



**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO
TECNOLÓGICO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS**

Fotossensibilizadores Nanoestruturados Por Sistema Camada Por Camada

Ana Claudia Rangel Faria

Caxias do Sul, 2011

Ana Claudia Rangel Faria

Fotossensibilizadores Nanoestruturados Por Sistema Camada Por Camada

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Mestre em Materiais”, com orientação da Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo e co-orientação da Prof^a. Dr^a. Giovanna Machado.

Caxias do Sul, 2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

F224f Faria, Ana Claudia Rangel
Fotossensibilizadores nanoestruturados por sistema camada
por camada / Ana Claudia Rangel Faria. 2011.
80 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul,
Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2011.
“Orientação: Prof^ª. Dr^ª. Janaina da Silva Crespo e Prof^ª. Dr^ª.
Giovanna Machado”

1. Materiais e suas propriedades. 2. Materiais - Testes. 3.
Nanotecnologia. I. Título.

CDU : 66.017

Índice para catálogo sistemático:

- | | |
|----------------------------------|--------|
| 1. Materiais e suas propriedades | 66.017 |
| 2. Materiais - Testes | 620 |
| 3. Nanotecnologia | 620.3 |

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Kátia Stefani – CRB 10/1683


"Fotossensibilizadores nanoestruturados por sistema camada por camada."

Ana Cláudia Rangel Faria


Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais. Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 28 de julho de 2011.

Banca Examinadora:



Prof.ª. Dra. Janaina da Silva Crespo (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul


Prof.ª. Dra. Giovanna Machado (co-orientadora)
Centro de Tecnologia Estratégica do Nordeste


Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira
Universidade Federal do Rio Grande do Sul


Prof. Dr. Rudinei Fiorio
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul


Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dr. Marcelo Giovanela
Universidade de Caxias do Sul

TRABALHOS APRESENTADOS

Congresso: 3rd French Brazilian Meeting on Polymers, 2011, Florianópolis

Título: Optical Properties Of Nanostructured Photosensitizers Obtained By L-b-L Method

Autores: Ana Claudia Rangel Faria, Frederico Menezes, Raquel Milani, Marcelo Pereira, Marcelo Giovanela, Giovanna Machado e Janaina da Silva Crespo

Congresso: 27th Annual Meeting: The Polymer Processing Society, 2011, Marrakech

Título: Characterization Of Nanostructured Photosensitizers Obtained By L-b-L Method

Autores: Ana Claudia Rangel Faria, Frederico Menezes, Raquel Milani, Marcelo Pereira, Marcelo Giovanela, Giovanna Machado e Janaina da Silva Crespo

ARTIGO EM PREPARAÇÃO

Título: Nanostructured Photosensitizers For System Layer by Layer

Autores: Ana Claudia Rangel Faria, Rosiana Boniatti, Frederico Menezes, Raquel Milani, Marcelo Pereira, Israel J. R. Baumvol, Marcelo Giovanela, Giovanna Machado e Janaina da Silva Crespo

Periódico: Journal of Nanoscience and Nanotechnology

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Janaina, sempre munida de positivismo; pelo apoio, exemplo e interesse tanto a nível pessoal quanto profissional.

À minha co-orientadora Prof^a. Dr^a. Giovanna pela sua total disponibilidade e confiança em mim depositada para o desenvolvimento desse trabalho.

O meu profundo agradecimento a Raquel Milani, por tudo.

Ao Frederico Menezes por indicar o caminho que deveria seguir.

À Prof^a. Dr^a. Cíntia Amorin pelos ensaios de DRX e pela paciência no esclarecimento de dúvidas relacionadas com o método.

Ao Prof. Dr. Marcelo Pereira por todo auxílio nas medidas de UV-Vis e Perfilometria, realizados na UFRGS, que ajudaram a enriquecer esse trabalho.

À amizade por aqueles que iniciaram e percorreram comigo essa etapa: André Mauro, Daniel, Nicolle, Larissa, Israel, Aline Bandeira, Aline Zanchet, Juliane, Francine.

À Rosiana e Tatiane pelo apoio e companheirismo.

As amigas da Central Analítica – Prof^a. Dr^a. Anna Célia, Raquel e Ju – por me acolherem gentilmente no local.

Aos amigos que são os grandes responsáveis e incentivadores pelo início, meio e fim dessa jornada: Jana e Marcelo.

À minha família, pela paciência, compreensão e carinho.

À CAPES, órgão financiador desse trabalho.

Aos professores e colegas do Mestrado em Materiais, e a todos mais que colaboraram, direta ou indiretamente, na elaboração desse trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xi
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT	xiv
1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1 – Nanociência e Nanotecnologia	3
2.2 – Fabricação e Aplicação de Nanodispositivos	6
2.3 – Tipos de Filmes Automontados e Mecanismos de Adsorção.....	8
2.4 – Obtenção de Filmes Finos Nanoestruturados	10
2.5 – Técnicas de Obtenção de Filmes	11
2.5.1 – Filmes Automontados por LbL.....	11
2.6 – Polieletrólitos.....	15
2.6.1 – Classificação dos Polieletrólitos	16
2.6.2 – Polieletrólito Fraco e Polieletrólito Forte	17
2.7 – Semicondutores Nanoparticulados: CdSe e TiO ₂	18
2.8 – Aplicações de Semicondutores e Quantum Dots.....	23
3 – METODOLOGIA.....	26
3.1 – Soluções e Substratos	26
3.2 – Deposições de Multicamadas	27
3.3 – Caracterizações das Amostras	29
3.3.1 – DRX.....	29
3.3.2 – UV-Vis.....	30
3.3.3 – RDUV-Vis	31
3.3.4 – MET	31
3.3.5 – Perfilometria	31
3.3.6 – MEV	32
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1 – Caracterizações dos Materiais Inorgânicos	33
4.1.1 – DRX.....	33
4.1.2 – UV-Vis.....	34
4.1.3 – MET	36
4.2 – Caracterizações dos Filmes.....	39

4.2.1 – DRX	39
4.2.2 – RDUV-Vis	40
4.2.3 – Perfilometria	41
4.2.4 – MEV	44
4.2.5 – MET	53
5 – CONCLUSÕES	55
6 – REFERÊNCIAS	57
7 – ANEXOS	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Taça de Licurgo: (a) sub luz natural; (b) por iluminação interna com luz branca. (Créditos: www.fundacentro.gov.br)	4
Figura 2 – Região de domínio da Nanotecnologia, comparada com uma faixa que compreende desde a macroestrutura até dimensões subatômicas	5
Figura 3 – Representação esquemática do método de automontagem via adsorção eletrostática.....	9
Figura 4 – Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por <i>dip coating</i>	13
Figura 5 – Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por <i>spin-coating</i>	14
Figura 6 – Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por <i>casting</i>	15
Figura 7 – Fórmulas estruturais dos polieletrólitos PDDA e PAA.	18
Figura 8 – Diagrama representativo das bandas de energia para material isolante, condutor e semicondutor.	19
Figura 9 – Valores de E_{bg} em função da frequência de luz emitida.....	20
Figura 10 – Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em semicondutores sob irradiação com energia igual ou maior que o intervalo de banda proibida (band gap) e reações relevantes no processo.....	22
Figura 11 – Diagrama esquemático representando as soluções e os tempos utilizados na técnica LbL para obtenção dos filmes finos automontados.	28
Figura 12 – Difrátogramas de raios X dos semicondutores CdSe e TiO ₂	34
Figura 13 – Espectros de UV-Vis da solução de CdSe e da solução de TiO ₂	35

Figura 14 – Curvas para a determinação da E_{bg} dos semicondutores inorgânicos CdSe e TiO_2 .	36
Figura 15 – Micrografia de MET-AR de aglomerados de CdSe.	37
Figura 16 – Micrografia de MET das nanopartículas de TiO_2 .	38
Figura 17 – Histograma de distribuição das nanopartículas de TiO_2 , referente à Figura 16.	38
Figura 18 – Difratoograma de raios X dos filmes automontados:	39
Figura 19 – Espectros de RDUV-Vis (linha + símbolo) e curva da primeira derivada dos espectros (linha contínua) dos filmes:	41
Figura 20 – Medidas de espessura média dos filmes:	42
Figura 21 – Espessura e rugosidade dos filmes:	44
Figura 22 – Imagens de MEV da superfície dos filmes:	45
Figura 23 – Imagens de MEV da superfície dos filmes:	46
Figura 24 – Imagem de MEV da seção transversal do filme.	47
Figura 25 – Imagem de MEV e mapeamento de varredura em linha por EDS da seção transversal dos filmes:	48
Figura 26 – Imagem de MEV e mapeamento de varredura em linha por EDS da seção transversal dos filmes:	49
Figura 27 – Mapeamento por EDS dos filmes automontados:	51
Figura 28 – Mapeamento por EDS dos filmes automontados:	52
Figura 29 – Micrografia de MET da seção de corte dos filmes:	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de pH das soluções de polieletrólitos e das soluções inorgânicas utilizadas na montagem dos filmes finos.....	27
Tabela 2 – Apresentação das proporções volumétricas dos sistemas de soluções utilizados para a formação dos filmes finos automontados.....	28
Tabela 3 – Valores dos tamanhos médios dos cristalitos obtidos a partir de utilização da Equação de Scherrer	33
Tabela 4 – Valores de espessura dos filmes obtidos pelas técnicas de perfilometria e MEV.....	50

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

$\mu\Omega$: micro ohm

θ : ângulo theta

λ : comprimento de onda

$^{\circ}\text{C}$: graus Celsius

μm : micrometro

\AA : ângstrom

BC: banda de condução

BV: banda de valência

CdSe: seleneto de cádmio

CETENE: Centro de Tecnologia Estratégica do Nordeste

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

DRX: difração de raios X

DSC: células solares nanocristalinas sensibilizadas por corantes (*Dye-Sensitized Solar Cell*)

mm: milímetro

E_{bg} : energia de bandas proibidas

EDS: espectroscopia de energia dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy*)

eV: elétron volt

FTO: óxido de estanho dopado com flúor (*Fluored Tin Oxide*)

ICSD: Inorganic Crystal Structure Database

ITO: óxido de estanho dopado com índio (*Indium doped Tin Oxide*)

LbL: Layer-by-Layer

MET: microscopia eletrônica de transmissão

MET-AR: microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

MEV: microscopia eletrônica de varredura

ML: mapeamento de pontos por EDS

MP: mapeamento de varredura em linha por EDS

Mw: massa molar

nm: nanometro

PAA: poli(ácido acrílico)

PDDA: poli(dialil dimetilamônio)

pH: potencial hidrogeniônico

pKa: cologaritmo da constante de acidez

QD: *quantum dot* (ponto quântico)

RDUV-Vis: refletância difusa na região ultravioleta-visível

Se: selênio

TiO₂: óxido de titânio

UCS: Universidade de Caxias do Sul

UFPE: Universidade Federal de Pernambuco

UV-Vis: ultravioleta-visível

RESUMO

A busca por materiais que possam ser modificados em nível molecular tem sido o alvo de numerosas pesquisas no mundo. Desta maneira, as técnicas de fabricação de filmes finos se destacam devido à possibilidade de se reduzir custos e melhorar a eficiência de sistemas como, por exemplo, os fotossensíveis. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi a obtenção e caracterização de filmes finos através da técnica de automontagem (técnica "camada por camada" ou *Layer-by-Layer*). Os filmes foram depositados sobre diversos substratos (lamínula de vidro, silício e poliestireno). Nesse trabalho foram depositados dois conjuntos diferentes de multicamadas combinados com duas proporções diferentes de cada sistema de soluções. O sistema catiônico foi composto pela solução do polieletrólito orgânico PDDA e a solução coloidal do semicondutor inorgânico seleneto de cádmio (CdSe). O sistema aniônico foi composto por solução do poli(ácido acrílico) (PAA) e solução de óxido de titânio (TiO₂), respectivamente. Os materiais utilizados para a obtenção dos filmes e os filmes finos nanoestruturados produzidos foram caracterizados por meio de diversas técnicas. As regiões de absorção das soluções coloidais inorgânicas foram determinadas por espectroscopia de absorção molecular no ultravioleta-visível (UV-Vis) e apresentaram absorção em 320 nm (TiO₂) e 440 nm (CdSe). O diâmetro das nanopartículas inorgânicas de TiO₂ e de CdSe foram mensurados por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), revelando valores em escala nanométrica. Observou-se no difratograma do pó nanoparticulado de TiO₂ que a fase predominante no mesmo é a anatase, e que houve uma sobreposição dos picos de maior intensidade do TiO₂ e do CdSe, ambos em $2\theta = 25,3^\circ$. O espectro de refletância difusa (RDUV-Visível) dos filmes automontados apresentou valores compatíveis com as das soluções formadoras dos filmes, indicando que os mesmos apresentam aplicação em dispositivos fotossensíveis. Através dos comprimentos de onda obtidos a partir das técnicas de UV-Vis e RDUV-Vis foi possível estimar os valores de energia de bandas proibidas (*E_{bg}*) para os semicondutores TiO₂ e CdSe. As espessuras dos filmes foram determinadas pelas técnicas de perfilometria e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e encontram-se na ordem de grandeza micrométrica. Pelas micrografias de MEV foi possível avaliar a superfície dos filmes que revelaram alta rugosidade, formação de ilhas de TiO₂ e aglomeração de grãos esféricos (Se). Nas imagens de MET, observou-se a distribuição das nanopartículas dos semicondutores na seção transversal dos filmes, corroborando as aglomerações observadas por MEV.

Palavras-chave: filmes finos; LbL; nanopartículas; polieletrólitos; semicondutores.

ABSTRACT

The search for materials that can be modified at molecular level has been the subject of several studies worldwide. Thus, the production techniques of thin films stand out due to the possibility of reducing costs and improving the efficiency of systems, such as photosensitive systems. In this context, the aim of this study was to obtain and characterize thin films using the self-assembly technique (layer by layer technique or LbL). The thin films were deposited on different substrates (glass coverslips, silicon and polystyrene). In this work two different multilayer sets combined with two different proportions of each solution system were deposited. The cationic system was composed by the poly(diallyldimethylammonium) (PDDA) organic polyelectrolyte solution and the cadmium selenide (CdSe) inorganic semiconductor colloidal solution. The anionic system was composed by the poly(acid acrylic) (PAA) solution and the titanium dioxide (TiO₂) solution, respectively. The materials used for the achievement of films and nanostructured thin films produced were characterized through various techniques. The absorption regions of inorganic colloidal solutions were determined by UV-Vis spectroscopy and presented absorption at 320 nm (TiO₂) and 440 nm (CdSe). The resulting inorganic nanoparticles diameter of TiO₂ and CdSe were measured by X ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM), resulting in values at nanometric scale. It was observed in the nanoparticle TiO₂ powder diffractogram that anatase is the most abundant phase, and that there was an overlap of the highest intensity diffraction peaks of TiO₂ and CdSe, both at $2\theta = 25.3^\circ$. The diffuse reflectance spectrum (RDUV-Vis) of self-assembled films presented values compatible with those of the film forming solutions. Using the wavelengths obtained from the UV-Vis and Vis-RDUV techniques it were possible to evaluate values for the energy band gap (E_{bg}) semiconductors TiO₂ and CdSe. The thicknesses of the films were determined by profilometry and scanning electron microscopy (SEM) techniques, and they are in the micrometric order of magnitude. Using the SEM micrographs, it was possible to evaluate the surface of the films that show a high roughness, the formation of TiO₂ clumps and the agglomeration spherical selenium clusters. In TEM images, the distribution of the semiconductor nanoparticles in cross-section of films can be observed, confirming agglomerations observed by SEM.

Keywords: LbL; nanoparticles; polyelectrolytes, semiconductors; thin films.

1 – INTRODUÇÃO

A procura por novos materiais que possam ser modificados em nível molecular tem sido o objeto de numerosas pesquisas no mundo inteiro [1, 2]. Isso vem acontecendo com o advento da *Nanotecnologia*, área que estuda materiais com tamanhos compreendidos entre 1 e 100 nm, o que possibilita modular e entender as propriedades de diversos materiais [3].

Dentro desse contexto, o interesse no estudo referente às técnicas de fabricação de filmes finos em aplicações de dispositivos geradores de energia como os fotovoltaicos, fotossensíveis, fotoluminescentes e sensores [3], ganha grande destaque a partir da crise energética mundial da década de 70. Dispositivos formados com base nestes filmes representam economia em termos de material, além de, baixo peso e pequenas dimensões.

A técnica "camada por camada" ou LbL (do inglês *Layer-by-Layer*), possibilita a montagem em sequência de filmes ultrafinos, gerando multicamadas que podem ser utilizadas para fabricação de dispositivos, como os fotossensíveis. A geração de multicamadas baseia-se na adsorção eletrostática alternada de camadas catiônicas e aniônicas sobre um substrato via atrações eletrostáticas, tornando-se muito utilizada para a fabricação de filmes nanoestruturados. Esta técnica se sobressai em relação às demais, pois permite organizar moléculas individuais em estruturas alternadas com alto controle de espessura, o que possibilita o planejamento das propriedades finais dos filmes obtidos e tem como principal vantagem a simplicidade experimental, quando comparada as outras técnicas de deposição de filmes finos [1,5].

A utilização de polieletrólitos fracos, como o poli(ácido acrílico) (PAA), combinado com polieletrólitos fortes, como o hidrocloreto de poli(dialil dimetilamônio) (PDDA), permite o controle de espessura das camadas e organizações moleculares das cadeias poliméricas adsorvidas. Este controle se dá pelo simples ajuste do pH da solução dos polieletrólitos fracos, promovendo a variação de densidade de cargas do polímero.

Dentre as utilizações de filmes poliméricos automontados, os sistemas fotossensíveis têm recebido crescente atenção por parte de diversos pesquisadores. Grandes esforços têm sido feitos para o desenvolvimento de tecnologias capazes de reduzir custos e melhorar a eficiência dos mesmos.

Um dos mais recentes resultados propõe a utilização de materiais com compostos orgânicos e inorgânicos, em escala nanométrica, para aplicações em sistemas fotovoltaicos. Esse sistema, utilizado em células solares, torna-se inovador devido às suas características específicas na conversão da luz em energia elétrica, sendo considerada uma alternativa para a tecnologia de fotovoltaicos de baixo custo, quando em comparação às células solares convencionais de silício. Essas células são conhecidas como células solares nanocristalinas sensibilizadas por corantes (DSCs). Dentre os semicondutores aplicados como conversores de energia, o óxido de titânio (TiO_2) tem sido utilizado por apresentar propriedades fotocatalíticas, aplicações como trocadores de íons em sensores, dispositivos luminescentes e em células solares [3].

Nesse contexto, o principal objetivo deste trabalho foi a obtenção e a caracterização de filmes automontados através da técnica LbL, compostos por polieletrólitos orgânicos (PDDA e PAA), combinado com nanopartículas inorgânicas de TiO_2 e de CdSe, visando posteriormente a produção de dispositivos fotossensíveis.

2 – REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 – Nanociência e Nanotecnologia

A partir da última década do século XX, a sociedade mundial toma conhecimento de uma nova área de pesquisa – a *Nanociência*. Esta ciência ganha relevância desde 1959, quando o físico norte-americano Richard Feynman proferiu uma palestra na Anual American Physical Society, intitulada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”. Nesta palestra, Feynman propunha que a ciência do muito pequeno, a escala nanométrica, deveria ser surpreendente e que, se explorada, poderia oferecer novas possibilidades de dispositivos construídos pela manipulação de átomos. Essa palestra introduz conceitos da *Nanociência* e incentiva pesquisas para produção de materiais em escala atômica e molecular, despontando a ciência para outros horizontes - a *Nanotecnologia* [1].

O desenvolvimento da *Nanociência* está diretamente relacionado com o avanço do conhecimento científico, o qual possibilitou o desenvolvimento de técnicas experimentais que permitem observar e manipular a matéria em escala atômica. Os nanomateriais, que sempre existiram na natureza, apresentam propriedades distintas de materiais na escala macroscópica [1].

O ouro, motivação dos alquimistas e material de grande valor, famoso por sua cor amarelo brilhante, pode exemplificar as mudanças que ocorrem na escala nanométrica. O tamanho das partículas de ouro influencia a absorção da luz; portanto, dependendo do tamanho das partículas deste material, o ouro pode apresentar várias tonalidades como laranja, roxo, vermelho ou verde [1].

Um modelo clássico deste efeito das nanopartículas de ouro pode ser observado na *Taça de Licurgo* (Figura 1). Essa taça, fabricada no século IV, parece verde quando

vista por luz refletida e vermelha com luz transmitida. O fenômeno se deve ao tamanho das nanopartículas: partículas maiores que 20 nm de diâmetro deslocam a banda de absorção para comprimentos de onda maiores que 530 nm, ao passo que partículas menores geram um efeito contrário, ou seja, deslocam a absorção para comprimentos de onda menores [1].



Figura 1 – Taça de Licurgo: (a) sub luz natural; (b) por iluminação interna com luz branca. (Créditos: www.fundacentro.gov.br)

A *Nanotecnologia* é um ramo emergente da Engenharia, que utiliza métodos da *Nanociência* para o desenvolvimento de produtos. É classificada como ciência transdisciplinar por envolver conhecimentos de diversas áreas da ciência (humanas e naturais). A Figura 2 mostra uma escala que abrange desde a macroescala até dimensões subatômicas. O domínio da *Nanotecnologia* encontra-se compreendido entre os valores de 0,1 e 100 nm (dimensões atômicas até aproximadamente o comprimento da luz visível) [2].

