots de CdTe



*Tese submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
para a obtenção do grau de Mestre em Química*

*De acordo com
a norma aprovada
pelo júri.
Maria da Conceição Milhais Pinto Mendonça
19/ Dez / 2008*

Maria da Conceição Milhais Pinto Mendonça

Departamento de Química da

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

UNIVERSIDADE DO PORTO
BIBLIOTECA
Sala _____
Coloc. <u>IMU</u>
N.º <u>10257</u>
Depart. Química

P-211

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, em primeiro lugar, ao Professor Doutor Joaquim Esteves da Silva, meu Orientador de Mestrado, pelo permanente acompanhamento e apoio que me prestou durante todo o desenvolvimento deste trabalho e pelo tanto que me permitiu aprender com ele ao longo de todo o ano.

Agradeço à Helena e a todos as pessoas que trabalharam no mesmo Laboratório que eu, pela disponibilidade que sempre tiveram para me auxiliar no que fosse preciso.

Agradeço ainda à Teresa, pelo incentivo que me deu e pelo entusiasmo com que seguiu toda a evolução deste trabalho.

Agradeço também a toda a família e amigos, que sempre me apoiaram na retaguarda, e me desculparam as muitas ausências e falhas que com eles tive, devidas à falta de tempo que senti para a minha vida particular, onde eles se incluem.

E, claro, um agradecimento muito especial ao Luís pela paciência com que me ajudou a ultrapassar os momentos de maior stress e pelo carinho com que sempre me apoiou.

RESUMO

Foram sintetizados “quantum dots” (QDs) de CdTe encapsulados com ácido mercaptopropiónico (MPA), glutathiona (GSH) e ácido mercaptosuccínico (MSS). Numa das extremidades estes ligandos hidrofílicos possuem um grupo tiol que os liga à superfície do QD. Na outra extremidade contêm um grupo funcional polar que os torna solúveis em água e lhes confere a capacidade de interagir com outras substâncias químicas: protão (MPA); catião chumbo(II) (GSH); ou, compostos fenólicos (MSS).

Os nanocristais obtidos foram caracterizados quanto à sua constituição, morfologia e propriedades fluorescentes. As análises efectuadas por microscopia de varrimento electrónico (SEM) permitiram concluir que os QDs sintetizados apresentam tamanhos que variam entre algumas unidades e algumas dezenas de nanómetros, sendo visível uma forma arredondada para os respectivos nanocristais. As microanálises por Raios X (EDS) confirmaram a constituição elementar qualitativa que se previa para os QDs sintetizados.

Os diferentes tipos de QDs obtidos apresentam propriedades fluorescentes semelhantes. Podem emitir em diferentes gamas de comprimentos de onda a partir de uma única fonte de excitação. O comprimento de onda de emissão dos QDs do mesmo tipo varia apenas com o respectivo tamanho, que só depende do tempo de reacção, e desloca-se para o vermelho, à medida que os nanocristais se tornam maiores, permitindo otimizar a resposta em cada aplicação concreta. Os QDs de CdTe obtidos emitem, para excitações compreendidas entre 370 e 440 nm, numa gama de comprimentos de onda semelhante, nos seguintes intervalos: QDs de MPA, de 520 a 630 nm; QDs de GSH, de 500 a 600 nm; e, QDs de MSS, de 510 a 556 nm.

As emissões a 578, 550 e 547 nm, para os QDs de MPA, GSH e MSS, respectivamente, correspondem aos rendimentos quânticos máximos de cada síntese. O rendimento quântico máximo dos QDs apresenta, de um modo geral, um tempo ideal de reacção, a partir do qual diminui acentuadamente. Todos os tipos de QDs sintetizados apresentam desvios de Stokes razoáveis, facto que facilita a sua aplicação em sistemas analíticos. Os espectros de emissão apresentam larguras de banda a meia altura relativamente estreitas, que aumentam com o tempo de reacção, indicando uma crescente dispersão na distribuição dos tamanhos dos nanocristais.

Os QDs de CdTe com MPA e com GSH sintetizados foram testados, com êxito, nos contextos químicos inicialmente referidos, nomeadamente como sensores de pH e de catião

chumbo(II), respectivamente, tendo os respectivos resultados já sido publicados, em revistas internacionais com sistema de revisão.

ABSTRACT

CdTe quantum dots (QDs) capped with mercaptopropionic acid (MPA), glutathione (GSH) and mercaptosuccinic acid (MSS), were synthesized. One end of the hydrophilic capping ligands contains a thiol group that binds with the QD surface. The other polar end contains a functional group that makes the ligands water soluble and confer them the ability to interact with the proton (MPA), Pb(II) ion (GSH), or phenolic compounds (MSS).

Nanocrystals were characterized taking into account their constitution, morphology and fluorescent properties. Scanning electron microscopy analysis (SEM) showed that the synthesized QDs have sizes that range from some units to some tens of nanometers, with a round shape visible for the respective nanocrystals. The X-ray microanalysis (EDS) confirmed the qualitative elementary constitution that is expected from the QDs synthesized.

The different types of QDs have similar fluorescent properties. They emit at different wavelengths, from a single excitation wavelength. The emission wavelength of QDs of the same type varies only with the respective size, which only depends on the reaction time, and shift to red as the nanocrystals become larger, enabling the optimization of the response. QDs of CdTe emit, using a 370 to 440 nm excitation, in the following wavelength range: MPA QDs, 520 - 630 nm; GSH QDs, 500 - 600 nm; and MSS QDs, 510 - 556 nm.

The emissions at 578, 550 and 547 nm for MPA, GSH and MSS QDs, respectively, correspond to the maximum quantum yields. The maximum quantum yields of QDs shows, in general, an ideal reaction time, afterwards it decreases sharply. All synthesized QDs show relatively large Stokes shifts, which facilitate their use in analytical systems. The emission spectra present relatively narrow full widths of half maximum, which increase with reaction time, indicating a growing dispersion in the distribution of the nanocrystals sizes.

Synthesized QDs of CdTe with MPA and GSH have been successfully tested in several chemical contexts, namely as pH and Pb(II) ion sensors. The main results were published in international journals with peer review system.

RÉSUMÉ

Des "points quantiques" (QDs) de CdTe encapsulés avec acide mercaptopropionique (MPA), glutathione (GSH) et acide mercaptosuccinique (MSS) ont été synthétisés. Dans une des extrémités ces ligands hydrophiles ont un groupe thiol qui les lie à la surface des QDs. À l'autre, les ligands contiennent un groupe fonctionnel polaire qui les rend soluble dans l'eau et leur donne la capacité d'interagir avec le proton (MPA), le cation de plomb(II) (GSH), ou des composés phénoliques (MSS).

Les nanocristaux obtenus ont été caractérisés en ce qui concerne sa constitution, morphologie et propriétés fluorescentes. Les analyses faites par microscopie électronique à balayage (SEM) ont montré que les QDs synthétisés ont des grandeurs qui varient entre quelques unités et quelques dizaines de nanomètres, étant visible une forme arrondie pour les respectives nanocristaux. Les microanalyses par X-ray (EDS) ont confirmé la constitution élémentaire qualitative qui était prévue pour les QDs synthétisés.

Les différents types de QDs obtenus montrent des propriétés fluorescentes identiques. Ils émettent à différentes longueurs d'onde, à partir d'une seule source d'excitation, dans une certaine gamme de radiation. La longueur d'onde de l'émission du QDs du même type varie seulement selon la respective grandeur, qui ne dépend que du temps de réaction, et se déplace vers le rouge, en temps que les nanocristaux deviennent plus grands, ce qui rend possible l'optimisation de la réponse à chaque application concrète. Les QDs de CdTe obtenus émettent, pour excitations entre 370 et 440 nm, dans une gamme de longueurs d'onde, qui varie: QDs avec MPA, 520-630 nm; avec GSH, 500-600 nm; et, avec MSS, 510-556 nm.

Les émissions à 578, 550 et 547 nm, pour QDs de MPA, GSH et MSS, respectivement, correspondent aux maximum de rendement quantique de chaque synthèse. Le maximum de rendement quantique de QDs montre, en général, un temps idéal de réaction, à partir duquel il y a une diminution accentuée. Tous les types de QDs synthétisés montrent des écarts de Stokes raisonnables, ce qui facilite leur usage en systèmes analytiques. Les spectres de l'émission présentent des largeurs de bande mi-hauteur, qui augmentent avec le temps de réaction, ce qui indique une dispersion croissante dans la distribution de la grandeur des nanocristaux.

Les QDs de CdTe avec MPA et avec GSH synthétisés ont été testés, avec succès, dans les contextes chimiques initialement référés, en particulier en tant que senseurs de pH et de cations de plomb(II). Les plus importants résultats ont déjà été publiés dans des revues internationales avec système de révision.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iv
RÉSUMÉ	v
ÍNDICE	vi
ÍNDICE DE TABELAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE ABREVIATURAS	xi
1. Introdução	1
1.1. A Luz	4
1.1.1. Incandescência	5
1.1.1.1. Lei de Wien	5
1.1.1.2. Lei de Stefan Boltzmann	6
1.1.2. Luminescência	6
1.1.2.1. Diferentes Tipos de Luminescência	6
1.1.2.2. Fotoluminescência	8
1.2. Semicondutores	10
1.2.1. Natureza dos semicondutores	10
1.2.1.1. Conceito de Hiato Energético	10
1.2.1.2. Raio de Bohr do Excitão	11
1.2.1.3. Emissão Radiativa e Não Radiativa	12
1.2.1.4. Estrutura Cristalina dos Semicondutores	13
1.2.1.5. Dopagem dos Semicondutores	14
1.2.1.6. Condução nos Semicondutores	16
1.2.1.7. Junção pn	17
1.2.2. Funcionamento dos semicondutores	17
1.2.2.1. Semicondutores com Hiato Energético Directo	18
1.2.2.2. Semicondutores com Hiato energético Indirecto	19
1.3. Quantum Dots	21
1.3.1. Constituição dos QDs	21

1.3.2. Características/Propriedades dos QDs	23
1.3.2.1. Confinamento Quântico	24
1.3.2.2. Energia do Hiato Energético nos QDs	24
1.3.2.3. Sintonia de Emissão nos QDs	26
1.3.2.4. Passivação de QDs	26
1.3.2.5. Interpretação da FWHM num QD	27
1.3.2.6. Desvio de Stokes nos QDs	28
1.3.2.7. Funcionalização de um QD	28
1.3.3. Aplicações dos QDs	29
1.3.4. Processos de Síntese de QDs	
1.3.4.1. Processos de Síntese Actualmente Utilizados na Produção de QDs	32
1.3.4.2. Fundamentos Teóricos da Síntese Coloidal de QDs	33
1.3.4.3. Algumas Referências Históricas da Síntese de QDs de CdTe	36
1.3.5. Objectivo	38
2. Secção Experimental	39
2.1. Reagentes	40
2.2. Material/Instrumentação	40
2.3. Síntese dos Quantum Dots	40
2.3.1. Descrição do Procedimento Experimental	41
2.3.1.1. Preparação do Hidrogenotelureto de Sódio	41
2.3.1.2. Preparação dos Quantum Dots de CdTe com Revestimento de MPA, de GSH ou de MSS	41
2.3.2. Procedimentos Experimentais	42
2.4. Purificação dos QDs	46
2.4.1. Diálise	46
2.4.2. Precipitação	46
2.5. Análise de Fluorescência Molecular	46
2.6. Preparação das amostras para o SEM	47
3. Resultados e Discussão	48
3.1. QDs de CdTe com MPA	49
3.1.1. Síntese	49

3.1.2. Caracterização	53
3.1.3. Conclusões	56
3.2. QDs de CdTe com GSH	57
3.2.1. Síntese	57
3.2.2. Caracterização	60
3.2.3. Conclusões	63
3.3. QDs de CdTe com MSS	64
3.3.1. Síntese	64
3.3.2. Caracterização	67
3.3.3. Conclusões	69
4. Conclusões	70
5. Referências	72
6. Apêndice	75

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Propriedades fotofísicas dos QD de CdTe com MPA.	51
Tabela 3.2. Propriedades fotofísicas dos QDs de CdTe com GSH.	60
Tabela 3.3. Propriedades fotofísicas dos QDs de CdTe com MSS.	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1	Espectro electromagnético.	4
Fig. 1.2	Lâmpadas de incandescência (a) tradicional; (b) de halogénio.	5
Fig. 1.3	Desvio de Stokes.	9
Fig. 1.4	Energia do hiato energético de um isolador, de um semiconductor e de um condutor.	10
Fig. 1.5	Representação esquemática da formação de um <i>exciton</i> .	11
Fig. 1.6	Modos normais de progressão da vibração de diferentes frequências através de um cristal.	12
Fig. 1.7	Estrutura cristalina do Si ou do Ge.	13
Fig. 1.8	Esquema do estabelecimento de ligações covalentes num cristal de Si.	13
Fig. 1.9	Comportamento electrónico do Si a 20 °C.	14
Fig. 1.10	Dopagem do Si pelo As.	15
Fig. 1.11	Dopagem do Si pelo In.	15
Fig. 1.12	Condução num semiconductor tipo n.	16
Fig. 1.13	Condução num semiconductor tipo p.	17
Fig. 1.14	Díodo de junção p-n.	17
Fig. 1.15	Variação da Energia com o Momento Linear num semiconductor com hiato energético directo.	18
Fig. 1.16	Variação da Energia com o Momento Linear num semiconductor com hiato energético indirecto.	19
Fig. 1.17	Visualização do tamanho dos QDs.	22
Fig. 1.18	Comparação entre a energia do hiato energético de um QD e de um semiconductor vulgar.	23
Fig. 1.19	Relação entre o tamanho dos QDs e os respectivos picos de emissão.	25
Fig. 1.20	Passivação da superfície de um QD.	27
Fig. 1.21	Imagem nocturna do mapa-mundo.	30
Fig. 1.22	Fotografias da aplicação do projecto <i>The Portable Light</i> .	30
Fig. 1.23	Campos de aplicação dos QDs.	31
Fig. 1.24	Representação esquemática do processo de nucleação.	33
Fig. 1.25	Visualização do processo de <i>Ostwald ripening</i> .	34
Fig. 2.1	Representação esquemática do procedimento experimental seguido na síntese dos QDs de CdTe com MPA.	43

Fig. 2.2 Representação esquemática do procedimento experimental seguido na síntese dos QDs de CdTe com GSH.	44
Fig. 2.3 Representação esquemática do procedimento experimental seguido na síntese dos QDs de CdTe com MSS.	45
Fig. 3.1 Fórmula de estrutura do ácido mercaptopropiónico, MPA.	49
Fig. 3.2.a Variação da emissão de fluorescência dos QDs com MPA, ao comprimento de onda de excitação máximo, em função do tempo de reacção.	51
Fig. 3.2.b Variação do comprimento de onda no máximo de emissão, dos espectros dos QDs de CdTe com MPA, em função do tempo de reacção.	51
Fig. 3.2.c Variação da intensidade da emissão dos QDs de CdTe com MPA, em função do tempo de reacção.	52
Fig. 3.2.d Variação do comprimento de onda de excitação do QD de CdTe com MPA, 3 h, com a diluição da solução.	52
Fig. 3.3 Fotografias obtidas por SEM do QD de CdTe com MPA, 3h (a); 11 h (b).	54
Fig. 3.4 Espectros EDS dos QDs de CdTe com MPA, 3h.(a); 11h, (b); 27h, (c).	55
Fig. 3.5 Fórmula de estrutura da glutathione, GSH.	57
Fig. 3.6 Variação da emissão de fluorescência dos QDs com GSH, ao comprimento de onda de excitação máximo, em função do tempo de reacção.	59
Fig. 3.7 Variação do máximo da intensidade da fluorescência (a), e do espectro de emissão (b), dos QDs de CdTe com GSH, em função do tempo.	59
Fig. 3.8 Imagem de SEM do QD ₅₅₀ de CdTe com GSH.	61
Fig. 3.9 Espectro EDS do QD ₅₅₀ .	62
Fig. 3.10 Espectro EDS do QD ₆₀₀ .	62
Fig. 3.11 Fórmula de estrutura do ácido mercaptosuccínico, MSS	64
Fig. 3.12.a Variação da emissão de fluorescência dos QDs de CdTe com MSS, ao comprimento de onda de excitação máximo, em função do tempo de reacção.	66
Fig. 3.12.b Variação do comprimento de onda no máximo de emissão, dos espectros dos QDs de CdTe com MSS, em função do tempo de reacção.	66
Fig. 3.12.c Variação da intensidade da emissão dos QDs de CdTe com MSS, em função do tempo de reacção.	67
Fig. 3.13 Fotografias obtidas por SEM do QD de CdTe com MSS.	68
Fig. 3.14 Espectro EDS do QD de CdTe com MSS.	68

LISTA DE ABREVIATURAS

QD – Quantum Dot

MPA – Ácido mercaptopropiónico

GSH – Glutathiona

MSS – Ácido mercaptosuccínico

LED (“*Light Emitting Diode*”) – Diodo Emissor de Luz

FWHM (“*full widths at half maximum*”) – Largura da banda a meia altura

MOVPE (“*metallorganic vapor phase epitaxy*”) – Deposição epitaxial de vapor ou plasma organometálicos

BEM (“*molecular beam epitax*”) – Deposição epitaxial de feixe molecular

TOP – Trioctilfosfina

TOPO – Óxido de trioctilfosfina

LSW – Lifshitz – Slyazov – Wagner

HEPES – Ácido N-2- hidróxietilpiperazina-N’-2-etanosufónico

SEM – Microscópio de Varrimento Electrónico

EDS – Análise por Dispersão de Raios X

CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto

A high-resolution scanning electron microscope (SEM) image showing two quantum dot structures. Each structure consists of a central dot connected to a larger base by a narrow neck. The image is in grayscale and shows the intricate details of the nanoscale structures.

1. Introdução

1.1. A Luz

1.2. Semicondutores

1.3. Quantum dots

1.4. Objectivo

*No início
era a escuridão. E então,
Deus disse:
“Faça-se luz”.
E a luz foi feita.*

Na mitologia grega, Prometeu teve de roubar o fogo a Zeus para o dar aos homens. Entrou no Olimpo, roubou o fogo da carruagem do Sol e levou-o para a Terra, dentro de um talo de erva-doce. Nunca mais, a luz e/ou o fogo, deixaram de ser preocupação da humanidade.

Saltando as primordiais guerras do fogo e a divinização do Sol, vemos estes elementos com papel principal na Magia, Filosofia ou Alquimia. O fogo era um dos quatro elementos de Aristóteles e a luz um dos elementos de Lavoisier.

A criação e comando da luz dá ao homem a sensação de ter um poder divino, capaz de dizer “faça-se luz”, e ela surge. É esta emulação a alavanca do progresso da ciência com a consequente explicação lógica dos fenômenos, antes divinos, que se vão tornando “humanos”.

O homem foi conseguindo prolongar o dia para dentro da noite. Primeiro o fogo, cada vez mais fácil de comandar. Depois, em 1879, com a invenção da lâmpada por Thomas Edison, parecia ter-se finalmente atingido o ómega da iluminação. Comando fácil, não poluente, fácil utilização, que mais se poderia pretender? A palavra de ordem foi melhorar, aperfeiçoar. Melhorar o rendimento, melhorar as características, tornar a luz artificial mais parecida com o sol - com o sol ao nascer, com o sol ao meio-dia ou com o sol poente. Poder, com um toque de magia, criar o ambiente pretendido, a qualquer hora e durante o tempo que se quiser.

As lâmpadas incandescentes tornaram-se mais eficazes e evoluíram para as de halogéneo. Surgiram entretanto as de descarga com maior rendimento e maior tempo de vida.

Explorou-se a fluorescência de diversos materiais, de modo a conseguir as almejadas diferenças de tonalidade, com diferentes “temperaturas” de luz. Ter-se-ia chegado então ao cume da evolução? Não. A exploração das propriedades dos semicondutores, conjugada com a utilização de materiais apropriados, abriu portas a um novo rumo de desenvolvimento. Surge então a iluminação com LEDs. Muito melhor rendimento é, por si só, uma qualidade que justifica um incremento da sua investigação. Cada vez mais utilizados na iluminação, aos LEDs adivinha-se um papel cada vez mais proeminente nas instalações residenciais, industriais ou públicas.

Mas a investigação não pára e então, no tempo em que o pequeno é enorme, em que se investe fortemente nas nanopartículas em todos os campos, também nos semicondutores isso acontece, fazendo emergir os Quantum Dots.

1.1. A Luz

A Luz é entendida hoje como um conjunto de radiações electromagnéticas perceptíveis ao olho humano. Esta gama é designada, mais propriamente, por luz visível, e constitui apenas uma pequena parcela do espectro electromagnético, compreendida entre os 400 e os 700 nm, de acordo com os dados da Fig. 1.1.

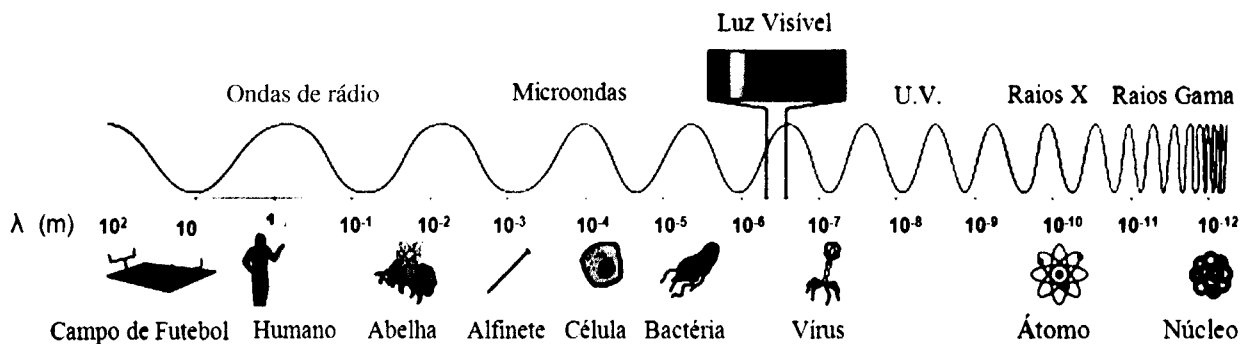


Fig. 1.1 Espectro electromagnético (Adaptada de [1]).

Pela **equação de Planck – Einstein**, o comprimento de onda, λ , relaciona-se com a energia da radiação, E , da seguinte forma:

$$E = h c / \lambda \quad (1)$$

onde:

h - constante de Plank, $6,626 \times 10^{-34}$ Js;

c - velocidade da luz no vácuo, $3,00 \times 10^8$ ms⁻¹.

A emissão de luz é compreendida como um fenómeno com duas origens possíveis: a incandescência e a luminescência.

1.1.1. Incandescência

A incandescência é a emissão de radiação visível, por um corpo, apenas devido ao facto de este se encontrar a temperaturas elevadas. A incandescência foi durante muito tempo a forma mais explorada para a iluminação artificial. Foi este fenómeno que Edison utilizou para criar a primeira lâmpada eléctrica.

Neste caso, o aquecimento de um condutor colocado no interior de uma ampola é provocado pela passagem da corrente eléctrica. No interior da ampola é feito vácuo, usa-se depois um gás inerte no seu interior para que se possam atingir temperaturas mais elevadas e maior tempo de vida. O filamento é também sucessivamente aperfeiçoado, até aos actuais filamentos de tungsténio enrolado em múltiplas espirais.

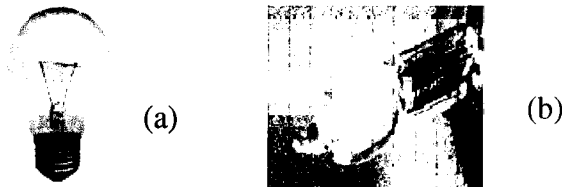


Fig. 1.2 Lâmpadas de incandescência (a) tradicional; (b) de halogéneo.

Para se poder aumentar ainda mais a temperatura do filamento recorre-se às lâmpadas de halogéneo, onde a sublimação do filamento é contrariada pela reacção do tungsténio com o halogéneo. Nestas lâmpadas utilizam-se ampolas de quartzo, por suportam elevadas temperaturas.

1.1.1.1. Lei de Wien

A relação entre a temperatura absoluta, T , a que o corpo se encontra e o comprimento de onda, para o qual é máxima a emissão da radiação por ele emitida, $\lambda_{máx}$, é dada pela **Lei de Wien**,

$$\lambda_{máx} = B/T \quad (2)$$

onde B é a constante de Wien, $2,898 \times 10^{-3}$ m K

1.1.1.2. Lei de Stefan Boltzmann

A intensidade total da radiação emitida por um corpo varia com a quarta potência da sua temperatura absoluta, de acordo com a **Lei de Stefan Boltzmann**,

$$I = e \sigma T^4 \quad (3)$$

onde:

I - intensidade total da radiação emitida, $I = P/A$, (em que **P** é a potência emitida e **A** é a área do corpo);

e - emissividade, característica do material. Varia entre 0 e 1, sendo máxima para um emissor perfeito, vulgarmente referido como corpo negro;

σ - constante de Stefan Boltzmann ($\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^4$);

T - temperatura absoluta.

1.1.2. Luminescência

Em 1888, o físico alemão Eilhardt Wiedemann propôs o termo luminescência para designar todos os fenómenos de emissão de luz não baseados no aumento de temperatura do corpo radiante, ou seja, a radiação emitida por corpos frios. Esta emissão pode ter diferentes origens, tendo designações que apontam no sentido das mesmas.

1.1.2.1. Diferentes Tipos de Luminescência

Quimioluminescência

Na quimioluminescência a luz tem origem numa reacção química. Um exemplo clássico deste tipo de luminescência é a reacção do luminol com o peróxido de hidrogénio na presença de um catalizador, como, por exemplo, o catião metálico cobre(II).

Bioluminescência

A bioluminescência consiste na emissão de luz fria por um ser vivo como resultado de uma reacção química durante a qual energia química é transformada em energia luminosa. O exemplo mais conhecido deste fenómeno é o dos pirilampos.

Piezoluminescência

A piezoluminescência consiste na emissão de luz induzida em certos sólidos, nomeadamente em cristais ultra puros de haletos de alquilo, por pressões dinâmicas não destrutivas.

Sonoluminescência

Na sonoluminescência a emissão de luz ocorre a partir de um estímulo sonoro e acontece em determinados líquidos. Este fenómeno tem sido alvo de estudos dos físicos Felipe Gaitan, Thomas Matula e William Moss, entre outros, que, nos Estados Unidos, têm conseguido obter luz, fornecendo ultra-sons a uma minúscula bolha de ar, localizada no interior da água contida numa garrafa, de forma a provocar nessa bolha uma elevação de temperatura da ordem dos vinte e cinco mil kelvin [2,3].

Electroluminescência

Ocorre electroluminescência quando um material emite luz em resposta a uma corrente eléctrica que o atravessa, ou a um forte campo eléctrico. Um exemplo muito utilizado da electroluminescência é o fenómeno que ocorre nos LEDS, de que à frente se falará com mais pormenor.

Outros exemplos de luminescência são a radioluminescência, a galvanoluminescência ou a cristaloluminescência. No entanto, vamos concentrar-nos no fenómeno luminescente que está mais directamente relacionado com este trabalho e que é a fotoluminescência.

1.1.2.2. Fotoluminescência

Na fotoluminescência, o material emite luz como resposta a uma excitação luminosa. A frequência da radiação luminosa emitida depende das características do material, por ser resultado de uma transição electrónica.

O material fotoluminescente sobre o qual incide a luz fica excitado, ou seja, há electrões que transitam para um nível de energia mais elevado, mais instável. Estes electrões excitados tenderão a atingir uma maior estabilidade, transitando para um nível de energia mais baixo, com a correspondente emissão de radiação electromagnética.

Já em 1852, Stokes chamou a este fenómeno **fluorescência** e foi o primeiro a reconhecer que este era um processo de emissão. Foi então que enunciou um princípio, agora designado por **Lei de Stokes**. Nesta Lei estabeleceu que o comprimento de onda de uma emissão fluorescente é sempre maior que o da excitação que a provoca.

Os materiais fluorescentes designam-se por **fluoróforos**, pelo facto de serem luminóforos que sofrem fluorescência.

O **rendimento quântico** de fluorescência de um material, Φ_{fl} , é dado pela razão entre o número de fotões emitidos, n_{em} , e o número de fotões absorvidos, n_{ab} , num determinado intervalo de tempo [4], de acordo com a expressão,

$$\Phi_{fl} = n_{em} / n_{ab} \quad (4)$$

Uma outra característica de um fluoróforo é o seu **tempo de vida do estado excitado**, Γ , que é definido como o tempo médio que decorre entre a excitação do electrão e o seu regresso ao estado fundamental.

Na fluorescência, o electrão que transita para o estado excitado tem spin oposto (estado singleto) ao do electrão com quem irá emparelhar aquando do seu regresso ao estado fundamental. Por este motivo, a transição do electrão para o estado fundamental é permitida por spin, sendo relativamente rápida. Para materiais fluorescentes vulgares, que emitam fotões na gama do UV ao IV próximo, o tempo de vida é de aproximadamente 10 ns [5].

No entanto, pode acontecer que o electrão excitado tenha o mesmo spin (estado tripleto), do que o electrão que ocupa a orbital para onde vai transitar de regresso ao estado fundamental. Neste caso, a transição, uma vez proibida por spin, vai ser relativamente mais lenta e o fenómeno passa a designar-se por **fosforescência**.

A fluorescência de um material pode também ser caracterizada pelo seu **desvio de Stokes**. Este desvio corresponde à diferença entre o comprimento de onda dos máximos das bandas de emissão e de absorção, e pode ser visualizado no gráfico da Fig. 1.3.

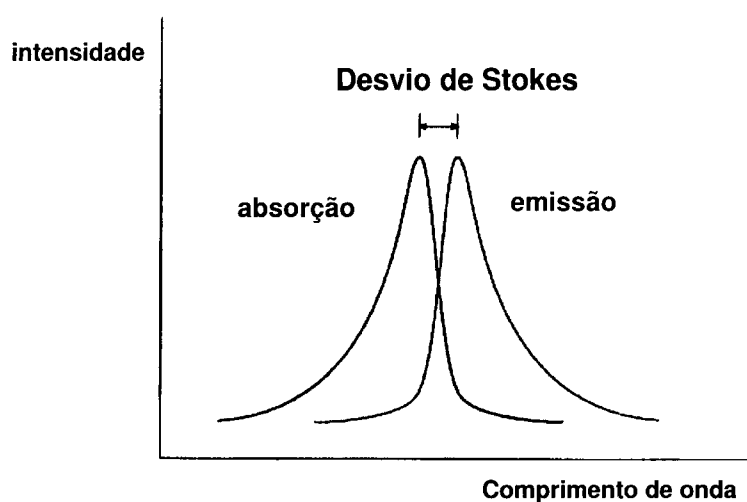


Fig.1.3 Desvio de Stokes (adaptado de http://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/a/af/Stokes_shift.png, última consulta a 20/10/2008).

1.2. Semicondutores

Os semicondutores macroscópicos, (“*bulk semiconductors*”), são a base da tecnologia utilizada actualmente na indústria electrónica.

1.2.1. Natureza dos Semicondutores

1.2.1.1. Conceito de Hiato Energético.

Os semicondutores são assim designados, pelo facto de apresentarem uma condutividade eléctrica que se situa entre a dos condutores e a dos isoladores.

Sempre que vários átomos se aproximam, as respectivas orbitais atómicas vão sofrer alterações, devido às interacções que passam a existir entre eles. Destas interacções resultam orbitais moleculares ou bandas, de acordo com o tipo de material. Estas orbitais ou bandas têm energias quantificadas, pelo que existe entre elas uma zona intermédia onde é nula a probabilidade de encontrar os electrões. Esta zona é designada por hiato energético (“*bandgap*”).

A Fig. 1.4 ilustra, de forma esquemática, a relação entre os valores da energia do hiato energético e a capacidade de condução de diferentes materiais.

Da análise da Fig. 1.4 pode-se verificar que, genericamente, a energia do hiato energético de um material isolador tem um valor praticamente proibitivo, relativamente à possibilidade de transição electrónica espontânea à temperatura ambiente, uma vez que apresenta um valor muito elevado, $E_g > 5 \text{ eV}$, quando comparada com a de um semiconductor vulgar, como por exemplo a do Si ou do Ge cujos valores são, respectivamente, $1,1 \text{ eV}$ e $0,67 \text{ eV}$ [6]. Já num material condutor, as bandas de valência e de condução estão tão próximas que se podem considerar sobrepostas, tornando nulo o respectivo valor da energia do hiato energético.

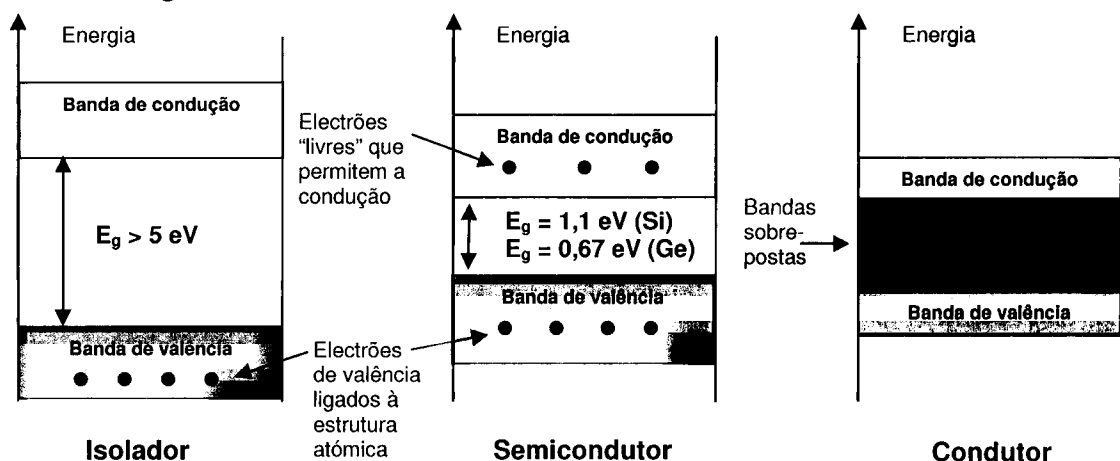


Fig. 1.4 Energia do hiato energético de um isolador, de um semiconductor e de um condutor.

1.2.1.2. Raio de Bohr do Excitão

Os semicondutores apresentam a propriedade de interagir com a radiação electromagnética [7]. Quando um fóton de energia superior a E_g interage com um electrão da banda de valência do semiconductor, este electrão transita para a banda de condução respectiva, gerando uma lacuna, isto é, um buraco virtual, na camada de valência. Esta lacuna (h^+) possui carga igual à do electrão, mas de sinal oposto. O conjunto electrão–lacuna, representado na Fig. 1.5, designa-se por excitão (“*exciton*”).

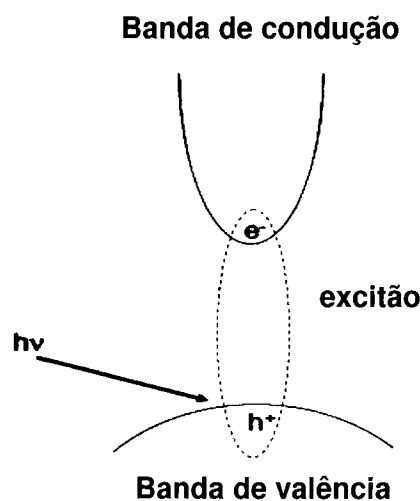


Fig. 1.5 Representação esquemática da formação de um excitão.

O excitão comporta-se como se fosse uma espécie independente, apresentando dois níveis de energia distintos, cuja interacção pode ser comparada com a que existe no átomo de hidrogénio. Deste modo, tal como ao átomo de hidrogénio está associado o raio de Bohr, a este sistema está associado o correspondente raio de Bohr do excitão (“*exciton Bohr radius*”) [7,8] que pode ser calculado a partir da seguinte equação:

$$a_B = 4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty\hbar^2/(m_0e^2) \times (1/m_{e^-}^* + 1/m_{h^+}^*) \quad (5)$$

onde ϵ_0 é a constante dieléctrica do vácuo, ϵ_∞ é a constante dieléctrica do meio onde se encontra o semiconductor, m_0 é a massa do electrão e $m_{e^-}^*$ e $m_{h^+}^*$ são, respectivamente, as massas efectivas do electrão e da lacuna. A necessidade de introduzir na equação (5) massas efectivas, m^* , para o electrão e para a lacuna, não deve ser entendida como a possibilidade

de se alterar a quantidade de matéria do electrão, mas sim como a preocupação de ter em conta o facto de o electrão, neste contexto, se comportar como uma espécie perturbada por um conjunto de forças externas, que se vão reflectir no valor da sua massa, de acordo com a 2ª Lei de Newton [7], tal que:

$$\mathbf{F}_r = \mathbf{m}^* \times \mathbf{a} \quad (6)$$

onde \mathbf{F}_r é a intensidade da resultante das forças que actuam no electrão, \mathbf{a} é a aceleração com que a partícula se desloca e \mathbf{m}^* é a massa do electrão no excitão que se designa por massa efectiva do electrão.

1.2.1.3. Emissão Radiativa e Não Radiativa.

O excitão possui uma vida muito curta, da ordem dos nanosegundos, e o processo de decaimento do electrão para a banda de valência é denominado de recombinação electrão - lacuna.

A perda de energia do electrão pode ocorrer de duas formas distintas: por emissão de fotões, com energia menor do que a dos fotões de excitação – **emissão radiativa** e/ou por dissipação de energia com a emissão de **fonões** – **emissão não radiativa**.

Um **fonão** é uma quasi-partícula que designa um quantum de vibração numa rede cristalina. Numa descrição quântica, os fonões equivalem a um tipo especial de movimento vibratório de uma rede em que todas as partes oscilam com a mesma frequência (Fig. 1.6).

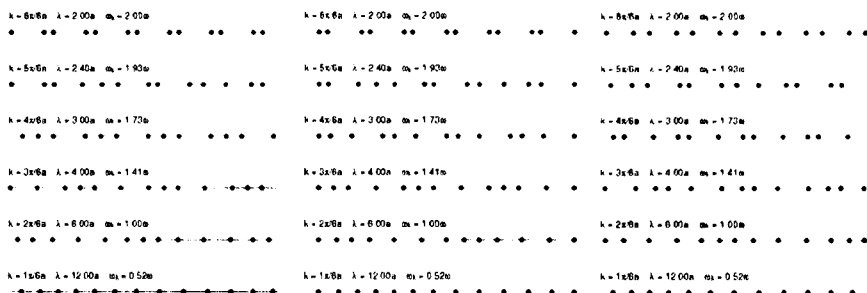


Fig. 1.6 Visualização de fonões,
(<http://www.marefa.org/images/9/9b/> – última consulta 20/10/2008).

1.2.1.4. Estrutura Cristalina dos Semicondutores

Os semicondutores mais utilizados no fabrico de componentes electrónicos são constituídos pelos elementos químicos silício e germânio. Qualquer deles apresenta uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas, semelhante à representada na Fig. 1.7.

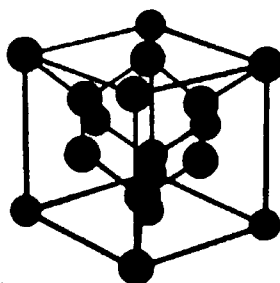


Fig.1.7. Estrutura cristalina do Si ou do Ge.

Nesta estrutura cada um dos átomos une-se a quatro átomos vizinhos por meio de ligações covalentes. Cada um dos quatro electrões de valência do átomo central é compartilhado com um electrão do átomo vizinho. Desse modo, dois átomos adjacentes partilham dois electrões, conforme se representa, de forma esquemática, na Fig. 1.8.

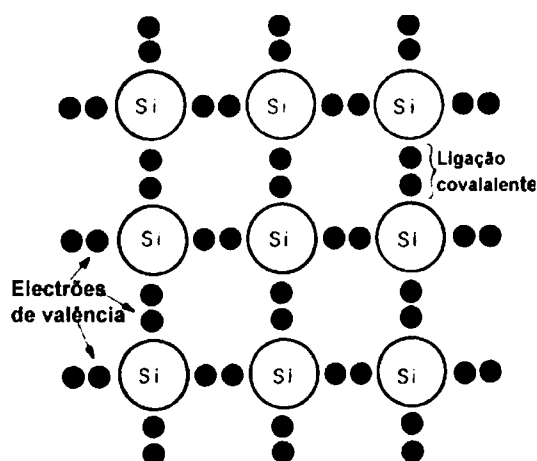


Fig.1.8 Esquema do estabelecimento de ligações covalentes num cristal de Si.

Esta estrutura apresentará uma elevada estabilidade química e molecular, porque cada átomo fica com oito electrões na sua esfera de valência e comportar-se-á como isolador, uma vez que não apresenta electrões livres. Na realidade, este preenchimento de todas as orbitais de valência, para constituir o designado semiconductor intrínseco, só se verifica à temperatura de zero kelvin. À temperatura ambiente, o semiconductor absorverá energia térmica suficiente

para que alguns dos electrões de valência abandonem a ligação covalente, deixando no seu lugar uma **lacuna** (Fig. 1.9). Passam então a existir alguns **electrões livres** no semiconductor, tantos quantas as lacunas geradas.

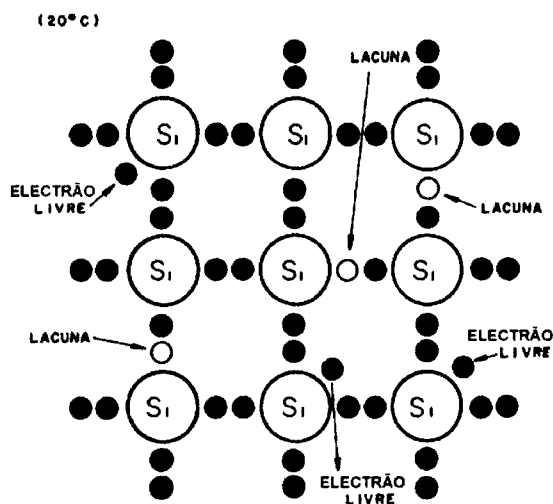


Fig.1.9 Comportamento electrónico do Si a 20 °C.

1.2.1.5. Dopagem dos Semicondutores

Para o fabrico de componentes electrónicos não interessa esta igualdade entre electrões e lacunas. Interessa que exista um excesso de electrões livres, semiconductor do tipo n, de negativo, ou um excesso de lacunas, semiconductor do tipo p, de positivo. Para obter estes dois tipos de semiconductor, é necessária uma modificação do semiconductor, designada por dopagem. A dopagem consiste na introdução de uma “impureza” dentro da estrutura cristalina de um semiconductor intrínseco, obtendo-se assim um semiconductor extrínseco do tipo n ou do tipo p.

Para obter um semiconductor do tipo n, usa-se como dopante um elemento pentavalente, usualmente arsénio, fósforo ou antimónio. Estes átomos, com cinco electrões de valência, vão substituir, na estrutura cristalina do semiconductor intrínseco, alguns dos átomos tetravalentes. Far-se-ão as ligações covalentes como anteriormente e disso resultará um electrão não compartilhado que será um electrão livre, conforme se representa esquematicamente na Fig. 1.10.

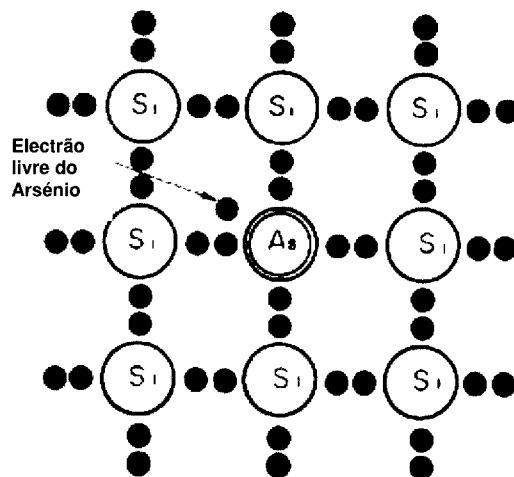


Fig. 1.10 Dopagem do Si pelo As.

Como estes átomos dão electrões ao cristal semiconductor, recebem o nome de impurezas dadoras ou **átomos dadores**. Os cristais de silício ou germânio dopados com impurezas dadoras são designados por semicondutores do tipo n, para fazer referência à carga do electrão.

Pelo contrário, a introdução de átomos trivalentes, como o índio, gálio, boro ou alumínio, num semiconductor intrínseco, faz com que apareçam lacunas livres no seu interior, ou seja, falta um electrão para perfazer os oito periféricos (Fig. 1.11).

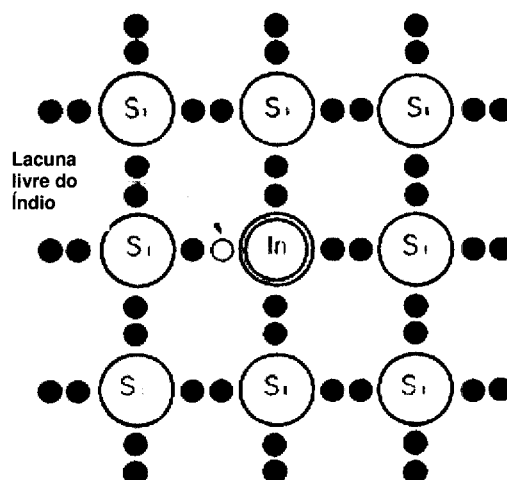


Fig. 1.11 Dopagem do Si pelo In.

Como estes átomos recebem, ou seja, aceitam electrões, são denominados impurezas aceitadoras ou **átomos aceitadores**. Os cristais de silício ou germânio dopados com impurezas aceitadoras são designados por semicondutores do tipo p, para fazer referência à falta da carga negativa do electrão.

1.2.1.6. Condução nos Semicondutores

Num **semicondutor do tipo n**, os electrões livres estão em maioria relativamente às lacunas, sendo os portadores maioritários da corrente eléctrica. Por sua vez, as lacunas, que são a ausência de um electrão, estão em minoria e designam-se por portadores minoritários da corrente eléctrica [9,10].

Ao contrário, num **semicondutor do tipo p** as lacunas estão em grande maioria relativamente aos electrões livres, sendo elas os portadores maioritários da corrente eléctrica. Os electrões, em minoria relativamente às lacunas, serão os portadores minoritários da corrente eléctrica [9,10].

Quando um cristal dopado é submetido a uma diferença de potencial, o seu comportamento vai ser condicionado pela natureza do semicondutor. Conforme se representa na Fig.1.12, num cristal **semicondutor tipo n** o fluxo de electrões será muito mais intenso (seta larga) do que o fluxo de lacunas (seta estreita), uma vez que o número de electrões livres é muito maior do que o número de lacunas.

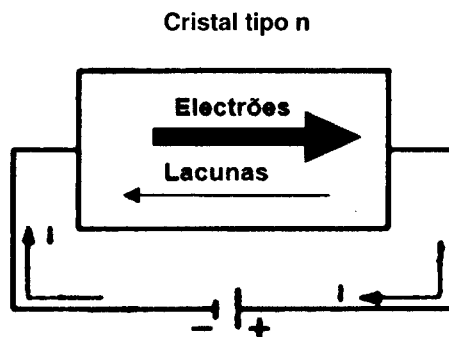


Fig. 1.12 Condução num semicondutor tipo n.

As lacunas comportam-se como se fossem partículas semelhantes aos electrões, porém com carga eléctrica positiva. Isto significa que, quando o semicondutor é submetido a uma diferença de potencial, a lacuna pode mover-se do mesmo modo que o electrão, mas em sentido contrário, uma vez que possui carga eléctrica contrária. Enquanto os electrões livres se deslocam em direcção ao pólo positivo do gerador, as lacunas deslocam-se em direcção ao

pólo negativo. Num cristal **semicondutor tipo p**, tudo se passará de forma contrária, conforme se documenta na Fig. 1.13.

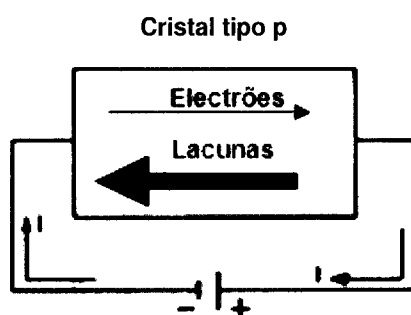


Fig. 1.13 Condução num semicondutor tipo p.

1.2.1.7. Junção pn

Os componentes electrónicos obtêm-se criando regiões contíguas de tipos diferentes. O mais simples dos componentes, o díodo, é constituído apenas por duas zonas, uma *p* outra *n*, criadas num mesmo substrato semicondutor. Desse modo, cria-se uma região de fronteira que separa as zonas *p* e *n* e é designada por **junção pn**. O componente assim formado só conduz num sentido, quando polarizado directamente.

1.2.2. Funcionamento dos Semicondutores

Quando a tensão aplicada a um díodo é superior ao potencial de barreira da *junção p-n*, inicia-se a condução e a consequente recombinação dos electrões com as respectivas lacunas, como se representa, esquematicamente, na Fig. 1.14.

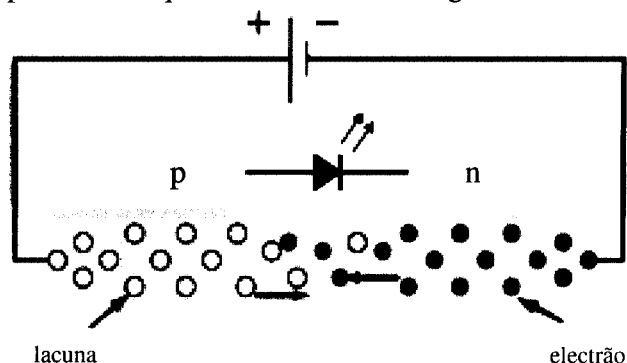


Fig. 1.14 Díodo de junção p-n.

Esta recombinação será directamente proporcional à intensidade de corrente e à tensão aplicada, sendo limitada pela destruição do díodo, por efeito de Joule.

1.2.2.1. Semicondutores com Hiato Energético Directo

Numa outra perspectiva, os semicondutores são caracterizados por dois tipos de hiatos energéticos, hiato energético directo ou indirecto [11]. No primeiro grupo, integra-se um díodo com especial interesse no contexto deste trabalho, que é o **LED, Diodo Emissor de Luz** (*"Light Emitting Diode"*).

Neste tipo de semicondutores, a energia mínima da banda de condução está directamente acima da energia máxima da banda de valência (Fig. 1.15).

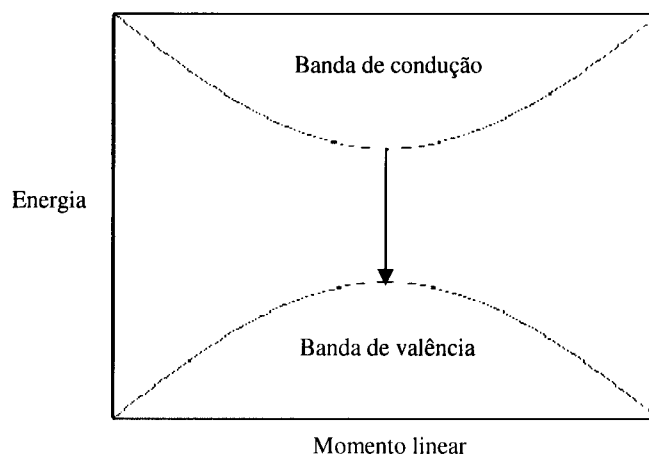


Fig. 1.15 Variação da Energia com o Momento Linear num semicondutor com hiato energético directo.

Deste modo, os electrões de energia mínima da banda de condução podem ser combinados directamente com as lacunas de energia máxima da banda de valência, conservando o seu valor de momento linear. A energia da recombinação é emitida na forma de um fóton.

Estas transições são permitidas pelas Leis da Conservação da Energia e do Momento Linear, pelo que são espontâneas e são conhecidas como recombinações radiactivas.

A cor da luz emitida pelo LED depende do material semiconductor utilizado na sua construção. Hoje em dia, consegue-se obter uma gama razoável de cores desde o infravermelho, com o GaAs, até ao ultravioleta, com o AlGaIn, passando pelas três cores primárias, vermelho do AlGaAs, verde do GaP e o azul do InGaIn, que, combinados, podem

produzir o LED branco. No entanto, actualmente já se consegue obter um LED branco, não pela sobreposição de LEDs das 3 cores primárias, mas utilizando semicondutores nanocristalinos na sua produção [12], sendo ainda necessário realizar muita investigação com vista a optimizar o seu processo de fabrico.

A vida útil dos LEDs é de 100.000 ou mais horas, contra por exemplo as 1.000 horas da lâmpada incandescente ou mesmo as 9.000 da lâmpada fluorescente. Os LEDs são actualmente os dispositivos luminosos mais eficientes, mas mesmo assim ainda se distanciam da perfeição “técnica” que a Natureza consegue atingir na emissão de luz nos pirilampos. Estas vantagens, a par das actuais preocupações energéticas mundiais, fazem com que os LEDs estejam a ter uma utilização cada vez maior, sendo apontados como a solução para a iluminação no futuro [13,14].

1.2.2.2. Semicondutores com Hiato Energético Indirecto

Nos semicondutores com hiato energético indirecto, pelo contrário, as transições vão ser proibidas por Momento Linear. Nestes casos, como se representa na Fig. 1.16, existe um desfasamento nos valores das energias mínima da banda de condução e máxima da banda de valência.

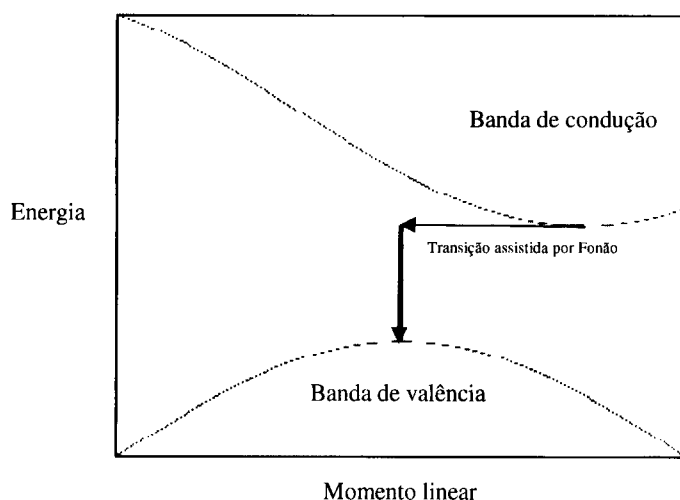


Fig. 1.16 Variação da Energia com o Momento Linear num semicondutor com hiato energético indirecto.

Este facto vai implicar que a transição de um electrão que tenha a energia mínima da camada de condução, para um ponto da camada de valência, com energia máxima, por emissão de luz, só vai ser possível com a emissão simultânea de um fonão que compense o excesso de energia que o electrão possui, devido ao facto de ter um momento linear desadequado a essa transição. No entanto, a emissão de um fonão com energia adequada tem uma baixa probabilidade de acontecer, na medida em que, usualmente, os fonões têm um momento linear muito baixo comparado com a diferença requerida. Então os electrões, tipicamente, acabam por abandonar a banda de condução através de processos não radiativos.

Deste modo, estes semicondutores, de que são exemplos os de Si e os de Ge, praticamente não sofrem recombinação radiactiva, pelo que não são utilizados nos componentes electrónicos de captação da energia solar ou em emissores de luz (LEDs). São, contudo, largamente utilizados nos componentes electrónicos não destinados à absorção ou emissão de luz, como, por exemplo, díodos, transístores, tirístores e uma multiplicidade de circuitos integrados (CI).

1.3. Quantum Dots

1.3.1. Constituição dos QDs

Os QDs são semicondutores de hiato energético directo que resultam, vulgarmente, da combinação de átomos de elementos dos grupos 12 e 15, 13 e 15 ou 13 e 16 da Tabela Periódica.

A grande diferença estrutural que existe entre os QDs e os semicondutores macroscópicos, apresentados no ponto anterior, é o número de átomos que entra na sua constituição. Enquanto que os últimos são estruturas macroscópicas, os QDs apresentam dimensões da ordem de grandeza de apenas algumas unidades ou dezenas de nanómetros (cerca de 10 - 50 átomos de diâmetro e 100 a 100 000 átomos no total do seu volume)[9]. Por essa razão, os QDs são muitas vezes referidos como partículas sem dimensões, ou seja, com dimensão zero.

A Fig. 1.17 mostra, de forma esquemática, o diminuto tamanho dos QDs.

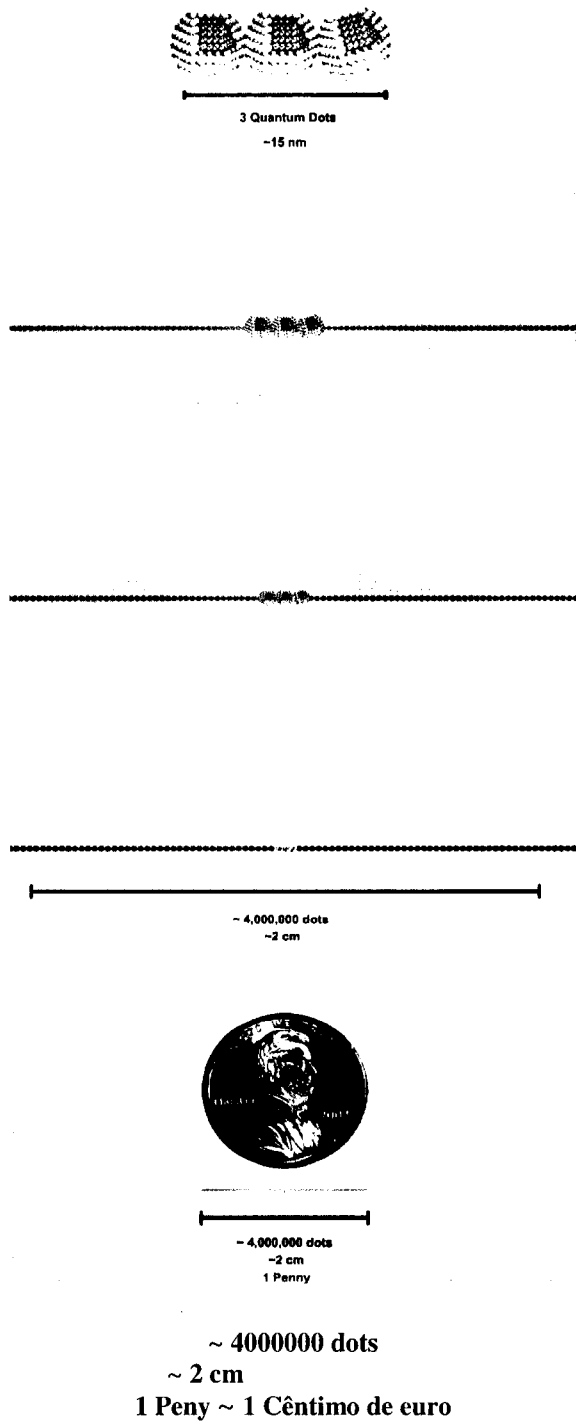


Fig.1.17 Visualização do tamanho dos QDs.