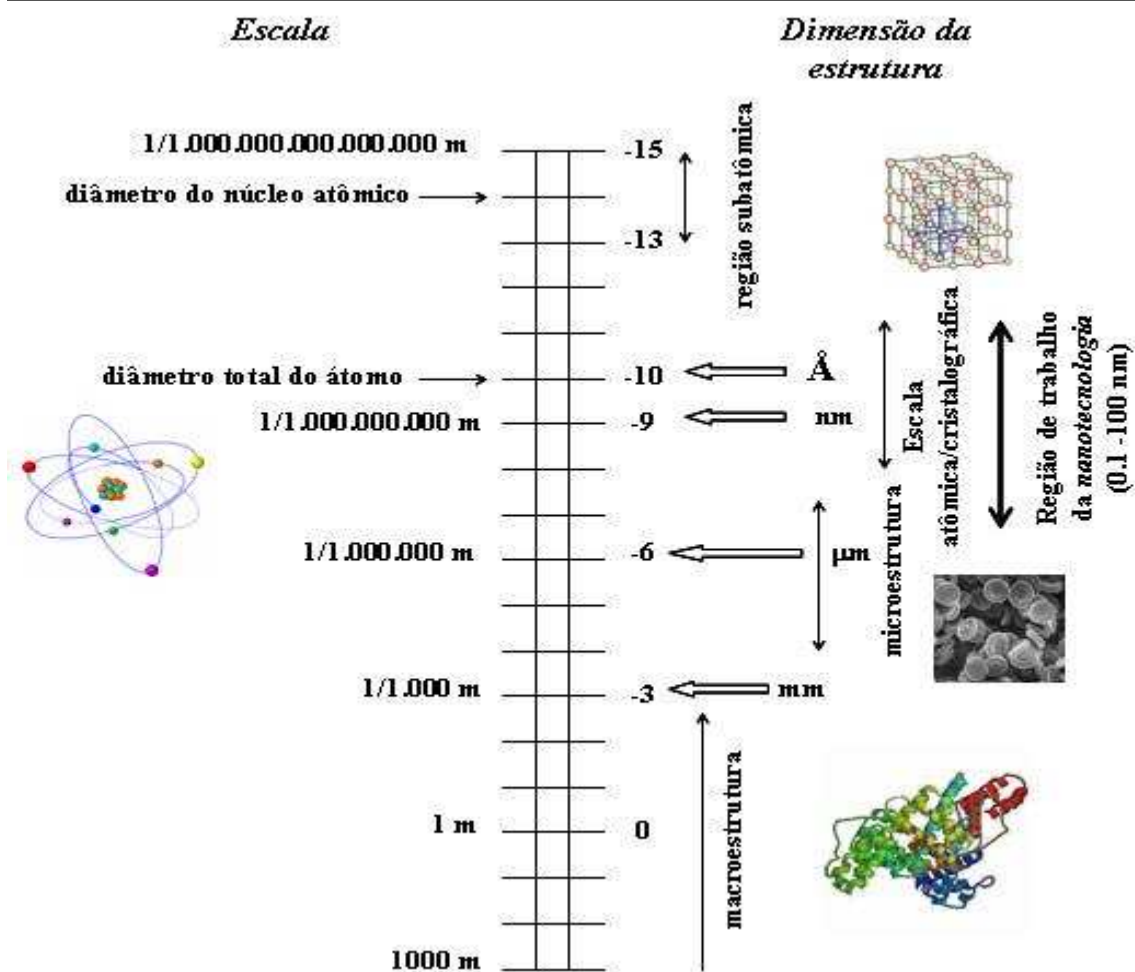


Figura 2 – Região de domínio da Nanotecnologia, comparada com uma faixa que compreende desde a macroestrutura até dimensões subatômicas (escala logarítmica). (Créditos: www.nanophoton.com.br)

Além da ciência dos átomos e moléculas simples, também há a ciência da matéria, a qual compreende desde a microestrutura (estrutura dos materiais compreendida numa faixa que vai de 1 mm à cerca de 1 nm) até a macroestrutura (materiais em escalas que podem ser vistos a olho nu). Ambas se encontram estabelecidas e fundamentadas, enquanto que a *Nanotecnologia* ainda está em sua fase inicial de investigação, pois ainda há muito a ser compreendido sobre o comportamento dos materiais em nanoescala [3].

Manter a estabilidade de interfaces e a integração dessas nanoestruturas em escala micrométrica é a chave para o progresso da *Nanotecnologia*. Atualmente, apenas dispositivos e estruturas simples podem ser criados de maneira controlada e reprodutiva [2, 3].

A síntese e o controle dos materiais em escala nanométrica antecipam a fabricação e o controle da estrutura da matéria em um nível molecular e representa o início de uma nova e revolucionária era, onde se poderá ter acesso a novas propriedades e comportamento de materiais e de dispositivos [3 – 7].

2.2 – Fabricação e Aplicação de Nanodispositivos

Como foi mencionado anteriormente, a *Nanotecnologia* oferece um novo paradigma para a manufatura de materiais utilizando a manipulação em escala submicrométrica com o objetivo de criar dispositivos a partir de unidades estruturais fundamentais ou blocos de construção (*building blocks*). Esses blocos de construção são construídos através dos métodos de síntese de nanopartículas, que se dividem em métodos físicos e métodos químicos [8]. Os métodos físicos são conhecidos como *top-down technology* (método de construção de cima para baixo), e vão da escala macro para micro, constituindo a quebra de partículas maiores para que estas fiquem com tamanhos nanométricos. Os métodos químicos, conhecidos como *bottom-up technology* (método de construção de baixo para cima), são baseados em reações químicas com a utilização de precursores moleculares ou atômicos que permitem um maior controle sobre as características das nanopartículas que se desejam obter, além de sua maior simplicidade e eficácia [3].

O desenvolvimento de novos materiais pode ser usado na construção de sistemas miniaturizados, nanorobôs, e nanoreatores, mas a *Nanociência* engloba

também os estudos de interações moleculares que acabam servindo para qualquer ramo tecnológico, onde o desempenho do processo final possa depender das propriedades do material de partida em escala nanométrica. De fato, poucos segmentos da indústria contemporânea sobreviverão sem a incorporação da *Nanotecnologia* aos seus produtos [1].

No que concerne aos materiais sofisticados da indústria eletrônica e de comunicações, que tem sempre caminhado na direção da miniaturização dos seus componentes [1], predominam hoje os inorgânicos, representados por silício e outros semicondutores. Há, porém, um enorme esforço de pesquisa em materiais orgânicos iniciado na década de 1960, devido à possibilidade de emprego em dispositivos optoeletrônicos [9], que agora incluem também polímeros sintéticos e naturais [10, 11]. Um fator atraente é a possibilidade praticamente infinita de obter diferentes materiais a partir de síntese química ou eletroquímica. Em muitas aplicações, os materiais orgânicos são empregados na forma de filmes finos nanoestruturados, que podem ser fabricados por várias técnicas, incluindo sublimação (*Chemical Vapor Deposition*), *sol-gel*, centrifugação, *Langmuir-Blodgett* (LB) e LbL [3].

As técnicas LB e LbL têm se sobressaído em relação às demais, pois permitem organizar moléculas individuais em estruturas alternadas com alto controle de espessura. Porém, a técnica LbL, quando comparada à técnica de LB na fabricação de filmes nanoestruturados, proporciona como vantagens a utilização de equipamentos experimentais de menor complexidade e a possibilidade da utilização de diversos tipos e formatos de substratos [12]. Essa técnica consiste basicamente na adsorção de camadas nanométricas alternadas entre espécies de cargas opostas via interações iônicas [15, 16].

2.3 – Tipos de Filmes Automontados e Mecanismos de Adsorção

Os filmes nanoestruturados obtidos por LbL são classificados em dois grandes grupos: filmes obtidos por adsorção química e filmes obtidos por adsorção física [3].

Na adsorção química, as camadas são adsorvidas sobre o suporte através do estabelecimento de ligações químicas, formando camadas monomoleculares. Desde que a adsorção ocorra via reações químicas, o material depositado deve ter afinidade pelo suporte e ainda manter funcionalidades disponíveis para adsorção de uma camada subsequente [12 – 14]. No entanto, a continuidade da deposição depende de reações químicas com alto rendimento, o que pode ser significativamente diminuído pela presença de impurezas, que podem proteger os grupos funcionais, e também por fatores de geometria molecular, como impedimentos estéreos. Tais fatores ocasionam uma constante diminuição de material adsorvido a cada camada depositada, o que resulta na interrupção do processo de fabricação do filme [3].

Na adsorção física, as camadas são adsorvidas por meio de interações, tais como atração eletrostática, ligações de hidrogênio e interação hidrofóbica [12, 13].

As principais vantagens da automontagem por adsorção física são o baixo custo e a simplicidade do aparato experimental (em relação às outras técnicas de obtenção de filmes finos); a possibilidade de obter filmes sobre substratos de qualquer tamanho ou forma; a variedade de substâncias que podem ser incorporadas aos filmes; a notável estabilidade destas estruturas, devido à força elétrica que as mantém unidas; e, sobretudo, o controle de características físicas e químicas determinantes sobre o desempenho dos filmes, como espessura, composição e permeabilidade das espécies envolvidas [14]. Esta regulação é feita através da escolha adequada dos parâmetros relacionados às soluções de polieletrólitos, como pH, força iônica, concentração e tempo de deposição. A desvantagem a ser destacada é o menor grau de organização

molecular em relação àquele observado em filmes depositados por adsorção química [14].

As energias envolvidas nesses tipos de interações são obviamente menores do que as energias de ligações químicas. Contudo, como estas interações são comuns em sistemas poliméricos, o grande número de ligações estabelecidas entre as cadeias dos polímeros e o suporte torna as camadas fortemente aderidas e estáveis [17]. Além disso, esta variedade de interações permite que um número maior de materiais possa ser depositado, sem a necessidade de reações químicas [12, 13].

O processo de fabricação de filmes a partir de polieletrólitos, como o que está representado na Figura 3, é um exemplo de adsorção física através de atração eletrostática. O mecanismo é autolimitado pela adsorção, terminando quando se estabelece um balanço de forças entre a atração iônica das moléculas pelo suporte e a repulsão eletrostática entre as moléculas adsorvidas com aquelas presentes na solução. Por esse motivo, os filmes exibem uma espessura bastante pequena, por volta de 10 Å por camada [3].

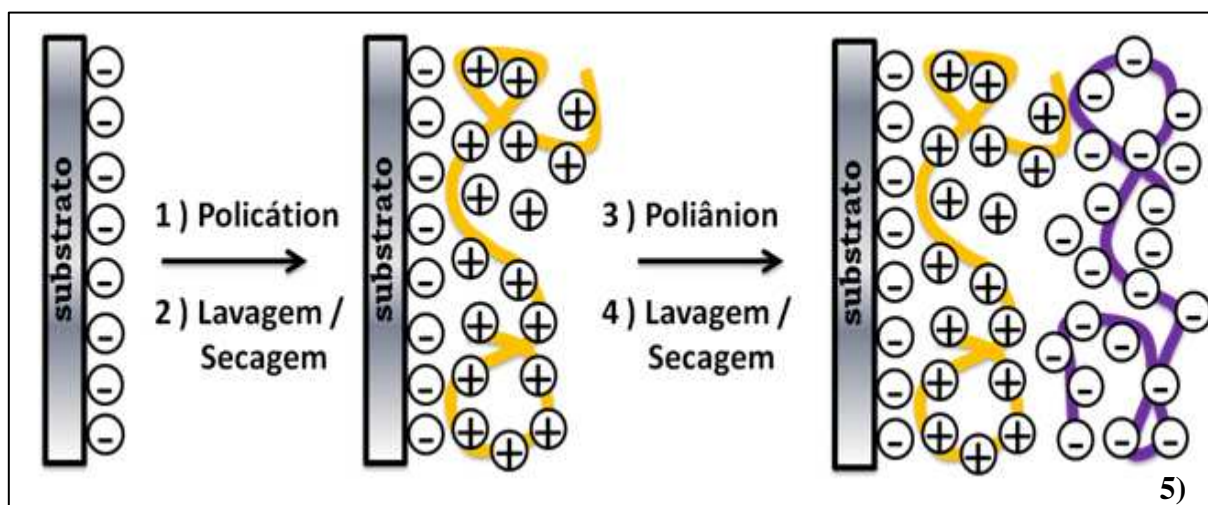


Figura 3 – Representação esquemática do método de automontagem via adsorção eletrostática, indicando as etapas de (1) deposição do policação; (2) lavagem e/ou secagem do substrato contendo uma camada de policação; (3) deposição de poliânion; (4) lavagem e/ou secagem do substrato contendo uma camada de poliânion; (5) filme contendo camadas alternadas de policação e poliânion (adaptado de [3]).

2.4 – Obtenção de Filmes Finos Nanoestruturados

Devido à ampla variedade de aplicações dos filmes automontados, a maioria dos trabalhos de pesquisa voltou-se para a os processos de obtenção e caracterização destes materiais. Metodologias de obtenção de filmes ultrafinos constituem uma área em contínuo avanço, sendo ponto de partida para o emprego de diferentes materiais, como por exemplo, materiais de revestimento para redução de atrito.

Filme é o termo que se aplica à matéria condensada restrita a duas dimensões (no caso de filmes finos), disposta em camadas inseridas em uma superfície. Quanto à espessura, os filmes finos podem ser classificados em nanométricos, micrométricos e milimétricos, referindo-se às faixas de 0,1–100 nm, 0,1–100 μm e 0,1–100 mm, respectivamente [18].

O substrato é a superfície que suporta fisicamente um filme. Um bom substrato é aquele que fornece um suporte mecânico sem que influencie nas características do filme, então depositado [18]. Existem diversos tipos de substratos, cada um com uma finalidade específica. Os tipos de substratos mais utilizados são vidros modificados, metais, cerâmicas policristalinas e monocristalinas e óxidos metálicos, tais como FTO e ITO (óxidos de estanho dopados com flúor e com índio, respectivamente), materiais poliméricos, dentre outros [19].

Com relação aos filmes, o termo deposição refere-se aos métodos nos quais átomos ou moléculas são adicionados à superfície dos filmes que estão sendo preparados sobre um determinado substrato, que por sua vez, é uma fase condensada distinta da fase que atua como fonte de material [18].

2.5 – Técnicas de Obtenção de Filmes

Existem diversas técnicas para a deposição de filmes finos. Na técnica LbL, por exemplo, os filmes são formados pelo depósito de camadas alternadas de materiais com cargas opostas com as etapas de lavagem entre os dois. As principais técnicas de preparação desses filmes considerando o crescimento em fase líquida são as técnicas/métodos de *dip coating* (imersão e emersão do substrato), *spin-coating* (força centrífuga) e *casting* (espalhamento).

A seguir será realizada uma breve descrição dessas técnicas, dando uma maior ênfase à técnica de LbL – *dip coating*, que foi utilizada na preparação dos filmes automontados deste trabalho.

2.5.1 – Filmes Automontados por LbL

A técnica de automontagem (do inglês *self-assembly*) também conhecida por LbL [3], destacou-se na produção de filmes ultrafinos devido a fabricação dos mesmos acontecer de maneira simples em relação às outras técnicas disponíveis. A técnica de automontagem foi proposta pela primeira vez no início da década de 80, no trabalho pioneiro de Sagiv (1980 apud DURÁN, 2006, p. 60) baseada na adsorção química [3]. No entanto, este processo requeria síntese de moléculas com funções específicas, limitando o método.

Anos mais tarde, essa técnica foi reformulada por Decher e colaboradores, baseada agora na interação eletrostática entre camadas contendo grupos com cargas opostas, como descrito por Iler, na década de 60. Oposta à técnica descrita por Sagiv, nenhuma ligação covalente precisa ocorrer entre as bicamadas que formam o filme [12].

Este método consiste em imergir um substrato sólido em soluções com determinado polieletrólito – polications ou poliânions – por um período de tempo

(geralmente poucos minutos). Em seguida, o substrato é lavado em solução com pH próximo da solução polimérica, com o objetivo de remover moléculas que não foram adsorvidas [14]. Desta maneira, um substrato sólido carregado, por exemplo, negativamente, é imerso em uma solução catiônica, para formar uma camada do polícatión. Após a lavagem, o sistema substrato+monocamada é novamente imerso em solução contendo polieletrólito com carga oposta à solução inicial, o que permite a formação da segunda monocamada. Novamente há um novo processo de lavagem. Ao final desse processo, é obtida a primeira bicamada. Repetindo-se o procedimento tem-se o número de bicamadas desejadas. A Figura 3, apresentada anteriormente, ilustra a formação de uma bicamada pela técnica de automontagem.

A adsorção é o resultado final entre a competição e as várias interações eletrostáticas que incluem polieletrólito/substrato, polieletrólito/polieletrólito, polieletrólito/solvente e solvente/substrato [14]. Contudo, o processo de automontagem não depende só da presença de cargas nas moléculas adsorventes, mas também das condições experimentais como concentração, pH e força iônica das soluções poliméricas, tipo de substrato e tempo de imersão. Alguns trabalhos relatam que outros tipos de interação, diferentes da atração eletrostática, podem predominar no processo de automontagem, pois, como já exposto anteriormente, os filmes automontados apresentam diversas características, dependendo do tipo de adsorção ocorrido entre as bicamadas [20, 21].

2.5.1.1 – Dip Coating

A técnica *dip coating* consiste em mergulhar verticalmente um substrato dentro de uma solução contendo a substância de interesse e depois retirá-lo da mesma. O processo de imersão e emersão deve apresentar velocidade controlada e sem nenhum

tipo de vibração, a fim de permitir uma deposição homogênea. Além disso, o tempo de deposição também é um fator importante na qualidade do filme [19]. A Figura 4 representa esquematicamente o processo de obtenção de filmes pela técnica de *dip coating*.

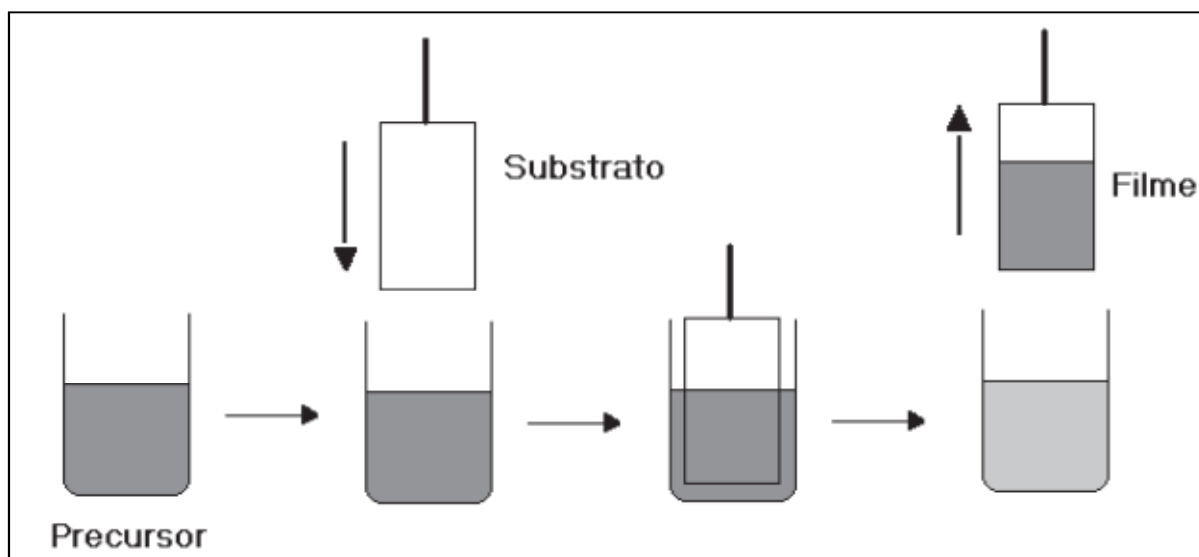


Figura 4 – Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por *dip coating* (adaptado de [19]).

Alguns parâmetros na obtenção são decisivos na espessura das camadas do filme, tais como velocidade de imersão/emersão do substrato, ângulo de inclinação do substrato com relação à superfície do líquido, concentração e viscosidade da solução [19].

2.5.1.2 – Spin Coating

O método *spin coating* representado pela Figura 5, é um método rápido e barato para produzir camadas. Uma quantidade excessiva de solução é colocada sobre o substrato, que é rodado em alta velocidade, a fim de espalhar o líquido pela força centrífuga. A espessura do filme pode ser ajustada pela variação da velocidade de rotação, o tempo de rotação e a viscosidade da solução utilizada. A grande desvantagem

deste método é não permitir um controle da ordem ou alinhamento molecular dos filmes [19].

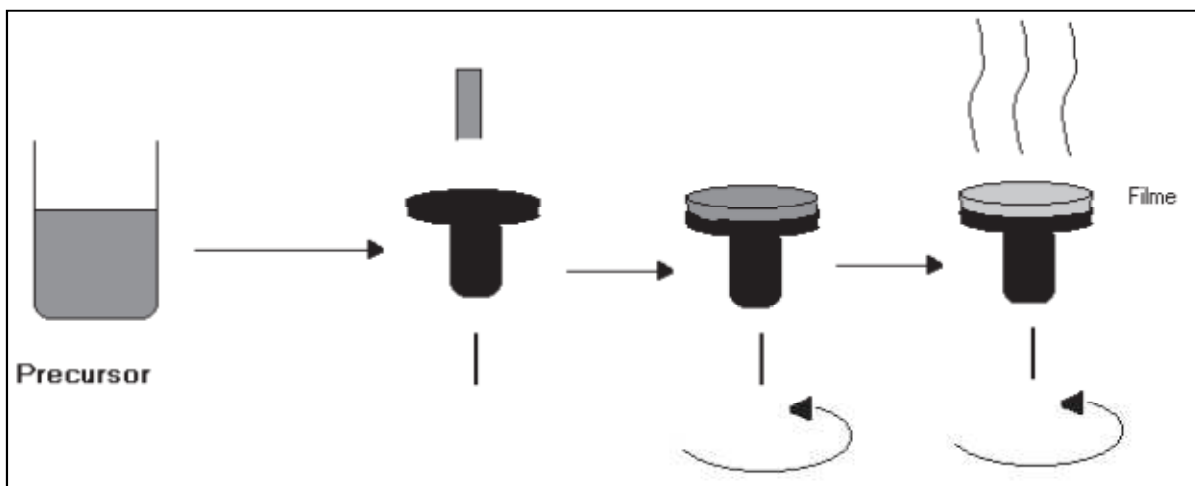


Figura 5 – Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por *spin-coating* (adaptado de [19]).

A evaporação dos solventes mais voláteis no momento da deposição permite acelerar os processos de hidrólise e condensação iniciados, quando em contato com a umidade do ambiente. Nesta técnica, a viscosidade da solução, tempo e velocidade de rotação são parâmetros importantes para a deposição de um filme estável e homogêneo [19].

2.5.1.3 – Casting

A técnica de *casting* é baseada no espalhamento da solução precursora da amostra sobre um substrato (geralmente uma placa de vidro). Após a evaporação total do solvente utilizado, o filme é formado sobre a superfície do substrato. A evaporação do solvente pode ser acelerada por aquecimento [19]. A espessura do filme pode ser controlada, ajustando-se a concentração da amostra na solução. Esse método não é eficiente na construção de filmes muito finos como os produzidos pelas técnicas de *spin*

e *dip-coating*. A Figura 6 resume o procedimento para preparação de um filme *casting* [19].

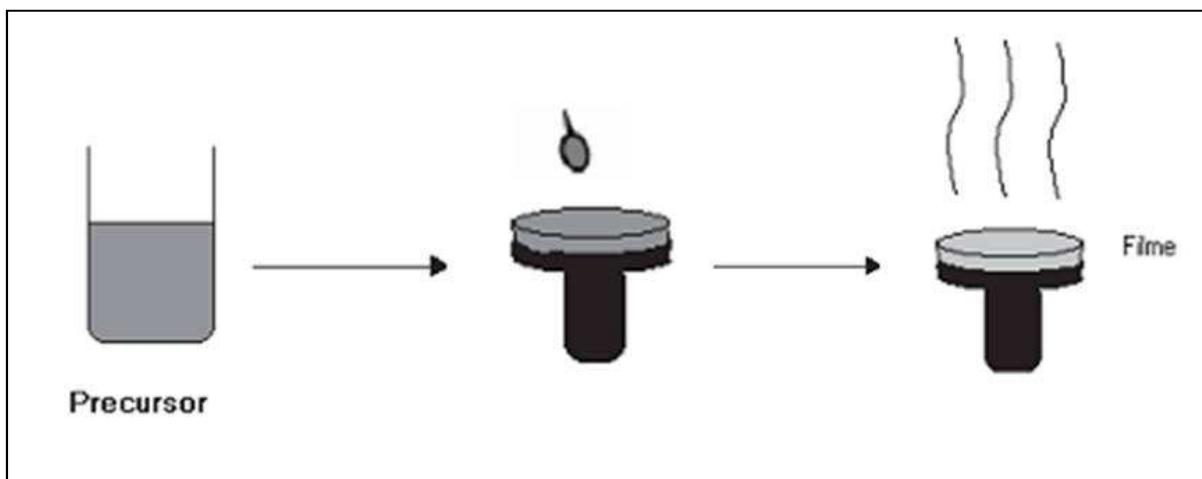


Figura 6 – Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por *casting* (adaptado de [19]).

Filmes obtidos pela técnica *casting*, apesar de não apresentarem organização, representam uma maneira fácil e rápida de se modificar a superfície de eletrodos para obtenção de sensores eletroquímicos.

2.6 – Polieletrólitos

Polímeros que apresentam alguns monômeros como sais de grupos iônicos e não metálicos são denominados de polieletrólitos, macro-íons ou poli-íons. Em solução, esses grupos são parcialmente ionizados e, dessa forma, podem apresentar diversas densidades de carga na cadeia, conforme a percentagem de monômeros ionizados numa cadeia polimérica inteira de polieletrólito.

2.6.1 – Classificação dos Polieletrólitos

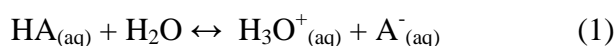
Os polieletrólitos podem ser classificados como fortes ou fracos, dependendo do intervalo de pH em que o macro-íon se dissocia em solução.

Pode-se ter uma diferente classificação quanto à natureza eletroquímica dos grupos ionizáveis. Os poliácidos com grupos carboxila (– COOH) e o grupo sulfônico (– SO₃H) têm a característica de dissociar em poliânions e prótons. As polibases com grupos amina (–NH₂) podem se ligar a um próton gerando policátions [22].

Polieletrólitos que possuem tanto grupos ácidos e básicos são denominados *polianfóteros*, sendo carregados positivamente ou negativamente em pH baixo ou alto, respectivamente [22].

Outra classificação dos polieletrólitos é dada em função do pKa (cologaritmo da constante de acidez, ou seja, pKa = - log Ka) do grupo ácido, explicada a seguir.

Dado um ácido fraco HA, sua dissolução em água fica sujeito a um equilíbrio (Equação 1).



A constante de acidez, ou constante de dissociação ácida Ka é definida como (Equação 2):

$$\text{Ka} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2)$$

A constante de acidez Ka é proporcional à concentração dos íons formados. Quanto maior o valor de Ka, mais ionizado é o ácido; conseqüentemente, maior é a sua força. Como o pKa é o cologaritmo da constante de acidez, um baixo valor de pKa indica um aumento da acidez [22].

2.6.2 – Polieletrólito Fraco e Polieletrólito Forte

A fim de compreender os fatores que controlam as interações entre esses polieletrólitos opostamente carregados, deve-se considerar a distinção entre os polieletrólitos fortes e fracos.

Multicamadas usualmente são compostas de polieletrólitos fortes porque eles permanecem carregados sobre uma ampla faixa de valores de pH. A manipulação da força iônica é usada para controlar a morfologia e espessura das multicamadas, sendo essa, restrita a baixas concentrações de sal, pois um aumento da força iônica pode ocasionar problemas de solubilidade e decomposição da multicamada.

O uso de polieletrólitos fracos produz sistemas com propriedades mais interessantes, porque os mesmos são sensíveis, não apenas à força iônica, mas também a mudanças no pH. Além disso, em filmes formados por polieletrólitos fracos, é frequentemente observado o crescimento exponencial da espessura e da quantidade de polímeros adsorvidos com o número de ciclos do processo de deposição, enquanto que em polieletrólitos fortes esse crescimento é linear [24]. O crescimento exponencial tem sido explicado por uma difusão de polímeros no filme, enquanto o crescimento linear é explicado devido apenas à adsorção na superfície do filme através de um mecanismo de troca de carga [25 – 27].

Neste trabalho foram propostos como poliânion fraco o PAA e como polication forte o PDDA [28]. A Figura 7 apresenta as fórmulas estruturais dos polieletrólitos PDDA e PAA.

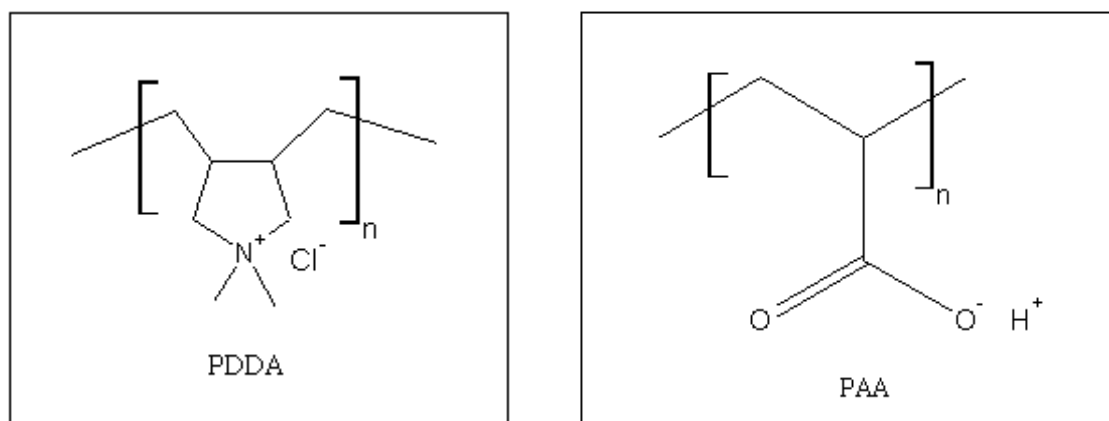


Figura 7 – Fórmulas estruturais dos polieletrólitos PDDA e PAA (adaptado de [29]).

O PAA é um políácido sintético fraco, e possui o valor de pKa entre 5,5 e 6,5 [28]. O PDDA é classificado como uma polibase forte, pois apresenta na sua unidade de repetição o cátion quaternário de amônio que permanece eletricamente carregado permanentemente, independente do valor do pH do meio.

2.7 – Semicondutores Nanoparticulados: CdSe e TiO₂

Os semicondutores pertencem a uma das classes de materiais de grande importância tecnológica, integrando partes de dispositivos eletrônicos, como transistores, células fotovoltaicas, sensores, fotocatalisadores, e outros. O que define se um material é condutor, isolante ou semicondutor, é a facilidade com que esse material permite o movimento ordenado de cargas elétricas.

O modelo de elétrons livres em metais é útil na explicação de várias propriedades desse material, porém falha completamente no esclarecimento das características de isolantes e semicondutores. O modelo de bandas de energia em sólidos (Figura 8) é utilizado atualmente para o entendimento da condução eletrônica dos materiais.

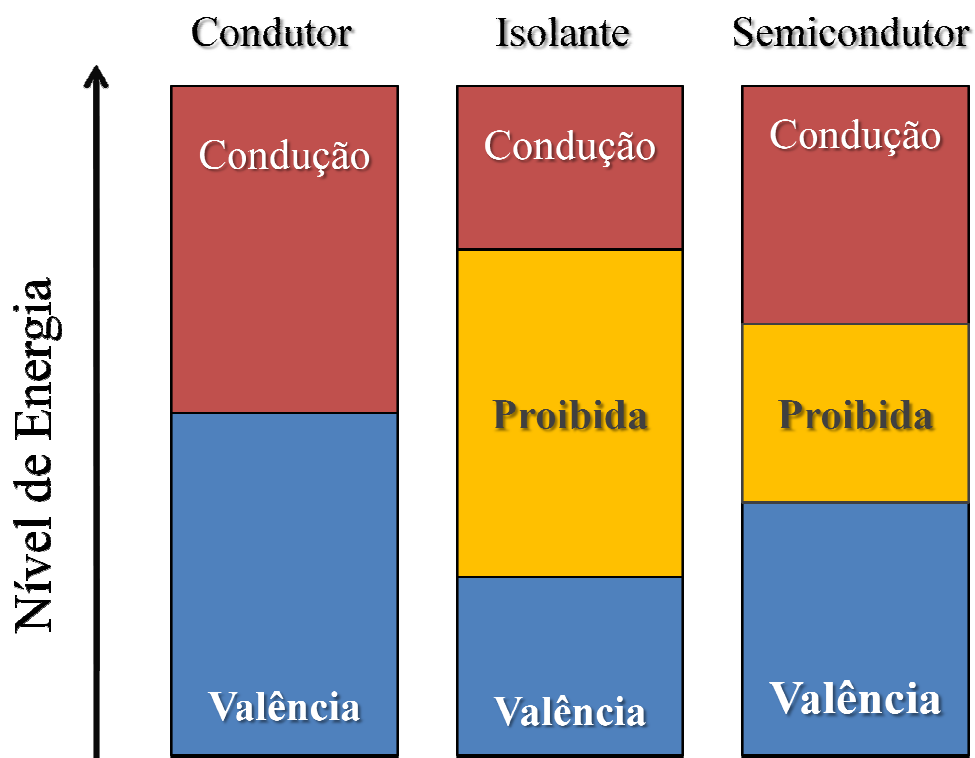


Figura 8 – Diagrama representativo das bandas de energia para material isolante, condutor e semiconductor.

Para um material conduzir eletricidade, é necessário que os elétrons de valência, sob ação de um potencial elétrico aplicado, passem do nível de valência para um nível ou banda de condução. Em um material condutor quase não existem níveis ou bandas de energia proibida (do inglês *bandgap* – E_{bg}) entre a condução e a valência; logo, a corrente flui facilmente sob a ação do campo elétrico – E_{bg} nulos ou muito próximos de zero. Um material isolante apresenta uma banda proibida de grande extensão entre a valência e a condução, o valor energético de E_{bg} é alto, acima de 4 eV; dificilmente ocorre condução da corrente. Os semicondutores, por outro lado, possuem banda proibida com largura intermediária, apresentando alguma condução. Nestes materiais, os valores de E_{bg} variam entre 0 e 4 eV aproximadamente e sob certas condições, como, por exemplo, temperaturas elevadas ou interação com radiação externa, a promoção para a banda de condução torna-se facilitada.

Como pode ser observado na Figura 9, o valor de E_{bg} , quando associado a um material, assume valores maiores à medida que a frequência de luz emitida deste material aumenta.

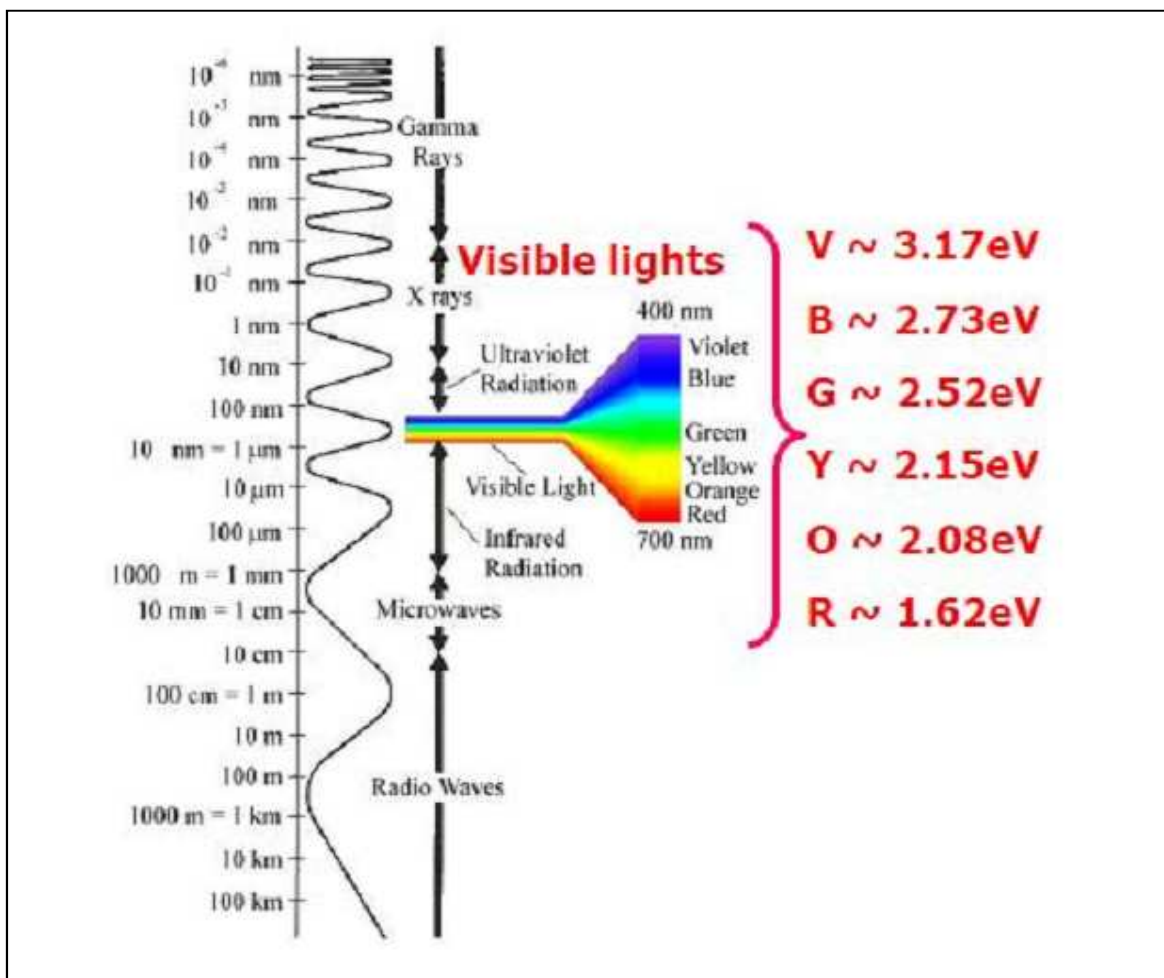


Figura 9 – Valores de E_{bg} em função da frequência de luz emitida. (Créditos: <http://www.fsc.ufsc.br/~canzian/fsc5508/artigos/led-cefet.pdf>)

Materiais semicondutores nanoparticulados ou QD possuem algumas propriedades peculiares, apresentando um comportamento intermediário entre cristais e átomos isolados. O esclarecimento dessas propriedades tem levado à descoberta de diferentes campos da ciência e da tecnologia [30]. Para materiais nanoestruturados, um pequeno número de átomos confinados no retículo cristalino faz com que sua estrutura atômica, com níveis eletrônicos discretos (onde antes eram bandas), dê origem a novos

fenômenos como o supermagnetismo, mudanças nas propriedades mecânicas [31] e ópticas [32]. Em razão desse espectro de energia discreto é que surge o interesse na utilização dos nanocristais ou QD's, pois assim torna-se possível obter absorção e/ou emissão de energia em comprimentos de onda específicos.

O TiO_2 é um semicondutor ($E_{bg} = 3,2 \text{ eV}$) que tem sido alvo de estudos devido à organização de sua estrutura cristalina. Na natureza encontra-se, principalmente, na forma anatase, rutilo e brookita. A forma anatase apresenta maior atividade fotocatalítica, sendo usada em larga escala como fotocatalisador devido à sua alta eficiência e baixo custo. Algumas aplicações de grande relevância envolvendo o semicondutor TiO_2 incluem fotocatalises assistidas por semicondutor para produzir combustíveis, tais como hidrogênio e, células solares baseadas em nanoestruturas de semicondutor [30].

Dentre os QD's coloidais, o CdSe ($E_{bg} = 1,74 \text{ eV}$) [36, 48] destaca-se por permitir um maior controle do seu tamanho e da sua forma durante sua síntese e apresentar uma janela espectral de cores de emissão ainda mais larga, variando do azul ao infravermelho próximo, o que o torna um dos semicondutores mais interessantes para a absorção de energia solar [35].

Portanto, os dispositivos semicondutores baseados em filmes finos que apresentam em sua composição os QDs de CdSe dependem fortemente das propriedades estruturais e ópticas, obtidas a partir de diferentes condições experimentais [36].

O princípio de funcionamento dos semicondutores como fotocatalisadores baseia-se na geração do par elétron-lacuna positiva, através da absorção de energia (Figura 10). A luz UV é a fonte de energia mais comumente empregada. Sob irradiação, elétrons da banda de valência (BV) recebem energia suficiente ($h\nu$) para transpor a lacuna de energia dos semicondutores (intervalo proibido) e podem, desta forma, serem transferidos para a banda de condução (BC) deixando na BV uma lacuna de carga

positiva h^+ (do inglês *hole*). O processo de separação de cargas elétron/lacuna (e^-/h^+), que ocorre nos semicondutores, possibilita converter a energia luminosa incidente em energia elétrica. Como a lacuna positiva apresenta alto poder oxidante, permite promover a oxidação completa de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea [33].

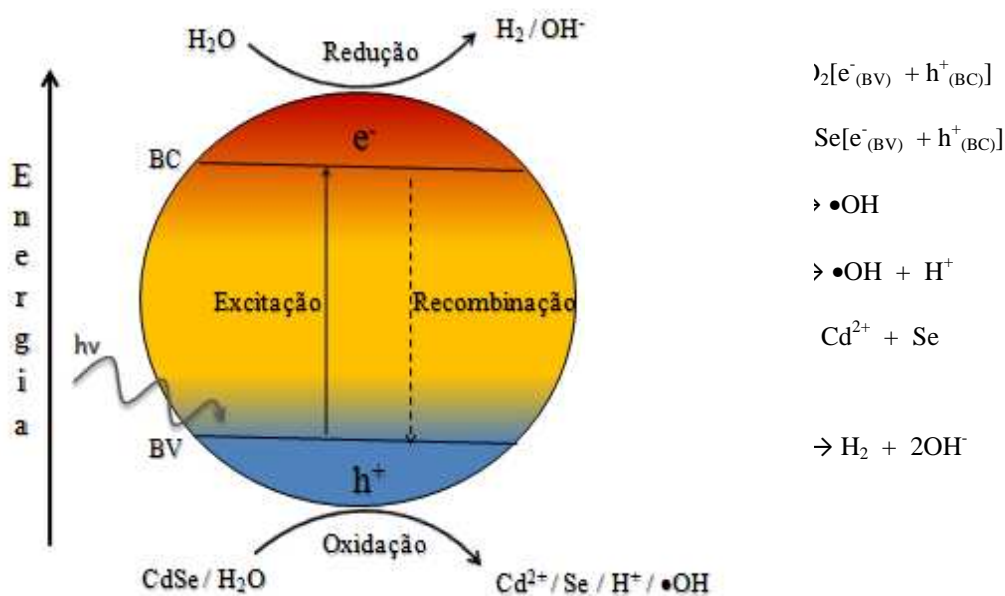


Figura 10 – Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em semicondutores sob irradiação com energia igual ou maior que o intervalo de banda proibida (band gap) e reações relevantes no processo (adaptado de [33]).

Quando o processo de separação de cargas for eficiente, as lacunas podem reagir com a H_2O e/ou grupos hidroxilas (OH^-) adsorvidos na superfície do óxido, gerando radicais hidroxila ($\bullet OH$) e cátions H^+ , e oxidando o $CdSe$ em cátion Cd^{2+} e a forma elementar de Se . Por outro lado, elétrons promovem a redução da água em H_2 e OH^- [34, 56].

A natureza do transporte de elétrons em filmes de óxidos nanoparticulados ainda não é suficientemente compreendida. Estudos teóricos indicam que o transporte de elétrons ocorre por um processo de difusão, o qual é limitado pelo fato de que os

elétrons gerados interagem repetidamente, enquanto fazem um caminho randômico pelo filme. Se o filme do semicondutor apresentar uma estrutura mais organizada, estima-se que a eficiência do transporte eletrônico, através desta rede, seja aumentada em várias ordens de grandeza em relação à obtida por uma rede policristalina não orientada [33].