(<http://www.evidenttech.com/quantum-dots-explained/180.html>- última consulta em 23/10/2008).

1.3.2. Características/Propriedades dos QDs

Nos QDs, o raio de Bohr do excitão é menor do que o próprio diâmetro do cristal de um semiconductor macroscópico, facto que pode ser visualizado na Fig. 1.18.

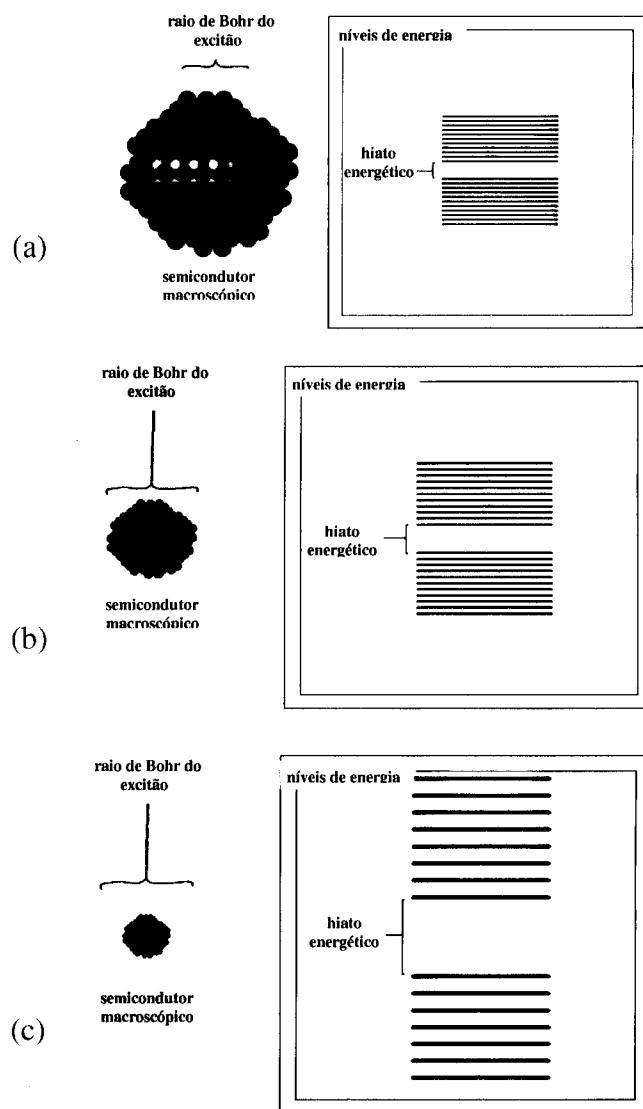


Fig 1.18 Comparação entre a energia do hiato energético de um QD e de um semiconductor vulgar.

(<http://www.evidenttech.com/quantum-dots-explained/180.html>- última consulta em 23/10/2008).

1.3.2.1. Confinamento Quântico

À medida que o número de átomos diminui, as bandas de valência e de condução vão ficando com tão poucos níveis electrónicos, que se tornam mais parecidas com os níveis electrónicos dos átomos ou das moléculas do que com as bandas dos semicondutores. O espaçamento entre estes níveis passa, também, a assemelhar-se mais com os hiatos energéticos que existem entre os níveis electrónicos de átomos ou moléculas discretas do que com os hiatos energéticos dos semicondutores macroscópicos, na medida em que os níveis vão ficando cada vez mais afastados. Desta forma, os QDs passam a ter também propriedades intermédias, entre as dos semicondutores macroscópicos e as dos átomos que os constituem.

Este fenómeno é conhecido por “**confinamento quântico**” e, nos QDs, ocorre a partir do momento em que o tamanho da nanopartícula é menor ou igual ao do raio de Bohr do excitão do respectivo semiconductor macroscópico, a_B (Fig. 1.18). O diminuto tamanho, associado com a elevada razão superfície/volume, permite que os QDs apresentem um confinamento quântico tridimensional.

Este confinamento pode ser interpretado de forma simples, utilizando o modelo quântico “partícula numa caixa” que, neste caso, considerando um QD ideal, pode ser referido como o modelo quântico da “partícula numa caixa esférica”.

1.3.2.2. Energia do Hiato Energético nos QDs

As energias dos estados quantificados das “bandas” de valência e de condução podem ser calculadas usando a equação de Schrödinger e a aproximação da massa efectiva. Contudo, considerando que tanto o electrão como a lacuna estão confinados num espaço menor do que o raio de Bohr do excitão, eles não podem ser considerados mutuamente independentes, tornando a solução da equação difícil de obter. Este problema foi tratado por alguns autores [15-17] tendo-se chegado à equação seguinte, que permite calcular a energia do hiato energético de um material confinado:

$$E_{1s1s} = E_g + \pi^2 \hbar^2 / (2 \mu a^2) - 1,786 e^2 / (\epsilon a) \quad (7)$$

onde a é o raio da partícula, μ é a massa efectiva do excitão, e a carga electrónica e ϵ a constante dieléctrica do semiconductor macroscópico.

Nesta equação, o primeiro termo corresponde ao valor da energia do hiato energético do semiconductor macroscópico, o segundo termo diz respeito à energia do confinamento e o terceiro termo faz a correcção para a interacção de Coulomb entre o electrão e a lacuna.

A equação (7) mostra que a diminuição do raio não só contribui para aumentar a energia relativa ao confinamento, numa dependência proporcional a a^{-2} , como também aumenta a interacção de Coulomb, numa dependência proporcional a a^{-1} .

QDs constituídos por um maior número de átomos apresentam maiores valores de raio, a , passando a ter, de acordo com a equação (7), menores energias de hiato energético e, consequentemente, emissões mais deslocadas para o vermelho (Fig. 1.19).

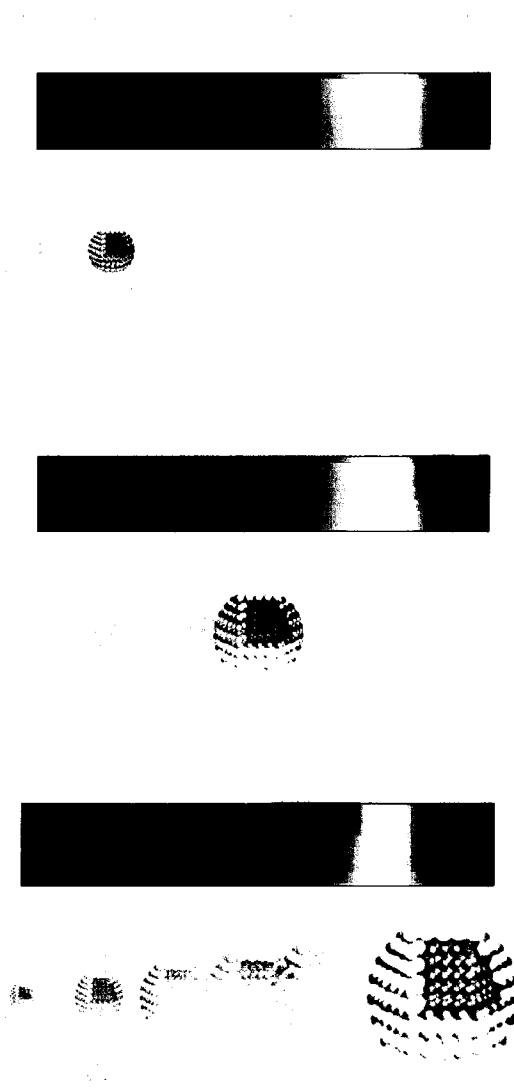


Fig 1.19 Relação entre o tamanho dos QDs e os respectivos picos de emissão

(<http://www.evidenttech.com/quantum-dots-explained/180.html>- última consulta em 23/10/2008).

Esta equação permite obter bons resultados para materiais com algumas centenas de átomos, cujo raio apresenta um valor próximo do raio de Bohr do excitão para o respectivo semiconductor macroscópico, $a \approx a_B$, que, por vezes, são referidos como materiais de confinamento fraco. Para nanocristais mais pequenos, cujo raio, a , é muito menor do que a_B , também conhecidos por materiais de confinamento forte, os resultados desta equação apresentam alguns desvios, na medida em que, por exemplo, o segundo termo da equação passaria a ter uma dependência proporcional a a^{-3} , e não a a^{-2} . Apesar disso, os desvios encontrados são, de uma forma geral, facilmente interpretados e ajustados, o que torna esta equação muito útil, também nesta situação.

1.3.2.3. Sintonia de Emissão nos QDs

Os QDs podem absorver qualquer fóton cuja energia seja superior a E_{1s1s} , apresentando, no entanto, sempre os mesmos valores de emissão, correspondentes aos valores da energia do seu hiato energético. Neste contexto, a equação (7) mostra que a tecnologia dos QDs permite sintonizar a energia dos fótons emitidos, alterando o tipo de material, ϵ , ou apenas por controlo do tamanho, a . O facto de se poder obter emissões em diferentes comprimentos de onda, com um mesmo tipo de material, modificando apenas o tamanho dos cristais, é uma particularidade que distingue, com grande vantagem, os QDs de todos os outros fluoróforos.

A emissão de energia nos QDs resulta da recombinação electrão – lacuna e é fortemente dependente da competição que existe entre este processo radiativo e mecanismos de recombinação não radiativos, que ocorrem também na superfície do nanocristal. Estes processos não radiativos ocorrem principalmente devido às imperfeições que o nanocristal apresenta na sua superfície e podem provocar decréscimos substanciais de rendimento quântico do QD.

1.3.2.4. Passivação de QDs

A grande razão superfície – volume, que os QDs apresentam, permite-nos actuar ao nível da superfície do QD, recobrando-a com uma camada de outro semiconductor com um hiato energético superior ao do semiconductor do núcleo, conseguindo, com este processo,

minorar os problemas causados pelos defeitos do nanocristal, melhorando significativamente o respectivo rendimento quântico. Este processo está esquematizado na Fig. 1.20 e é conhecido por passivação do QD.

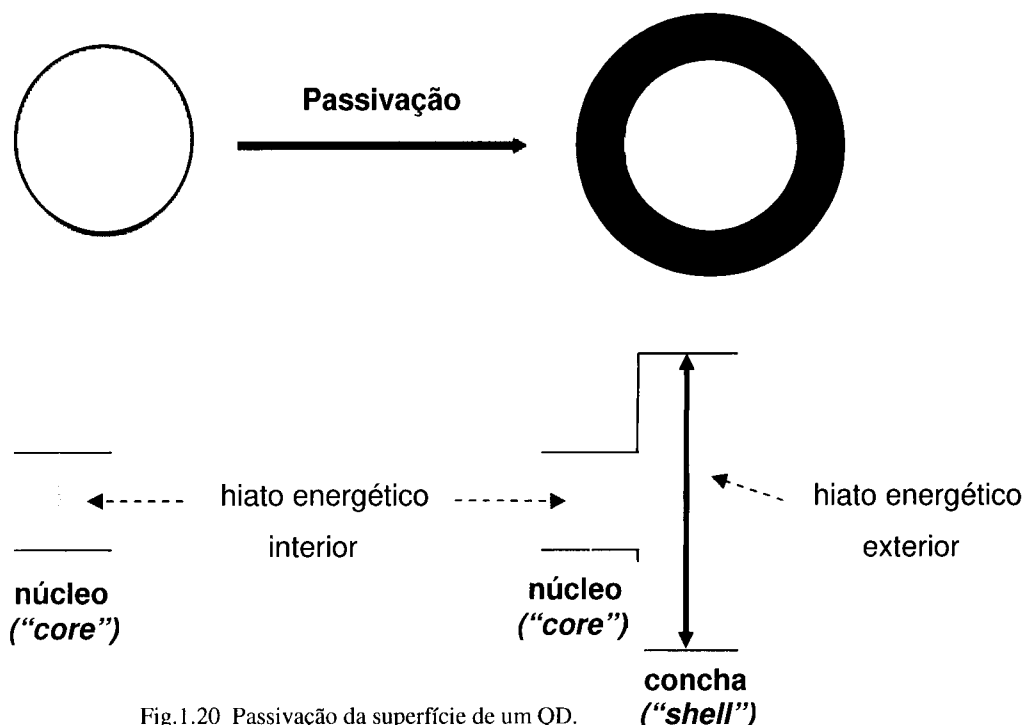


Fig.1.20 Passivação da superfície de um QD.

Nos sistemas assim obtidos e vulgarmente designados por sistemas *core-shell*, além de se conseguir, habitualmente, registar um valor de rendimento quântico muito bom, na ordem dos 50 %, consegue-se, também, obter QDs mais brilhantes, com melhor fotoestabilidade e maior resistência química. [18, 19]

Mais recentemente, registaram-se rendimentos quânticos de 70 a 85 % em sistemas de multicamadas exteriores, nomeadamente em QDs de CdSe recobertos com CdS e com ZnS. [20]

1.3.2.5. Interpretação da FWHM num QD

Enquanto que um QD ideal deveria apresentar um espectro discreto, semelhante ao atómico, nos espectros dos QDs reais, verifica-se sempre a existência de um espectro com uma banda relativamente larga, devida ao alargamento térmico. A banda de emissão no espectro de um QD, à temperatura ambiente, apresenta vulgarmente larguras de banda a meia altura (“*FWHM, full widths at half maximum*”) de alguns nanómetros. No entanto, o principal

motivo deste alargamento não é, habitualmente, o efeito térmico, mas sim o facto de ser quase impossível isolar, a partir da solução de síntese coloidal, um único tamanho de nanocristal, pelo que o espectro apresenta em simultâneo as emissões de QDs de tamanhos muito próximos. Mesmo assim, estamos a falar de distribuições de tamanho com variações inferiores a 5%, que se vão reflectir em bandas de emissão simétricas, aproximadamente Gaussianas, cuja FWHM é de apenas 25 a 30 nm.

1.3.2.6. Desvio de Stokes nos QDs

De tudo o que foi referido, podemos concluir que os QDs apresentam espectros de absorção com bandas muito largas, ao mesmo tempo que apresentam bandas de emissão bastante estreitas, quando comparadas com as respostas espectrais de muitos corantes luminescentes. A conjugação destas duas características permite que os QDs possam adquirir grandes desvios de Stokes, o que, inclusivamente, pode ser ajustado utilizando um comprimento de onda de excitação tão baixo quanto necessário, no sentido de facilitar a discriminação da emissão luminescente, sempre que esta diz respeito a vários QDs. É de referir, ainda, que estamos a salientar a possibilidade de utilização de uma única fonte de excitação na leitura simultânea de diferentes respostas radiativas, provenientes de QDs de vários tamanhos, ou com diferentes funcionalizações.

1.3.2.7. Funcionalização de um QD

A funcionalização de um QD consiste num processo de recobrir toda a superfície do QD, e respectiva(s) camada(s) exterior(es) de semiconductor(es), com moléculas que estabeleçam ligações fortes com a superfície do QD, numa das extremidades, deixando a outra extremidade livre para interagir com o meio.

Uma vez que rodeiam os QDs, estes ligandos têm ainda a vantagem de os estabilizar quimicamente em solução, o que se vai também reflectir num aumento da sua estabilidade luminescente. Os ligandos funcionam ainda como agentes que vão dificultar a agregação dos diferentes nanocristais, fenómeno que, naturalmente, tende a acontecer nestes sistemas.

Nalgumas situações mais exigentes chega a utilizar-se mais do que um tipo de moléculas, sendo estes processos designados por funcionalizações complexas. Nestes casos,

tem de se otimizar o processo, não permitindo que a funcionalização complexa diminua demasiado o rendimento quântico do QD.

1.3.3. Aplicações dos QDs

O interesse analítico dos QDs resulta da facilidade com que se pode modificar a sua superfície com ligandos hidrofílicos que contêm diversos grupos funcionais e que, como tal, podem ser adaptados a metodologias analíticas selectivas. Podíamos elencar, então, um sem fim de aplicações possíveis para estes QDs, tais como: serem incorporados em sensores que respondem, em solução aquosa, por exemplo, a variações de pH ou à presença de metais pesados; serem utilizados como marcadores fluorescentes de sistemas biológicos, com o intuito de estudar os processos bioquímicos produzidos nestes sistemas; incorporarem técnicas bioquímicas de monitorização em sistemas vivos de interesse biotecnológico; serem utilizados na área de diagnósticos clínicos ou no desenvolvimento de novas terapêuticas.

Em todas as aplicações em que os QDs são concorrentes dos corantes fluorescentes tradicionais, são, sem dúvida, os favoritos, com enorme vantagem.

Se os ligandos utilizados na funcionalização do QD forem hidrofóbicos, o que normalmente acontece quando a síntese ocorre em solventes orgânicos, o QD fica, eventualmente, mais apto para ser utilizado em sistemas fluorescentes sólidos, podendo até estar criadas condições para que este seja parte integrante de um polímero que se desenvolva à sua superfície, podendo fazer parte de um LED ou integrar um painel fotovoltaico, ou ainda ser utilizado como dopante num vidro de uma fibra óptica que seja usada em telecomunicações, rentabilizando de uma forma ímpar os respectivos processos.

Quando observamos atentamente uma imagem nocturna do mapa-mundo (Fig. 1.21), damo-nos conta de que, apesar de uma pequena parte aparecer densamente iluminada, uma grande parte da área habitada está completamente “às escuras”.

Numa pequena reflexão, podemos compreender a premência de “levar a luz” a inúmeras pessoas que continuam a viver ao ritmo do Sol, por não terem outra alternativa. A empresa americana *Kennedy & Violich Architecture, Ltd* [21] tem vindo a desenvolver, desde 2005, um projecto intitulado *The Portable Light Project* que leva à produção de pequenos dispositivos constituídos por células fotovoltaicas flexíveis, acumuladores e LEDs que permitem armazenar a luz do Sol durante o dia e, a partir dela, com custos bastante reduzidos,

iluminar as noites de algumas pessoas que moram em locais recônditos como, numa primeira fase do projecto, em povoados de indígenas mexicanos (Fig. 1.22).

Uma vez optimizada a aplicação de QDs no fabrico de LEDs e de painéis fotovoltaicos, poder-se-ão produzir dispositivos semelhantes a estes, mas mais económicos e eficientes.



Fig. 1.21 Imagem nocturna do mapa-mundo.

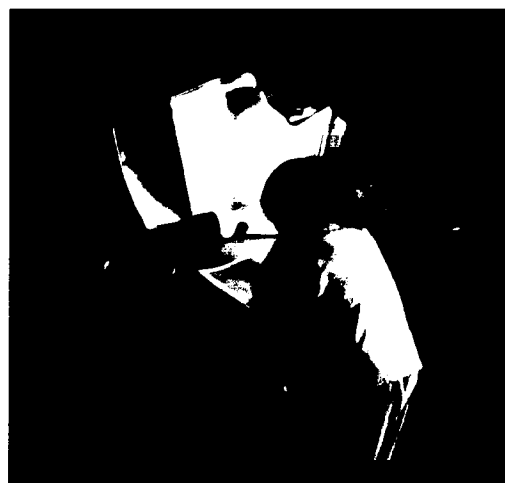


Fig. 1.22 Fotografias da aplicação do projecto *The Portable Light* [21].

A Fig. 1.23 apresenta, de forma sumária, diferentes campos de aplicação dos QDs, em torno dos quais se têm vindo a desenvolver estudos, desde a década de oitenta, com conclusões tão animadoras que prometem modificar a realidade tecnológica, tal como hoje a conhecemos.

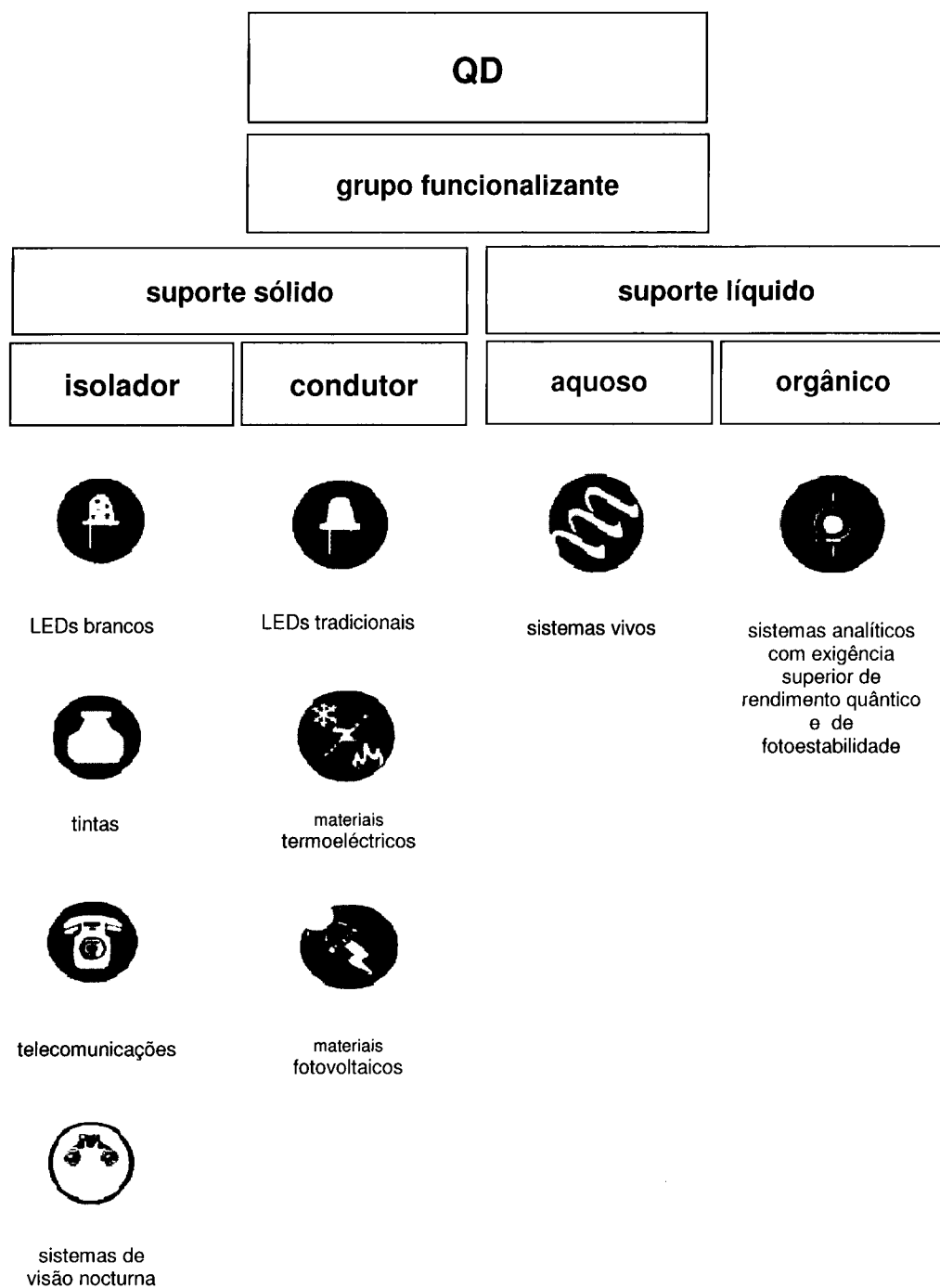


Fig. 1.23 Campos de aplicação dos QDs.

1.3.4. Processos de Síntese de QDs

1.3.4.1. Processos de Síntese Actualmente Utilizados na Produção de QDs

Os nanocristais semicondutores podem ser produzidos, essencialmente, por técnicas epitaxiais avançadas, ou por métodos de química coloidal.

Os métodos que utilizam a química coloidal tornam-se mais acessíveis porque dispensam os suportes ou substratos para a obtenção das nanoestruturas, ao contrário dos métodos baseados na deposição de vapor ou plasma organometálicos (“MOVPE, *metallorganic vapor phase epitaxy*”), ou no crescimento homo ou heteroepitaxial de feixe molecular (“BEM, *molecular beam epitax*”). A química coloidal evita, ainda, a necessidade de utilização dos equipamentos tecnológicos altamente exigentes que estão associados aos outros métodos.

A investigação que tem havido em torno da síntese coloidal tem tido como principal preocupação a optimização do rendimento quântico. No entanto, os métodos que usam estruturas no crescimento e sobreposição de camadas, apesar de conseguirem um controlo muito preciso da composição química dos materiais e de permitirem a obtenção de interfaces muito bem definidas, dando origem a nanocristais com alta qualidade cristalina, debatem-se com problemas sérios, no que diz respeito à funcionalização da superfície dos QDs.

Dentro da química coloidal existem duas possibilidades de síntese de QDs em solução, uma em meio não aquoso e outra em meio aquoso. A primeira utiliza solventes orgânicos de elevado ponto de ebulição, como a trioctilfosfina (TOP) ou o respectivo óxido (TOPO) [22, 23]. Os QDs assim obtidos não podem ser aplicados directamente em bioanálise, porque a sua superfície é hidrofóbica. Para se tornarem solúveis em sistemas biológicos, tem de se proceder à troca das moléculas que recobrem o núcleo por outras que sejam hidrofílicas. Aquando desta transformação, o rendimento quântico destes QDs diminui significativamente [24-26].

Quando comparada com a anterior, a **síntese aquosa** é mais reprodutível, mais barata e menos tóxica, além de que produz QDs solúveis em água e, como tal, em sistema biológicos [27]. Tem, no entanto, uma desvantagem, que é o facto de lhe estarem associados rendimentos quânticos mais baixos [18,19,26,28]. Com o objectivo de minorar este problema, têm vindo a ser investigadas, com êxito, condições experimentais que já permitem rendimentos quânticos bastante mais elevados, acima de 38% [29].

Apresentam-se, em seguida, algumas notas em torno das Teorias que suportam o crescimento de nanocristais em solução.

1.3.4.2. Fundamentos Teóricos da Síntese Coloidal de QDs

A principal dificuldade que o crescimento de QDs em solução apresenta é o facto de não ser conhecida, com detalhe, a relação que existe entre os diferentes parâmetros de reacção e o tamanho médio das partículas que vão sendo formadas ou a respectiva distribuição destas pela solução. O processo de crescimento de um sólido a partir de uma solução tem sido pouco investigado, contrariamente ao que seria de esperar, se pensarmos que é este o método químico mais popular na produção de uma grande variedade de nanopartículas.

Sabe-se, no entanto, que o crescimento de um sólido em solução pode ser explicado pela **Teoria da Nucleação**. De acordo com esta teoria, o crescimento de nanocristais em solução envolve dois processos, a nucleação propriamente dita, seguida do crescimento dos cristais. Criam-se condições experimentais para que a concentração da solução aumente rapidamente, atingindo, num curto intervalo de tempo, um valor acima da saturação. Aqui ocorre uma “explosão”, com o aparecimento de um grande número de núcleos. Estas partículas crescem rapidamente, levando a uma diminuição de concentração da solução abaixo do nível de nucleação, de acordo com o diagrama da Fig. 1.24.

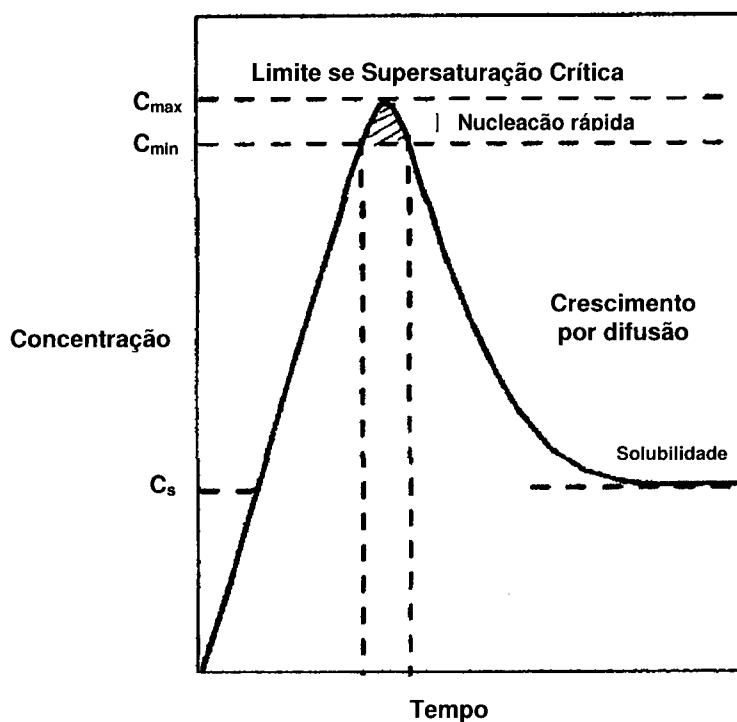


Fig. 1.24 Representação esquemática do processo de nucleação.

Segue-se então o processo de crescimento ou maturação dos cristais. Este fenómeno foi pela primeira vez descrito, em 1901, por Wilhelm Ostwald, sendo conhecido pelo nome de *Ostwald ripening*. Segundo Ostwald, este fenómeno é explicado pelos fundamentos termodinâmicos seguintes:

- Partículas maiores são energeticamente mais favoráveis do que partículas mais pequenas. Isto deriva do facto de as partículas que se encontram na superfície de um precipitado serem, termodinamicamente, menos estáveis do que aquelas que já se encontram ordenadas no seu interior.

- Partículas grandes, com elevadas razões superfície/volume, correspondem a um estado de energia mais baixo, por terem uma energia superficial menor.