2.8 – Aplicações de Semicondutores e Quantum Dots

Em 1991 foi relatado por O'Regan e Grätzel [37] uma nova arquitetura de uma célula solar nanocristalina sensibilizada por corante. As DSC's são constituídas por nanocristais de TiO_2 que apresentam superfícies nanoporosas e largas E_{bg} . O processo eletroquímico é regenerativo, com perda parcial da energia produzida através de recombinação de cargas [38]. Desde então, esta arquitetura tem atraído pesquisas, tanto no meio acadêmico, quanto no industrial, e vem sendo uma alternativa promissora para a base das células solares convencionais, compostas de silício.

Apesar do princípio de sensibilização de semicondutores ser conhecido desde o século XIX, sua aplicação em conversão de energia só se tornou comercialmente interessante depois do desenvolvimento de filmes nanocristalinos e mesoporosos com elevada área superficial [39].

Desde então, diversos grupos de pesquisa vêm atuando no desenvolvimento dos componentes das DSC, bem como na fabricação de módulos fotovoltaicos para aplicação em larga escala [24, 36].

O estudo realizado por Kirstein et al. [40], em 1999, aponta o crescente interesse por semicondutores nanoparticulados, devido às vantagens promissoras dessas partículas, como, por exemplo, sua estabilidade. Eles demonstraram que filmes altamente luminescentes podem ser preparados pela técnica de adsorção LbL, com nanopartículas de CdTe estruturadas em ácido tioglicólico em combinação com o

policación PDDA. Estes autores concluíram que as propriedades de adsorção, bem como o rendimento de fluorescência, dependem fortemente da coordenação do átomo de nitrogênio dentro da estrutura química do polímero e do pH das nanopartículas da solução precursora. A alta fluorescência observada das nanopartículas no filme, o torna promissor para aplicações eletro-ópticas.

O trabalho desenvolvido em 2005 por Li et al. [41] descreve a obtenção de filmes finos alternando deposição de cargas opostas da solução de porfirina de níquel (NiTAPPI) e nanopartículas de CdSe estabilizadas em citrato. O substrato utilizado foi o quartzo modificado por PDDA no momento da deposição da carga positiva – NiTAPPI. Os resultados experimentais mostraram que os filmes automontados apresentaram absorção óptica em ampla faixa do espectro visível, indicando que podem ser aplicados em dispositivos ópticos e eletrônicos.

Em 2007, Han et al. [42] relataram o efeito das nanopartículas de CdSe em filmes porosos de TiO_2 , obtidos pelo método de *spin-coating*. Este estudo demonstrou, através de absorção óptica, que a combinação destes componentes é bastante eficiente para o desenvolvimento de células solares fotoeletroquímicas, devido ao aumento do desempenho eletroquímico.

Grätzel et al. apresentaram, em 2008, resultados comparativos entre uma típica DSC e uma célula com o corante substituído pelo QD CdSe [39]. Materiais semicondutores inorgânicos são adequados para essa substituição, por apresentarem uma *E_{bg}* eficaz e facilidade de sintetização, além da estabilidade mencionada anteriormente [40]. Neste trabalho foi observado que o tempo de vida útil dos elétrons foi maior para as células de CdSe, mas em contra partida, esta célula apresentou eficiência duas vezes menor quando comparada a uma DSC.

Em 2009, Tomczak et al. [36] publicaram um estudo sobre a síntese e fabricação de polímeros e QD's, indicando que ambos podem ser combinados em aplicações na área de biodiagnósticos, fotônica e optoeletrônica.

A grande vantagem das DSCs, frente às demais tecnologias fotovoltaicas, é o baixo custo de produção, pois utilizam componentes baratos na sua preparação, sendo apontadas como as células solares do século XXI [33].

Apesar das pesquisas e das vantagens apresentadas, um dos grandes desafios para o desenvolvimento da tecnologia é minimizar os processos de recombinação dos elétrons e, conseqüentemente, aumentar a eficiência de conversão de energia solar em eletricidade [33]. O controle sobre a localização e a distância de nanopartículas de semicondutores em filmes finos é essencial para a aplicação em optoeletrônica, por envolver os processos de transferência de energia em aplicações fotovoltaicas [36].

A técnica LbL, permite a incorporação de nanopartículas nos filmes automontados de forma a obter arquiteturas uniformes e de alta qualidade a nível molecular; solucionando problemas relacionados com a disposição dos semicondutores nos filmes. Ainda que, apresentando como desvantagem, ser uma técnica relativamente lenta, em comparação com outros métodos de fabricação, a capacidade de controlar a estrutura dos filmes finos apresenta grande vantagem. Essa inconveniência pode ser negligenciada frente às demais propriedades apresentadas pelo processo.

3 – METODOLOGIA

3.1 – Soluções e Substratos

Para o desenvolvimento deste trabalho, os seguintes substratos foram utilizados para a deposição dos filmes: lamínula de vidro, vidro condutor (ITO), silício e poliestireno. Cada substrato foi utilizado de acordo com a caracterização a ser posteriormente realizada no filme. Os substratos foram limpos por imersão em solução de Extran 5% (v/v), sob sonificação durante 30 min a 70 °C. Em seguida, foram lavados com água quente, por três vezes, mantendo-os sempre imersos em água desionizada. Ao término desse processo, os substratos foram secos individualmente com jato de ar comprimido.

As soluções utilizadas para a formação dos filmes finos foram as soluções aquosas dos polieletrólitos PDDA ($M_w = \sim 180.000 \text{ g mol}^{-1}$ 35% (m/v) em H_2O , Aldrich) e PAA ($M_w = \sim 90.000 \text{ g mol}^{-1}$ 25% (m/v) solução aquosa, Polyscience) ambas com a concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, baseada na massa molecular do monômero; TiO_2 (P25 da Degussa, 80% anatase, $M_w = 80 \text{ g mol}^{-1}$) de concentração $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ e solução $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ de QD CdSe.

A solução coloidal de CdSe foi preparada no Departamento de Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). O processo de preparação da solução coloidal exige três etapas distintas. A primeira etapa consiste no processo de redução de selênio (pó) a seleneto, através de irradiação de ultrassom de alta frequência. Na segunda etapa, foi adicionada à solução irradiada uma solução de borohidreto de sódio (NaBH_4) e essa nova mistura foi novamente irradiada nas mesmas condições da primeira etapa. A obtenção de uma solução transparente indica a formação da solução de seleneto de sódio (Na_2Se). Todo o processo de redução foi conduzido sob atmosfera

inerte de nitrogênio (N_2). Na etapa final, uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido mercaptoacético (AMA) foi adicionada à solução de perclorato de cádmio ($Cd(ClO_4)_2$) de concentração $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ sob agitação constante. O pH da mistura foi ajustado para 10,5 com a utilização da solução aquosa de NaOH. Por fim, a solução obtida de Na_2Se foi adicionada rapidamente à mistura de Cd/AMA e, após agitação manual, uma suspensão límpida e amarela de QDs de CdSe foi obtida. A proporção final dos componentes do sistema é de 4:1:2 para Cd:Se:AMA.

As soluções dos polieletrólitos e a água dos enxágues tiveram ajuste no valor do pH (Tabela 1); já que o meio ácido favorece a degradação dos QD's de CdSe. Soluções aquosas de ácido clorídrico (HCl) e de hidróxido de sódio (NaOH) foram utilizadas para esses ajustes. As soluções aquosas, lavagens e enxágues dos substratos foram realizados utilizando-se água desionizada ($\sim 2 \mu\Omega$, Milli-Q).

Tabela 1 – Valores de pH das soluções de polieletrólitos e das soluções inorgânicas utilizadas na montagem dos filmes finos.

Soluções	pH
PDDA	7,0
PAA	6,0
CdSe	10,5
TiO ₂	4,5

3.2 – Deposições de Multicamadas

Os filmes finos automontados foram preparados em um equipamento NanoStracto Sequence (Figura 10), um dispositivo automatizado e controlado por software utilizado para a preparação das multicamadas.

As multicamadas foram obtidas através da atração eletrostática da solução aquosa catiônica (PDDA + CdSe) e aniônica (PAA + TiO₂) para duas combinações diferentes de proporções das soluções, conforme matriz descrita na Tabela 2.

Tabela 2 – Apresentação das proporções volumétricas dos sistemas de soluções utilizados para a formação dos filmes finos automontados.

Proporção x e y das soluções catiônicas e aniônicas	
Amostra	$\{[PDDA_z + CdSe_z](x:y) + [PAA_z + (TiO_2)_z](x:y)\}_i$
(a)	$\{[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](4:1) + [PAA_{6,0} + (TiO_2)_{4,5}](1:1)\}_{80}$
(b)	$\{[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](4:1) + [PAA_{6,0} + (TiO_2)_{4,5}](1:1)\}_{160}$
(c)	$\{[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](3:1) + [PAA_{6,0} + (TiO_2)_{4,5}](3:1)\}_{80}$
(d)	$\{[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](3:1) + [PAA_{6,0} + (TiO_2)_{4,5}](3:1)\}_{160}$

x = proporção volumétrica das soluções dos polieletrólitos PDDA e PAA;
 y = proporção volumétrica das soluções inorgânicas CdSe e TiO₂;
 z = valor do pH das soluções;
 i = número de multicamadas.

A Figura 11 esquematiza a obtenção dos filmes automontados.

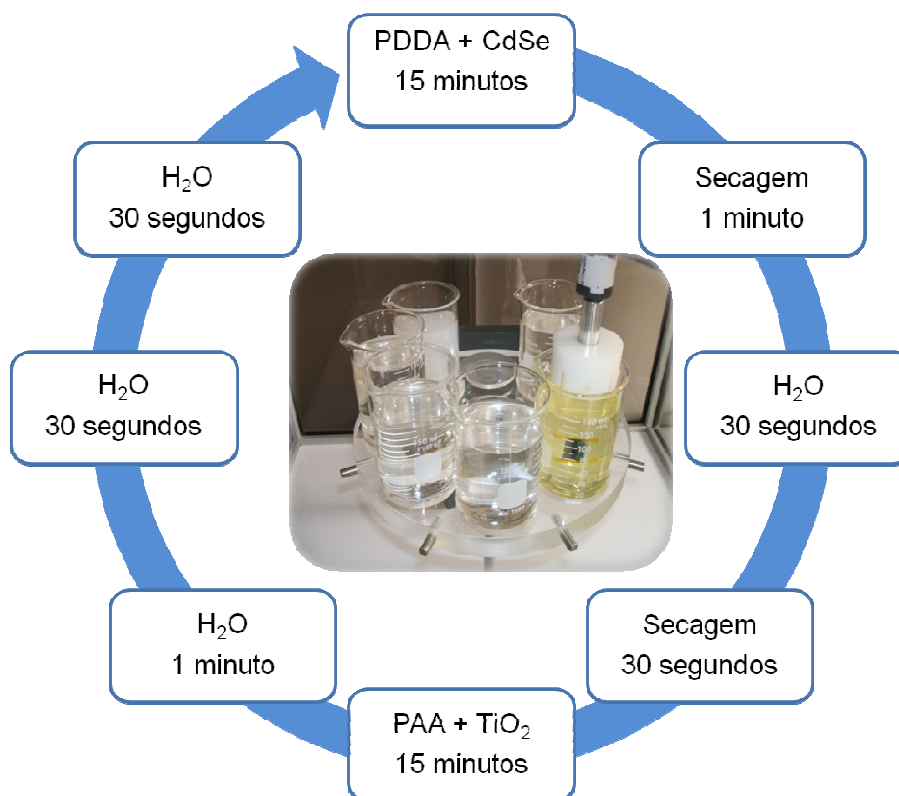


Figura 11 – Diagrama esquemático representando as soluções e os tempos utilizados na técnica LbL para obtenção dos filmes finos automontados. A figura ao centro exibe a plataforma do equipamento com as soluções utilizadas para a deposição dos filmes.

3.3 – Caracterizações das Amostras

Para a caracterização das amostras deste trabalho foram utilizadas as técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do UV-Visível (UV-Vis), Refletância Difusa de UV-Visível (RDUV-Vis), Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura (MET e MEV) e Perfilometria.

3.3.1 – DRX

A técnica de DRX foi utilizada neste trabalho com a finalidade de determinar as fases cristalinas dos semicondutores TiO_2 e CdSe , assim como os tamanhos destes cristalitos. Para a análise desta técnica os filmes foram depositados em substrato de silício. O pó de TiO_2 passou por um processo de secagem (24 h em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$) e o precipitado da solução de CdSe foi evaporado em rota-evaporador, sob vácuo, à temperatura de $40\text{ }^\circ\text{C}$.

A partir da intensidade de um feixe difratado obtêm-se uma relação entre a largura a meia altura do pico de difração e o tamanho da partícula. A fórmula de Scherrer (Equação 3) é a equação que relaciona essas grandezas [43].

$$\varepsilon = \frac{K \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

onde:

ε = tamanho médio do cristalito.

K = fator forma.

λ = comprimento de onda.

β = largura integral das linhas de difração em radianos.

θ = ângulo de difração.

Os difratogramas foram obtidos no Laboratório de Raios X da UCS, usando um difratômetro de raios X modelo SHIMADZU XRD – 6000, com radiação de Cu – K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), em uma faixa de varredura de $15^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, com passo angular de $0,05^\circ/\text{s}$ a cada 10 s para o TiO₂, e 1 s para o CdSe.

3.3.2 – UV-Vis

A absorção de luz dos materiais inorgânicos foi determinada utilizando-se um espectrofotômetro de feixe duplo, modelo CARY 5000 da Varian na faixa de 300 a 600 nm, do Grupo Laser & Óptica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

O estudo da *E_{bg}* pode ser realizado utilizando os espectros de absorção através do modelo proposto por Tauc [47], que relaciona o coeficiente de absorção (α) com a energia do fóton incidente.

O coeficiente de absorção α é obtido pela Lei de Lambert-Beer (Equação 4):

$$A = \alpha b c \quad (4)$$

onde:

A = absorvância.

b = caminho óptico do feixe (cm).

c = concentração da dispersão de nanopartículas (mg/mL).

Sabendo que:

$$E_f = \frac{1236}{\lambda} \quad (5)$$

onde:

E_f = energia do fóton incidente (eV).

λ = comprimento de onda (nm).

A *E_{bg}* é determinada pela extrapolação da curva linear da relação *E_f versus α^2* .

3.3.3 – RDUV-Vis

A análise de RDUV-Vis foi realizada com o objetivo de determinar a E_{bg} dos filmes. Os espectros foram determinados considerando apenas a radiação refletida, a partir da superfície frontal da amostra. Para esta técnica, os filmes foram depositados em lâminas de vidro.

O equipamento utilizado para a obtenção dos espectros de refletância difusa dos filmes foi o espectrofotômetro da Varian, modelo CARY 5000 na faixa de 200 a 800 nm, com o acessório de esfera integradora, do Grupo Laser & Óptica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.3.4 – MET

A caracterização dos detalhes microestruturais dos semicondutores, diâmetro médio e distribuição das nanopartículas nos filmes foram analisados pela técnica de MET. As imagens de microscopia eletrônica de alta resolução (MET-AR) determinaram as estruturas cristalinas das nanopartículas de CdSe utilizando a aplicação da Transformada de Fourier [43, 44].

Os filmes foram depositados em lâminas de poliestireno. A preparação dos filmes embutidos e as imagens foram obtidas no Instituto Nacional de Tecnologia (INT) com sede no Centro de Tecnologia Estratégica do Nordeste (CETENE) no microscópio FEI, modelo Morgagni 268D operado com tensão de aceleração de 80 kV.

3.3.5 – Perfilometria

A espessura e a rugosidade dos filmes foi determinada através da técnica de perfilometria, utilizando o método substrato fixo e ponteira móvel, indicado para pequenas varreduras.

Para as medidas de espessuras, foi criado um degrau intencional nas amostras. Para tanto, o filme foi depositado em substrato de silício, parcialmente coberto por fita de poliamida. Posteriormente à deposição das multicamadas a fita foi retirada, formando o degrau necessário para a determinação da espessura.

As medidas foram realizadas no perfilômetro Ambios Technology, modelo XP2, do Grupo Laser & Óptica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.3.6 – MEV

A morfologia e o mapeamento químico dos filmes nanoestruturados, depositados em substrato de silício, foram investigados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a obtenção das imagens as amostras foram recobertas com um filme condutor de platina.

As imagens de MEV foram obtidas no INT / CETENE, em um microscópio FEI, modelo Quanta 200 FEG, com tensão de aceleração de aproximadamente 20 kV. Foi utilizado, para o mapeamento composicional das amostras, o sistema de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), que utiliza a emissão de raios X característicos do equipamento MEV.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Caracterizações dos Materiais Inorgânicos

4.1.1 – DRX

Na Figura 12 são apresentados os difratogramas obtidos para as amostras dos materiais inorgânicos – CdSe e TiO₂.

Os picos obtidos para os semicondutores são comparados aos dados de padrões das fichas cristalográficas do ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*. O TiO₂ está presente principalmente na forma anatase (2θ : 25,3°; 37,8° e 48,0°) (ficha 78-2486PDF, Anexo I) e corresponde aos planos (101), (004) e (200), respectivamente. Observa-se ainda o pico de difração da fase rutilo em $2\theta = 27,4^\circ$ que corresponde ao plano (110) (ficha 87-0920 PDF, Anexo II) [33, 38, 42].

Os padrões de DRX indicam que os cristais de CdSe apresentam estrutura cúbica, de acordo com a ficha cristalográfica 88-2346 PDF (Anexo III) que apresenta o plano (111) em $2\theta = 25,3^\circ$ [47]. Os picos mais largos são característicos dos cristais de CdSe com tamanhos na escala nanométrica [42, 47, 50].

Com a obtenção de dados dos difratogramas aplicou-se a equação de Scherrer [43] para estimar o tamanhos dos cristalitos (ϵ) de CdSe e do TiO₂, que são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores dos tamanhos médios dos cristalitos obtidos a partir da utilização da equação de Scherrer

Semicondutor	ϵ (nm)
CdSe	$1,2 \pm 0,05$
TiO ₂	$21,2 \pm 0,3$

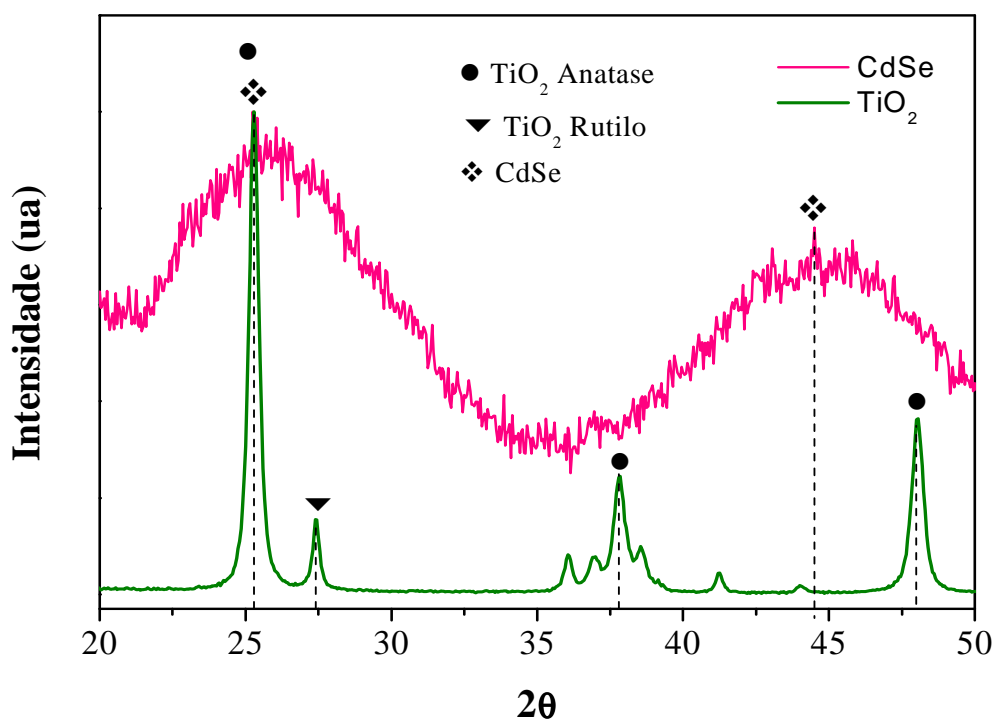


Figura 12 – Difratomogramas de raios X dos semicondutores CdSe e TiO₂.

4.1.2 – UV-Vis

Os espectros de absorção molecular na região do UV-Visível foram realizados para as soluções de CdSe e TiO₂. Os mesmos foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 300 a 600 nm em temperatura ambiente, e estão representados na Figura 13.

No espectro da solução de CdSe, observa-se uma absorção na faixa de 400 a 460 nm, com ponto de inflexão próximo à região de 430 nm. Esta região corresponde à radiação absorvida na cor azul (cor visível – amarelo).

O espectro da solução de TiO₂ apresenta o pico de absorção na região inferior ao comprimento de onda de 350 nm, característico do titânio que absorve radiação no UV (comprimentos de onda entre 200 e 400 nm).

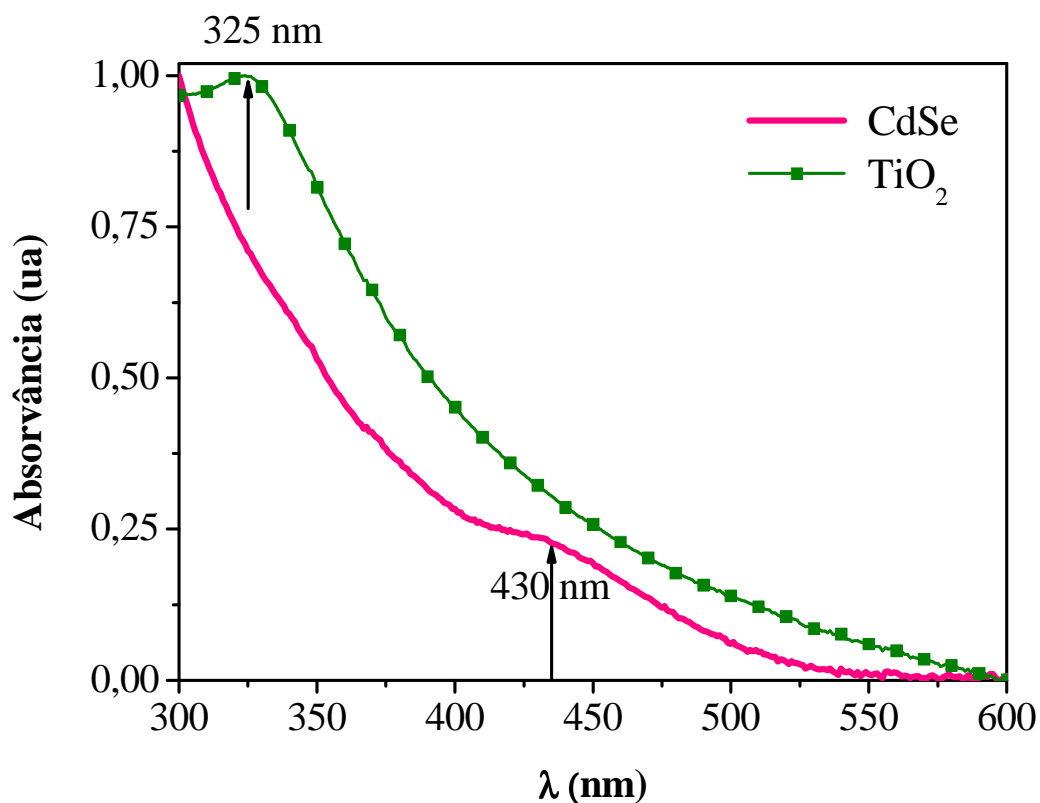


Figura 13 – Espectros de UV-Vis da solução de CdSe e da solução de TiO₂.

Através do modelo proposto por Tauc [47], as E_{bg} para os semicondutores foram determinadas pela extrapolação das curvas lineares que relacionam a energia de excitação do fóton com medidas de absorção óptica (Figura 14). A E_{bg} determinada para o CdSe é de 2,54 eV e do TiO₂ é de 3,12 eV. Ambas são compatíveis com valores apresentados na literatura; à medida que existe aumento de frequência e, portanto, menores λ , maiores serão os valores para E_{bg} [30, 36, 48].

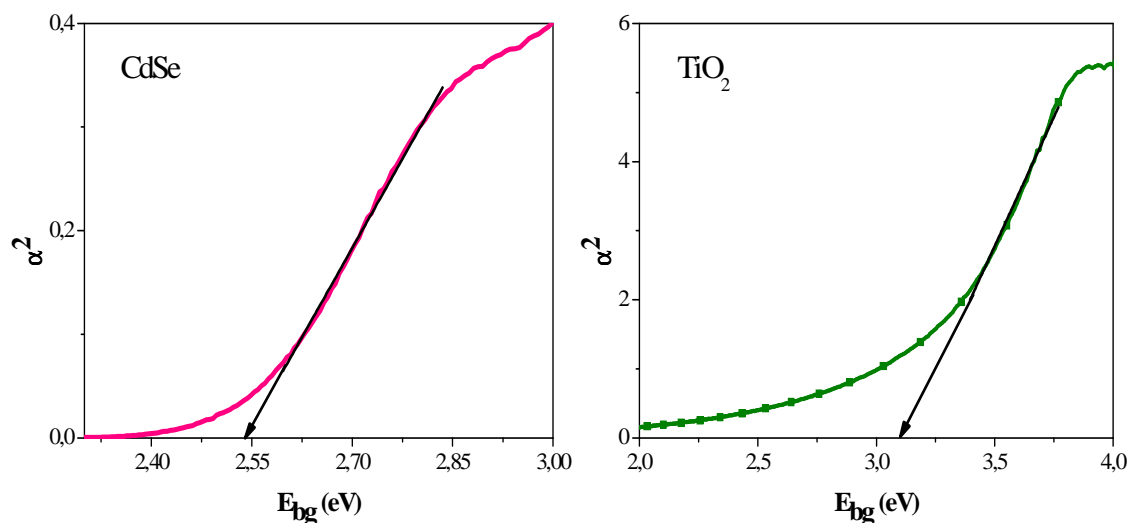


Figura 14 – Curvas para a determinação da E_{bg} dos semicondutores inorgânicos CdSe e TiO_2 .

4.1.3 – MET

O diâmetro e detalhes cristalográficos das nanopartículas dos semicondutores inorgânicos foram observados e mensurados através da MET de alta resolução (MET-AR).

Um aglomerado de nanopartículas de CdSe, apresentando resolução atômica, pode ser visualizado na imagem de MET-AR, na Figura 15. É possível identificar conjuntos de franjas de rede com o mesmo espaçamento interplanar em várias regiões da imagem. Da análise da Transformada de Fourier, anexada à imagem de MET-AR, as distâncias interplanares são quantificadas a partir da barra de calibração da fotomicrografia. O valor médio obtido para a distância interplanar desse material é de 0,32 nm ($d \sim 3,2 \text{ \AA}$) que se encontra próximo a valores do plano cristalográfico (1 1 1) observado anteriormente nas análises de DRX [44, 50, 55].

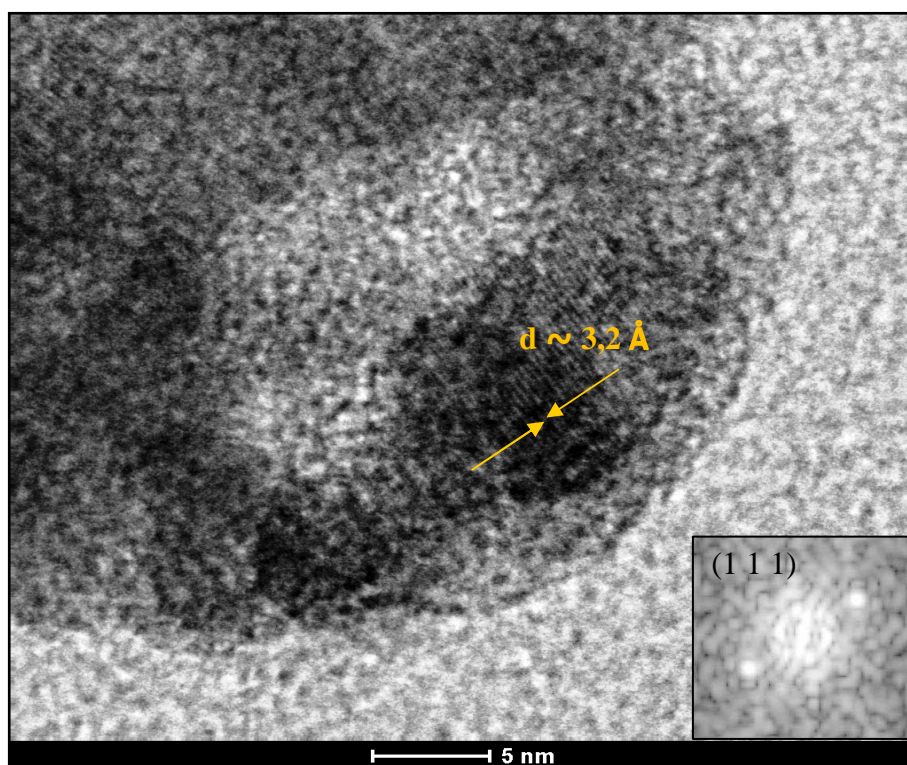


Figura 15 – Micrografia de MET-AR de aglomerados de CdSe. No canto inferior direito encontra-se a transformada de Fourier, como um padrão de pontos de difração.

A Figura 16 mostra a micrografia das nanopartículas da solução coloidal de TiO_2 , utilizada na montagem dos filmes finos. As partículas foram definidas pela forma esférica e o diâmetro médio foi determinado, apresentando distribuição monomodal e um diâmetro médio de $21,6 \pm 0,4$ nm, conforme histograma apresentado na Figura 17. O resultado de MET está em concordância com o valor de 20,92 nm encontrado anteriormente pela técnica de DRX.

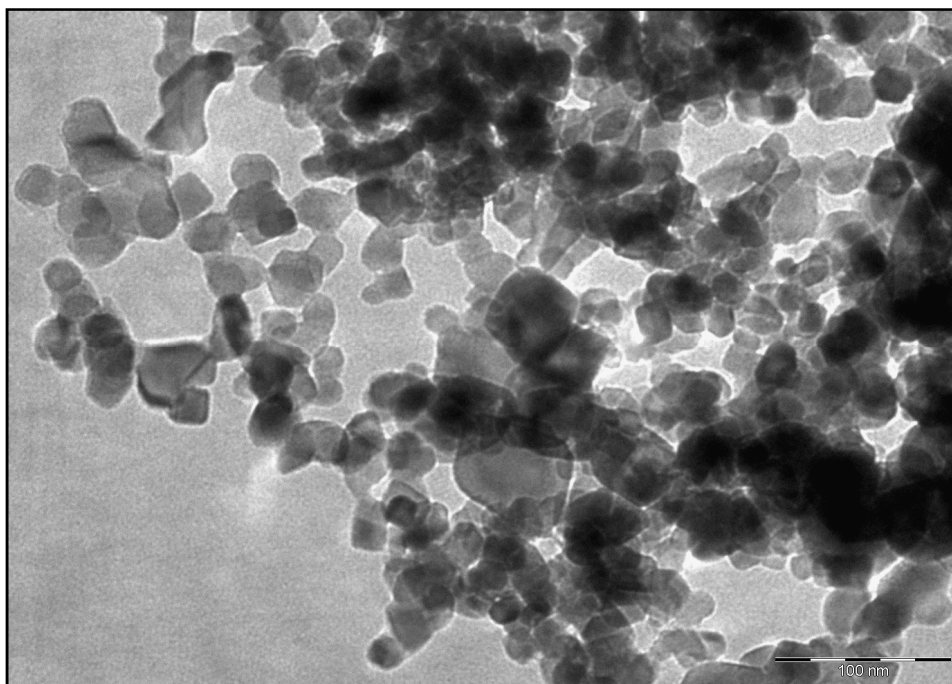


Figura 16 – Micrografia de MET das nanopartículas de TiO_2 .

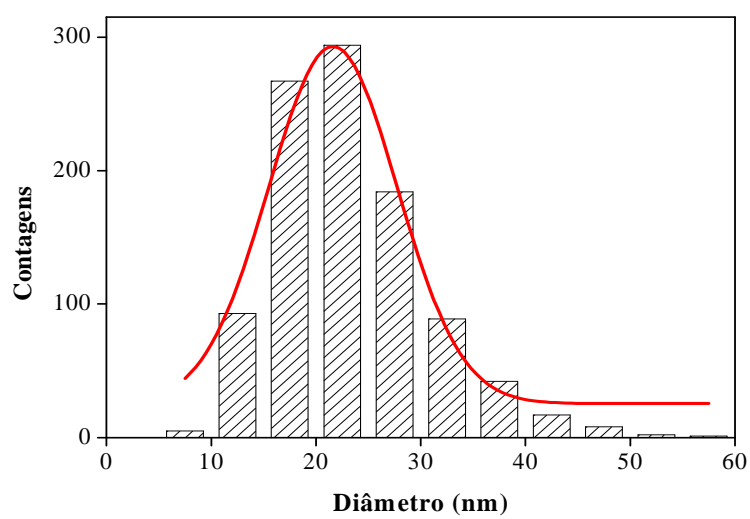


Figura 17 – Histograma de distribuição das nanopartículas de TiO_2 , referente à Figura 16.

4.2 – Caracterizações dos Filmes

4.2.1 – DRX

No difratograma de raios X da Figura 18, a presença de picos definidos, confirma a presença de compostos cristalinos nos filmes automontados [47]. Entretanto, a sobreposição dos picos principais de CdSe e TiO₂ em $2\theta = 25,3^\circ$, torna necessário a utilização de técnicas adicionais para assegurar que ocorreu a incorporação desses materiais nos filmes formados.

Fica evidenciado o aumento de intensidade dos picos nos filmes (a) e (b), em comparação com os filmes (c) e (d), em função do aumento da proporção volumétrica da solução de TiO₂ na montagem desses filmes (a e b).

Pode-se observar ainda que nos filmes não ocorreu distorções nos parâmetros de rede, não sofrendo interferência significativa.

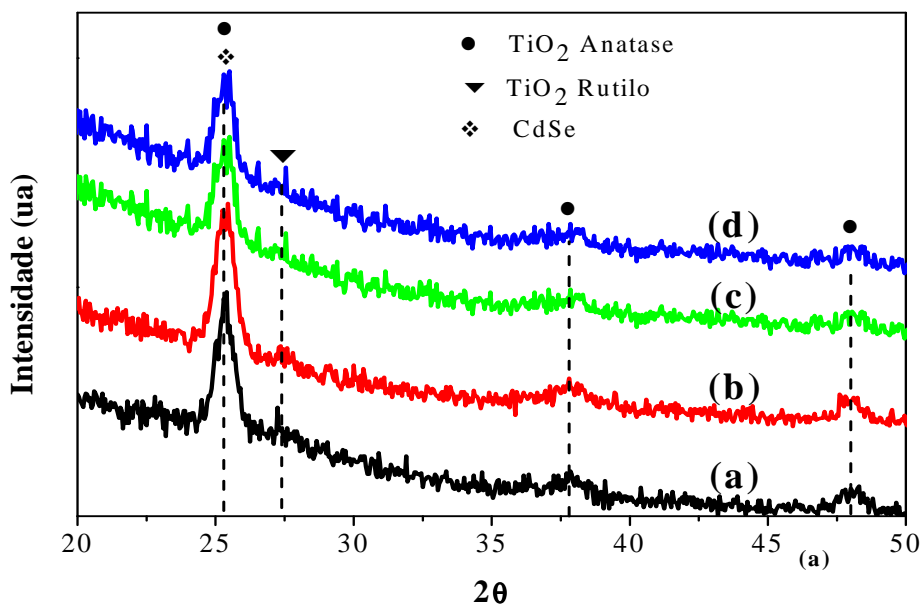


Figura 18 – Difratograma de raios X dos filmes automontados:

- (a) {[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](4:1) + [PAA_{6,0} + (TiO₂)_{4,5}](1:1)}₈₀
 (b) {[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](4:1) + [PAA_{6,0} + (TiO₂)_{4,5}](1:1)}₁₆₀
 (c) {[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](3:1) + [PAA_{6,0} + (TiO₂)_{4,5}](3:1)}₈₀
 (d) {[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](3:1) + [PAA_{6,0} + (TiO₂)_{4,5}](3:1)}₁₆₀

4.2.2 – RDUV-Vis

Com o objetivo de obter uma estimativa de E_{bg} os filmes foram submetidos à técnica de RDUV-Vis que considera apenas a reflexão difusa da luz, a partir da superfície frontal da amostra. A técnica de UV-Vis, utilizada na caracterização dos materiais inorgânicos, não apresentou resultados significativos, pois a elevada área superficial e a espessura dos filmes geraram grandes perturbações nos espectros de absorção, advinda do espalhamento de luz [47].

Para auxiliar a localização do ponto de inflexão da curva de refletância foi realizada a primeira derivado do espectro. O ponto máximo na curva da primeira derivada proporciona uma estimativa da região de máxima absorção dos filmes (Figura 19). As curvas das derivadas apresentam dois picos de inflexão; o pico na região de valores médios de 350 nm correspondem à absorção do TiO_2 e os picos nas região de 480 nm a absorção do $CdSe$, corroborando os picos de absorção das soluções de TiO_2 e de $CdSe$. Estes resultados indicam que o TiO_2 apresenta fotoatividade sob radiação ultravioleta enquanto que o $CdSe$, apresentando menor E_{bg} , absorve na região do visível. Esta condição garante uma boa resposta espectral das amostras, apresentando fluxo de energia em diferentes frequências, conseguindo assim, melhor aproveitamento da radiação solar [33], possibilitando a esses filmes aplicabilidade em dispositivos fotosensibilizados.

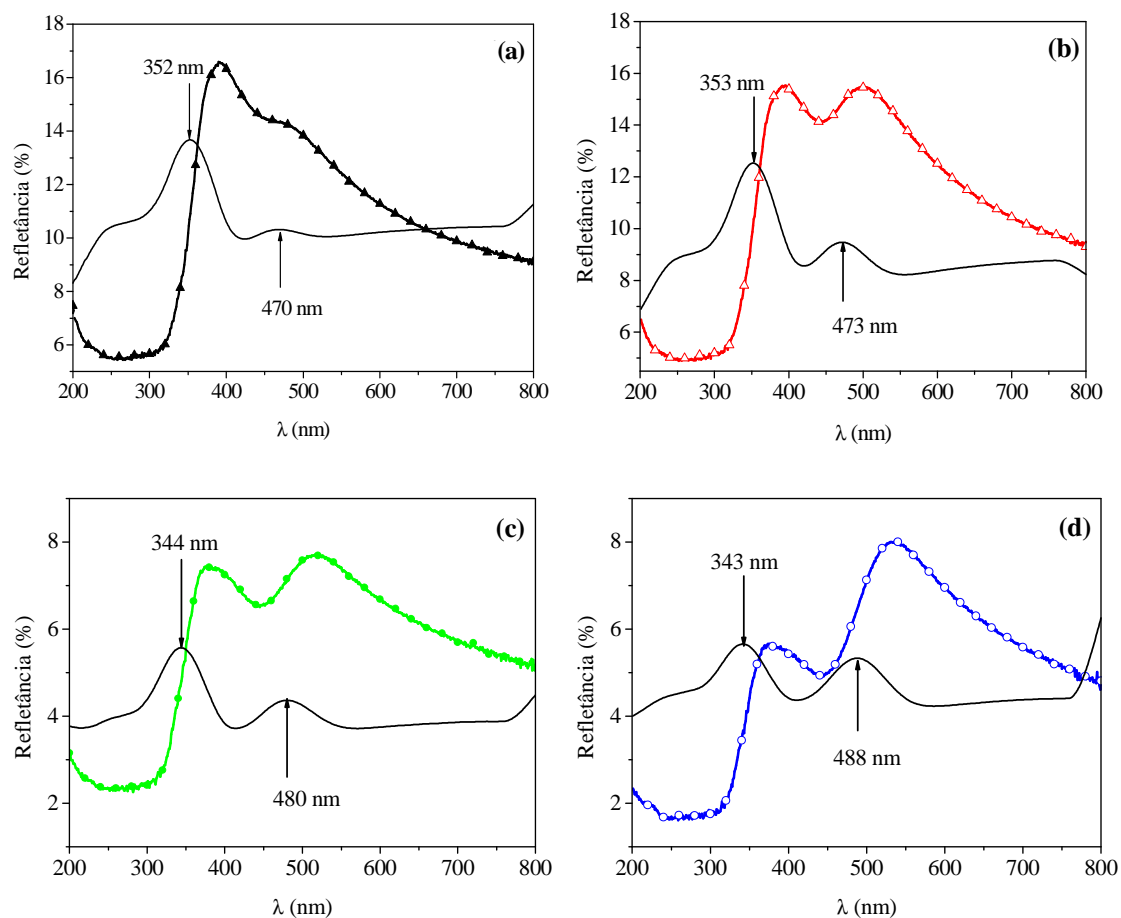


Figura 19 – Espectros de RDUV-Vis (linha + símbolo) e curva da primeira derivada dos espectros (linha contínua) dos filmes:

- (a) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](4:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](1:1)\}_{80}$
 (b) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](4:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](1:1)\}_{160}$
 (c) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](3:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](3:1)\}_{80}$
 (d) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](3:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](3:1)\}_{160}$

4.2.3 – Perfilometria

A Figura 20 apresenta os resultados das medidas de varredura do perfilômetro em áreas cobertas e descobertas do substrato, sem filme depositado, permitindo a formação de um perfil em forma de degrau. Na figura são apresentadas duas curvas:

- a curva original obtida das leituras de cada ponto de varredura em cor cinza para melhor entendimento da rugosidade das amostras.

- a curva suavizada (*smoothing*) apresentada para melhor visualização da espessura do filme.