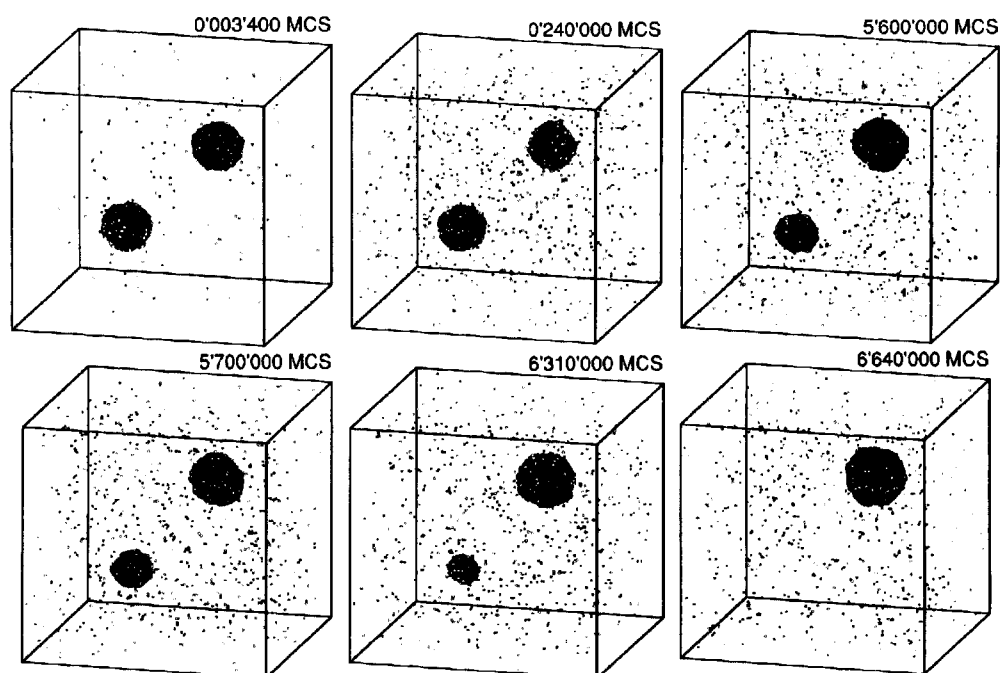


Fig. 1.25. Visualização do processo de *Ostwald ripening* – MCS significa microsegundo de reacção
(<http://www.roentzsch.org/OR/index.html> - última consulta em 23/10/2008).

- Na tentativa de adquirir uma maior estabilidade, o sistema desloca, por difusão, as partículas mais pequenas até à superfície das partículas maiores, ou seja, durante o processo de maturação, as partículas pequenas perdem átomos para as maiores, permitindo que estas últimas cresçam. Os pequenos cristais vão como que servir de “combustível” para o crescimento dos maiores.

- A cinética do crescimento dos cristais vai, então, ser condicionada pela difusão das partículas.

Este fenómeno só passou a ter uma interpretação quantitativa, 50 anos mais tarde, graças aos estudos de Lifshitz e de Slyozov, seguidos dos de Wagner, sendo as respectivas conclusões conhecidas por **Teoria de Lifshitz-Slyozov-Wagner, (LSW)** [30].

A aplicação da teoria LSW permite fazer previsões quantitativas acerca do comportamento dos cristais durante o seu crescimento, nomeadamente no que se refere à cinética da maturação dos cristais e à distribuição espacial das partículas de diferentes dimensões. No entanto, apresenta ainda algumas limitações, sendo que só pode ser aplicada a soluções muito diluídas, cujas fracções de volumes, Φ , V (partículas menores) / V (partículas maiores) seja próximo de zero, o que vai eliminar as interacções electrostáticas entre as diferentes partículas, afastando-se, deste modo, das condições reais. Esta teoria também assume uma distribuição casual das partículas na solução. Contudo, na Terra, as diferenças de densidade causam sedimentação, obrigando à introdução de parâmetros que permitam a correcção deste problema nos estudos virtuais que utilizam esta teoria.

No sentido de otimizar as condições de aplicação da teoria LSW, têm sido realizados ensaios na Space Shuttle, em situações de microgravidade, a = 10 μ g. Neste ambiente, têm-se conseguido resultados muito bons, na medida em que a microgravidade permite uma distribuição das partículas na solução muito mais uniforme, pois praticamente impede a sedimentação. Nestas condições reduz-se também, consideravelmente, a convecção, facto que é igualmente favorável à obtenção de bons resultados.

Na tentativa de ultrapassar os constrangimentos que a Teoria LSW apresenta, corrigindo, nomeadamente, a fracção Φ para valores maiores que zero, outros autores têm publicado modelos mais realistas do processo de maturação dos cristais. No entanto, nenhuma destas teorias consegue explicar, ainda, de forma completamente satisfatória, o fenómeno de *Ostwald ripening*.

É claramente necessário um maior investimento, tanto ao nível do trabalho experimental como do teórico, para ajustar as discordâncias subtis que actualmente existem entre as várias teorias, no sentido de verdadeiramente se compreender e controlar o processo de amadurecimento dos cristais em solução.

1.3.4.3. Algumas Referências Históricas da Síntese de QDs de CdTe

Desde sempre, a literatura aponta o método de síntese coloidal, como sendo aquele que permite obter melhores resultados para QDs de elementos dos grupos 12 e 15, por vezes referidos por QDs do tipo II-VI, onde se integram os nanocristais de CdTe.

Apesar de se encontrarem publicações de trabalhos sobre a preparação e estudos de QDs desde 1982 [31], a síntese de nanocristais de CdTe só surgiu por volta da década de 90 [15,32]. Isto deveu-se à dificuldade que houve em obter QDs de CdTe com estabilidade química e luminescente suficientemente aceitável.

A principal dificuldade encontrada na preparação destes QDs é a obtenção de fontes estáveis de Te^{2-} . Isto deve-se à reactividade que o telúrio sólido apresenta, em solução aquosa, na presença do oxigénio do ar, formando o respectivo óxido, TeO , facto que dificulta a redução de telúrio sólido a Te^{2-} . Para ultrapassar este problema, é necessário utilizar atmosferas inertes nesta fase da síntese.

Além disso, os processos mais utilizados na obtenção de QDs de CdTe durante alguns anos ocorriam apenas em meio orgânico, utilizando os reagentes trioctilfosfina (TOP) e óxido de trioctilfosfina (TOPO) [32,33]. Isto dificultava muito, como vimos anteriormente, a aplicação destes nanocristais em sistemas biológicos ou aquosos em geral. Além disso, apresentava problemas relacionados com o alto custo que envolvia a aquisição dos reagentes utilizados.

Felizmente, hoje em dia, conhecem-se processos que permitem a produção destes QDs com alto rendimento quântico, sintetizados directamente em meio aquoso e com custos muito mais baixos do que os referidos no parágrafo anterior.

O processo mais utilizado nesta síntese passa pela utilização de NaBH_4 como agente redutor do telúrio sólido e pela utilização de ligandos funcionalizantes que possuem um grupo tiol na extremidade que liga à superfície do QD e um outro grupo funcional na outra extremidade, que lhe permite estabelecer ligações, de acordo com a aplicação em vista.

Estas pequenas moléculas orgânicas contendo grupos SH, têm vindo a ser amplamente utilizadas nestas sínteses por corresponderem a óptimos estabilizantes destes QDs em meio aquoso. Isto deve-se ao facto de o enxofre apresentar uma grande afinidade química com os iões Cd^{2+} e Zn^{2+} , pelo que, neste caso, vai fixar-se com facilidade e com eficácia na superfície dos QDs, por se ligar fortemente ao cádmio aí existente.

Além disso, sabe-se que as suspensões de QDs sintetizadas com um pequeno excesso de tiois, em condições alcalinas, produzem a hidrólise parcial destes grupos, facto que vai resultar na incorporação dos átomos de enxofre na interface dos QDs com o meio.

No caso dos nanocristais de CdTe, esta hidrólise parcial vai contribuir significativamente para um aumento da luminescência dos cristais, visto que a camada que se forma na superfície dos QDs [34,35], sendo de CdS, apresenta um valor de hiato energético superior ao do CdTe (E_{gCdS} , é cerca de 2,50 eV e E_{gCdTe} cerca de 1,50 eV [36,37]), ocorrendo, desta forma, a passivação dos referidos nanocristais.

Neste trabalho, foi utilizado um processo de síntese coloidal, em meio aquoso. A opção por este método resultou do facto de, após uma vasta pesquisa bibliográfica e da aquisição de todo o conhecimento sobre QDs apresentado anteriormente, se ter concluído que este seria um processo que, supostamente, levaria a bons resultados, consistindo num conjunto de técnicas simples e economicamente viáveis.

1.3.5. Objectivo

Este trabalho tem como objectivo otimizar um processo de síntese de QDs de CdTe em solução aquosa e caracterizar os nanocristais obtidos, quanto à sua constituição, à sua morfologia e às suas propriedades fluorescentes. Pretende-se ainda funcionalizar os QDs obtidos com diferentes ligandos, a saber, ácido mercaptopropiónico (MPA), glutathione (GSH) e ácido mercaptosuccínico (MSS), por possuírem, todos eles, um grupo tiol, cujo átomo de enxofre tem facilidade em estabelecer uma ligação forte com a superfície do nanocristal, e apresentarem um outro grupo funcional, diferente em cada caso, que confere aos QDs reactividades específicas em determinados contextos químicos.

A scanning electron microscope (SEM) image showing a sample with several sharp, pointed features. The image is in grayscale and has a high-contrast, somewhat grainy appearance.

2. Secção Experimental

2.1. Reagentes

2.2. Material/Instrumentação

2.3. Síntese dos QDs

2.4. Purificação dos QDs

2.5. Preparação das amostras para SEM

2.1. Reagentes

Indicam-se, em seguida, os reagentes utilizados, referindo as respectivas percentagens de pureza:

Telúrio em pó, Te (99,997%); Cloreto de cádmio, CaCl_2 (99,99%); Tetraidroborato de sódio, Na BH_4 ($\geq 96\%$); Ácido mercaptopropiónico, MPA ($\geq 99\%$); Glutathione, L-GSH reduzida, ($\geq 99\%$); Ácido mercaptosuccínico, MSS ($\geq 99\%$); Água desionizada, (resistividade $> 4 \text{ M}\Omega/\text{cm}$); Azoto, (Puro); Tampão HEPES, 10 mM (pH 7,5).

Durante toda a síntese, utilizou-se água desionizada e desoxigenada. A desoxigenação da água foi efectuada fazendo com que esta se mantivesse em ebulição durante alguns minutos, findos os quais se arrefeceu e se fez atravessar por ela uma corrente de azoto. A borbulhação do azoto manteve-se ao longo de todo o processo, inicialmente na água e em seguida no vaso reaccional, com o duplo objectivo de manter a atmosfera inerte e de permitir uma agitação eficaz.

2.2. Material / Instrumentação

- Tubos de diálise Medicell International, M W CO 12,000-14,000 Da;
- Espectrofluorímetro Spex 3D, com uma lâmpada de xénon de 75 W e um detector CCD;
- Microscópio de varrimento electrónico (**SEM**), de alta resolução, com microanálise por dispersão de Raios X , (**EDS**), da FEI Quanta 400FEG/EDAX Génesis X4M , do Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

2.3. Síntese dos *Quantum Dots*

O processo de síntese seguido resultou de toda a pesquisa que foi sendo referida atrás e foi baseado nos artigos [35,37-39], introduzindo as modificações que se consideraram necessárias.

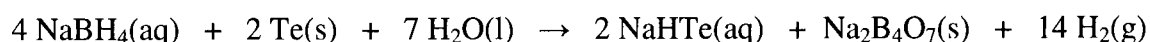
2.3.1. Descrição do Procedimento Experimental

Vai ser descrito, de uma forma pormenorizada, todo o procedimento experimental seguido e que foi comum às sínteses dos 3 tipos de QDs de CdTe estudados, apresentando-se, mais à frente, de forma esquemática, as particularidades referentes a cada um dos trabalhos.

2.3.1.1. Preparação do Hidrogenotelureto de Sódio

Transferiu-se uma determinada massa de NaBH_4 para um microbalão de vidro de 5 mL. Em seguida, adicionou-se um determinado volume de água e colocou-se a solução num shaker, para melhor dissolver o soluto. O frasco utilizado tinha um septum onde se espetaram duas agulhas de seringa. Uma das agulhas serviu para inserir a corrente de azoto e a outra para permitir a saída da mistura gasosa de N_2 e de H_2 , prevenindo o excesso de pressão dentro do frasco.

Adicionou-se o telúrio à solução preparada. A reacção não ocorreu de imediato, mas ao fim de algum tempo começou a notar-se libertação gasosa de H_2 à superfície do telúrio e a solução começou a apresentar a cor arroxeadada do NaHTe , que se estava a formar, de acordo com a equação química seguinte:



A reacção prosseguiu durante as 24 h seguintes. Ao fim desse tempo, o pó preto de telúrio tinha sido substituído pelo precipitado branco de tetraborato de sódio, a libertação de H_2 tinha cessado e a solução apresentava a cor referida anteriormente, só que muito intensa. A solução aquosa de NaHTe foi decantada e diluída a 100 ml, por adição de água.

2.3.1.2. Preparação dos Quantum Dots de CdTe com Revestimento de MPA, de GSH ou de MSS

Preparou-se a solução de CdCl_2 dissolvendo o sal necessário em 400 ml de água e adicionando a quantidade correspondente de ligando estabilizante, MPA, GSH ou MSS,

conforme a síntese em causa. Em seguida, procedeu-se à correcção do valor de pH para 6,5 por adição de NaOH, $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$.

A proporção molar dos reagentes utilizada é a seguinte:

1 mol de Te < > 2 mol de Cd < > 4,8 mol de ligando, MPA, GSH ou MSS

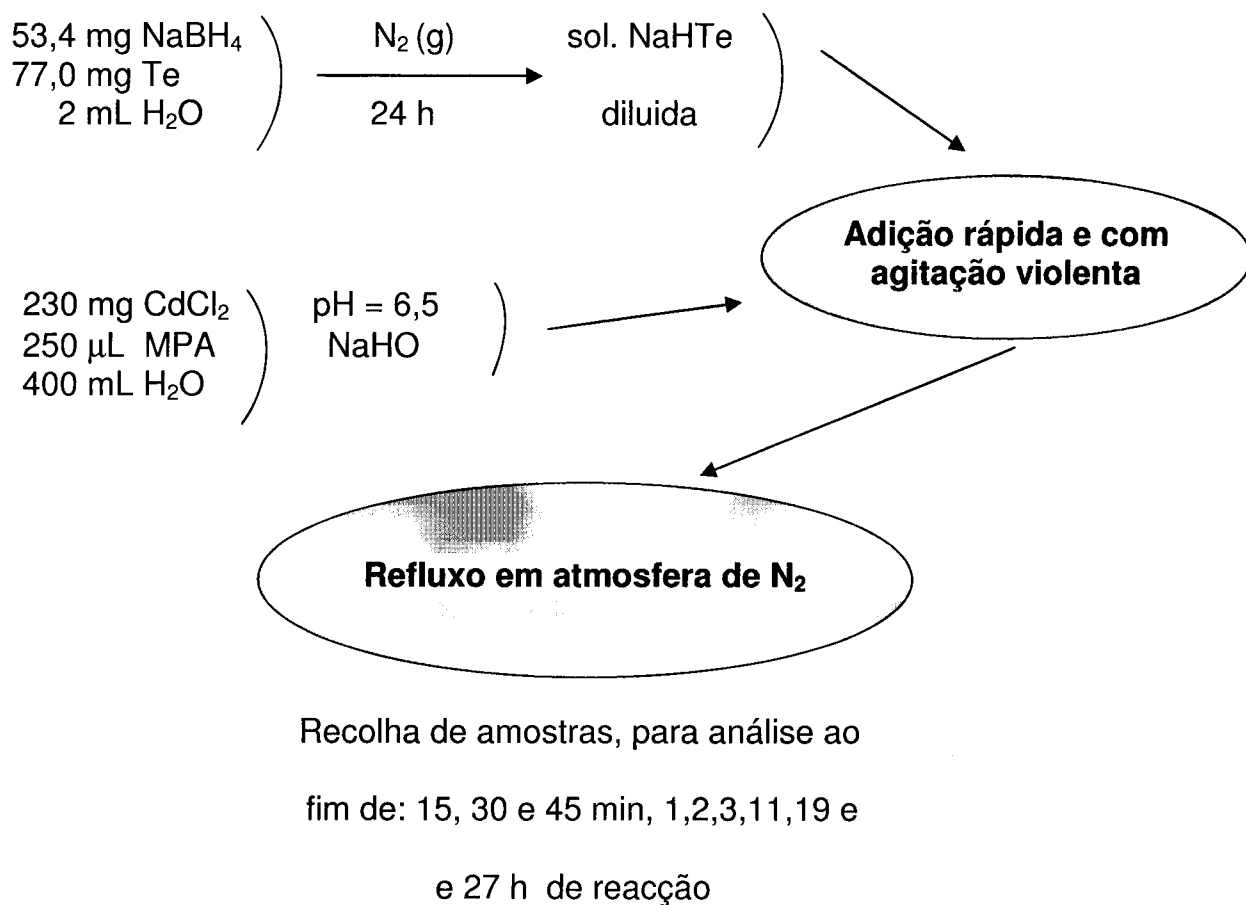
Para o passo seguinte usou-se um balão de fundo redondo de 500 mL assente numa manta de aquecimento. Este balão tinha um gargalo com vidro esmerilado, no qual se adaptou um condensador, atravessado interiormente por um tubo fino que transportava o N_2 .

A solução de CdCl_2 foi transferida para o balão e foi-lhe adicionada, rapidamente e com agitação vigorosa, facilitada por um incremento pontual do fluxo de azoto, a solução de NaHTe. Ligou-se a manta de aquecimento e manteve-se a solução em ebulição, a refluxar, durante várias horas. Durante esse tempo, em intervalos de tempo regulares, foram retiradas amostras para análise.

2.3.2. Procedimentos Experimentais

Nas Fig.s 2.1, 2.2 e 2.3 estão representados, de forma esquemática, os procedimentos experimentais seguidos em cada uma das sínteses realizadas.

Procedimento Experimental da Síntese de QDs de **CdTe** com **MPA**

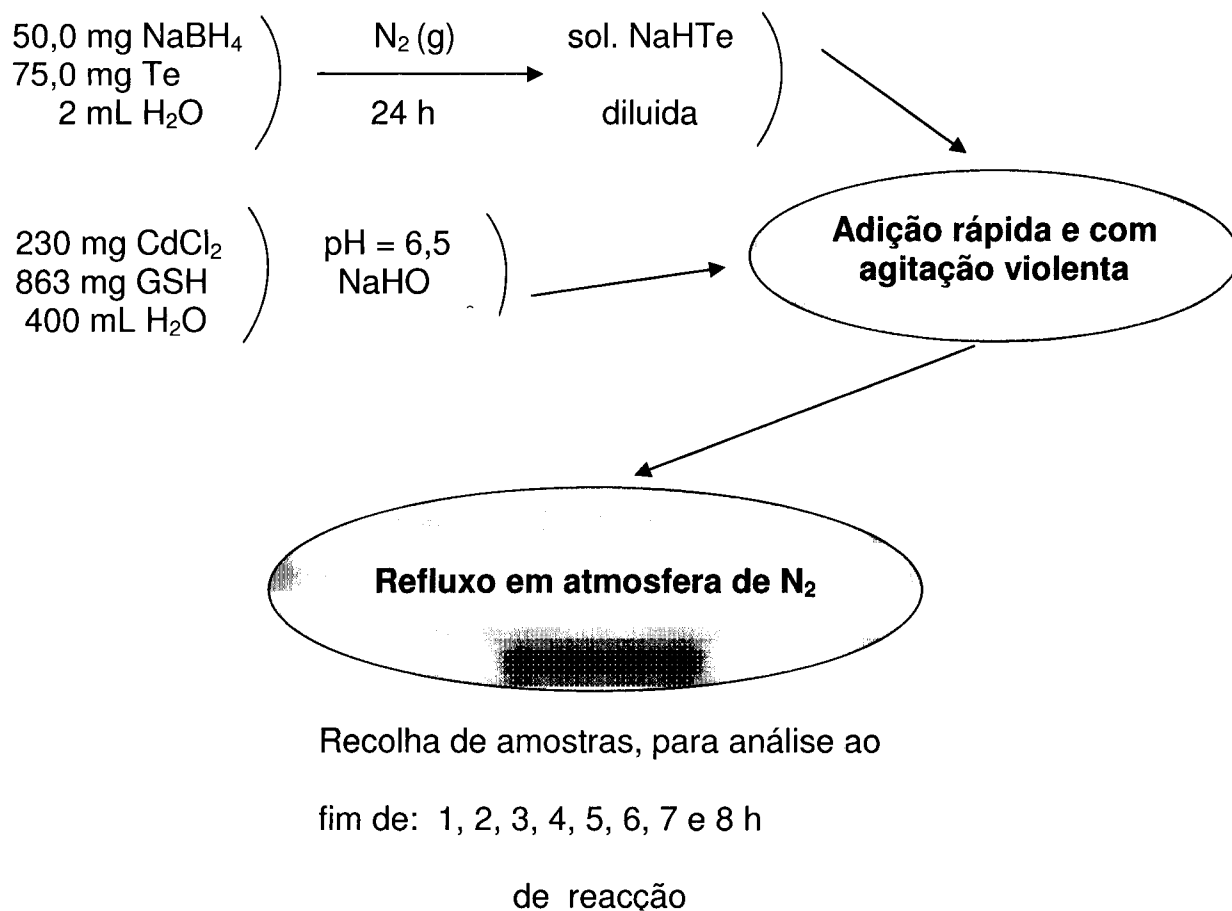


Notas:

- Apenas foram purificadas e estudadas as amostras com comprimentos de onda de emissão de 540, 580 e de 625 nm.
- As amostras foram armazenadas à temperatura ambiente.

Fig. 2.1 Representação esquemática do procedimento experimental seguido na síntese dos QDs de CdTe com MPA

Procedimento Experimental da Síntese de QDs de **CdTe** com **GSH**

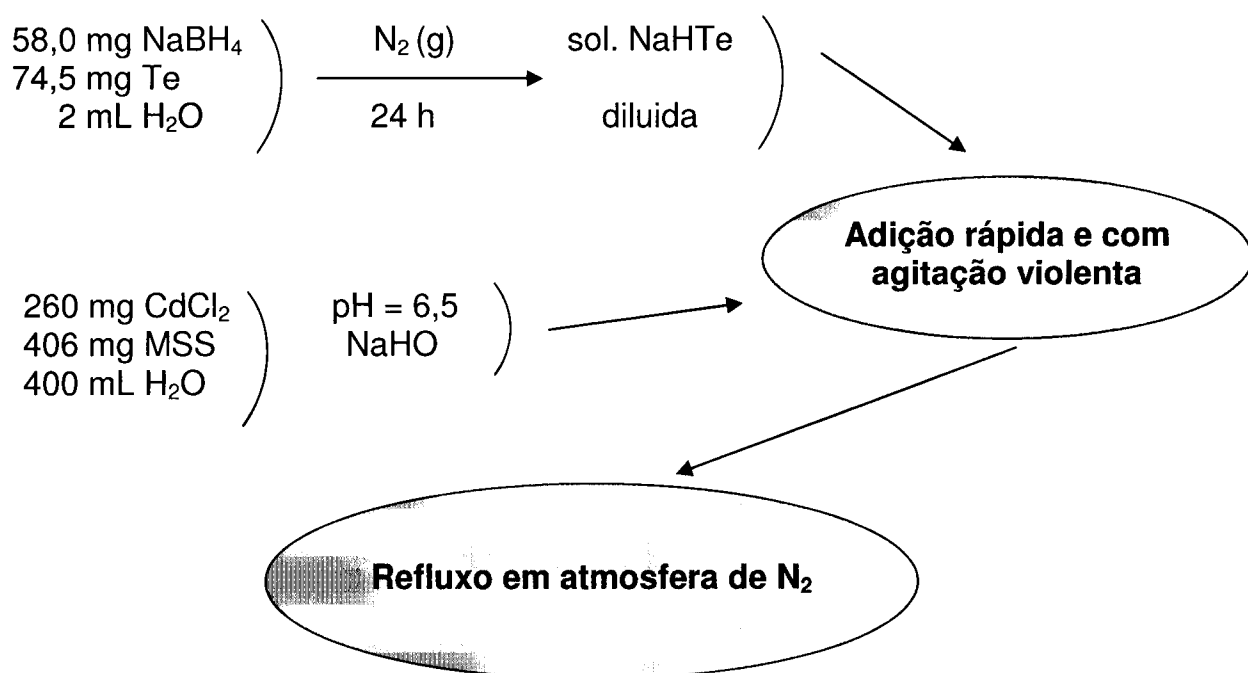


Notas:

- Apenas foram purificadas e estudadas as amostras com comprimentos de onda de emissão de 550 e 600 nm.
- As amostras foram armazenadas a 5°C.

Fig. 2.2 Representação esquemática do procedimento experimental seguido na síntese dos QDs de CdTe com GSH.

Procedimento Experimental da Síntese de
QDs de **CdTe** com **MSS**



Recolha de amostras, para análise
ao fim de 15 min e de meia em meia
hora até perfazer 7,5 h de reacção

Notas:

- Foi apenas purificada e estudada a amostra correspondente a 7 h de reacção.
- As amostras foram armazenadas à temperatura ambiente.

Fig. 2.3 Representação esquemática do procedimento experimental seguido na síntese dos QDs de CdTe com MSS.

2.4. Purificação dos QDs

Utilizaram-se duas estratégias na purificação dos QDs, a diálise e a precipitação.

2.4.1. Diálise

As soluções de QDs obtidas na síntese anterior foram dialisadas, durante 48 h, em água desionizada, utilizando, para tal, os tubos de diálise referidos anteriormente. Quando a concentração de sal diminuiu, os QDs coagularam e precipitaram. Verificou-se que os QDs mais volumosos foram os primeiros a precipitar. Em seguida, a suspensão obtida foi congelada e liofilizada.

2.4.2. Precipitação

Os QDs foram precipitados, adicionando às soluções obtidas na síntese igual volume de 2-propanol. Em seguida, o precipitado foi centrifugado e lavado com água desionizada, sem agitar, após o que se redissolveu em água. Voltou então a adicionar-se igual volume de álcool e repetiu-se o procedimento anterior. Por último, redissolveu-se o precipitado com água desionizada, nos QDs de MPA ou de MSS e com Hepes, 10 mM (pH = 7,5), nos QDs de GSH.

2.5. Análise de Fluorescência Molecular

As matrizes de excitação/emissão (EEM) da fluorescência dos QDs de CdTe funcionalizados com MPA ou funcionalizados com MSS, foram adquiridas numa gama de comprimentos de onda de excitação de 250 a 550 nm, e de emissão de 250 a 710 nm, com uma resolução de 5 nm, uma fenda, (“*slit*”), de 0,05 mm e um tempo de integração de 3s. As matrizes de excitação/emissão da fluorescência dos QDs de CdTe funcionalizados com GSH foram adquiridas nas mesmas condições das anteriormente referidas, excepto na gama de

comprimentos de onda de excitação e de emissão que passaram a ser de 199,4 a 396,4 nm e de 250 a 710 nm, respectivamente.

2.6. Preparação das Amostras para o SEM

Uma vez que os QDs têm muita tendência para se agregar, teve de se proceder de forma a evitar essa agregação, tanto quanto possível. Nesse sentido suspenderam-se pequeníssimas quantidades das amostras liofilizadas em álcool etílico, colocando, em seguida, uma gota desta suspensão directamente num dos suportes utilizados nos ensaios de SEM. Foram utilizados suportes de dois tipos, uns compactos de aço inoxidável e outros de rede de cobre com uma malha (“*mesh*”) de 400, revestida por uma película de carbono. Para que a amostra depositada no suporte ficasse bem seca, deixou-se em repouso cerca de 24 h.



3. Resultados e Discussão

3.1. QDs de CdTe com MPA

3.2. QDs de CdTe com GSH

3.3. QDs de CdTe com MSS

3.1. QDs de CdTe com MPA

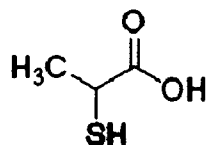


Fig. 3.1 Fórmula de estrutura do ácido mercaptopropiónico, MPA.

Na Fig. 3.1 apresenta-se a estrutura do MPA. Como se pode verificar, este ligando contém um grupo tiol, a partir do qual se liga ao núcleo do QD, apresentando um grupo carboxílico numa outra extremidade. As características químicas deste segundo grupo vão tornar o QD solúvel em água e vão permitir que ele possa interagir com o meio, nomeadamente como resposta a variações de pH. Uma parte das moléculas de MPA vai também libertar átomos de enxofre, permitindo que estes se liguem a alguns átomos de Cd da superfície do QD formando assim uma camada de CdS, em torno do núcleo.

Esta camada de CdS, cujo hiato energético tem uma energia superior à do CdTe, vai passivar o QD, conferindo-lhe um maior valor de rendimento quântico e maior fotoestabilidade.

Quando utilizado como revestimento dos QDs de CdTe, o MPA permite que estes possam ser utilizados como sensores ópticos de pH [35].

3.1.1. Síntese

No início do aquecimento, a solução reaccional apresentava uma cor amarela muito clara e muito transparente. Durante todo o tempo em que a reacção ocorreu foram-se verificando alterações ao nível da cor e da transparência da solução. A cor amarela clara passou a escura, depois a avermelhada e, por último, a vermelha muito escura. Ao longo das 27 h de refluxo, verificou-se que a solução se tornou cada vez mais turva. Este aumento da opacidade das amostras que foram sendo recolhidas dava a indicação de que as partículas formadas teriam um tamanho tanto maior quanto maior o tempo de reacção, facto que se veio a confirmar com os resultados que se obtiveram e que passam a ser apresentados.

A Fig. 3.2.a apresenta os espectros de emissão das soluções de QDs obtidas directamente da síntese. Na Tabela 3.1 estão registados os valores de algumas propriedades fotofísicas dos três QDs desta série que apresentam maiores valores de rendimento quântico.