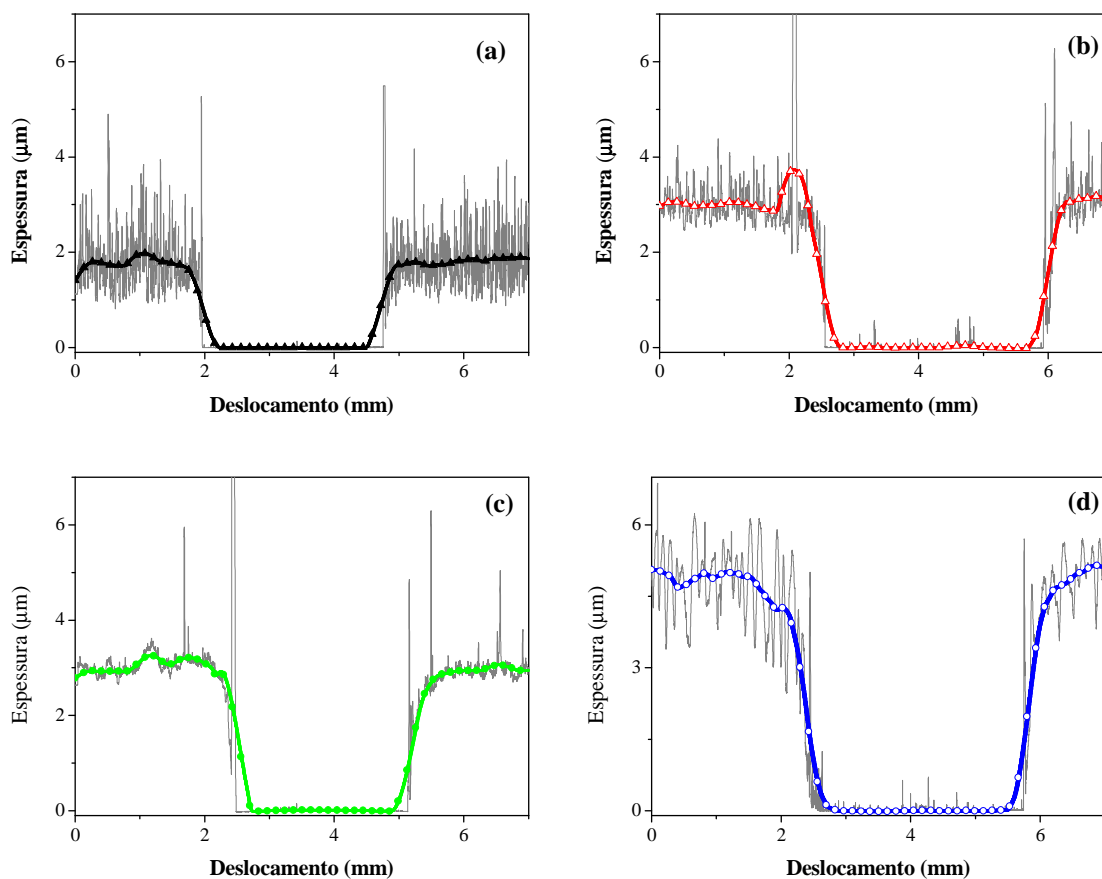


Figura 20 – Medidas de espessura média dos filmes:

- (a) $\{[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](4:1) + [PAA_{6,0} + (TiO_2)_{4,5}](1:1)\}_{80}$
 (b) $\{[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](4:1) + [PAA_{6,0} + (TiO_2)_{4,5}](1:1)\}_{160}$
 (c) $\{[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](3:1) + [PAA_{6,0} + (TiO_2)_{4,5}](3:1)\}_{80}$
 (d) $\{[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](3:1) + [PAA_{6,0} + (TiO_2)_{4,5}](3:1)\}_{160}$

A espessura dos filmes automontados está diretamente relacionada com a faixa de pH utilizada na solução de PAA – polieletrólito fraco. O pH controla a densidade de carga linear do polímero adsorvente e do polímero adsorvido [51].

No caso do PAA, na faixa de trabalho de pH próximo a 6,5; a estimativa do grau de ionização é de aproximadamente 30%. Por conseguinte, a cadeia encontra-se na forma mais enovelada, pois não há repulsões eletrostáticas entre os grupos ionizáveis

[28, 51–52]. Cabe ressaltar que a presença de carga oposta no polícatión tende a aumentar o grau de ionização do poliânion em relação ao da solução precursora.

O PDDA, por outro lado, possui densidade de carga fixa, devido à presença do grupo quaternário na sua unidade de repetição. Esse grupo faz com que o polieletrólito esteja 100% ionizado, independente das condições de pH da solução precursora, conferindo, para o polícatión, uma cadeia mais linear [52].

Nestas condições, haverá estabilidade no grau de ionização do polieletrólito fraco (PAA) durante o processo de adsorção, o que acarretará a formação de camadas mais espessas, porém de maior rugosidade.

A Figura 21 sumariza os resultados das medidas de perfilometria – espessura e rugosidade. Como pode ser observado, as espessuras dos filmes estão na ordem micrométrica e apresentam um aumento com o número de multicamadas depositadas, conforme resultados encontrados na literatura para filmes que contam somente com as atrações eletrostáticas de poliânions e polícatións [51]. Entretanto, os filmes automontados, nesse trabalho, possuem além das soluções de polieletrólitos, soluções coloidais com nanopartículas de TiO_2 e de CdSe , que afetam diretamente parâmetros de espessura e rugosidade.

Com o aumento da deposição das multicamadas, as medidas de rugosidade tendem a apresentar valores mais baixos. Esse resultado pode ser explicado pelo aumento da densidade de cargas, que acarreta a adsorção preferencial do polímero fortemente carregado (PDDA) e que possui a cadeia mais estirada/linear [52-54]. Observa-se na Figura 21 que o filme (d) não apresenta esse comportamento, devido, provavelmente a maior concentração da solução de CdSe , o que provavelmente acarreta uma formação de aglomerados na superfície do filme, levando a um aumento da rugosidade em comparação aos filmes (a), (b) e (c).

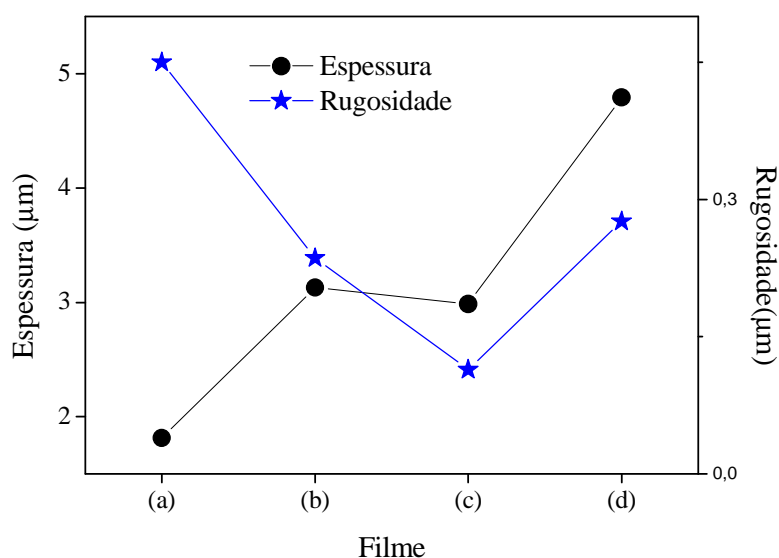


Figura 21 – Espessura e rugosidade dos filmes:

- (a) {[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](4:1) + [PAA_{6,0} + (TiO₂)_{4,5}](1:1)}₈₀
 (b) {[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](4:1) + [PAA_{6,0} + (TiO₂)_{4,5}](1:1)}₁₆₀
 (c) {[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](3:1) + [PAA_{6,0} + (TiO₂)_{4,5}](3:1)}₈₀
 (d) {[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](3:1) + [PAA_{6,0} + (TiO₂)_{4,5}](3:1)}₁₆₀

4.2.4 – MEV

Uma visão geral da morfologia da superfície dos filmes automontados pode ser observada nas imagens de MEV (Figuras 22 e 23). A partir das imagens é possível notar a semelhança entre as amostras: alta rugosidade dos filmes e aglomerações de grãos esféricos formando ilhas de tamanhos diversos [50].

Na Figura 23 (d), canto esquerdo, uma rachadura é observada na superfície, indicando degradação dos polieletrólitos devido à alta energia utilizada na técnica. Pode-se descartar a possibilidade de pouco material adsorvido no substrato nesta região, bem como a deposição não ter sido homogênea, pois a espessura do filme (d) está próxima a 5 μm [50].

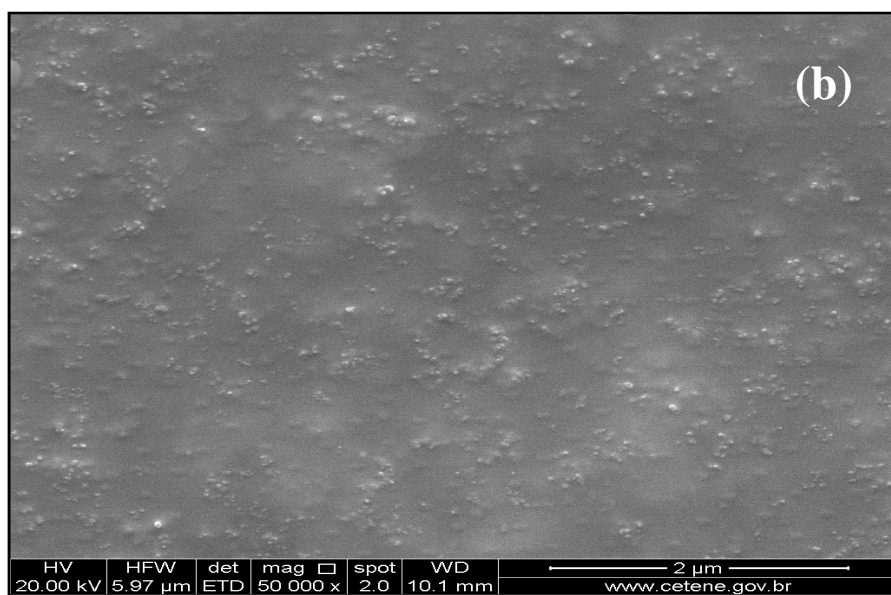
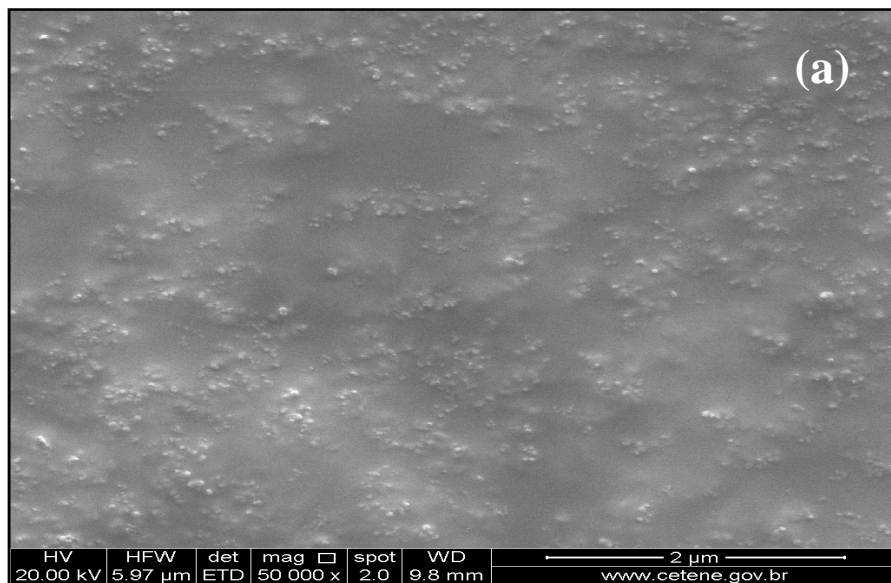


Figura 22 – Imagens de MEV da superfície dos filmes:

- (a) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](4:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](1:1)\}_{80}$
 (b) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](4:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](1:1)\}_{160}$

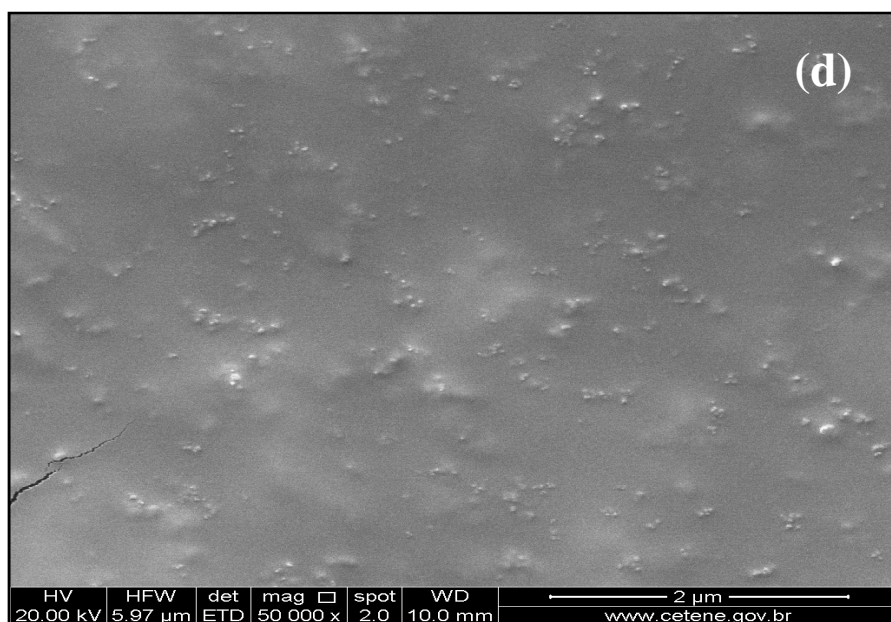
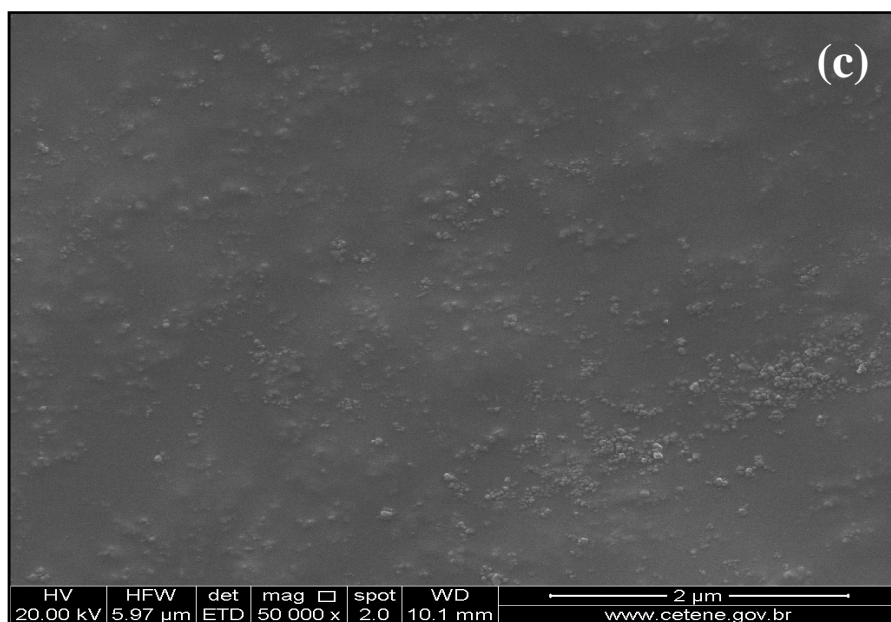


Figura 23 – Imagens de MEV da superfície dos filmes:

(c) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](3:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](3:1)\}_{80}$

(d) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](3:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](3:1)\}_{160}$

A fotomicrografia colorida da Figura 24 foi formada pela sobreposição das imagens geradas por elétrons secundários (topografia do material) e elétrons

retroespalhados (diferença de fases do material). A imagem permite visualizar a seção transversal do filme automontado, possibilitando estimar a sua espessura.

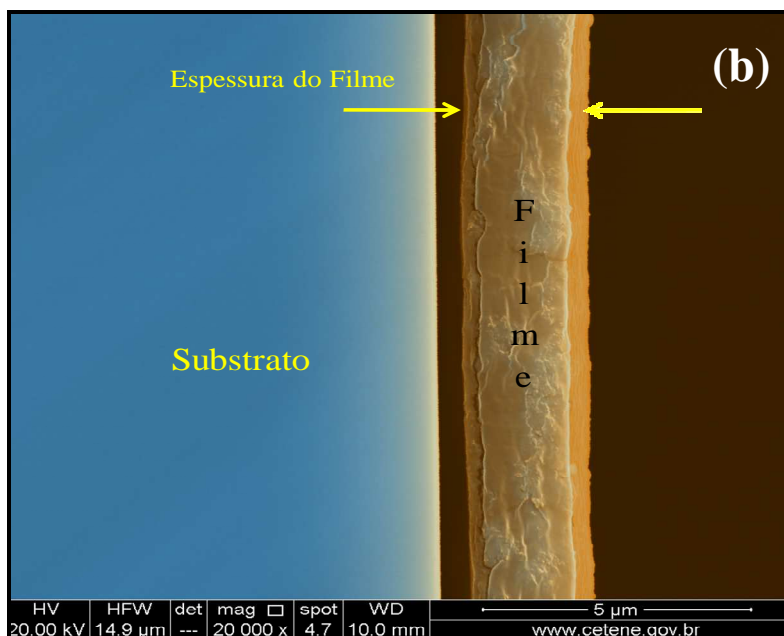


Figura 24 – Imagem de MEV da seção transversal do filme (b) $\{[PDDA_{7,0} + CdSe_{10,5}](4:1) + [PAA_{6,0} + (TiO_2)_{4,5}](1:1)\}_{160}$.

A análise composicional das amostras foi investigada com auxílio da técnica de mapeamento de elementos químicos, utilizando microsonda EDS. Através dessa técnica é possível avaliar a distribuição espacial dos elementos, tanto na seção transversal quanto na superfície dos filmes automontados. Nesse trabalho foram realizados mapeamentos de pontos (MP) e mapeamentos de varredura em linha (ML) para os elementos cádmio (Cd), oxigênio (O), selênio (Se) e titânio (Ti).

Nas Figuras 25 e 26 são apresentados os valores das espessuras das seções transversais dos filmes e a região com o mapeamento em linha. Pode-se observar a região limite entre o substrato (alta concentração de Si) e o filme depositado (diminuição da concentração de Si e aumento na concentração dos elementos Cd, Se, O e Ti).

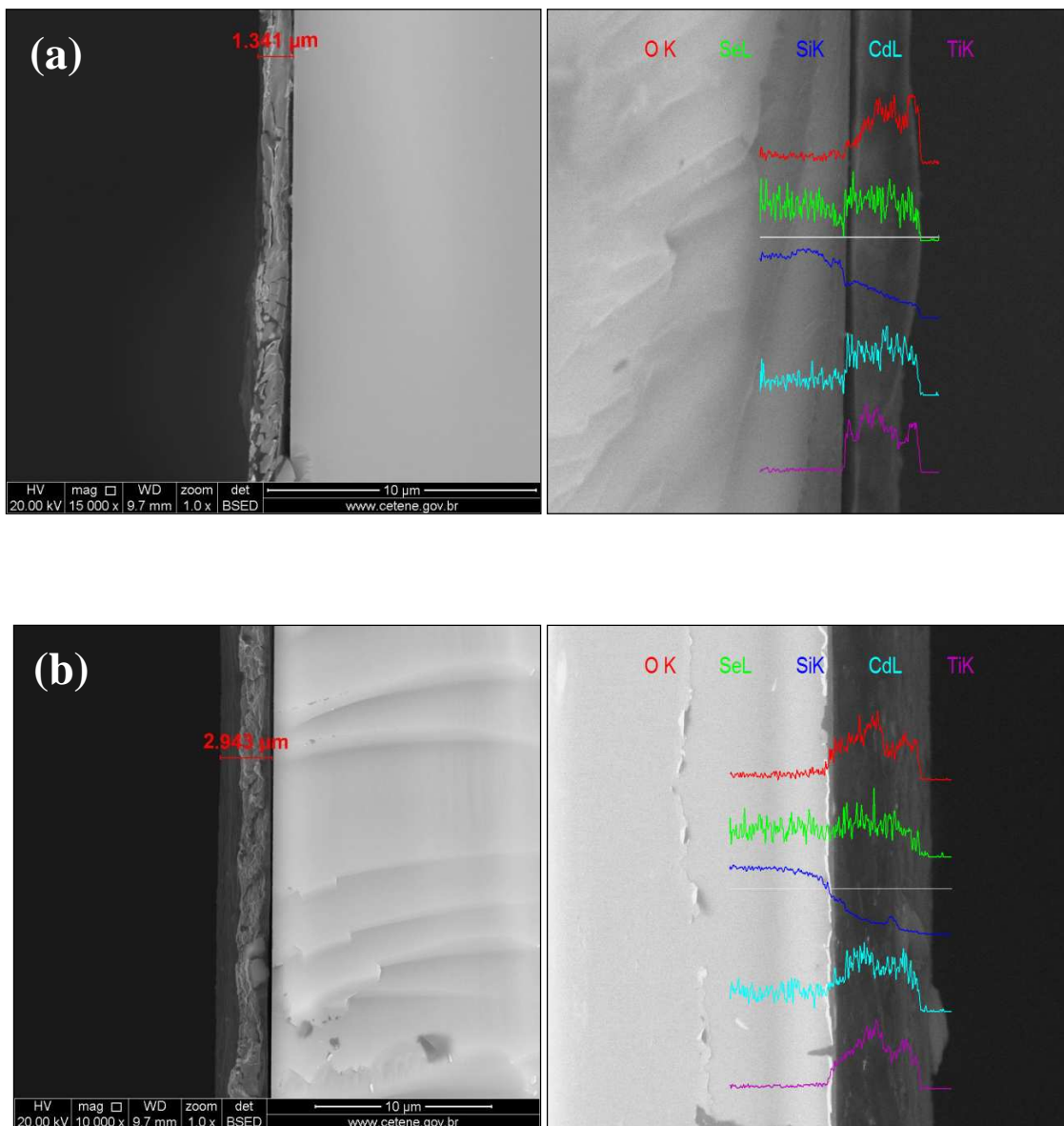


Figura 25 – Imagem de MEV e mapeamento de varredura em linha por EDS da seção transversal dos filmes:

(a) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](4:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](1:1)\}_{80}$

(b) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](4:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](1:1)\}_{160}$