Como se pode verificar, os QDs apresentam um desvio de Stokes entre 120 e 190 nm. O desvio de Stokes e a banda de emissão estão directamente relacionados com o tempo de refluxo, sofrendo, respectivamente, um aumento e um desvio para o vermelho.

Dos dados da Fig. 3.2.a, pode-se ainda concluir que a largura de banda a meia altura, FWHM, aumenta com o tempo de reacção, apresentando o valor máximo de 62 nm, na gama de comprimentos de onda testada, para 27 h de refluxo, indicando uma tendência crescente para a dispersão na distribuição dos tamanhos dos nanocristais.

A Fig. 3.2.b mostra a evolução do espectro de emissão dos QDs de CdTe sintetizados, em função do tempo de reacção. Pode-se verificar, de forma evidente que, tal como se previa, o tamanho das nanopartículas aumenta com o tempo de reacção e, conseqüentemente, a energia de confinamento de carga respectiva diminui, deslocando o comprimento de onda do pico máximo de emissão, dos QDs de CdTe em estudo para comprimentos de onda maiores, do verde/amarelo até ao vermelho. Deste modo, fazendo variar o tempo de reacção, o comprimento de onda de emissão das nanopartículas pode ser sintonizado de acordo com a emissão que se pretende obter. A análise da Fig. 3.2.b permite confirmar que o comprimento de onda de emissão destes QDs pode ser facilmente sintonizado entre 520 e 630 nm, fazendo variar apenas o tempo de reacção, de 15 min a 27 h.

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que todos os QDs podem ser excitados, usando uma única fonte de excitação, desde que essa fonte apresente uma gama apropriada de comprimentos de onda.

Maiores tempos de reacção permitiriam obter comprimentos de onda maiores ainda. No entanto, à medida que as partículas crescem, o seu confinamento quântico começa a diminuir, com um grande impacto nos rendimentos quânticos respectivos. Este efeito é facilmente observado na Fig. 3.2.c, onde se mostra a evolução da intensidade luminescente das soluções de QDs com o tempo de reacção. Para nanopartículas pequenas, a eficiência de emissão aumenta com o tempo de reacção. No entanto, para tempos de refluxo superiores a 12 h, verifica-se que os QDs obtidos sofrem uma diminuição acentuada do seu rendimento quântico.

Os QDs de CdTe com MPA sintetizados apresentam características fluorescentes semelhantes às de outros QDs com a mesma constituição, que existem na literatura, onde se podem encontrar valores de emissão de 487 nm, para o QD com maior valor de rendimento quântico [35], ou QDs com emissões entre 522 e 655 nm, numa gama de comprimentos de onda de excitação que varia entre 494 e 611 nm [40], bem como valores de FWHM que variam entre 30 e 60 nm [35].

Tabela 3.1: Propriedades fotofísicas dos QD de CdTe com MPA.

Propriedade \ Amostra	QD-3 h	QD-11 h	QD-27 h
Comprimento de onda de excitação (nm)	427	437	442
Comprimento de onda de emissão (nm)	546	578	627
FWHM	42nm (30eV)	44nm (28ev)	62nm (20ev)

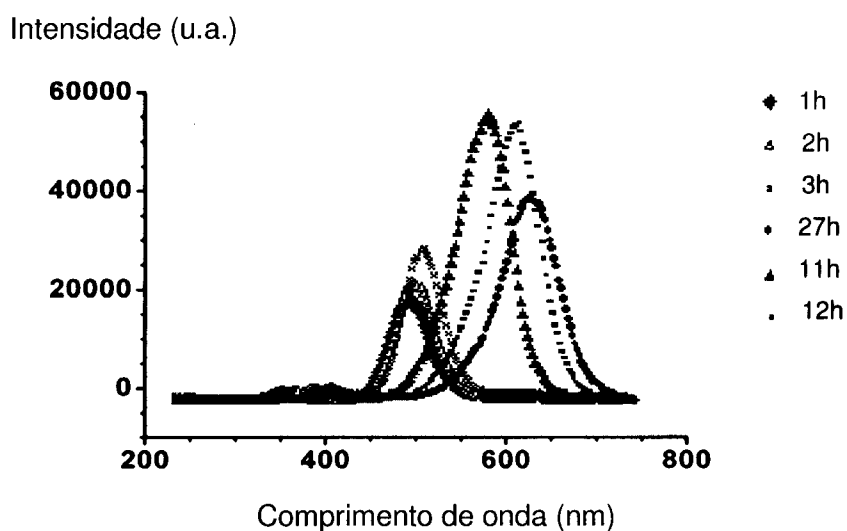


Fig. 3.2.a Variação da emissão de fluorescência dos QDs com MPA, ao comprimento de onda de excitação máximo, em função do tempo de reacção.

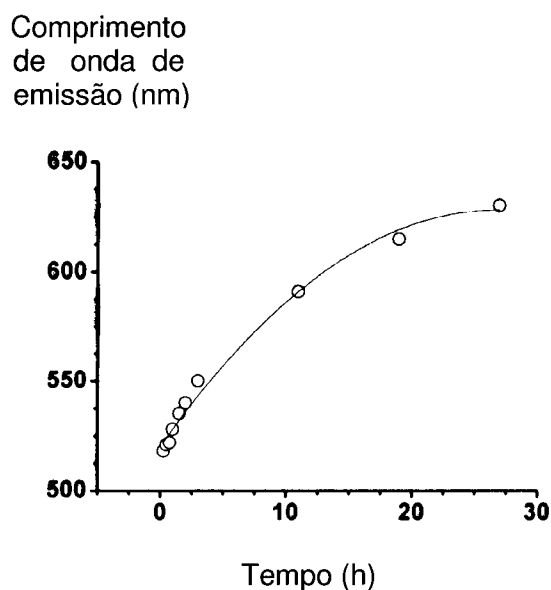


Fig. 3.2.b Variação do comprimento de onda no máximo de emissão dos espectros dos QDs de CdTe com MPA, em função do tempo de reacção.

Intensidade (u.a.)

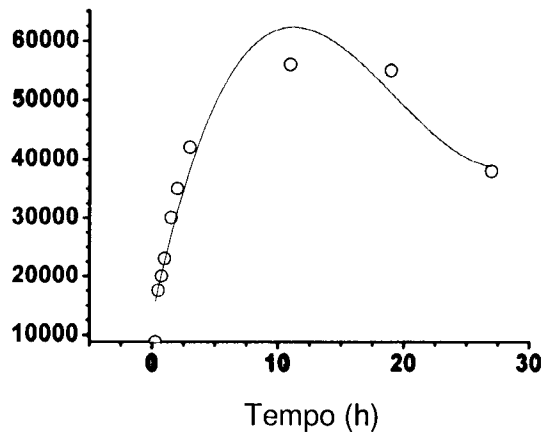


Fig. 3.2.c Variação da intensidade da emissão dos QDs de CdTe com MPA, em função do tempo de reacção.

Comprimento de onda de emissão (nm)

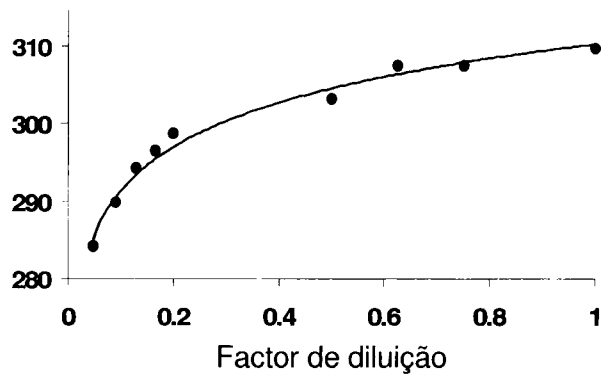


Fig. 3.2.d Variação do comprimento de onda de excitação do QD de CdTe com MPA-3 h, com a diluição da solução.

3.1.2. Caracterização

Para estudar o efeito da diluição das soluções de QDs nas suas propriedades fluorescentes, traçaram-se os espectros de excitação de soluções do QD de CdTe funcionalizado com MPA (3h), com diferentes factores de diluição, apresentando-se na Fig. 3.2.d o respectivo gráfico. Da análise deste gráfico, pode-se concluir que o comprimento de onda de excitação se desloca para valores menores à medida que a solução aquosa de QD se torna mais diluída. Pode-se ainda verificar que, para pequenas diluições, o comprimento de onda de excitação se mantém praticamente constante, diminuindo acentuadamente quando a diluição passa a ter valores superiores a 40% da concentração inicial. O deslocamento do comprimento de onda de excitação máximo, para valores menores, pode ser explicado pela agregação/desagregação dos QDs ou pelo efeito de filtro [41].

Apresentam-se, nas Fig 3.3.a e b, as imagens obtidas por SEM, para o QD de CdTe com MPA-3h. (Fig.3.3.a) e para um aglomerado de QDs de CdTe com MPA-11h (Fig.3.3.b). Na Fig. 3.4 podem-se observar os espectros EDS das 3 amostras de QDs de CdTe com MPA estudadas.

A imagem obtida por SEM para o QD-3 h (Fig.3.3.a) confirma o tamanho e a forma previstos para os respectivos cristais, permitindo verificar que as dimensões dos referidos QDs variam entre 6 e 20 nm. Para as duas outras amostras, constituídas por QDs mais volumosos, não se conseguiram obter imagens individuais, sendo apenas possível observar grandes aglomerados provenientes da coagulação destas nanopartículas, que tem tendência a ocorrer à medida que os QDs ficam maiores. Um desses aglomerados, do QD-11 h, pode ser observado na Fig. 3.3.b.

As análises EDS permitem-nos observar a presença de Cd e de Te nas amostras, bem como a de S, proveniente do ligando. Estes dados, por si só, dão-nos uma indicação de que podemos estar na presença de QDs de CdTe, funcionalizados com MPA, como previsto.

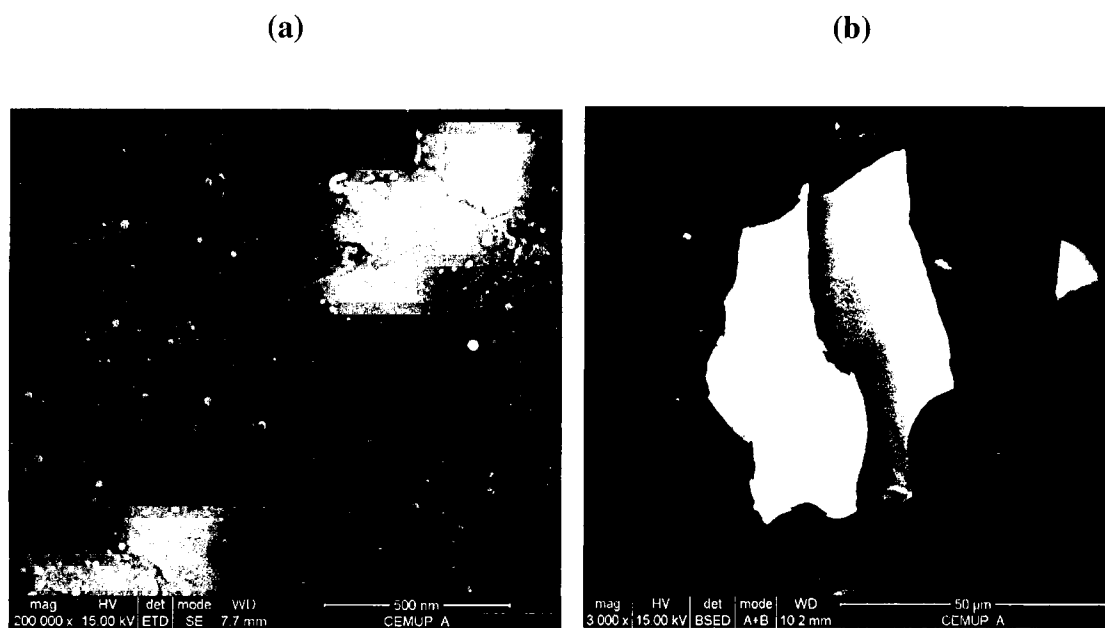


Fig. 3.3 Fotografias obtidas por SEM do QD de CdTe com MPA 3h (a); 11 h (b).

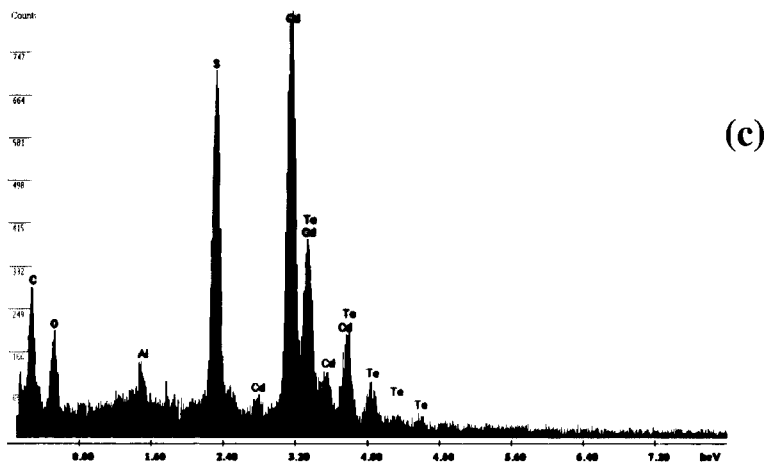
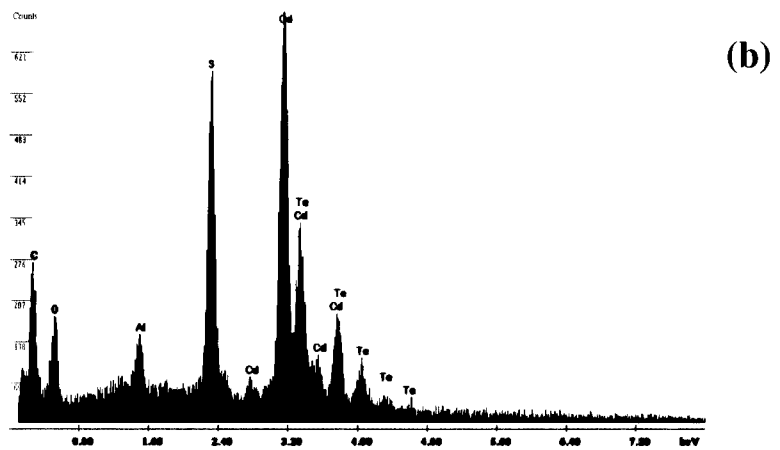
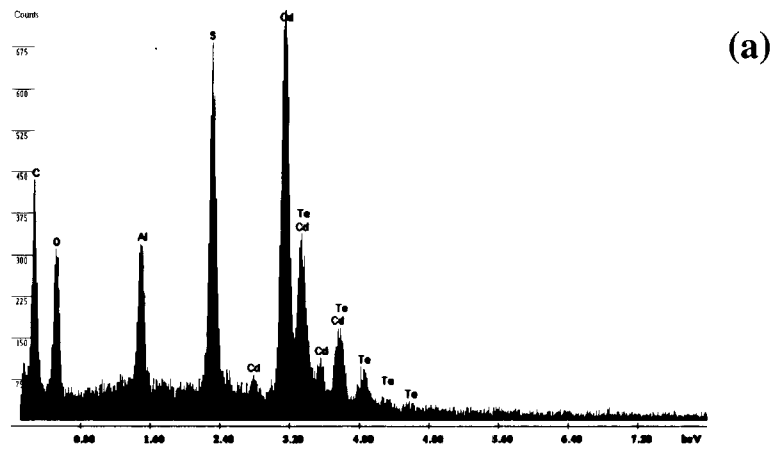


Fig. 3.4 Espectros EDS dos QDs de CdTe com MPA, 3h.(a); 11h, (b); 27h, (c).

3.1.3. Conclusões

As propriedades fluorescentes que os nanocristais revelam ter, nos diferentes ensaios realizados, a par dos resultados das análises EDS, que evidenciam a presença de Cd, Te e S nas amostras, permitem confirmar que os cristais sintetizados são, efectivamente, QDs de CdTe funcionalizados com MPA.

Os QDs de CdTe com MPA sintetizados foram testados, com êxito, em ensaios de pH, em solução aquosa (Ver Apêndice).

A resposta destes QDs a variações de pH do meio foi também testada em reacções químicas observadas ao Microscópio Confocal. Estes últimos ensaios fizeram parte de estudos exploratórios, ainda não publicados, realizados no IBMC.

3.2. QDs de CdTe com GSH

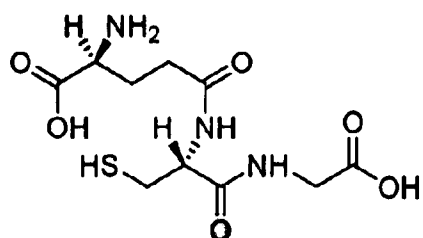


Fig. 3.5 Fórmula de estrutura da glutathione, GSH.

Na Fig. 3.5 apresenta-se a estrutura da GSH. Quando comparada com o MPA, a GSH apresenta o mesmo grupo tiol, que lhe permite, igualmente, a ligação ao núcleo do QD e apresenta dois grupos carboxílicos que o tornam hidrofílico. Os dois ligandos diferem ainda no valor da massa molar, que é bastante superior na glutathione, ($\text{GSH}, 307,3 \text{ g mol}^{-1}$ e $\text{MPA}, 106,1 \text{ g mol}^{-1}$) e no facto de o GSH ter azoto na sua constituição, o que não acontecia no anterior. Do mesmo modo, vai haver tendência para que parte dos átomos de S do grupo tiol se libertem da molécula e se liguem a átomos de Cd, formando a respectiva concha de CdS.

Quando utilizada no revestimento dos QDs de CdTe, a glutathione permite que estes possam ser utilizados em sensores de metais pesados, nomeadamente de chumbo e de mercúrio [42].

3.2.1. Síntese

À semelhança do que aconteceu na síntese dos QDs de CdTe com MPA, a solução reaccional, no início do refluxo, apresentava uma cor amarela muito clara e muito transparente. Durante todo o tempo em que a reacção ocorreu, foram-se verificando alterações ao nível da cor e da transparência da solução. A cor amarela clara passou a amarela escura, chegando, no entanto, a atingir, apenas, uma tonalidade amarela avermelhada e nunca a vermelha escura referida na síntese anterior. A transparência, ao fim de muito pouco tempo de reacção, começou a desaparecer, dando lugar a uma solução muito opaca, que, no final das

7 h de refluxo já apresentava um resíduo sólido. O aumento da opacidade era notório nas amostras que foram sendo recolhidas e dava a indicação clara de que o tamanho das partículas aumentava com o tempo de reacção, facto que veio a ser confirmado com os resultados obtidos, que passam a ser analisados.

A Fig. 3.6 apresenta os espectros de emissão das soluções de QDs obtidos directamente da síntese, em função do tempo de reacção. A Fig. 3.7.b mostra a evolução do máximo dos espectros de emissão das diferentes nanopartículas obtidas, apresentando-se na Fig. 3.7.a as respectivas intensidades de emissão, em função do tempo de reacção.

A análise das Figs 3.6 e 3.7 a e b, mostra que, à semelhança dos QDs de CdTe com MPA, também o tamanho dos QDs aumenta com o tempo de reacção, facto que provoca uma diminuição da energia de confinamento de carga e, consequentemente, um aumento do comprimento de onda de emissão. Verifica-se ainda na Fig. 3.7.a, que, após 3 h de reacção, a intensidade da fluorescência começa a baixar, como consequência da diminuição do confinamento quântico. Nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, a amostra de QD de CdTe com GSH com maior valor de intensidade de emissão emite a 550 nm (QD₅₅₀). No entanto, foi também separada e estudada uma outra amostra, correspondente a 7 h de reacção, cujo valor máximo de emissão se situa nos 600 nm (QD₆₀₀).

A Tabela 3.2 apresenta os valores de algumas propriedades fotofísicas dos QD₅₅₀ e QD₆₀₀.

A análise da Tabela 3.2 mostra que, apesar da notória variação dos comprimentos de onda de emissão com o tempo de reacção, os dois máximos de excitação correspondentes às larguras de banda a meia altura (FWHM) do QD₅₅₀ e do QD₆₀₀, não distam demasiado, apresentando valores de 351 e 367 nm, para 62 e 49 nm, respectivamente. Pode ainda verificar-se que os QDs apresentam um desvio de Stokes bastante razoável, 199 nm para o QD₅₅₀ e 233 nm para o QD₆₀₀.

Os QDs de CdTe funcionalizados com GSH sintetizados apresentam um comportamento semelhante ao de outros QDs, igualmente revestidos por este ligando, mas com diferentes núcleos, a saber: CdSe, máximo de emissão, 533 nm e FWHM, 49 nm [43]; QDs de ZnCdSe, máximo de emissão, 469 nm [42]. Encontram-se também, na literatura, valores próximos dos obtidos, para QDs com a mesma constituição, CdTe com GSH, tais como: máximo de emissão 469 nm [42] e gama de emissão de 510 a 630 nm [43].

Intensidade (u.a.)

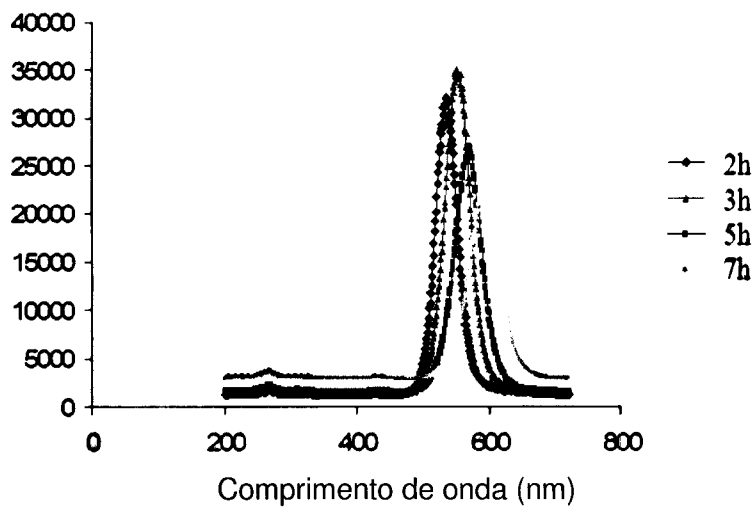
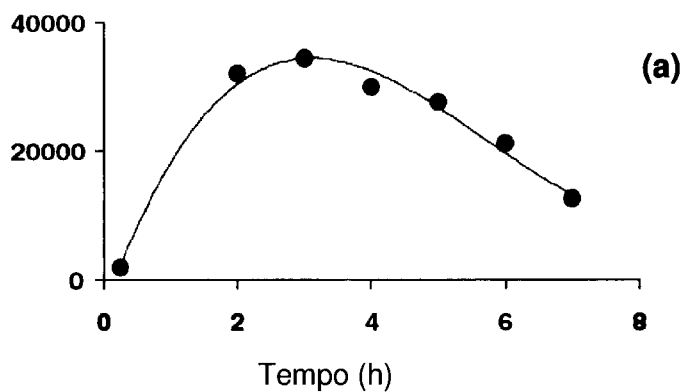


Fig. 3.6 Variação da emissão de fluorescência dos QDs com GSH, ao comprimento de onda de excitação máximo, em função do tempo de reação.

Intensidade (u.a.)



Comprimento de onda de emissão (nm)

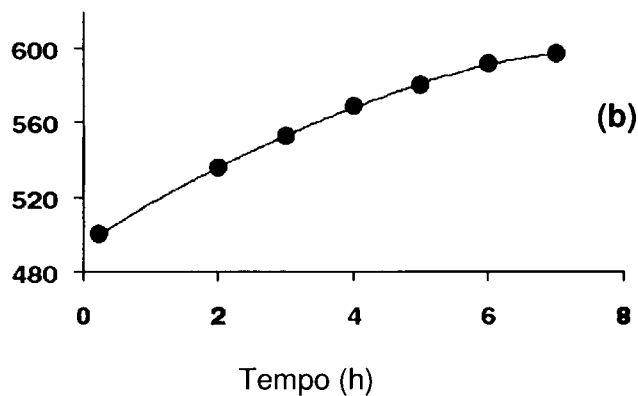


Fig. 3.7 Variação do máximo da intensidade da fluorescência (a), e do espectro de emissão (b), dos QDs de CdTe com GSH, em função do tempo de reação.

Tabela 3.2. Propriedades fotofísicas dos QDs de CdTe com GSH.

Propriedade \ Amostra	QD ₅₅₀	QD ₆₀₀
Comprimento de onda de excitação (nm)	351	367
Comprimento de onda de emissão (nm)	550	600
FWHM	62nm (20eV)	49nm (25eV)

3.2.2. Caracterização

A Fig. 3.8 mostra as imagens de SEM do QD₅₅₀ sintetizado. Pode-se verificar que estes QDs apresentam dimensões da ordem dos 30 nm. Observa-se ainda a presença de grandes aglomerados na Fig. 3.8 b, em cuja estrutura se podem distinguir claramente a presença dos pequenos nanocristais.

A imagem de SEM do QD₆₀₀, não permitiu a detecção individual dos QDs, tendo-se observado, apenas, partículas de maiores dimensões que correspondiam a um conjunto de nanocristais coagulados.

As Fig.s 3.9 e 3.10 apresentam os espectros EDS dos 2 QDs de CdTe com GSH estudados.

As análises EDS confirmam a presença de Cd e de Te na amostra, bem como de enxofre e de azoto, que se encontram na constituição da glutathiona, dando uma boa indicação de que os nanocristais sintetizados têm a constituição que, à partida, se previa.

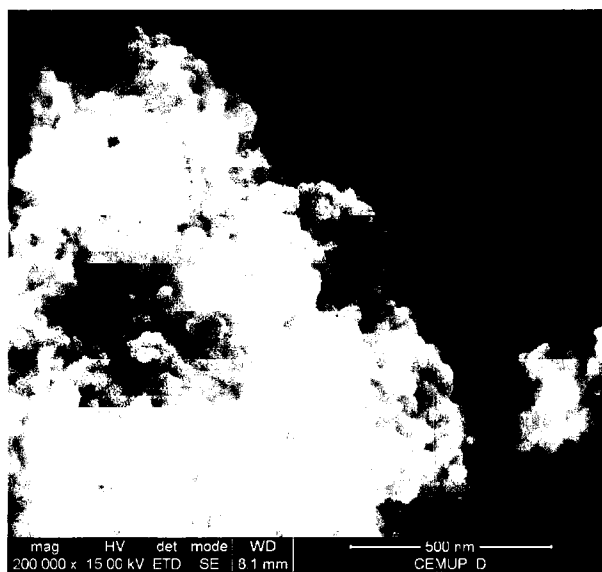
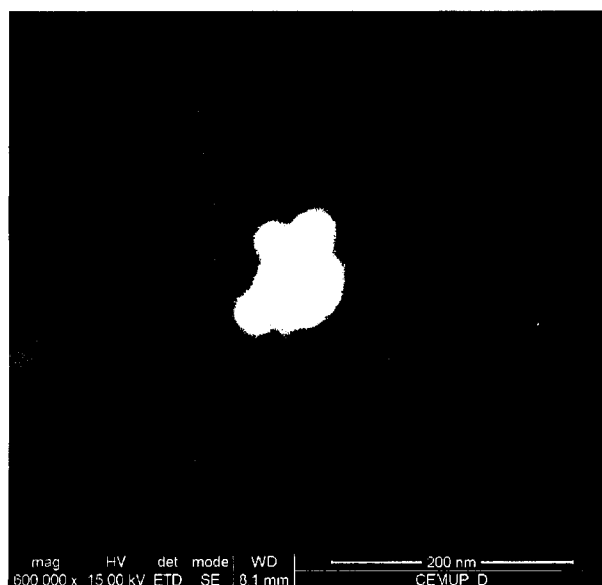


Fig. 3.8 Imagens de SEM do QD₅₅₀ de CdTe com GSH, com diferentes ampliações.

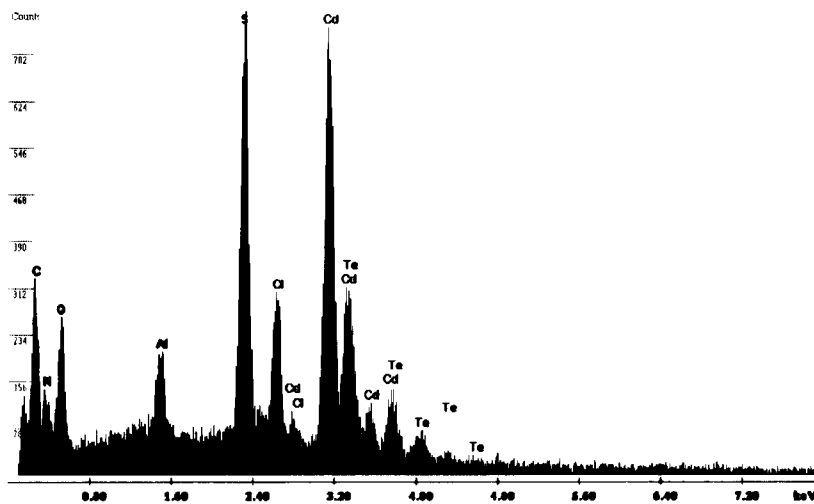


Fig. 3.9 Espectro EDS do QD₅₅₀.

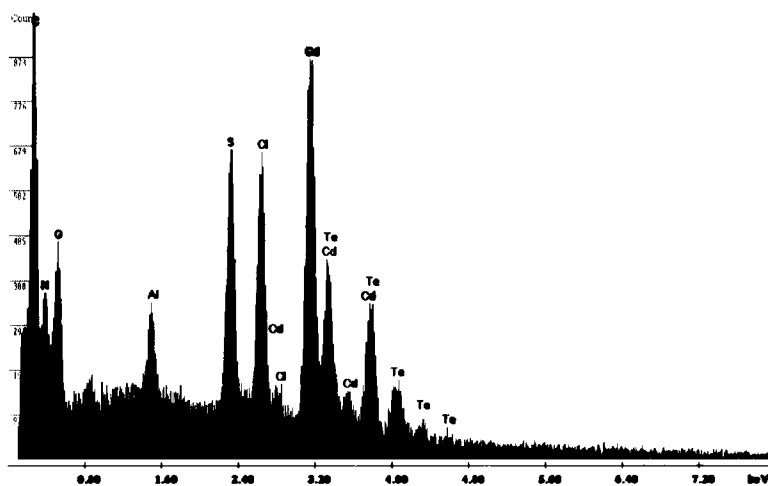


Fig. 3.10 Espectro EDS do QD₆₀₀.

3.2.3. Conclusões

Os resultados das análises de EDS, evidenciando a presença dos elementos Cd, Te, S e N nas amostras, juntamente com a confirmação das propriedades fluorescentes que os ensaios efectuados revelaram, permitem confirmar a presença de QDs de CdTe, funcionalizados com GSH.

As soluções de QDs de CdTe com GSH sintetizadas foram testadas, com êxito, em sensores ópticos de Pb^{2+} (Ver Apêndice).

3.3. QDs de CdTe com MSS

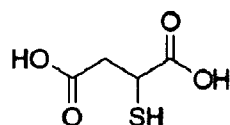


Fig. 3.11 Fórmula de estrutura do ácido mercaptosuccínico, MSS.

A Fig. 3.11 apresenta a estrutura do MSS. Como se verifica, o MSS apresenta, mais uma vez, um grupo tiol, cujo S lhe permite estabelecer ligações fortes com o Cd superficial do QD. Apresenta ainda dois grupos carboxílicos que lhe permitem funcionalizar o QD, tornando-o solúvel em água. À semelhança do que se referiu para os QDs apresentados anteriormente, também neste caso se verifica que parte dos átomos de S do grupo tiol se vão libertar da molécula, ligando-se a átomos de Cd para formar CdS, conseguindo, deste modo, fazer a passivação dos nanocristais.

O MSS confere aos QDs de CdTe características ópticas tais que permitem a sua utilização em análise quantitativa de compostos fenólicos [44].

3.3.1. Síntese

A solução reaccional, ao contrário do que se verificou nas sínteses anteriores, revelou sempre uma grande transparência, que manteve ao longo de, pelo menos, três meses. No início do refluxo apresentava uma cor amarela esverdeada, que foi passando a amarela alaranjada, no decorrer da síntese.

A Fig. 3.12.a apresenta os espectros de emissão das soluções de QDs obtidas directamente da síntese, em função do tempo de reacção. A Fig. 3.12.b mostra a evolução do espectro de emissão dos diferentes QDs de CdTe com MSS sintetizados, apresentando-se na Fig. 3.12.c as respectivas intensidades de emissão, em função do tempo de reacção.

A análise das Figs 3.12.a e 3.12.b mostra que, apesar de as soluções recolhidas se terem mantido completamente transparentes, também neste tipo de QDs o comprimento de onda de emissão das amostras aumenta com o tempo de reacção. Este facto só pode ser

justificado pela diminuição da energia de confinamento de carga que está directamente relacionado com o aumento do tamanho dos QDs.

Nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, a amostra de QD de CdTe com MSS com maior valor de intensidade de emissão corresponde à amostra recolhida ao fim de 5 h de refluxo e emite a 547 nm. No entanto, foi também separada e estudada uma outra amostra, correspondente a 7 h de reacção, cujo valor máximo de emissão se situa nos 558 nm. Na Tabela 3.3 apresentam-se algumas propriedades fotofísicas das duas amostras de QDs de CdTe com MSS estudadas. Como se pode verificar, os QDs com 5 h e 7 h de reacção, apresentam um desvio de Stokes de 163 nm e de 171 nm, respectivamente. O desvio de Stokes e a banda de emissão estão directamente relacionados com o tempo de refluxo, sofrendo, respectivamente, um aumento e um desvio para o vermelho.

Da análise da Fig. 3.12.a, bem como dos dados da Tabela 3.3, pode-se ainda concluir que a largura de banda a meia altura (FWHM) se mantém aproximadamente constante ao longo da reacção, na gama de comprimentos de onda testada, apresentando os valores de 43 nm e de 45 nm, respectivamente, para os QDs com 5 h e 7 h de reacção. Estes valores indicam que, no intervalo de tempo que decorreu entre a recolha das duas amostras estudadas, não se verificou um aumento significativo da dispersão na distribuição dos tamanhos dos nanocristais.

Verifica-se ainda, na Fig. 3.12.c, que a intensidade de emissão não teve uma variação tão brusca como nos QDs anteriormente referidos, tendo-se apenas notado uma pequena diminuição do confinamento quântico, com reflexo na respectiva intensidade da fluorescência, a partir das 5 h de refluxo.

Tabela 3.3: Propriedades fotofísicas dos QD de CdTe com MSS.

Propriedade	Amostra	
	QD (5h)	QD (7h)
Comprimento de onda de excitação (nm)	384	387
Comprimento de onda de emissão (nm)	547	558
FWHM	43nm (29eV)	45nm (28eV)

Intensidade (u.a.)

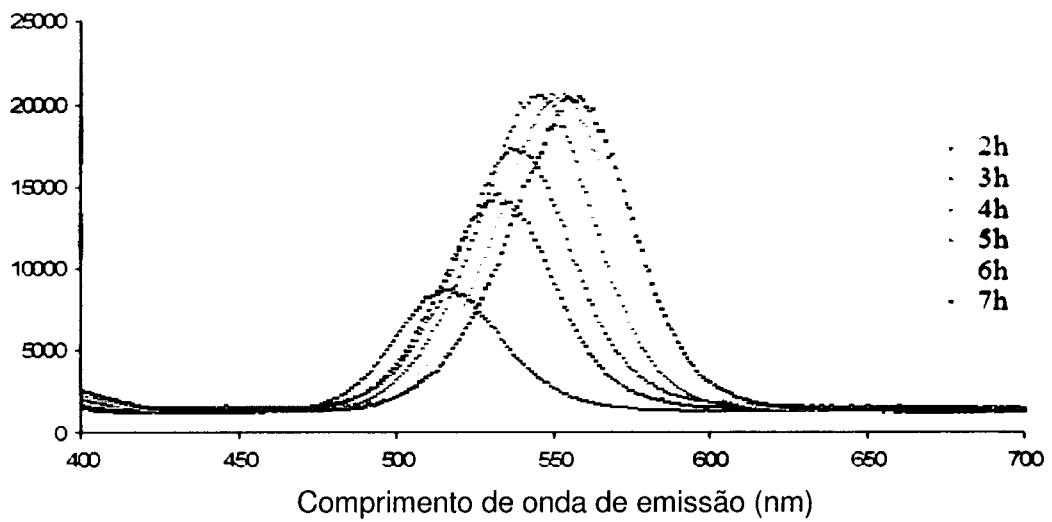


Fig. 3.12.a Variação da emissão de fluorescência dos QDs de CdTe com MSS, ao comprimento de onda de excitação máximo, em função do tempo de reacção.

Comprimento de onda de emissão (nm)

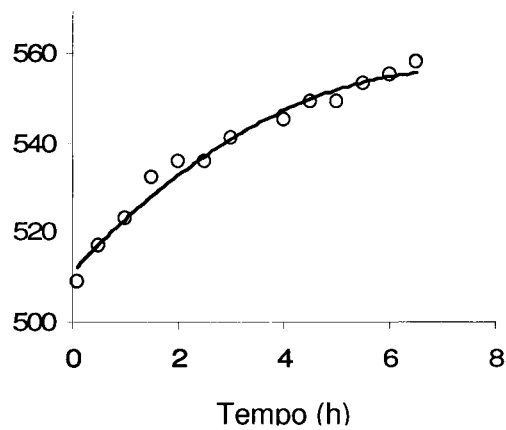


Fig. 3.12.b Variação do comprimento de onda, no máximo de emissão, dos espectros dos QDs de CdTe com MSS, em função do tempo de reacção.

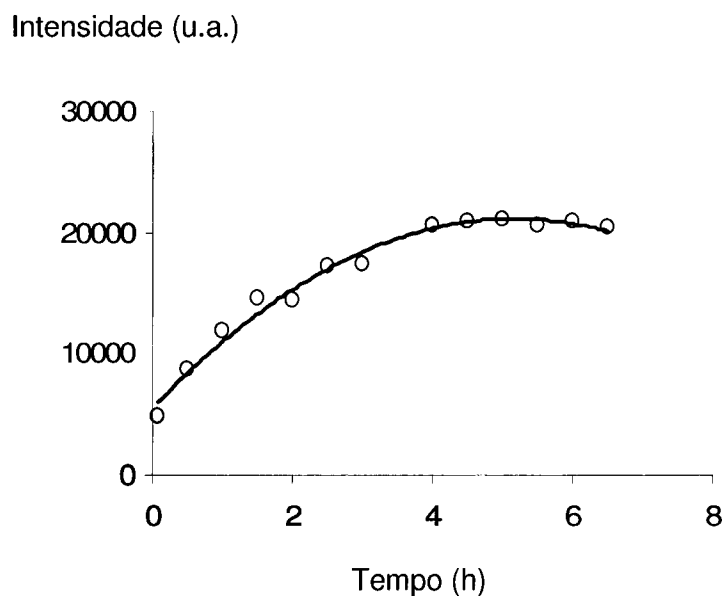


Fig. 3.12.c Variação da intensidade da emissão dos QDs de CdTe com MSS, em função do tempo de reacção.

3.3.2. Caracterização

Apresentam-se, na Fig 3.13, as imagens obtidas por SEM para o QD de CdTe e MSS com 5h de reacção. Na Fig. 3.14 pode-se observar o espectro EDS da referida amostra.

A imagem obtida por SEM com maior ampliação (Fig.3.13.a) confirma o tamanho e a forma previstos para os respectivos cristais, permitindo verificar que as dimensões dos referidos QDs variam entre 15 e 18 nm.

A análise EDS permite-nos observar a presença de Cd e de Te nas amostras, bem como a de S, constituinte do ligando. Estes dados podem corresponder aos QDs de CdTe funcionalizados com MSS, que se pretendeu sintetizar.

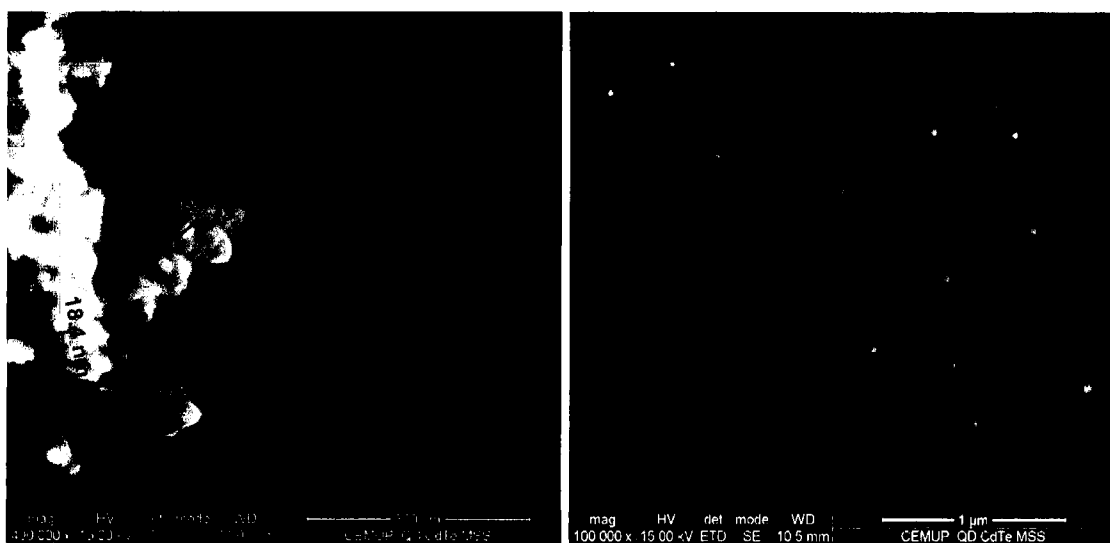


Fig. 3.13 Fotografias obtidas por SEM do QD de CdTe com MSS.

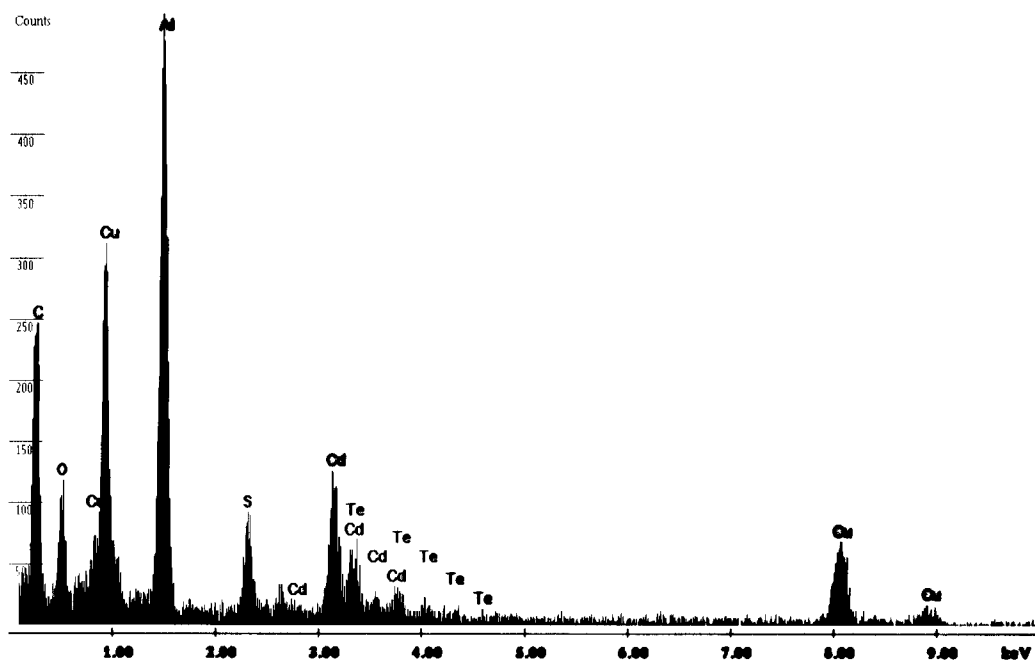


Fig. 3.14 Espectro EDS do QD de CdTe com MSS.

3.3.3. Conclusões

Os resultados da análise de EDS, evidenciando a presença dos elementos Cd, Te e S na amostra analisada, juntamente com a confirmação das propriedades fluorescentes que as amostras com 5 h e 7 h de refluxo revelaram, nos restantes ensaios efectuados, permitem confirmar a presença de QDs de CdTe, funcionalizados com MSS.

As soluções de QDs de CdTe com MSS sintetizadas foram testadas, com êxito, em análise quantitativa de compostos fenólicos.

4. Conclusões



Conclusões

Foram sintetizados, com êxito, QDs de CdTe funcionalizados com MPA, com GSH e com MSS, por implementação de um método de síntese que foi possível otimizar. A caracterização comprovou que os produtos obtidos são semicondutores nanocristalinos, o que lhes reserva um papel relevante no contexto actual das nanotecnologias.

Os QDs obtidos revelaram propriedades fluorescentes ímpares, por apresentarem rendimento quântico e fotoestabilidade muito elevados, largura de banda a meia altura relativamente estreita e um comprimento de onda de emissão facilmente ajustável, apenas por variação do tamanho do cristal. Estas propriedades tornam estes QDs uma alternativa muito apelativa aos corantes orgânicos da fluorescência tradicional e um elemento essencial no emergente desenvolvimento tecnológico de instrumentos analíticos avançados.

O facto de apresentarem a possibilidade de funcionalização com diferentes ligandos permite que os QDs adquiram reactividades específicas em determinados contextos químicos e biológicos, o que lhes confere um desempenho superior em muitas aplicações. Os QDs sintetizados revelaram-se muito eficazes como sensores: de pH, o de MPA; de catião chumbo(II), o de GSH; e, de compostos fenólicos, o de MSS.

5. Referências



- [1] <http://www.fda.gov/cdrh/tanning/uvradiation.html> (última consulta a 20/10/2008).
- [2] Gaitan, D. F.; Crum, L. A.; Church, C. C.; Roy, R. A.; *J. Acous. Soc. Am.*; 1992; 91; 3166.
- [3] Brenner, M. P.; Hilgenfeldt, S.; Lohse, D.; *Rev. Mode. Phys.*; 2002; 74; 425.
- [4] Mason, W. T. (editor); *A Practical Guide to Technology for Quantitative Real-Time Analysis 2ªEd.*; Academic Press; London; 1999.
- [5] Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; 2ªEd.; Kluwer-Plenum; New York; 1999.
- [6] Boylestad, R.; Nashelsky, L.; *Electronic Devices and Circuit Theory, 5ª Ed.*; Prentice Hall; New Jersey; 1992.
- [7] Gaponenko, S. V.; *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*; Cambridge University Press; Cambridge; 1998.
- [8] <http://www.semiconductors.co.uk> (última consulta 20/10/2008).
- [9] Malvino, A. P.; *Electronic Principles, 3ª Ed.*; McGraw-Hill; New York; 1984.
- [10] Millman, J.; Halkias, C. C.; *Eletrônica- 1, 2ª Ed.*; McGraw-Hill; São Paulo, 2000.
- [11] Sze, S. M.; *Physics of Semiconductor Devices, 2ª Ed.*; John Wiley & Sons; New York; 1981.
- [12] Bowers II, M. J.; McBride, J. R.; Rosenthal S. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 2005; 127; 15378.
- [13] Nakamura, S.; Pearton, S.; Fasol, G.; *The Blue Laser – The Complete Story, 2ª Ed.*; Springer, 2000.
- [14] Jorge, P.; Martins, M. A.; Trindade, T.; Santos, J. L.; Farahi, F.; *Sensors*; 2007; 7; 3489.
- [15] Brus, L. E.; *J. Phys. Chem.*; 1986; 90; 2555.
- [16] Kayanuma, Y.; *Sol. St. Comm.*; 1986; 59; 405.
- [17] Schmidt, H. M.; Weller, H.; *Chem. Phys. Let.*; 1986; 129; 615.
- [18] Hines, M. A. ; Guyot-Sionnest, P.; *J. Phys. Chem.*; 1996; 100; 468.
- [19] Dabbousi, B.O. ; Rodriguez-Viejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R. ; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G.; *J. Phys. Chem. B*; 1997; 101; 9463.
- [20] Xie, R.; et al.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2005; 127; 7480.
- [21] http://www.kvarch.net/#project/portable_light_project (última consulta em 23/10/2008).
- [22] Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1993; 115; 8706.

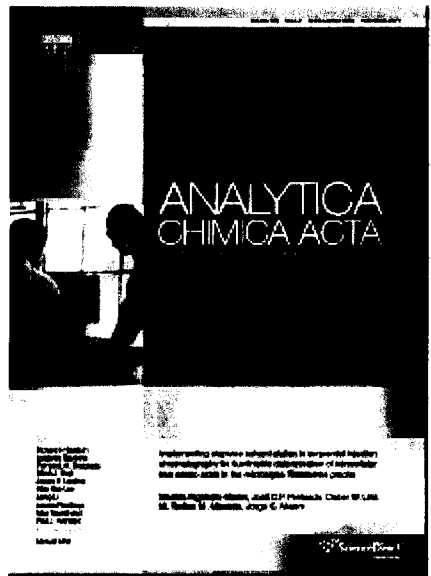
- [23] Qu, L.; Peng, X.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2002; 124; 2049.
- [24] Bruchez Jr, M.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss S.; Alivisatos, A. P.; *Science*; 1998; 281; 2013.
- [25] Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Goldman, E. R.; Anderson, G. P.; Sundar, V. C.; Mikulec, F. V.; Bawendi, M. G.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2000; 122; 12142.
- [26] Talapin, D.V.; Rogach, A.L.; Mekis, I.; Haubold, S.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H.; *Coll. Surf. A*; 2002; 202; 145.
- [27] Gaponik, N.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Hoppe, K.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Eychmuller, A.; Weller, H.; *J. Phys. Chem. B*; 2002; 106; 7177.
- [28] Peng, X.; Schlamp, M.C.; Kadavanich, A.V.; Alivisatos, A.P.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1997; 119; 7019.
- [29] Zhang, H.; Cui, Z.; Wang, Y.; Zhang, K.; Ji, X.; Lu, C.; Yang, B.; Gao, M. Y.; *Adv. Mater.*; 2003; 15; 777.
- [30] Rao, C.N.R.; Muller, A.; Cheetham, A. K. (editors); *Nanomaterials Chemistry - Recent Developments and New Directions*; Wiley-VCH; Weinheim; 2007.
- [31] Alfassi, Z.; Bahnemann, D.; Henglein, A.; *J. Phys. Chem.*; 1982; 86; 4656.
- [32] Brus, L. E.; *Appl. Phys. A*; 1991; 53; 465.
- [33] Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P.; *J. Phys. Chem. B*; 1998; 102; 3655.
- [34] Hoyer, P.; Weller, H.; *Chem. Phys. Lett.*; 1994; 221; 379.
- [35] Li, L., Qian, H., Fang, N.; Ren, J.; *J. Luminesc.*; 2006; 116; 59.
- [36] Spanhel, L.; Henglein, A.; Weller, H.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*; 1987; 91; 1359.
- [37] Rajh, T., Micic, O. I.; Nozik, A. J.; *J. Phys. Chem.*; 1993; 97; 11999.
- [38] Deng, Z.; Zhang, Y.; Yue, J.; Tang, F.; Wei, Q.; *J. Phys. Chem. B*; 2007; 111; 12024.
- [39] Huang, J.; Sooklal, K.; Murphy, C. J.; Ploehn, H. J.; *Chem. Mater.*; 1999; 11; 3595.
- [40] Zang, H.; Zhou, Z.; Gao, B. Y.; *J. Phys. Chem. B*; 2003; 107; 8.
- [41] Li, H.; Hu, Y. *Spectrochim. Acta. A*; 2007; 68; 1263.
- [42] Ali, E. M.; Zheng, Y.; Yu, H.; Ying, J. Y.; *Anal. Chem.*; 2007; 79; 9452.
- [43] Bäuml, M.; Stamou, D.; Segura, J.M., Hovius, R.; Vogel, H.; *Langmuir*; 2004; 20; 3828.
- [44] Yuang, J.; Guo, W.; Wang, E.; *Anal. Chem.*; 2008; 80; 1141.



6. Apêndice

**Artigos publicados com
os QDS sintetizados
neste trabalho de
dissertação**

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



ELSEVIER

available at www.elsevier.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/aca

Multiway chemometric decomposition of EEM of fluorescence of CdTe quantum dots obtained as function of pH

João M.M. Leitão^a, Helena Gonçalves^b, Conceição Mendonça^b, Joaquim C.G. Esteves da Silva^{b,*}

^a Laboratório de Métodos Instrumentais de Análise, Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra, Centro de Estudos Farmacêuticos, 3000-432 Coimbra, Portugal

^b Centro de Investigação em Química, Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade de Porto, Rua Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal

ARTICLE INFO

Article history

Received 4 May 2008

Received in revised form

4 September 2008

Accepted 5 September 2008

Published on line 16 September 2008

Keywords

CdTe quantum dots

Excitation emission matrix

Molecular fluorescence

Parallel factor analysis

PARAFAC2

Multivariate curve resolution

alternating least squares

ABSTRACT

The effect of the pH (from 3 to 10) on the excitation emission matrices (EEMs) of fluorescence of CdTe quantum dots (QDs), capped with mercaptopropionic acid (MPA), were analyzed by multiway decomposition methods of parallel factor analysis (PARAFAC), a variant of the parallel factor analysis method (PARAFAC2) and multivariate curve resolution alternating least squares (MCR-ALS). Three different sized CdTe QDs with emission maximum at 595 nm (QD1), 594 nm (QD2) and 628 nm (QD3) were selected for analysis. The three-way data structures composed of sets of EEMs obtained as function of the pH (EEMs, pH) do not have a trilinear structure. A marked deviation to the trilinearity is observed in the emission wavelength order—the emission spectra suffers wavelength shift as the pH is varied. The pH-induced variation of the fluorescence properties of QDs is described with only one-component PARAFAC2 or MCR-ALS models—other components are necessary to model scattering and/or other background signals in EEMs, pH data structures. Bigger sized QDs are more suitable tools for analytical methodologies because they show higher Stokes shifts resulting in simpler models and higher pH range sensitivity. The pH dependence of the maximum wavelength of the emission spectra is particularly suitable for the development of QDs-EEMs wavelength-encoded pH sensor bioimaging or biological label methodologies when coupled to multiway chemometric decomposition.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Quantum dots (QDs) [1] are gaining a great analytical scientific interest as ion probes [2–13], bioanalytical labeling [14–21] and biosensors [22,23] due to their luminescent tunable optical (absorption and emission of radiation) properties, high quantum yields, pronounced photostability and stability

in water. Their analytical interest results from the easy modification of the surface with functionalized hydrophilic capping ligands leading to selective analytical methodologies.

Nevertheless, in spite of their highly remarkable fluorescence properties, all the analytical applications involving QD resume to a zero- or first-order instrument [24]. Indeed,

* Corresponding author. Fax: +351 226 082608.

E-mail address: joaile@fc.up.pt (J.C.G. Esteves da Silva).

0925-2565/\$ – see front matter © 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.aca.2008.09.020

besides the high dimensionality potential of fluorescence [25–29], QDs applications are being developed using fluorescence intensities as function of the excitation and/or emission wavelengths. The intrinsic structure of the excitation-emission matrix (EEM) of fluorescence of QDs has, up to the authors' knowledge, never been the subject of analysis.

Although from the experimental point of view the pH of an aqueous solution is an elementary factor it is always a critical factor in analytical chemistry studies and deserves rigorous control. In the case of QDs, the pH of the aqueous solution markedly affects its steady-state fluorescence properties [6,12,23,30–35]. Indeed, a change in the pH provokes fluorescence intensity variations and shifts on the fluorescence bands of QDs. In order to fully explore and assess the potential of EEM-based QDs analytical methodologies the effect of the pH on EEM of QDs must be studied and characterized.

If the analysis of the effect of the pH on the QDs fluorescence properties is performed over EEMs, a three-way experimental data structure is obtained (excitation wavelength - emission wavelength - pH). The analysis of sets of EEMs obtained as function of selected experimental parameters has been studied by multiway chemometric methods. PARAFAC (parallel factor analysis) [36,37] is a well-established method for the analysis of EEMs [38–53]. It allows the decomposition of multiway data arrays in a unique manner allowing robust estimations of the excitation and emission spectra and concentration profiles—this property is known as the multi-order advantage [34]. However, PARAFAC is particularly suitable for the analysis of trilinear (or multi-linear) data structures because, if any of the orders shows non-linearity, the PARAFAC models may become quite complex and the multi-order advantage may be no longer observed.

In the case of the pH effect on the EEMs of QDs non-linearities are expected because, besides fluorescence intensity variations (quenching or enhancement of the fluorescence), spectral bands shift are also expected. Two multiway decomposition methods are being proposed to deal with these type of deviations from linearity. PARAFAC2 [53,54] handles with small deviations from trilinearity in one dimension and with different rows (or columns) dimensions of the slices in the three-way data; multiway curve resolution alternating least squares (MCR-ALS) [55] deals with non-trilinear three-way data. Although these chemometric methods have not been highly used for the analysis of fluorescence data structures they are being increasingly incorporated in analytical chemistry methodologies [56–66].

The purpose of the present report is to characterize the variation of the steady-state fluorescence properties of QDs with the pH and to propose a multiway methodology to study those variables. Three different sized mercaptopropionic acid (MPA) capped CdTe QDs with emission maximum at 555 nm (QDa), 594 nm (QDb) and 628 nm (QDc) were selected for analysis and their EEMs as function of the pH were obtained. Multiway analysis methods of PARAFAC, PARAFAC2 and MCR-ALS were used for the analysis of the pH effect and their performance assessed.

2. Experimental

2.1. Reagents

Reagents and the respective percentages of purity were the following: tellurium powder (99.967%), cadmium chloride (99.99%), sodium tetrahydroborate (96%), mercaptopropionic acid (MPA) (92%), deionised and deoxygenated water was used during the whole synthesis. Water deoxygenation was accomplished by boiling followed by cooling under nitrogen. An inert nitrogen atmosphere was maintained during all the synthesis.

Constant ionic strength $I = 0.1$ M, pH buffers were prepared from potassium hydrogenphosphate, disodium hydrogenphosphate, potassium dihydrogenphosphate, borax and potassium nitrate [67]. Sodium hydroxide and hydrogen chloride analysis were used to induce pH variations.

Deionised water with resistivity higher than $4 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ was used.

2.2. Synthesis of CdTe QD

All the syntheses of QDs were based on that previously described [68,69,35] with the following particular characteristics: (i) 50 mg of sodium tetrahydroborate were mixed with 2 mL of water followed by 75 mg of tellurium—this solution was left to stabilize for about 24 h, this solution was carefully decanted into 30 mL of water; (ii) 290 mg of cadmium chloride was dissolved in 500 mL of water and mixed with 250 μL of MPA—the pH of this solution was rigorously fixed to 6.5 by the addition of sodium hydroxide 10 or 0.1 M; (iii) the tellurium solution was transferred quickly and vigorously into the cadmium solution and the mixture were refluxed up to 27 h. Three samples of QD were removed at selected reaction times for analysis.