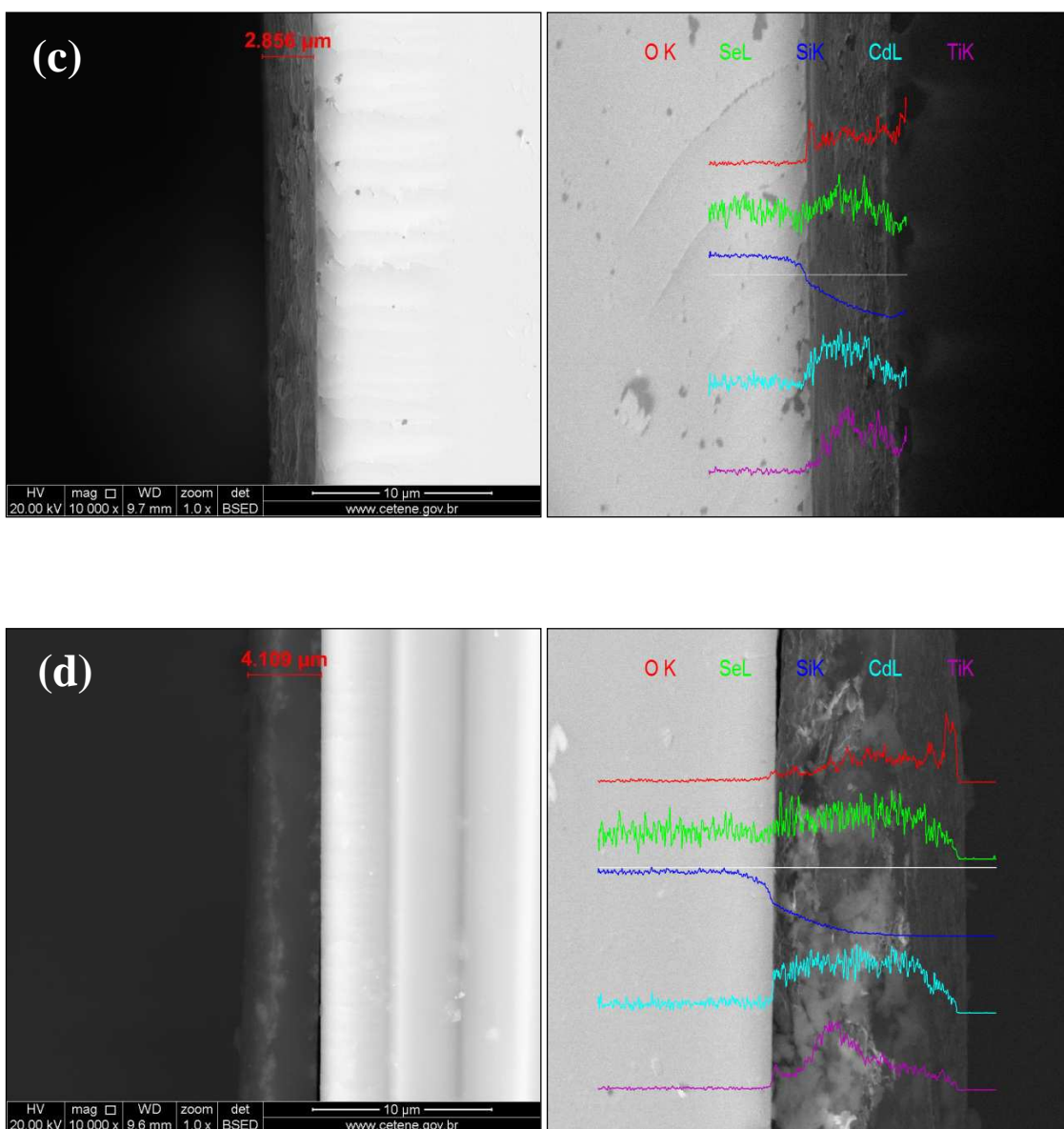


Figura 26 – Imagem de MEV e mapeamento de varredura em linha por EDS da seção transversal dos filmes:

(c) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](3:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](3:1)\}_{80}$

(d) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](3:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](3:1)\}_{160}$

As espessuras dos filmes foram determinadas por MEV e estão em concordância com os valores determinados por perfilometria. Vale ressaltar que a medida obtida por perfilometria é uma média de uma varredura horizontal realizada nos degraus formados intencionalmente nos filmes. Já para o valor obtido através das imagens de MEV, a medida foi observada na seção transversal da amostra fraturada, ou seja, a amostra foi

observada em profundidade e não na superfície. Na Tabela 5 as estimativas de espessura obtidas pelas duas técnicas são apresentados.

Tabela 4 – Valores de espessura dos filmes obtidos pelas técnicas de perfilometria e MEV.

Filmes	Espessura do Filme (μm)	
	Perfilometria	MEV
(a) {[PDDA _{7,0} + CdSe _{10,5}](4:1) + [PAA _{6,0} + (TiO ₂) _{4,5}](1:1)} ₈₀	1,88	1,34
(b) {[PDDA _{7,0} + CdSe _{10,5}](4:1) + [PAA _{6,0} + (TiO ₂) _{4,5}](1:1)} ₁₆₀	3,13	2,94
(c) {[PDDA _{7,0} + CdSe _{10,5}](3:1) + [PAA _{6,0} + (TiO ₂) _{4,5}](3:1)} ₈₀	2,98	2,85
(d) {[PDDA _{7,0} + CdSe _{10,5}](3:1) + [PAA _{6,0} + (TiO ₂) _{4,5}](3:1)} ₁₆₀	4,78	4,10

As Figuras 27 e 28 mostram os resultados obtidos do MP e ML da superfície dos filmes. É possível perceber, no mapeamento em ponto, que as regiões claras das imagens são referentes às aglomerações de Ti e que existem aglomerados esféricos de Se distribuídos de forma aleatória em toda a superfície dos filmes.

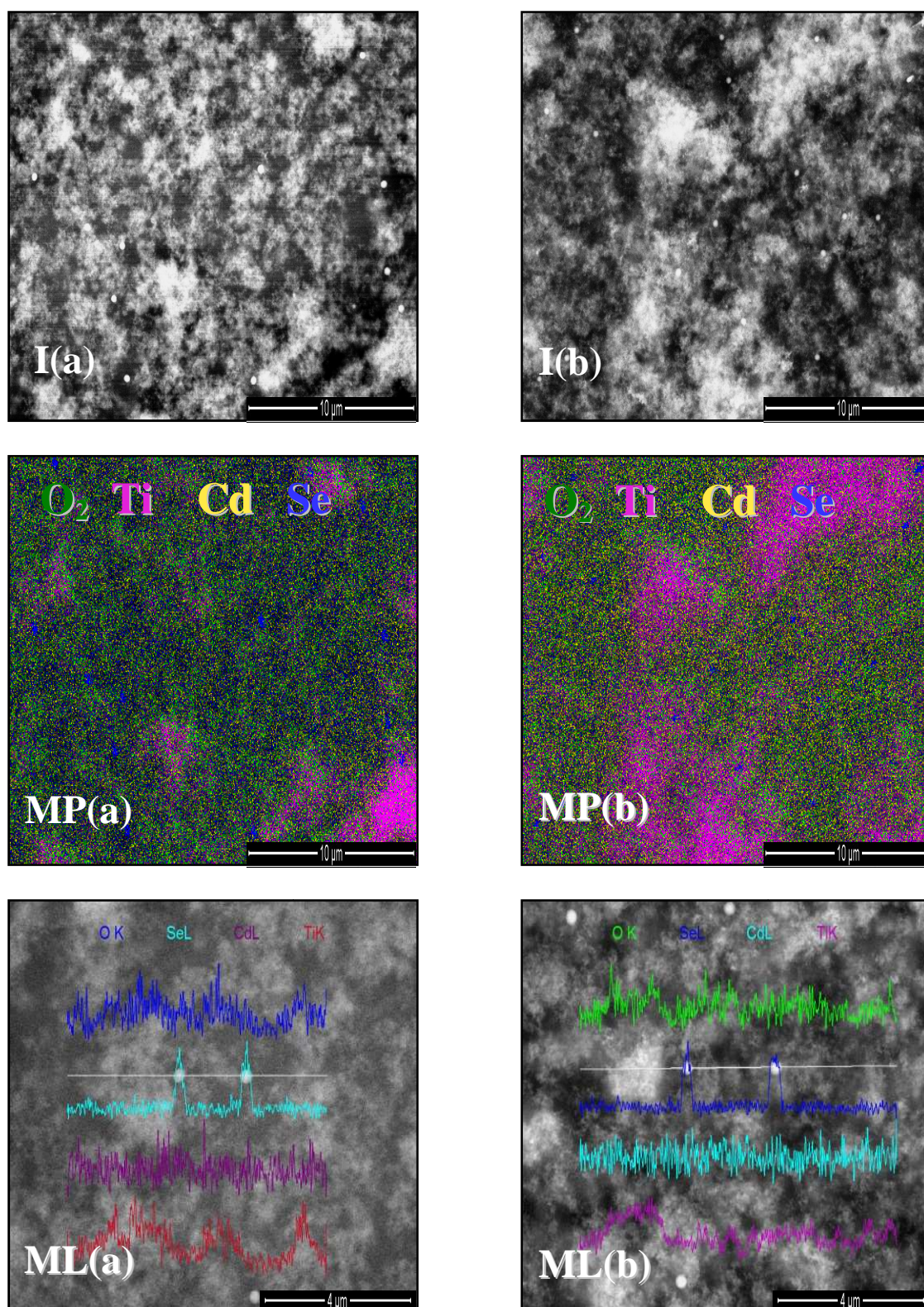


Figura 27 – Mapeamento por EDS dos filmes automontados:

(a) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](4:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](1:1)\}_{80}$

(b) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](4:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](1:1)\}_{160}$

Legenda: I – imagem da região mapeada; MP – mapeamento composicional dos pontos; ML – mapeamento composicional da linha.

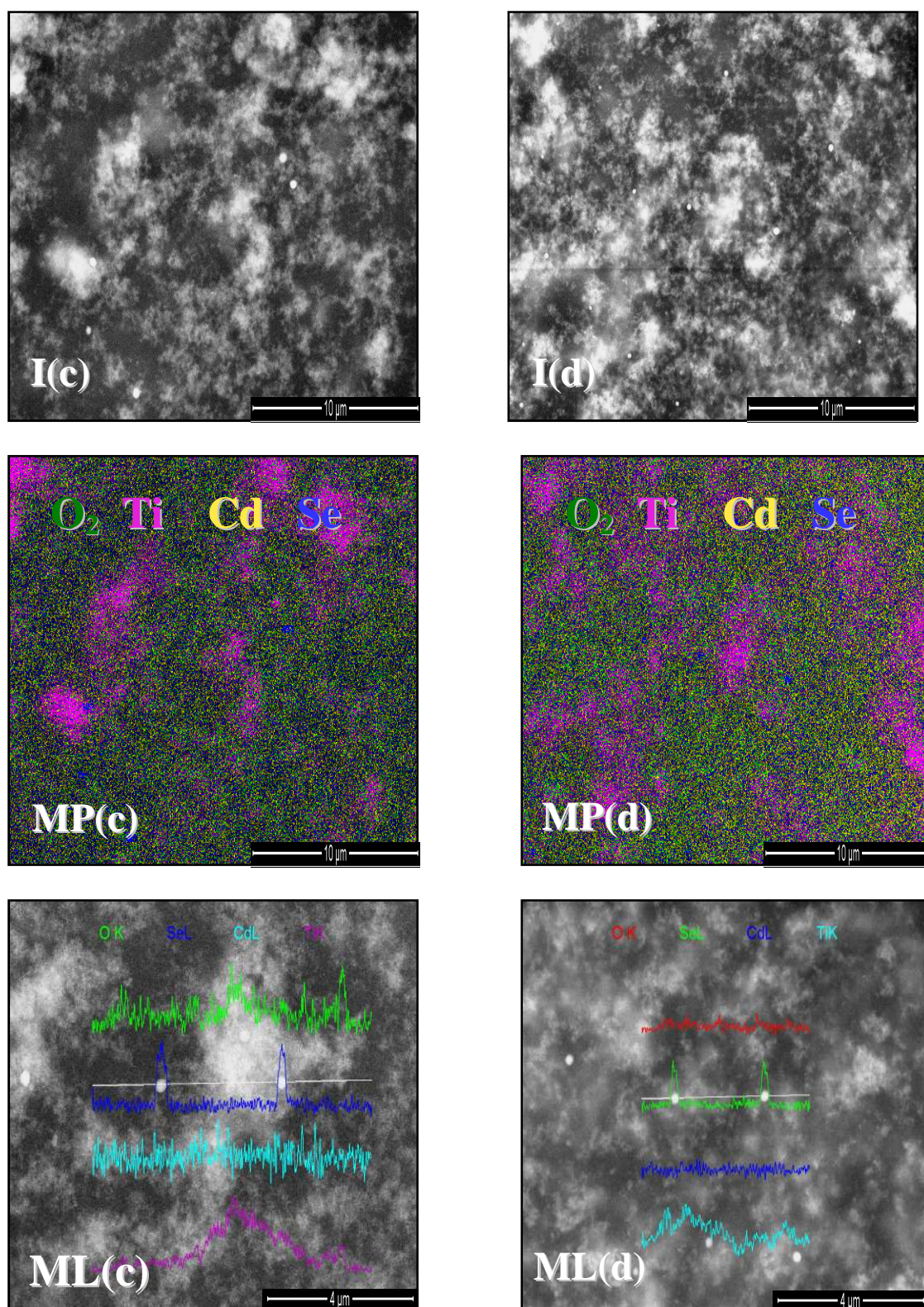


Figura 28 – Mapeamento por EDS dos filmes automontados:

(c) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](3:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](3:1)\}_{80}$

(d) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](3:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](3:1)\}_{160}$

Legenda: I – imagem da região mapeada; MP – mapeamento composicional dos pontos;
ML – mapeamento composicional da linha.

A presença de *clusters* (aglomerados) de Se é observado no mapeamento de pontos e de forma mais clara, através da intensidade dos picos, no mapeamento em linha. A literatura descreve que a luz é um fator chave para a dissolução dos nanocristais de CdSe devido à foto-oxidação gerando Cd^{2+} e à forma elementar de Se. O processo de dissolução é acelerado em meio ácido, enquanto a alcalinidade moderada retarda essa ação [56]. A solução catiônica (PDDA + CdSe), utilizada na montagem dos filmes, apresenta valores de pH na faixa de a 9,0 a 9,5, dependendo das proporções volumétricas trabalhadas, meio não favorável a dissolução do CdSe. Entretanto, a solução aniônica (PAA + TiO_2) apresenta pH na faixa de 6,0 a 6,5. Deste modo, durante o processo de automontagem, tanto a luminosidade quanto o pH do meio influenciaram a dissolução do CdSe, favorecendo a formação de *clusters* de Se.

4.2.5 – MET

A Figura 29 ilustra as seções de cortes dos filmes multicamadas por MET. É possível observar que para todas as amostras analisadas existe elevado grau de aglomeração na formação de camadas dos filmes. Isto dificulta a identificação dos materiais inorgânicos no que se refere à contagem, determinação de tamanho da partícula e orientação dos materiais nos filmes. Este resultado foi observado anteriormente na análise da superfície dos filmes através das imagens de mapeamento por EDS, onde se verifica a formação de ilhas de TiO_2 e *clusters* de Se.

A análise das micrografias revela que as amostras apresentam-se bastante heterogêneas no que diz respeito ao tamanho e forma das partículas; entretanto, existe uma distribuição uniforme nas multicamadas.

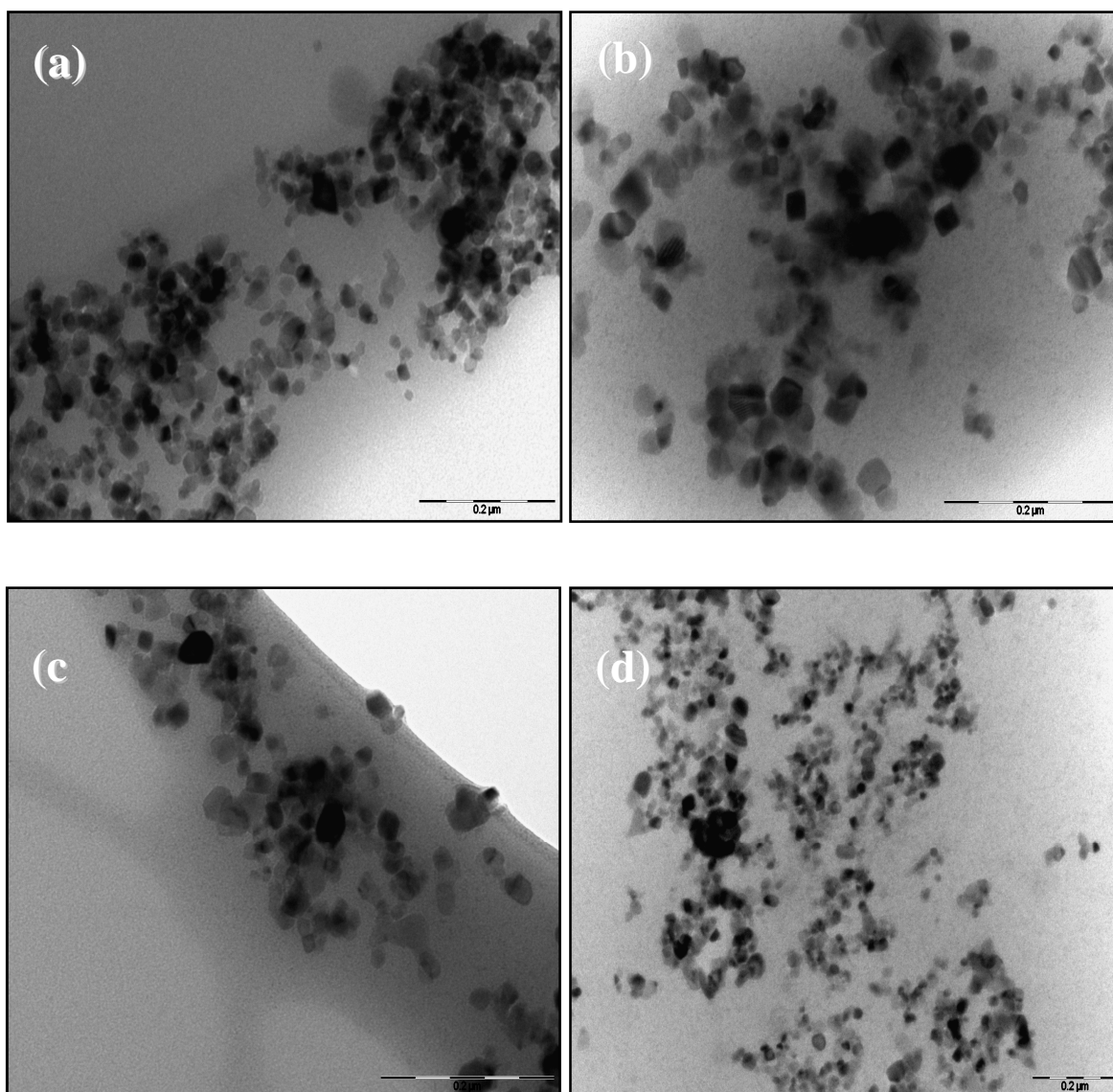


Figura 29 – Micrografia de MET da seção de corte dos filmes:

- (a) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](4:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](1:1)\}_{80}$
 (b) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](4:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](1:1)\}_{160}$
 (c) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](3:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](3:1)\}_{80}$
 (d) $\{[\text{PDDA}_{7,0} + \text{CdSe}_{10,5}](3:1) + [\text{PAA}_{6,0} + (\text{TiO}_2)_{4,5}](3:1)\}_{160}$

A análise do tamanho das nanopartículas, por MET, não foi possível devido à formação de aglomerados de nanopartículas dos filmes e à presença de artefatos durante a preparação das amostras (embutimento e ultramicrotomia). A presença de aglomerados dificulta a identificação da espécie química das nanopartículas, não permitindo a realização das contagem das mesmas.

5 – CONCLUSÕES

Filmes finos automontados foram depositados em substratos diversos através da técnica LbL, através da atração eletrostática de polieletrólitos de cargas opostas – PDDA (polication) e PAA (polianion).

Os filmes obtidos estão classificados na ordem de escala micrométrica, compreendidos entre 2 e 5 μm , aproximadamente. A medida de espessura foi determinada por duas técnicas, perfilometria e MEV, constatando que ocorreu aumento da espessura dos filmes com o aumento de deposição das multicamadas e também, com o aumento da concentração das soluções formadoras dos filmes.

Através da técnica de DRX, foi possível confirmar a cristalinidade dos compostos inorgânicos e sua presença nos filmes automontados. O tamanho médio dos cristalitos foi estimado na ordem de escala nanométrica. O tamanho médio do cristalito de TiO_2 é de aproximadamente 21,0 nm e do CdSe próximo a 1,2 nm.

As soluções coloidais dos semicondutores apresentaram bandas de absorção molecular nas regiões de comprimentos de ondas entre 320 a 440 nm. Estas regiões possuem quantidade de energia necessária para que elétrons efetuem a transição de *band gap*. Os valores de *E_{bg}* foram estimados e são de 2,54 eV para o CdSe e 3,12 eV para o TiO_2 .

Os filmes automontados apresentaram picos de absorção nas regiões das soluções inorgânicas precursoras. A técnica utilizada para essa caracterização foi RDUV-Vis, devido ao fato dos filmes terem apresentado baixa absorvidade e alto espalhamento de luz. As banda de absorção indicam que os semicondutores apresentam fotoatividade sob radiação ultravioleta, para o TiO_2 , e na região do visível, em relação ao CdSe.

Por meio das análises das micrografias de MET e MET-AR foi possível corroborar os resultados obtidos por DRX, no que se refere à cristalinidade e ao tamanho dos cristalitos. As imagens de MET dos filmes revelam a distribuição aleatória das nanopartículas no processo de automontagem.

A morfologia e distribuição do TiO_2 e do CdSe na superfície dos filmes foi determinada através de MEV e EDS. Foi observada a rugosidade e aglomeração de nanopartículas e evidenciado uma aglomeração de TiO_2 em regiões específicas dos filmes com a formação de *clusters* de Se.

O presente trabalho evidenciou que os filmes finos heteromontados, obtidos pela técnica LbL, merecem investigação atenta e detalhada por apresentarem perspectivas para utilização em dispositivos detectores de luz. Foi possível estimar a espessura na montagem dos filmes, as nanopartículas dos semicondutores foram incorporadas aos filmes no processo de automontagem e os filmes apresentaram duas regiões distintas de fluxo de energia – ultravioleta e visível. Entretanto, das caracterizações realizadas neste trabalho, não foi possível avaliar quais foram os comprometimentos causados aos filmes advindos da fotocorrosão do CdSe.