The QDs solutions were dialyzed for 48 h against deionised water using a MW CO 12 000–14 000 Da dialysis tube from Mediatech International. As the salt concentration decreases the QDs coagulate and precipitate (the first to precipitate was QDc, followed by QDb and QDa). The QDs suspension were frozen and lyophilized.

2.3. Instrumentation

Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDS) of the three purified QDs were done in a FEI Quanta 400FEQ/EDAX Genesis K4M high resolution scanning electronic microscope. For SEM and EDS analysis the solid QDs were dispersed in ethanol and placed in the sample holder.

A Spex 3D Spectrofluorimeter with a 75 W xenon lamp and a CCD detector was used. EEM were acquired, in an excitation wavelength range from 250 to 550 nm, and in an emission wavelength range from 250 to 710 nm, with a resolution of 5 nm slit of 0.05 nm and 3 s integration.

2.4. Multiway decomposition analysis

Three-way data sets of EEMs [excitation (nm) - emission (nm) - pH] of the three QDs obtained at different pH values

were analyzed using PARAFAC, PARAFAC2 and MCR-ALS models. The three-way data sets were structured for each QDs by changing the pH.

Fig. 1 schematically presents the data structures analyzed and the solutions obtained with the three multiway models. For the three-way data analysis with PARAFAC the EEMs data sets are structured as [excitation (nm) × emission (nm) × pH] and for the analysis with PARAFAC2 and MCR-ALS two different kind of data structures were analyzed with each model. For PARAFAC2 the data sets are structured as [excitation (nm) × emission (nm) × pH] or [excitation (nm) × excitation (nm) × pH] and for MCR-ALS as [pH × excitation (nm) × emission (nm)] or [pH × emission (nm) × excitation (nm)]. Except for PARAFAC2 on the second dimension, non-negativity constraints are applied in all the dimensions of the EEMs.

PARAFAC, PARAFAC2 and MCR-ALS estimations are found by an iterative alternating least squares procedure. As convergence criteria a value of $1 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-7}$ and $1 \cdot 10^{-2}$ and a maximum number of iterations 2500, 2000 and 50 were used for PARAFAC, PARAFAC2 and MCR-ALS, respectively. The initial estimates used for the three models were the estimates of a model without constraints.

For the three-way data analysis the raw EEMs were reduced to [excitation and emission wavelength ranges]: (a) QDa [251.70–473.12 nm (160 wavelengths); 402.02–422.12 nm (71 wavelengths)]; (b) QDb [251.70–473.12 nm (160 wavelengths); 510.61–458.58 nm (96 wavelengths)]; (c) QDc [251.70–473.12 nm (160 wavelengths); 547.78–705.75 nm (16 wavelengths)].

The results obtained from the PARAFAC, PARAFAC2 and MCR-ALS three-way data analysis were compared using the

model fit (Ft (%)). The model fit (%) for PARAFAC and PARAFAC2 models is defined by Eq. (1) [54,70]:

$$Ft(\%) = 100 \times \left(1 - \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K (x_{ijk} - \hat{x}_{ijk})^2}{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K (x_{ijk})^2}} \right) \quad (1)$$

In this equation x_{ijk} is the (ijk) element of the estimated three-dimensional matrix and \hat{x}_{ijk} is the (ijk) element of the experimental three-dimensional matrix. The model fit (%) for MCR-ALS models is defined by Eq. (2) [55]:

$$Ft(\%) = 100 \times \left(1 - \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (\hat{x}_{ij} - x_{ij})^2}{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (x_{ij})^2}} \right) \quad (2)$$

In this equation \hat{x}_{ij} is the (ij) element of the estimated bi-dimensional column-wise segmented data matrix and x_{ij} is the (ij) element of the experimental bi-dimensional column-wise segmented data matrix with $i = 1 \dots I$.

Also, the results obtained with PARAFAC models were assessed using the Concordia or core consistency test [Concordia (%)] defined by Eq. (3) [70]:

$$\text{Concordia}(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K (g_{ij} - t_{jk})^2}{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K (g_{ij})^2} \right) \quad (3)$$

In this equation g_{ij} and t_{jk} represent the elements of the calculated core and of the intrinsic super-diagonal core,

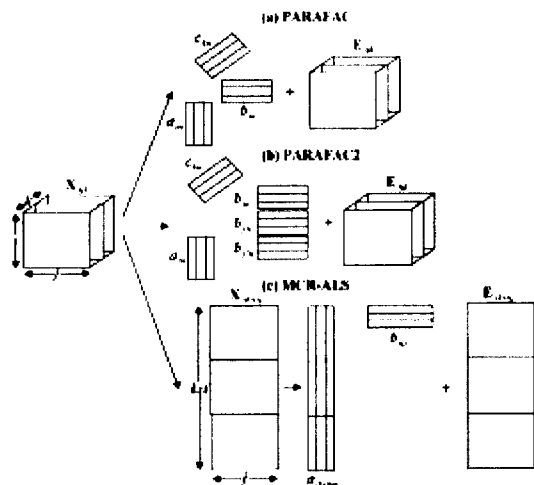


Fig. 1. Three-way: (a) PARAFAC, (b) PARAFAC2 and (c) MCR-ALS decomposition models schematic representation.

respectively, and N the number of components of the model. If they are equal, the core consistency is perfect and has a value of unity (100%). The appropriate number of components is assessed with the model with the highest number of components and a valid value of core consistency diagnostic test.

The results obtained with MCR-ALS models were assessed using the lack of fit (LOF(%)) of the MCR-ALS model defined by Eq. (6) [5]:

$$LOF(\%) = 100 \cdot \left(\frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (A_{ij} - \hat{A}_{ij})^2}{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (A_{ij})^2} \right) \quad (6)$$

In this equation \hat{A}_{ij} is the ij element of the estimated I -dimensional column-wise augmented data matrix by the MCR-ALS model and A_{ij} is the ij element of the experimental column-wise augmented data matrix in the $LOF_{MCR-ALS}$ calculus and of the estimated with principal component analysis in the LOF_{PCA} calculus.

3. Results and discussion

3.1. SEM analysis of QDs

Fig. 2 shows the SEM and EDS spectra of the dialyzed QDs. SEM analysis of the coagulated QD shows that the dimension of QDs ranges from about 5 nm up to 20 nm (Fig. 2a). Besides the nanosized QD other major particles of micrometer size that resulted from the coagulation of the smaller particles are also observed (Fig. 2b). The EDS analysis (Fig. 2c) confirms that the synthesized QDs are indeed MPA capped CdTe.

3.2. Analysis of QDs EEM

Fig. 3 presents the EEMs of the QDs at three pH values (4, 6 and 8). The comparative analysis of these EEMs shows that the emission spectra are markedly affected by both the pH and the size of QDs. The maximum of the fluorescence intensity is observed at pH 8 for the three QDs. Also it is possible to verify a first-order scattering interference in the analyzed EEMs for the

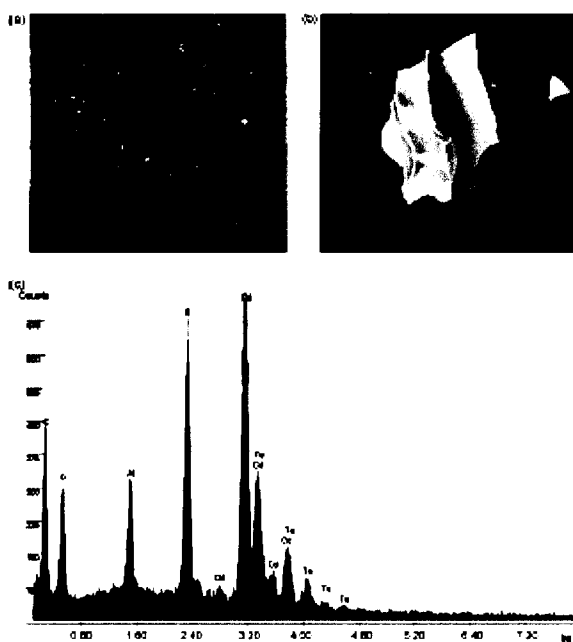


Fig. 2 - SEM (a and b) photographs and EDS spectra (c) of the QDs: single QDs (a) and coagulated QDs (b).

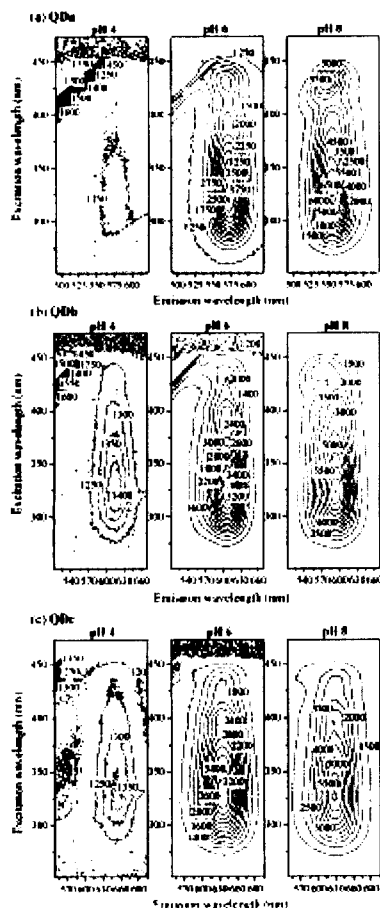


Fig. 3 – EEMs of QDs at three pH values (4, 6 and 8): (a) QDs, (b) QDs and (c) QDs.

three kinds of QDs for lower pH values where the fluorescence is relatively weak.

The neutralization of the QDs aqueous solutions from pH 4 to 8 is associated with a fluorescence intensity increase about 1000% between initial and a relatively high emission

wavelength decrease (22 nm). The excitation wavelength stays almost invariable for the three QDs. The fluorescence intensity suffers a marked increase up to pH 6 slowing down up to about pH 8.

Fig. 4 shows the excitation and emission spectra at pH 8 and the pH profiles at maximum fluorescence intensity for the three QDs. From the analysis of this figure it is possible to observe that the three QDs have similar excitation and that the maximum of the emission spectra is shifted toward longer wavelengths as the size of the QDs increases. This red shift is a result of the decreasing carrier's conduction energy of the CdTe QDs. The analysis of the EEMs as function of the pH shows that the ionization of the QDs increases the fluorescence intensity.

Although single EEM have an intrinsic structural bilinearity the existence of scatter bands may induce deviations of the EEM linear model. The trilinear diagnostic of sets of EEM obtained as function of the pH (EEMs, pH) will be done using singular value decomposition (SVD) by comparing the magnitude of the singular values obtained for the single EEMs and for the augmented (EEMs, pH).

3.3. Singular value decomposition of EEM of QDs

Fig. 5 presents the results of the SVD of single EEMs (two-way data) of the three QDs at pH 4, 6 and 8 and of augmented row-wise sets of EEMs obtained as function of the pH – three different augmented matrices were tried: excitation \times (pH \times emission), emission \times (pH \times excitation), pH \times (excitation \times emission). The preliminary evaluation of the singular values allows the estimation of the number of components needed for the correct decomposition and the diagnostic of trilinearity in the orders under analysis by comparison of the SVD results of the different EEMs.

From the global analysis of this figure it is possible to conclude that a minimum of two and a maximum of four components are needed for the correct three-way decomposition of these data matrices. This conclusion is more evident for QDs that were obtained with a lower reaction time (QDs and QDs) than for QDs. For QDs, with the three singular data matrices and for the row-wise augmented data matrix in the excitation wavelength dimension a minimum of two and a maximum of three seems to be the right number of components. Consequently models with a minimum of two and a maximum of four components deserve further investigation.

Greater differences are found in the singular values obtained by the different type of data matrices for two and three components. For the single EEMs the singular value found for two components at pH 4 is quite different from that found at pH 6 and 8. For the row-wise augmented data matrices the greater differences are found for two and three components with the row-wise augmented matrix in the emission dimension. With the three QDs a rank of two for the row-wise excitation \times (pH \times emission) and a rank of three for the emission \times (pH \times excitation) and a rank two or three for the pH \times (excitation \times emission) indicate a deviation of trilinearity.

Attending to the prior knowledge about the emission spectra pH dependence and SVD analysis, the best data arrangement for the analysis by the PARAFAC2 and MCR-ALS would be the one where the excitation and emission are the

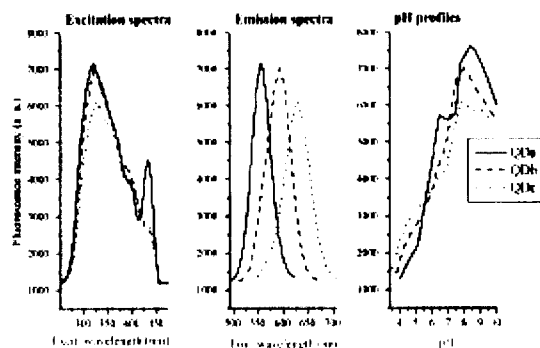


Fig. 4. Excitation (emission at 555 nm (QDa), 582 nm (QDb) and 628 nm (QDc)) and emission (excitation at about 324 nm) spectra at maximum fluorescence intensity (pH 0) and pH profiles for QDa, QDb and QDc.

tion made free. Nevertheless, to check this hypothesis, other data arrangements were tested in the following section.

3.4. Analysis of the pH effect on the QDs EEMs

3.4.1. Multilinear decomposition

Tables 1–3 present the results of the three-dimensional decomposition of the QDs EEMs data matrices registered as function of the pH. The results were obtained with two, three and four components non-negativity constraint PARAFAC, PARAFAC2 and MCR-ALS. For PARAFAC2 and MCR-ALS models the analysis of QDs data matrices structured differently was also done.

From the global analysis of the results it is possible to conclude that the higher models fit with the less components (about 98% with two components) are found with PARAFAC2 in the analysis of the data set structured as (excitation × emission × pH) and with MCR-ALS in the analysis of the data set structured as (pH × emission × excitation). These methods show a fit of about 98% when three components are used. The other methods (PARAFAC, PARAFAC2 (emission × excitation × pH) and MCR-ALS (pH × excitation) × emission) can only achieve similar fittings with an extra component. These results strongly suggest that there is a deviation in the trilinear model in the emission wavelength dimension confirming SVD results and that PARAFAC2 with data structure (excita-

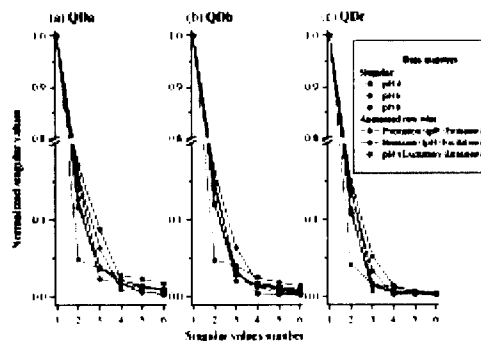


Fig. 5. Singular value decomposition of the singular data matrices at three pH values (4, 6 and 8) and row-wise augmented data matrices in the excitation, emission and pH order for the QDs QDa, QDb and QDc.

Table 1 – Comparison of the results obtained in the decomposition of the QDs EEMs by the PARAFAC, PARAFAC2 and MCR-ALS

Model evaluation	Number of components		
	Two	Three	Four
PARAFAC			
[Excitation > emission > pH]			
Rt (%)	99.51	99.97	97.06
Number of iterations	16	23	490
Coordinis (%)	99.79	97.15	24.06
PARAFAC2			
[Excitation > emission > pH]			
Rt (%)	99.24	99.99	97.80
Number of iterations	3	66	1569
[Emission > excitation > pH]			
Rt (%)	99.79	99.70	97.73
Number of iterations	16	2000 (maximum)	348
MCR-ALS			
[pH > excitation > emission]			
Rt (%)	99.81	99.94	97.57
Number of iterations	24	50 (maximum)	50 (maximum)
LOGFact _{exc} (%)	$9.11 \cdot 10^{-24}$	0.22	1.39
LOGFact _{em} (%)	9.19	2.06	2.48
[pH > emission > excitation]			
Rt (%)	99.24	97.99	98.02
Number of iterations	50 (maximum)	50 (maximum)	50 (maximum)
LOGFact _{exc} (%)	$2.18 \cdot 10^{-3}$	$7.86 \cdot 10^{-3}$	0.36
LOGFact _{em} (%)	4.79	2.87	1.98

Table 2 – Comparison of the results obtained in the decomposition of the QDs EEMs by the PARAFAC, PARAFAC2 and MCR-ALS

Model evaluation	Number of components		
	Two	Three	Four
PARAFAC			
[Excitation > emission > pH]			
Rt (%)	99.10	97.62	97.69
Number of iterations	16	48	2500 (maximum)
Coordinis (%)	99.89	98.91	8.13
PARAFAC2			
[Excitation > emission > pH]			
Rt (%)	96.49	97.84	98.46
Number of iterations	3	2000 (maximum)	2000 (maximum)
[Emission > excitation > pH]			
Rt (%)	99.36	97.24	97.96
Number of iterations	49	2000 (maximum)	690
MCR-ALS			

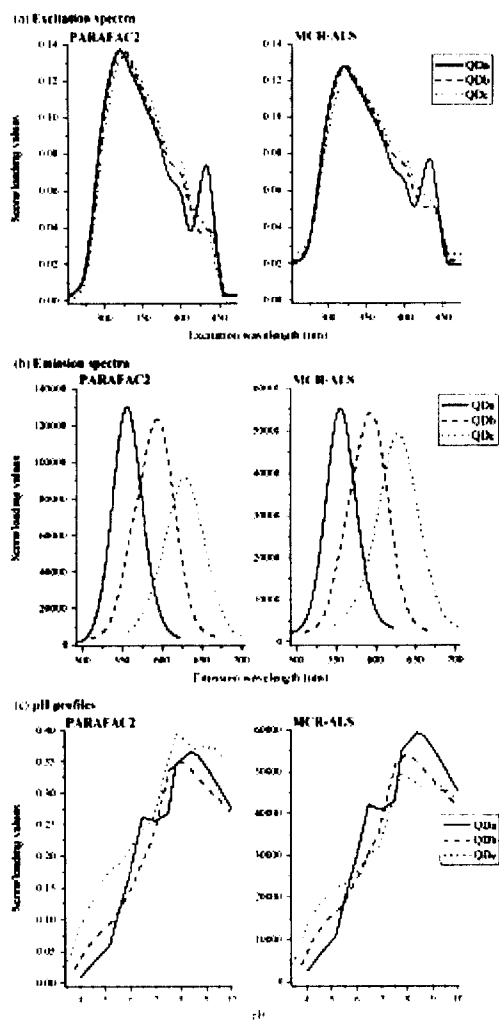


Fig. 6 – PARAFAC2 results of data structure [pH × excitation × emission - pH] and MCR-ALS results of data structure [pH × emission × excitation]; (a) excitation spectra; (b) emission spectra at pH 8; (c) pH profiles of QDs (—), QDs (---) and QDs (· · ·).

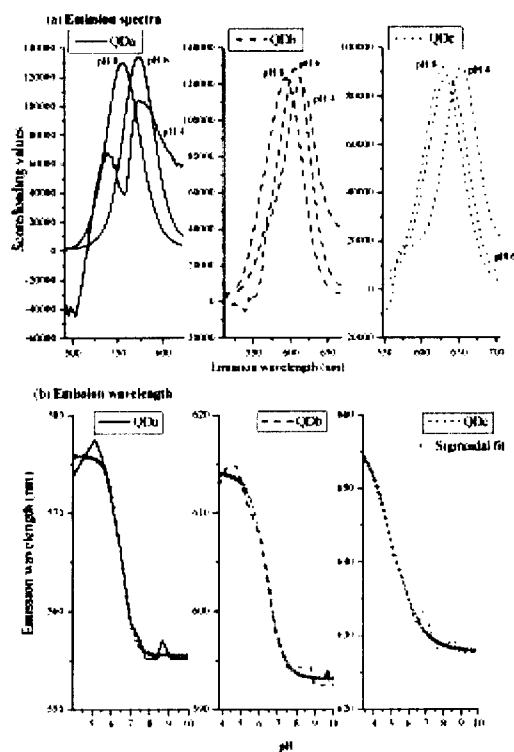


Fig. 7 – Calculated emission spectra at pH 4, 6 and 8 (a) and maximum of the wavelength emission (b) as function of the pH for QDs (—), QDs (---) and QDs (···).

cence becomes free from the interference of the scatter bands (resulting in simple models), as long as they have enough fluorescent emission intensity for the analytical application.

To check if two components are enough to describe the (RIMs, pH) data structures, three-component models were tried with PARAFAC2 and MCR-ALS. These models originated one component similar to that calculated with the two-component model (corresponding to the fluorescence of QDs), plus two more whose spectra and pH profiles corresponded to a mathematical split (abstract shape) of the second component of the two-component model. This result confirms that a

3.4.3. pH effect

Increasing the pH increases the emission intensity (Fig. 6c) and a shift of the emission wavelength towards shorter wavelengths (about 25 nm) occurs (Fig. 7). This variation shows that the ionization of the MPA capping molecules ($pK_a = 5.2 \pm 0.1$ [71]) influence the QD bandgap energy as a result of the negative charge accumulation on the QD surface as the pH is increased. The shift towards shorter wavelengths and increased fluorescence intensity correspond to the increasing confinement of the charge carriers in the QDs.

- [37] R. Bro, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 38 (1997) 149.
- [38] K.S. Booksh, A.R. Murchio, M.L. Myrick, *Anal. Chem.* 68 (1996) 3539.
- [39] D. Bruzsgaard, L. Nørgaard, M.A. Goddard, *J. Agric. Food Chem.* 48 (2000) 4965.
- [40] D. Bruzsgaard, L. Nørgaard, M.A. Goddard, *J. Agric. Food Chem.* 47 (2001) 1687.
- [41] A. Muñoz de la Peña, A.E. Manilla, D.G. Gómez, A.C. Olivieri, H.C. Goicoechea, *Anal. Chem.* 75 (2003) 2640.
- [42] P.C. Damiani, A.I. Nepote, M. Beazzoti, A.C. Olivieri, *Anal. Chem.* 76 (2004) 2799.
- [43] G.J. Hill, K.E. Clow, J.E. Kemp, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 7560.
- [44] F. Guimet, I. Ferré, R. Boqué, M. Vidal, U. García, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 9319.
- [45] C.M. Andersen, M. Vahurt, V.K. Holm, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 9488.
- [46] H.H. Christensen, A.B. Hansen, J. Mortensen, O. Andersen, *Anal. Chem.* 77 (2005) 2210.
- [47] A.C. Olivieri, *Anal. Chem.* 77 (2005) 4036.
- [48] P. Wold, D. Bro, A. Venø, F. Lundby, A.N. Nilsen, J. Mørst, *J. Agric. Food Chem.* 54 (2006) 10197.
- [49] R.M. Cory, D.M. McKnight, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 8142.
- [50] C.A. Svedner, D.N. Thomas, M. Grunzig, H. Kaerchälke, S. Papadimitriou, H. Kross, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 7273.
- [51] I.F. Hunt, T. Olmo, *J. Agric. Food Chem.* 55 (2007) 2121.
- [52] T. Olmo, A. Amirthakumar, *R. Soc. Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 186.
- [53] R. Hsiehman, *UCLA Work. Pap. Phon.* 22 (1972) 30.
- [54] H. Kiers, J. Peyp, *R. Soc. J. Chemom.* 13 (1999) 275.
- [55] R. Tauler, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 30 (1995) 133.
- [56] C.B. Zachariassen, I. Larsen, F. van der Berg, R. Bro, A. Tauler, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 81 (2006) 13.
- [57] J.M.M. Leitão, J.C.G. Esteves de Silva, *Anal. Chim. Acta* 559 (2006) 271.
- [58] J. Garcia, M.C. Ortiz, I. Garcia, J.M. Aldama, *Anal. Chim. Acta* 587 (2007) 222.
- [59] D. Bruchini, I. Li, D.B. Hibbert, *J. Chromatogr. A* 1166 (2007) 163.
- [60] J.M.M. Leitão, J.C.G. Esteves de Silva, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 89 (2007) 90.
- [61] J.C.G. Esteves de Silva, R. Tauler, *Appl. Spectrosc.* 60 (2006) 1315.
- [62] L. Blanchet, C. Buchebusch, J.P. Musy, A. Auzan, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 89 (2007) 26.
- [63] M.C.G. Amunoz, J.C.G. Esteves de Silva, *Anal. Chim. Acta* 595 (2007) 264.
- [64] G.M. Escandar, N.K.M. Fokri, H.C. Goicoechea, A. Muñoz de la Peña, A.C. Olivieri, R.J. Poppi, *Trends Anal. Chem.* 26 (2007) 752.
- [65] J.B. Pollock, P.J. Cullen, J.M. Kenney, P.J. Gemperline, C.S. Burns, *Anal. Biochem.* 377 (2008) 223.
- [66] S.C. Cruz, G. Rothberg, J.A. Waterman, A.K. Smilde, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 91 (2008) 301.
- [67] M.T.S.D. Vasconcelos, A.A.S.C. Machado, *Talanta* 33 (1986) 919.
- [68] J. Huang, K. Booksh, C.J. Murphy, H.J. Ploehn, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3595.
- [69] L. Li, H. Qian, N. Feng, J. Ren, *J. Lumin.* 116 (2006) 59.
- [70] R. Bro, H.A.L. Kiers, *J. Chemometr.* 17 (2003) 274.
- [71] J. Zhao, L. Luo, X. Yang, E. Wang, *S. Dong. Elect. Anal. Chem.* 11 (1999) 1108.
- [72] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7th ed., Saunders College Publishing, Fort Worth, 1996.

PARAFAC Analysis of the Quenching of EEM of Fluorescence of Glutathione Capped CdTe Quantum Dots by Pb(II)

Helena Gonçalves · Conceição Mendonça ·
Joaquim C. G. Esteves da Silva

Received 12 May 2008 / Accepted 20 June 2008
© Springer Science + Business Media LLC 2008

Abstract Glutathione capped CdTe quantum dots (QD) were synthesised using a simple experimental procedure and two samples were subjected of study (QD₅₅₀ and QD₆₀₀). The maximum of the excitation and emission spectra and the emission full width of half maximum of these two QD were: QD₅₅₀, 307, 5.90 and 37 nm; QD₆₀₀, 307, 600 and 39 nm. The steady state fluorescence properties of the two QD undergo variation when the pH of the aqueous solution is varied and are characterized by different apparent pK_a: QD₅₅₀, 5.2±0.1; QD₆₀₀, 6.3±0.3. The fluorescence intensity of the QD₅₅₀ is markedly quenched by the presence of macromolar quantities of Pb(II) ion (Stern-Volmer constant of about $7 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$). PARAFAC analysis of the excitation-emission matrices (EEM) of QD₅₅₀ acquired as function of the Pb(II) ion showed that only one linearly independent component describes the quenching of the QD₅₅₀ by the Pb(II) ion allowing robust estimation of the excitation and emission spectra and of the quenching profiles.

Key words Quantum dots · Glutathione · Pb(II) ion · Quenching of fluorescence · EEM · PARAFAC

Introduction

Quantum dots (QDs) are gaining a great scientific interest due to their tunable luminescent properties [1–3]. Also, by modifying the surface of QDs with hydrophilic capping ligands provides increased solubility and stability in water

[4–6]. Usually one end of these hydrophilic capping ligands contains a thio group that binds with the QDs surface and the other, a polar end, makes them water soluble [4–6].

Glutathione (GSH) has been used as QDs stabilizer resulting in QDs with high photostability and quantum yield at room temperature in water [7–12]. The biological role of GSH is well known, for example as a free radical scavenger, amino acid transport, detoxification of xenobiotics, maintenance of protein redox state, neuromodulation and neurotransmission [7, 11, 12]. These GSH stabilized QDs can be used as biomarkers by themselves [9, 12] or when coated with bioprobes, like for example, streptavidin [8]. Also, taking into consideration the high affinity of GSH towards metal ions, QDs sensitive to Pb(II) ion were developed [11].

Analytical applications of water soluble QDs for chemical species identification based on luminescence measurements have been proposed [11–22], either based on the enhancement or quenching of fluorescence. Although fluorescence is intrinsically a second-order method because it is able to generate an excitation-emission matrix (EEM) of data points per sample [23, 24], the analytical methodologies that are being proposed are based on a single measurement: one fluorescence intensity for a pair of excitation and emission wavelengths. Moreover, if EEM are acquired as function of another variable, like for example the concentration of a chemical species that provokes variation on the fluorescence of the fluorophores present in the sample, a third-order method is obtained. One advantage of intrinsically tri-linear third-order data is that the profiles in each order can be determined uniquely for each species in the sample [24–27]. EEM has an intrinsically tri-linear structure and, consequently, have great potential for unique and robust decomposition [24–27].

The first application to chemical analysis of the 'unique decomposition property' was in the analysis of mixtures of

H. Gonçalves · C. Mendonça · J. C. G. Esteves da Silva (✉)
Centro de Investigação em Química, Departamento de Química,
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto,
Rua Campo Alegre 687,
41 69-007 Porto, Portugal
e-mail: jpesteves@fc.up.pt

aromatic hydrocarbons by molecular fluorescence spectroscopy coupled to liquid chromatography [28]. Since this first application, the potential of analyzing fluorescent three-way data matrices has been increasingly recognized [29–42]. PARAFAC (parallel factor analysis) [25–27] is a chemometric multi-way decomposition method particularly suitable for the analysis of EEM data because their model formulation are similar [26].

In this paper a simple synthesis of GSH capped CdTe QDs is described and two different size samples are characterized for the pH dependence and presence of Pb(II) ion on their steady state fluorescence. The quenching of the fluorescence of the GSH capped CdTe QDs is monitored by EEM. The structure of sets of EEM obtained as function of Pb(II) concentration will be analyzed by PARAFAC and the intrinsic quenching model calculated together with the excitation and emission spectra and the quenching profiles.