A continuação deste estudo permitirá avaliar o emprego destes sistemas de fotodetectores no que se refere à geração de energia e produção de combustível.

6 – REFERÊNCIAS

1. SILVA, E. Z.; Nanociência: a Próxima Grande Idéia?, Revista USP, n. 76, p. 78-87, São Paulo, 2008.
2. RÉGIS, E.; Nano: The Emerging Science of Nanotechnology – Remaking the World Molecule by Molecule, Little & Brown, Boston, 1995.
3. DURÁN, N.; MATOSSO, L. H. C.; MORAIS, P. C.; Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação, Artliber, São Paulo, 2006.
4. FISHBINE, G.; The Investor's Guide to Nanotechnology & Micromachines, John Wiley & Sons, New York, 2002.
5. RIETH, M.; Nano-engineering in Science and Technology: an Introduction to the World of Nanodesign, Series on the Foundations of Natural Science and Technology, v. 6, World Scientific, New Jersey, 2003.
6. CNPq – A iniciativa Brasileira em Nanociência e Nanotecnologia, CNPq/MCT, Brasília, 2002.
7. GALEMBECK, F.; Polímeros: Ciência e Tecnologia, Polímeros e Nanotecnologia, v. 13, n. 1, 2003.
8. OZIN, G. A.; Nanochemistry-Synthesis in Diminishing Dimensions, Advanced Materials, v. 4, n. 10, p. 612-649, 1992.
9. POPE, M.; KALLMAN, H. P.; MAGNATE, P.; Electroluminescence in Organic Crystals, The Journal of Chemical Physics, v. 38, p. 2042-2043, 1963.
10. FRIEND, R. H.; GYMER, R. W.; HOLMES, A. B.; BURROUGHES, J. H.; MARKS, R. N.; TALIANI, C.; BRADLEY, D. D. C.; Dos SANTOS, D. A.;

- BRÉDAS, J. L.; LÖGDLUND, M.; SALANECK, W. R.; Electroluminescence in Conjugated Polymers, *Nature*, v. 397, p. 121-128, 1999.
11. SWARTZ, B. J.; HIDE, F.; DIAZ-GARCIA, M. A.; ANDERSSON, M. R.; HEEGER, A. J.; Semiconducting Polymers: a New Class of Solid-State Laser Materials, *Science*, v. 273, p. 1833-1836, 1996.
12. PATERNO, L. G.; MATOSSO, L. H. C.; OLIVEIRA Jr, O. N.; Filmes Poliméricos Ultrafinos Produzidos Pela Técnica de Automontagem: Preparação, Propriedades e Aplicações, *Química Nova*, v. 24, n. 2, 2001.
13. DECHER, G.; Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites, *Science*, v. 277, n. 5330, p. 1232-1237, 1997.
14. RAPOSO, M.; OLIVEIRA Jr, O. N.; Adsorption Mechanisms in Layer-by-Layer Films, *Brazilian Journal of Physics*, v. 28, n. 4, 1998.
15. OLIVEIRA Jr, O. N.; ZUCOLOTTI, V.; FERREIRA, M.; CORDEIRO, M. R.; CONSTANTINO, C. J. L.; BALOGH, D. T.; ZANATTA, A. R.; MOREIRA, W. C.; Unusual Interactions Binding Iron Tetrasulfonated Phthalocyanine and Poly(allylamine hydrochloride) in Layer-by-Layer Films, *Journal of Physical Chemistry B*, v.107, p. 3733-3737, 2003.
16. SIQUEIRA Jr, J. R. et al ; Physicochemical Properties and Sensing Ability of Metallophthalocyanines/Chitosan Nanocomposites, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 22690-22694, 2006.
17. LOWACK, K.; HELM, C. A.; Molecular Mechanisms Controlling the Self-Assembly Process of Polyelectrolyte Multilayers, *Macromolecules*, v. 34, p. 823, 1998.
18. MINASSIAN-SARAGA, L. T.; *Pure & Applied Chemistry*, v. 68, n. 8, p. 1667-1738, 1994.

19. JESUS, G. C.; Filmes Automontados do Cloreto de 3-n-Propilpiridínio Silsesquioxano e Ftalocianina de Cobre Obtidos pela Técnica LbL: Preparação, Caracterização e Aplicações, Dissertação (Mestrado em Química na área de Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná, 2009.
20. STOCKTON, W. B.; RUBNER, M. F.; Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers for Layer-by-Layer Manipulation of Polyaniline via Hydrogen-Bonding Interactions, *Macromolecules*, v. 30, p. 2717-2725, 1997.
21. LVOV, Y.; ARIGA, K.; ICHINOSE, I.; KUNITAKE, T.; Molecular Film Assembly via Layer-by-Layer Adsorption of Oppositely Charged Macromolecules (Linear Polymer, Protein and Clay) and Concanavalin A and Glycogen, *Thin Solid Films*, v. 284, p. 797-801, 1996.
22. SILVA, M.C.; Propriedades Ópticas do Poliestireno Sulfonado Dopado com Íons de Neodímio, Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2006.
23. STASZEWSKA, A.; KOVAR, J.; BOHDANECKY, M.; A Note on the Viscosity of Dilute-Solutions of Polymer Mixtures, *Colloid and Polymer Science*, v. 258, n. 5, p. 600-604, Berlin, 1980.
24. BURKE, S. E.; BARRETT, C. J.; Acid-Base Equilibria of Weak Polyelectrolytes in Multilayer Thin Films, *Langmuir*, v. 19, p. 3297–3303, 2003.
25. SCHLENOFF, J. B.; DUBAS, S. T.; Mechanism of Polyelectrolyte Multilayer Growth: Charge Overcompensation and Distribution, *Macromolecules*, v. 34, p. 592–598, 2001.
26. LAVALLE, P.; GERGELY, C.; CUISINIER, F. L. G.; DECHER, G.; SCHAAF, P.; VOGEL, J. C.; PICART, C.; Comparison of the Structure of Polyelectrolyte Multilayer Films Exhibiting a Linear and an Exponential Growth Regime: An in

- Situ Atomic Force Microscopy Study, *Macromolecules*, v. 35, p. 4458–4465, 2002.
27. PICART, C.; MUTTERER, J.; RICHTER, L.; LUO, Y.; PRESTWISH, G. D.; SCHAAF, P.; VOEGEL, J. C.; LAVALLE, P.; Molecular Basis for the Explanation of the Exponential Growth of Polyelectrolyte Multilayers, *PNAS*, v. 99, p. 12531–12535, 2002.
28. HAMMOND, P. T.; PARK, J.; Polyelectrolyte Multilayer Formation on Neutral Hydrophobic Surfaces, *Macromolecules*, v. 38, p. 10542- 10550, 2005.
29. DECHER, G.; SCHLENOFF J.B.; *Multilayer Thin Films*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2002.
30. SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIEIRO, M. T. C.; Nanocompósitos Semicondutores ZnO/TiO₂ – Testes Fotocatalíticos, *Química Nova*, v. 33, n. 1, p. 85-89, 2010.
31. MUKAI, T.; SURECH, S.; KITA, K.; SASAKI, H.; KOBAYASHI, N.; HIGASHI, K.; INOUE, A.; Nanostructured Al-Fe Alloys Produced by e-Beam Deposition: Static and Dynamic Tensile Properties, *Acta Materialia*, v. 51, n. 14, p. 4917-4208, 2003.
32. BRONGERSMA, M. L.; HARTMAN, J. W.; Eletromagnetic Energy Transfer and Switching in Nanoparticle Chain Arrays Below the Diffractions Limit, *Physical Review B*, v. 62, n. 24, p. 16356-16359, 2000.
33. MIRANDA, B. S.; Preparação e Caracterização de Eletrodos de Titanatos para Aplicação em Conversão de Energia Solar, *Dissertação (Mestrado em Química na área de Físico-Química) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo*, 2009.

34. RAJESHWAR K.; Hydrogen Generation at Irradiated Oxide Semiconductor–Solution Interfaces, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 37, p. 765-787, 2007.
35. SCHIAVON, M. A.; VIOL, L. C. S.; SILVA, F. O.; FERREIRA, D. L.; ALVES, J. L. A.; Precipitação Seletiva de Tamanho em Nanopartículas Semicondutoras Coloidais de CdTe e CdSe: Um Estudo Por Espectroscopia UV-Vis, *Química Nova*, v. 34, n. 4, p. 595-600, 2011.
36. VANSCO, G. J.; TOMCZAK, N.; JANCZEWSKI, D.; HAN, M.; Designer Polymer–Quantum Dot Architectures, *Progress in Polymer Science*, v. 34, p. 393-430, 2009.
37. O'REGAN, B.; GRATZEL, M.; A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye Sensitized Colloidal TiO₂ Films, *Nature*, v. 353, p. 737-740, 1991.
38. AGNALDO, J. S.; BASTOS, J. B. V.; CRESSONI, J. C.; VISWANATHAN, G. M.; Células Solares de TiO₂ Sensibilizado Por Corante, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, n. 1, p. 77-84, 2006.
39. GRATZEL, M.; LEE, H. J.; YUM, J. H.; LEVENTIS, H. C.; ZAKEERUDDIN, S. M.; HAQUE, S. A.; CHEN, P.; SEOK, S.; NAZEERUDDIN, M. K.; CdSe Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Exceeding Efficiency 1% at Full-Sun Intensity, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 11600-11608, 2008.
40. KIRSTEIN, S.; LESSER, C.; GAO, M.; Highly Luminescent Thin Films From Alternating Deposition of CdTe Nanoparticles and Polycations, *Materials Science and Engineering C*, v. 8, n. 9, p. 159-162, 1999.
41. MU, J.; LI, X. Q.; LI, F.; GAO, X. B.; Self-Assembly Optical Properties of Water-Soluble Porphyrin Alternating CdSe Nanoparticles Films, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 260, p. 293-243, 2005.

42. HAN, S. H.; MANE, R.S.; TODKAR, V. V.; AHN, J.; Invasion of CdSe Nanoparticles for Photosensitization of Porous TiO₂, *International Journal Electrochemical Science*, v. 2, p. 517-522, 2007.
43. CALLISTER, W. D. Jr.; *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, LTC, Rio de Janeiro, 2002.
44. BARONI, M. P. M. A.; TEIXEIRA, S. R.; DIXON, J. B.; WHITE, G. N.; Aplicação de Programa de Análise de Imagens na Interpretação de Fotomicrografias de Alta Resolução de Argilominerais, *Cerâmica*, v. 52, p. 179-184, 2006.
45. SPENCE, J. C. H.; *Experimental High-Resolution Electron Microscopy*, Oxford U. Press, New York, 1988.
46. MALISKA, A. M.; *Apostila Microscopia Eletrônica de Varredura*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.
47. PARTIDAR, D.; RATHORE, K. S.; SAXENA, N. S.; SHARMA, K.; SHARMA, T. P.; Energy Band Gap and Conductivity Measurement of CdSe Thin Films, *Chalcogenide Letters*, v. 5, p. 21-25, 2008.
48. TRINDADE, T.; O'BRIEN, P.; PICKETT, N. L.; *Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives*, *Chem. Mater.*, v. 13, p. 3843-3858, 2001.
49. KUMAR, V.; SHARMA, S. K.; SHARMA, T. P.; SINGH, V.; Band Gap Determination in Thin Films From Reflectance Measurements, *Optical Materials*, v. 12, p. 115-119, 1999.
50. GIRIJA, K.; THIRUMALAIRAJAN, S.; MOHAN, S. M.; CHANDRASEKARAN, J.; Structural, Morphological and Optical Studies of

- CdSe Thin Films From Ammonia Bath, *Chalcogenide Letters*, v. 6, n. 8, p. 351 – 357, 2009.
51. RUBNER M. F.; SHIRATORI S. S.; pH- Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes, *Macromolecules*, v. 33, p. 4213-4219, 2000.
52. RUBNER, M. F.; CHOI, J.; Influence of the Degree of Ionization on Weak Polyelectrolyte Multilayer Assembly, *Macromolecules*, v. 38, p. 116-124, 2005.
53. SILVA, H. S.; Estudo da Adsorção de Polieletrólitos e do Ordenamento Molecular de Filmes Poliméricos Automontados Através da Óptica Não-Linear, Tese (Doutorado em Física Aplicada), Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2011.
54. DEJEU, J.; BUISSON, L.; GUTH, M. C.; ROIDOR, C.; MEMBREY, F.; CHARRAUT, D.; FOISSY, A.; Early Steps of the Film Growth Mechanism in Self-Assembled Multilayers of PAH and PSS on Silica Polymer Uptake, Charge Balance and AFM Analysis, *Colloids and Surfaces A*, v. 288, p. 26-35, 2006.
55. PALCHIK, O.; KERNER, R.; GEDANKEN, A.; WEISS, A. M.; SLIFKIN, M. A.; PALCHIK, V.; Microwave-Assisted Polyol Method for the Preparation of CdSe "Nanoballs", *Journal of Materials Chemistry*, v. 11, p. 874-878, 2001.
56. XI, L.; LEK, J. Y.; LIANG, Y. N.; BOOTHROYD, C.; ZHOU, W.; YAN, Q.; HU, X.; CHIANG, F. B. Y.; LAM, Y. M.; Stability Studies of CdSe Nanocrystals in an Aqueous Environment, *Nanotechnology*, v. 22, n. 27, 2011.

7 – ANEXOS

Anexo I

Ficha cristalográfica do ICSD – 78-2486

PDF # 782486, Wavelength = 1.54060 (Å)																																																																																																																									
78-2486 Quality: C	TiO ₂																																																																																																																								
CAS Number:	Titanium Oxide																																																																																																																								
Molecular Weight: 79.90	Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)																																																																																																																								
Volume[CD]: 136.27	Ref: Howard, C.J., Sabine, T.M., Dickson, F., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 47, 462 (1991)																																																																																																																								
Dx: 3.895 Dm:																																																																																																																									
Sys: Tetragonal Lattice: Body-centered S.G.: I4 ₁ /amd (141) Cell Parameters: a 3.784 b c 9.514 α β γ																																																																																																																									
I/lor: 4.96 Rad: CuKα1 Lambda: 1.54060	<table border="1"> <thead> <tr> <th>d(Å)</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>d(Å)</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>d(Å)</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>3.5165</td> <td>999*</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>1.6663</td> <td>152</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1.2505</td> <td>20</td> <td>3</td> <td>0</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>2.4307</td> <td>59</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>3</td> <td>1.4931</td> <td>26</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>1.2153</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>2.3785</td> <td>185</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>4</td> <td>1.4808</td> <td>110</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>4</td> <td>1.1892</td> <td>3</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>2.3323</td> <td>70</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>1.3642</td> <td>46</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>6</td> <td>1.1721</td> <td>5</td> <td>3</td> <td>0</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>1.8922</td> <td>243</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1.3380</td> <td>52</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>1.1661</td> <td>38</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>1.7582</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>2</td> <td>1.2791</td> <td>4</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>7</td> <td>1.1606</td> <td>16</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>1.7000</td> <td>149</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>5</td> <td>1.2646</td> <td>77</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>5</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	3.5165	999*	1	0	1	1.6663	152	2	1	1	1.2505	20	3	0	1	2.4307	59	1	0	3	1.4931	26	2	1	3	1.2153	1	2	0	6	2.3785	185	0	0	4	1.4808	110	2	0	4	1.1892	3	0	0	8	2.3323	70	1	1	2	1.3642	46	1	1	6	1.1721	5	3	0	3	1.8922	243	2	0	0	1.3380	52	2	2	0	1.1661	38	2	2	4	1.7582	1	2	0	2	1.2791	4	1	0	7	1.1606	16	3	1	2	1.7000	149	1	0	5	1.2646	77	2	1	5					
d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l																																																																																																											
3.5165	999*	1	0	1	1.6663	152	2	1	1	1.2505	20	3	0	1																																																																																																											
2.4307	59	1	0	3	1.4931	26	2	1	3	1.2153	1	2	0	6																																																																																																											
2.3785	185	0	0	4	1.4808	110	2	0	4	1.1892	3	0	0	8																																																																																																											
2.3323	70	1	1	2	1.3642	46	1	1	6	1.1721	5	3	0	3																																																																																																											
1.8922	243	2	0	0	1.3380	52	2	2	0	1.1661	38	2	2	4																																																																																																											
1.7582	1	2	0	2	1.2791	4	1	0	7	1.1606	16	3	1	2																																																																																																											
1.7000	149	1	0	5	1.2646	77	2	1	5																																																																																																																
Filter:																																																																																																																									
d-sp: calculated																																																																																																																									
ICSD #: 063711																																																																																																																									
Mineral Name: Anatase, syn																																																																																																																									

Anexo II

Ficha cristalográfica do ICSD – 87-0920

PDF # 870920, Wavelength = 1.54060 (Å)																																																																																																																									
87-0920 Quality: C	TiO ₂																																																																																																																								
CAS Number:	Titanium Oxide																																																																																																																								
Molecular Weight: 79.90	Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)																																																																																																																								
Volume[CD]: 62.45	Ref: Grey, I.E. et al., J. Solid State Chem., 127, 240 (1996)																																																																																																																								
Dx: 4.249 Dm:																																																																																																																									
Sys: Tetragonal Lattice: Primitive S.G.: P4 ₂ /mnm (136) Cell Parameters: a 4.594 b c 2.958 α β γ																																																																																																																									
I/lor: 3.64 Rad: CuKα1 Lambda: 1.54060	<table border="1"> <thead> <tr> <th>d(Å)</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>d(Å)</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>d(Å)</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>3.2484</td> <td>999*</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>1.4794</td> <td>64</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>2</td> <td>1.2437</td> <td>16</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>2.4875</td> <td>436</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>1.4527</td> <td>65</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>1.2005</td> <td>9</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>2.2970</td> <td>65</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1.4238</td> <td>5</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>1.1702</td> <td>31</td> <td>3</td> <td>2</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>2.1874</td> <td>171</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1.3599</td> <td>157</td> <td>3</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>1.1485</td> <td>21</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>2.0545</td> <td>60</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>1.3463</td> <td>77</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>1.1142</td> <td>8</td> <td>4</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>1.6875</td> <td>480</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1.3040</td> <td>9</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1.0937</td> <td>49</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>1.6242</td> <td>142</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>1.2741</td> <td>2</td> <td>3</td> <td>2</td> <td>0</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	3.2484	999*	1	1	0	1.4794	64	0	0	2	1.2437	16	2	0	2	2.4875	436	1	0	1	1.4527	65	3	1	0	1.2005	9	2	1	2	2.2970	65	2	0	0	1.4238	5	2	2	1	1.1702	31	3	2	1	2.1874	171	1	1	1	1.3599	157	3	0	1	1.1485	21	4	0	0	2.0545	60	2	1	0	1.3463	77	1	1	2	1.1142	8	4	1	0	1.6875	480	2	1	1	1.3040	9	3	1	1	1.0937	49	2	2	2	1.6242	142	2	2	0	1.2741	2	3	2	0					
d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l																																																																																																											
3.2484	999*	1	1	0	1.4794	64	0	0	2	1.2437	16	2	0	2																																																																																																											
2.4875	436	1	0	1	1.4527	65	3	1	0	1.2005	9	2	1	2																																																																																																											
2.2970	65	2	0	0	1.4238	5	2	2	1	1.1702	31	3	2	1																																																																																																											
2.1874	171	1	1	1	1.3599	157	3	0	1	1.1485	21	4	0	0																																																																																																											
2.0545	60	2	1	0	1.3463	77	1	1	2	1.1142	8	4	1	0																																																																																																											
1.6875	480	2	1	1	1.3040	9	3	1	1	1.0937	49	2	2	2																																																																																																											
1.6242	142	2	2	0	1.2741	2	3	2	0																																																																																																																
Filter:																																																																																																																									
d-sp: calculated																																																																																																																									
ICSD #: 082656																																																																																																																									
Mineral Name: Rutile, syn																																																																																																																									

Anexo III

Ficha cristalográfica do ICSD – 88-2346

PDF # 882346, Wavelength = 1.54060 (Å)																																																																																				
88-2346 Quality: C		Cd Se																																																																																		
CAS Number:		Cadmium Selenide																																																																																		
Molecular Weight: 191.37		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++																																																																																		
Volume[CD]: 224.42		Ref: Lao, P.D et al., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 48, 11701 (1993)																																																																																		
Dx: 5.664 Dm:																																																																																				
Sys: Cubic																																																																																				
Lattice: Face-centered																																																																																				
S.G.: F $\bar{4}3m$ (216)																																																																																				
Cell Parameters:		<table border="1"> <thead> <tr> <th>d(Å)</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>d(Å)</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>d(Å)</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>3.5085</td> <td>999*</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1.7542</td> <td>9</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>1.2404</td> <td>125</td> <td>4</td> <td>2</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>3.0385</td> <td>40</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1.5192</td> <td>78</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1.1695</td> <td>68</td> <td>5</td> <td>1</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>2.1485</td> <td>605</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>1.3941</td> <td>112</td> <td>3</td> <td>3</td> <td>1</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>1.8322</td> <td>350</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1.3588</td> <td>9</td> <td>4</td> <td>2</td> <td>0</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>								d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	3.5085	999*	1	1	1	1.7542	9	2	2	2	1.2404	125	4	2	2	3.0385	40	2	0	0	1.5192	78	4	0	0	1.1695	68	5	1	1	2.1485	605	2	2	0	1.3941	112	3	3	1						1.8322	350	3	1	1	1.3588	9	4	2	0					
d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l																																																																						
3.5085	999*	1	1	1	1.7542	9	2	2	2	1.2404	125	4	2	2																																																																						
3.0385	40	2	0	0	1.5192	78	4	0	0	1.1695	68	5	1	1																																																																						
2.1485	605	2	2	0	1.3941	112	3	3	1																																																																											
1.8322	350	3	1	1	1.3588	9	4	2	0																																																																											
I/I _{cor} : 13.74																																																																																				
Rad: CuKα1																																																																																				
Lambda: 1.54060																																																																																				
Filter:																																																																																				
d-sp: calculated																																																																																				
ICSD #: 041528																																																																																				