Theory: EEM and PARAFAC

The intensity of fluorescence emitted by a fluorophore is related to the excitation and emission wavelength and its concentration. An EEM contains all the steady state fluorescence features of a fluorophore and the fluorescence intensity at a particular pair of excitation and emission wavelengths. If several EEM are obtained for several samples containing different concentrations of the fluorophores (F : number of different fluorophores) a three-way matrix F is obtained, with elements f_{ijk} (fluorescence intensity of sample i at emission wavelength j and excitation wavelength k) given by:

$$f_{ijk} = \sum_{n=1}^F c_n e_{in} \lambda_{jn} \epsilon_{kn} + e_{ijk} \quad (1)$$

where c_n is the concentration of the n fluorophore in the i sample, e_{in} , λ_{jn} and ϵ_{kn} are the excitation and emission spectra vectors of the n fluorophore and e_{ijk} is the residual error; the subscripts i and j correspond to the i^{th} excitation and j^{th} emission wavelengths, respectively.

The PARAFAC model of a three-way tri-linear data structure X ($i \times j \times k$) with elements x_{ijk} corresponds to the product of three matrices A ($i \times n$), B ($j \times n$) and D ($k \times n$) plus the matrix of error (E) ($i \times j \times k$). Each element x_{ijk} can be calculated by:

$$x_{ijk} = \sum_{n=1}^n a_{in} b_{jn} d_{kn} + e_{ijk} \quad (2)$$

where a_{in} , b_{jn} and d_{kn} are respectively the elements of the A , B , D and E matrices. After selecting the number of components for the model, the three basic unknown matrices A , B and C are calculated by an iterative alternating least squares method without any restrictions. If the EEM follows

a trilinear model (number of components equals the number of fluorophores) described in Eq. 1 then the PARAFAC solution (a , b and d) should be equivalent to the physico-chemical quantities (c , ϵ and ϵ_m).

The results obtained from the different PARAFAC models were compared using the model fit (Fit (%)) defined by Eq. 3 [43]:

$$\text{Fit}(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K (f_{ijk} - x_{ijk})^2}{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K (f_{ijk})^2} \right) \quad (3)$$

Also, the results obtained with PARAFAC models are assessed using the core consistency (core consistency) test defined by Eq. 4 [43]:

$$\text{Corecons}(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N (g_{ijk} - l_{ijk})^2}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N (l_{ijk})^2} \right) \quad (4)$$

In this equation g_{ijk} and l_{ijk} denote the elements of the calculated core and of the intrinsic super-diagonal core, respectively, and N the number of components of the model. If they are equal, the core consistency is perfect and has a value of unity (100%). Models with a core consistency value significantly lower than 100% should not be considered.

Experimental section

Reagents

Reagents and the respective percentages of purity were the following: tellurium powder (99.997%), cadmium chloride (99.999%), sodium tetrahydroborate (96%), L-GSH reduced (Sigma, minimum 99%). Deionised and deoxygenated water was used during the whole synthesis. Water deoxygenating was accomplished by boiling followed by cooling under nitrogen. An inert nitrogen atmosphere was maintained during all the synthesis. Standard 0.1 M aqueous solutions of Pb(II) nitrate was used. Rigorous dilution of this standard was obtained in the concentration range 1×10^{-7} and up to 1×10^{-5} M. Deionised water with resistivity higher than 4 M Ω /cm was used.

Synthesis of CdTe QD

All the synthesis of QD was based on that previously described [44–46] with the following particular characteristics: (1) 50 mg of sodium tetrahydroborate were mixed with 2 ml of water followed by 75 mg of tellurium. This

solution was left to stabilize for about 24 h; this solution was carefully decanted into 100 ml of water; (2) 230 mg of cadmium chloride was dissolved in 400 ml of water and mixed with 863 mg of GSH. The pH of this solution was rigorously fixed to 6.5 by the addition of sodium hydroxide 10 or 0.1 M; (3) The tellurium solution was transferred quickly and vigorously into the cadmium solution and the mixture were refluxed up to 8 h. Two samples of QD (named QD_{raw} solutions) were removed when the emission wavelength reached about 550 (QD₅₅₀) and 600 nm (QD₆₀₀) for analysis and kept in the freeze at 5 °C.

Two strategies were used for QDs purification:

1. QDs raw solutions were dialyzed for 48 h against deionized water using a MW CO 12,000 14,000 Da dialysis tube from Medicell International. As the salt concentration decreases the QDs coagulate and precipitated (the first to precipitate was QD₆₀₀, followed by QD₅₅₀). The QDs suspension were freeze-dried and lyophilized.
2. QDs were precipitated by mixing the raw solution with an equal volume of 2-propanol. The precipitated QD were centrifuged, washed with water without shaking and redissolved in 10 mM Hepes pH=7.5.

Acid-base and Pb(II) titrations

A diluted solution of each QD was prepared in a proportion of 1.25 ml in water. The pH of this diluted solution was reversibly varied in the range 4 to 10 with sodium hydroxide (0.1 M) and hydrogen chloride (0.1 M). Rigorous amounts (from 10 to 500 μ l) of a standard 0.001 M Pb(II) ion solution were added to 50.00 ml of the QD solutions in Hepes pH=7.5—the concentration of Pb(II) ion ranged from 0 to 1×10^{-5} M.

Instrumentation

Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy dispersive X-ray (EDS) analysis of the three purified QDs were done on a FEI Quanta 400FEG/EDAX Genesis X4M High Resolution Scanning Electronic Microscope.

A Spex 3D Spectrofluorimeter with a 75 W xenon lamp and a CCD detector was used. Raw EEM were acquired in an excitation wavelength range from 199.4 to 672.8 nm (213 data points), and in an emission wavelength range from 250 to 710 nm (250 data points) using 0.05 nm slits and 3 s integration time.

Chemometric analysis

For chemometric analysis raw EEM were reduced to an excitation wavelength range from 199.4 to 396.4 nm (90

data points) and an emission wavelength range from 511 to 635 nm (60 data points). Experimental data matrices were arranged as a three dimensional array [number of Pb(II) concentrations \times emission (nm) \times excitation (nm)]—a typical dimension was (6, 60, 90).

All routines employed to carry out the calculations described in this paper were written in MATLAB version 7.5.0.342. The used PARAFAC code was available from <http://www.models.kvl.dk/source/rwaytoolbox/>.

Results and discussion

QDs properties

Figure 1 shows the evolution of the maximum of the emission spectra (Fig. 1a) and of the emission intensity (Fig. 1b) of the synthesized QD as function of the reaction time. The analysis of these figures show that the size of the QD increases with the reaction time as a result of the decrease of the carrier's confinement energy with the correspondent increase of the emission wavelength. Also, after 3 h of reaction time, the fluorescence intensity starts to

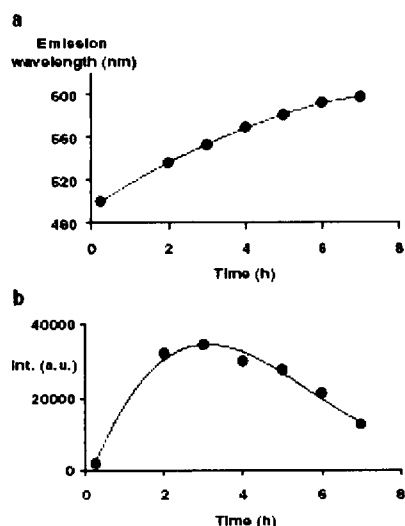


Fig. 1 Variation of the maximum of the emission spectra (a) and fluorescence intensity (b) of QD as function of the reaction time (excitation at about 435 nm)

decrease as consequence of the decrease of the quantum confinement. Under the experimental conditions used in this work GSH capped CdTe QD with maximum fluorescence intensity emit at about 550 nm (QD₅₅₀). Besides QD₅₅₀ another sample was taken apart for detailed study after 7 h reaction time which has an emission maximum at about 600 nm (QD₆₀₀).

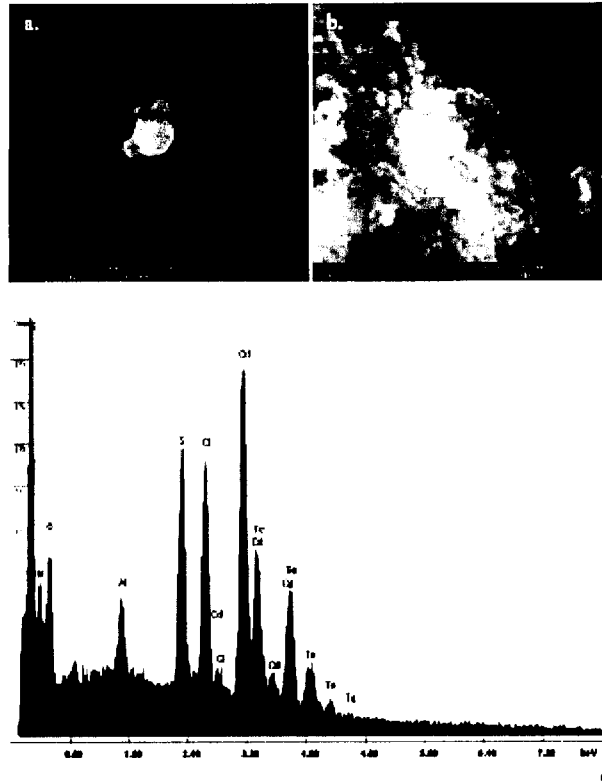
Figure 2 shows the SEM and EDS spectra of the dialyzed QD₅₅₀. SEM analysis of the coagulated QD shows that the dimension of QD₅₅₀ is about 34±5 nm (Fig. 2a) and larger particles are also observed where the individual QD can be detected (Fig. 2b). Also, the EDS analysis (Fig. 2c) confirms that the synthesized QD are indeed GSH

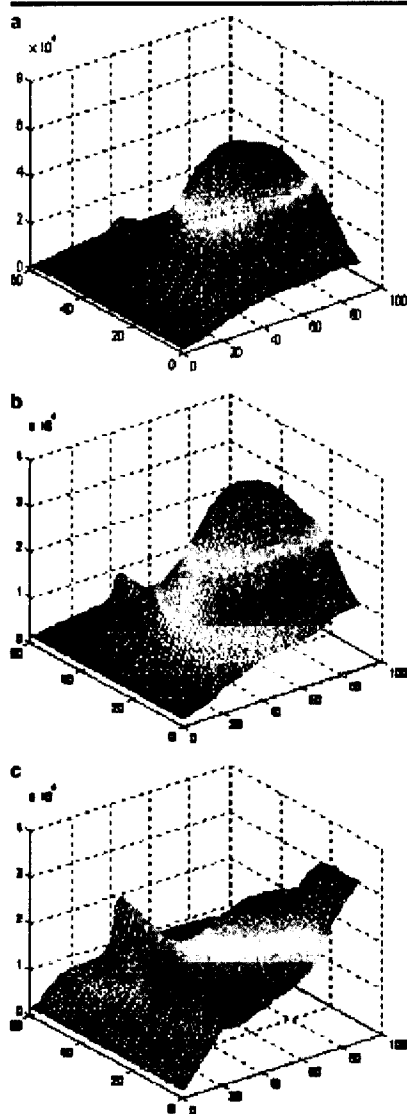
capped CdTe. The SEM analysis of the dialyzed QD₆₀₀ could not detect individual but only large size particles (coagulated) QD.

Table 1 presents the steady state fluorescence properties of the QD₅₅₀ and QD₆₀₀. The analysis of this table shows that besides a marked variation of the emission wavelength with the reaction time both the maximum excitation and the emission full width of half maximum (fwhm) of QD₅₅₀ and QD₆₀₀ show variation respectively, 351 and 367 nm and 62 and 49 nm.

The synthesized GSH capped QD are similar to other GSH capped QD, namely: CdSe QD emission maximum = 533 nm and fwhm = 49 nm [8], CdTe QD emission range =

Fig. 2 SEM (a, b) photographs and EDS spectra (c) of the coagulated QD₅₅₀.





◀ Fig. 5 EEM of QD_{250} in the presence of $Pb(II)$ 0 μM (a), 1.5 μM (b) and 9.4 μM (c)

The analysis of Fig. 5 clearly shows that the fluorescence band quenches when $Pb(II)$ is present and that several background bands can easily be detected, particularly when $Pb(II)$ is in relatively excess (Fig. 5c). These background signal are mainly due to scattering—the first order scatter band increases its intensity when the concentration of $Pb(II)$ is relatively high. Consequently, these results show that EEMs of QD are a mixture of fluorescence bands and other spectral sources not necessary constant.

In order to analyse the structure of the EEM acquired as function of the $Pb(II)$ concentration PARAFAC analysis was done using different component models (from two and up to four components). Typical values for the concordia test (explained variance) for these three models were: two components, 100% (99.59%); three components, 46.7% (99.58%); and, four components, -5% (99.94%). These error parameters show that the intrinsic EEM model is constituted by two or three components.

Figures 6 and 7 show typical results of the trilinear decomposition of sets of EEM of QD_{250} collected in the presence of increasing amounts of $Pb(II)$ ion. The comparison of the calculated excitation (Figs. 6a and 7a), emission (Figs. 6b and 7b) and quenching profiles (Fig. 6c and 7c) shows that the first component in both models is the same. The characteristics of the second component in the two-component PARAFAC model are divided into two components (second and third) in the three-component PARAFAC model.

The first component unequivocally corresponds to the QD_{250} fluorescence bands because the position of the excitation and emission bands agrees with that discussed above and the quenching profile (Fig. 6c and 7c) shows the expected decreasing trend. Also, and quite importantly, the fact that only one component corresponds to the quenching of the QD_{250} fluorescence shows that the presence of $Pb(II)$ does not provoke any displacement or distortion of the fluorescence bands—only quenching of fluorescence is indeed observed.

The analysis of the quenching profiles of the other components show that they are almost constant until the concentration of $Pb(II)$ becomes relatively high, when a marked increase of the intensity is observed. This result suggests that background signal of the EEM is almost constant for relatively small concentrations of $Pb(II)$, increasing its intensity for higher concentrations of $Pb(II)$ when scatter bands increase intensity due to colloid or insoluble species formation.

The analysis of the PARAFAC decomposition in general and the quenching profiles in particular, show that the isolation of the quenching variations due to $Pb(II)$ from

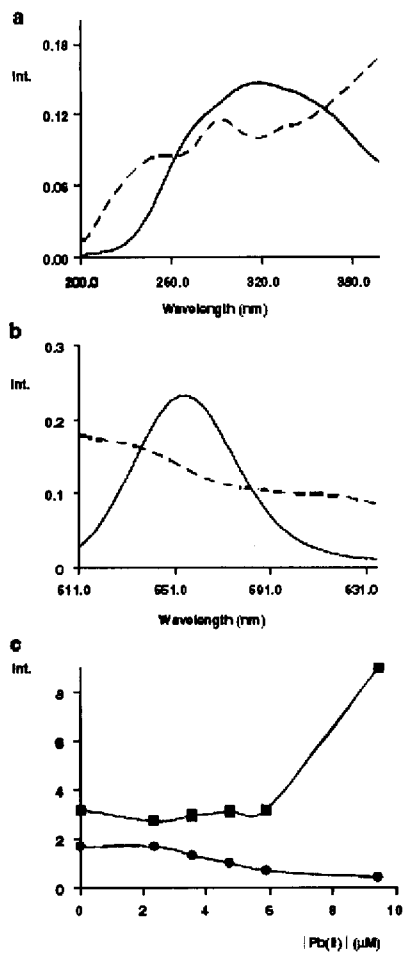


Fig. 6 Excitation (a) and emission (b) spectra and intensity profile (c) calculated with a two component PARAFAC model. (solid line) first component, (dashed line) second component

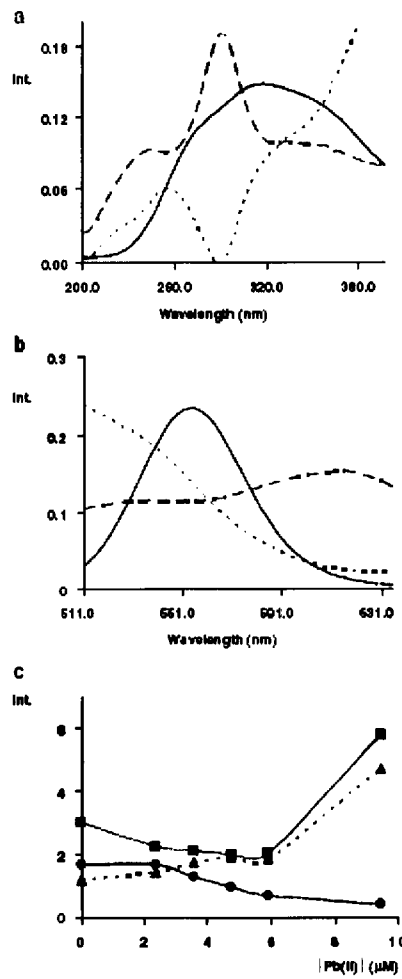


Fig. 7 Excitation (a) and emission (b) spectra and intensity profile (c) calculated with a three component PARAFAC model. (solid line) first component, (dashed line) second component, (dotted line) third component

other background spectral signals was fully achieved and purer information about the quenching phenomena was obtained.

Stern Volmer plots of the quenching profiles show strong upward curvature which might suggest the existence of both dynamic and static quenching [23]. However the justification for the deviation from linearity of the Stern-Volmer plot is probably much more complex than the existence of the two quenching mechanisms because each QD is capped by many GSH molecules and when one ligand complex one Pb(II) ion it affects differently the fluorescence of the QD. Also, QD have a heterogeneous size which corresponds to a different number of GSH molecules per QD. Nevertheless, using the smaller Pb(II) concentration range, a rough estimation of a Stern-Volmer constant of $7 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ was obtained from the slope of the approximately linear plot. This order of magnitude is compatible with the formation of a quite stable complex (static quenching) between the GSH capping ligands and Pb(II) ions.

Two quenching mechanisms have been proposed to explain the decrease of fluorescence intensity of QD when metal ions are present: (1) competitive ligand (capping molecule) binding between the QD core and the metal ions present in the solution and when the ligand was displaced from the surface of the QD created imperfection on the QD surface [11]; (2) the complexation of metal ions by surface ligands of QD provokes a charge transfer process on the surface of the QD [18]. This work showed that the effect of the presence of Pb(II) on the fluorescence of QD is similar to the reversible effect of the increasing the concentration of H^+ (decreasing the pH), i.e. quenching the fluorescence. However, in the case of the pH, a shift of the emission wavelength towards longer wavelengths is also observed. This variation shows that the neutralization of the GSH capping molecules influence the QD bandgap energy as a result of the decreasing negative charge accumulation on the QD surface as the pH is decrease. The shift towards longer wavelengths and quenching of the fluorescence correspond to the decreasing confinement of the charge carriers in the QD. The complexation of Pb(II) by the ionized GSH capping molecules also provokes the decrease of the negative charge accumulation on the QD surface and consequently the decreasing confinement of the charge carriers in the QD. However, in this work there are no experimental results that could support either of the two proposed mechanisms.

The fact that the quenching provoked on the QD_{600} is much less significative than for the QD_{550} can be explained by either of the two mechanisms. Indeed, because the number of capping molecules that exists in QD_{600} is higher than in QD_{550} , the charge neutralization or the displacement of GSH molecules from the surface of QD provokes a relatively smaller effect on the fluorescence of QD.

Conclusions

GSH capped CdTe QD (with a size of about 30 nm) are easily synthesized and its steady state fluorescence properties are quite sensible to the pH of the aqueous solution and its fluorescence intensity is quenched by micromolar concentrations of Pb(II) ion.

The presence of Pb(II) does not provoke displacement nor distortions of the EEM of the QD which allows the extraction of pure quenching profiles using PARAFAC. Besides the estimation of the excitation and emission spectra this spectral decomposition method allows robust estimations of the quenching profiles. This information is particularly relevant for quantitative analytical applications of QD because the predictions of the concentrations of the quenchers are primarily based on the quality of the quenching profiles.

The results presented in this work showed that PARAFAC is a suitable method to obtain robust analytical information because the full EEM data points can be used, instead of one or a small number of fluorescence intensities, and due to the second order advantage the estimation of the quenching profiles is obtained with any background signals interference.

Acknowledgements Financial support from Fundação para a Ciência e Tecnologia (Lisboa) (PSE-FEDER) (Projecto PTDC/QEQ/01/02/2006 and POCTI/Q/14461/4/2002) is acknowledged.

References

1. Wu XY, Liu HL, Liu JQ, Holey KN, Troschky JA, Larson JP, Gu NE, Biele F, Bruchner MP (2003) Intracellular fluorescent labeling of cancer markers Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots. *Nat Biotechnol* 21:41–46
2. Jaiswal JK, Simon SM (2004) Potentials and pitfalls of fluorescent quantum dots for biological imaging. *Trends Cell Biol* 14:497–504
3. Guo X, Yang L, Patra JA, Marshall FF, Simon JW, Nee S (2005) *In vivo* molecular and cellular imaging with quantum dots. *Curr Opin Biotechnol* 16:63–72
4. Gosun D, Pinnal F, Williams SC, Park WJ, Zurcher D, Weiss S, Alivisatos AP (2001) Synthesis and properties of biocompatible water-soluble silicon-capped CdSe/ZnS semiconductor quantum dots. *J Phys Chem B* 105:8861–8871
5. Murphy CJ (2002) Optical sensing with quantum dots. *Anal Chem* 74:520A–526A
6. Green M, Harwood H, Barrowman C, Rahman P, Eganman A, Foster F, Dobson P, Ng T (2007) A facile route to CdTe nanoparticles and their use in bio-labeling. *J Mater Chem* 17:1989–1994
7. Bhargava-Chary C, Ramesh C, Strober H, Müller G (2004) Adjustment of the band gap energies of biotinylated CdSe nanoparticles by application of statistical design of experiments. *J Phys Chem B* 108:7637–7640
8. Blainin M, Samou D, Seguin JM, Hovari R, Vogel H (2004) Highly fluorescent streptavidin-capped CdSe nanoparticles prop-

- nium in water: characterization and micropartitioning. *Langmuir* 20:3829–3831
9. Zheng Y, Guo S, Yang JY (2007) Synthesis and co-emitting applications of glutathione-coupled CdTe quantum dots. *Adv Mater* 19:376–380
 10. Zhang Y, Yang Z, Yang JY (2007) Aqueous synthesis of glutathione-coupled ZnSe and Zn_{1-x}Cd_xSe alloyed quantum dots. *Adv Mater* 19:1475–1479
 11. Ai BM, Zhang Y, Yu H, Yang JY (2007) Fluorescent Pb²⁺ detection by glutathione-coupled quantum dots. *Anal Chem* 79:9452–9458
 12. Tongjiamu C, Qian H, Tan A, Min L, Canglan R, Pingping Y (2007) Synthesis and biological assay of GSH functionalized fluorescent quantum dots for staining hydrophobic. *Bioconjug Chem* 18:829–835
 13. Chen Y, Kuonziwang Z (2002) Luminescent CdS quantum dots as selective ion probes. *Anal Chem* 74:5132–5138
 14. Jin WJ, Costa-Fernandez JM, Perera R, Somo-Molina A (2004) Surface-modified CdSe quantum dots as luminescent probes for cyanide determination. *Anal Chem* 76:521–524
 15. Liang JG, Ai XP, Hu ZX, Yang DW (2004) Functionalized CdSe quantum dots as selective silver ion chromochromic. *Analyst* 129:619–622
 16. Chen JL, Zhu CQ (2005) Functionalized cadmium sulfide quantum dots as fluorescence probe for silver ion determination. *Anal Chem* 77:147–151
 17. Fernández-Angelón MT, Jin WJ, Costa-Fernández JM, Perera R, Somo-Molina A (2005) Surface-modified CdSe quantum dots for the sensitive and selective determination of Cu(II) in aqueous solution by fluorescence measurement. *Anal Chem* 77:20–25
 18. Chen J, Guo Y, Xu Z, Wu G, Chen Y, Zhu C (2006) A novel fluorescence assay for mercury(II) ion in aqueous solution with functionalized cadmium selenide nanocrystals. *Anal Chem* 78:77–84
 19. Wang JH, Wang HQ, Zhang HL, Li XQ, Hua XF, Guo YC, Huang ZL, Zhuo YD (2007) Purification of denatured bovine serum albumin coated CdTe quantum dots for sensitive detection of silver(I) ions. *Anal Bioanal Chem* 388:949–954
 20. Dou XL, Xia YS, Zhang TL, Li Y, Zhu CQ (2007) Fluorescence-quenching carbonic acid buffer using luminescent CdTe quantum dots as probe. *Anal Bioanal Chem* 388:1191–1197
 21. Wang YQ, Ye C, Zhu ZH, Hu YZ (2008) Cadmium telluride quantum dots as pH-sensitive probes for boron determination. *Anal Chem* 80:59–66
 22. Chen J, Zhang A, Guo Y, Hu C, Wu G, Chen Y, Ku X, Zhu C (2007) Functionalized CdS quantum dots-based fluorescence probe for detection of heavy metal and transition metal ions in aqueous solution. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 69:1044–1052. doi:10.1016/j.saa.2007.06.021
 23. Lakowicz JR (2006) *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3rd edn. Springer, New York
 24. Brulsh KS, Kowalski ER (1994) *Theory of analytical chemistry*. Anal Chem 66:782A–785A
 25. Harshbarger RA (1970) Fundamentals of the PARAFAC procedure and conditions for an "unperturbed" multi-mode factor analysis. *UCLA Working Papers Phonetics* 16:1–34
 26. Longenecker S, Ross R (1992) Multilinear models applications in spectroscopy. *Stat Sci* 7:289–310
 27. Bro R (1997) PARAFAC: Tutorial and applications. *Chemom Intell Lab Syst* 38:149–171
 28. Appelhof CI, Davichon ER (1981) Strategies for analyzing data from video fluorometric monitoring of liquid chromatographic effluents. *Anal Chem* 53:2053–2056
 29. Burdick DS, Tu XM, McGowan LB, McLean DW (1990) Resolution of multicomponent fluorescent mixtures by analysis of the excitation-emission-frequency array. *J Chemom* 4:15–28
 30. Sanchez E, Kowalski ER (1990) Tensorial resolution of direct trilinear decomposition. *J Chemom* 4:29–45
 31. Serrão AK, Duarte DA (1991) Three-way methods for the calibration of chromatographic systems: comparing PARAFAC and three-way PLS. *J Chemom* 5:345–360
 32. Serrão AK (1992) Three-way analysis problems and prospects. *Chemom Intell Lab Syst* 15:143–157
 33. Zeng Y, Hoyle PK (1992) A new receptor model: a direct trilinear decomposition followed by a matrix reconstruction. *J Chemom* 6:65–83
 34. Fátima de Sá JCG, Neves SAG (1998) Trilinear PARAFAC decomposition of synchronous fluorescence spectra of mixtures of the major metabolites of acetylcholinesterase. *Analyst* 123:2067–2070
 35. Fátima de Sá JCG, Lázaro JMD, Costa FS, Ribeiro JJA (2002) Detection of venipuncti drug by fluorescence and trilinear decomposition techniques. *Anal Chem* 74:1105–1115
 36. Rodríguez-Castaño MJ, Biqués R, Ros FX, Zarragoitia JM, Frutos AG (2003) Determination of carbonic dehydratase and thiaminase by the excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis. *Anal Chem* 75:547–556
 37. Olayo AC, Amado JA, Muñoz de la Peña A, Durán-Montiel I, Murguía AE (2004) Second-order advantage achieved with three-way fluorescence excitation-emission-tensor data processed by parallel factor analysis and trilinear least-squares. Determination of methimazole and leucovorin in human urine. *Anal Chem* 76:5657–5666
 38. Rømer A, Anderson CM (2005) Handling of first order Rayleigh scatter in PARAFAC modeling of fluorescence excitation-emission data. *Chemom Intell Lab Syst* 76:91–99
 39. Nishimaki ML, Cooper GA, Kim Y, Borch KS (2005) The second three-way parallel factor (PARAFAC) analysis of photochemically induced excitation-emission tensor fluorescence spectra. *Analyst* 130:85–93
 40. Christman J, Becker EM, Frederiksen CS (2005) Fluorescence spectroscopy and PARAFAC in the analysis of yogurt. *Chemom Intell Lab Syst* 75:201–208
 41. Holbrook RD, Yen JH, Getzen DJ (2006) Characterizing natural organic material from the Occoquan Water shed (Northern Virginia, US) using fluorescence spectroscopy and PARAFAC. *Sci Total Environ* 361:240–266
 42. Lázaro JMD, Fátima de Sá JCG, García AJ, Muñoz de la Peña A (2008) Optimization of Venipuncti drug analysis by Excitation-Emission Fluorescence in combination with second-order multivariate calibration. *J Fluoresc* (in press)
 43. Bro R, Kiers HAJ (2003) A new efficient method to determine the number of components in PARAFAC models. *J Chemom* 17:224–236
 44. Huang J, Suckale K, Murphy CJ, Probst HU (1999) Polymerized quantum dots nanocomposites: linear versus starburst submicron architectures. *Chem Mater* 11:995–1001
 45. Li J, Qian H, Yang N, Ren J (2006) Significant enhancement of the quantum yield of CdTe nanocrystals synthesized in aqueous phase by controlling the pH and concentration of precursor solutions. *J Luminance* 116:59–66
 46. Deng Z, Zhang Y, Yao J, Tang F, Wu Q (2007) Green and orange quantum dots as effective pH-sensitive fluorescent probes for dual simultaneous and independent detection of urea. *J Phys Chem B* 111:12024–12031
 47. Skoog DA, West DM, Holler FJ (1996) *Fundamentals of analytical chemistry*. 6th edn. Saunders College, Fort Worth