

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais

DINÂMICA DE CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE SULFETO DE
COBRE E ANTIMÔNIO

Fábio Baum

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, Julho de 2016.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais

DINÂMICA DE CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE SULFETO DE
COBRE E ANTIMÔNIO

Fábio Baum

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Marcos José Leite Santos, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências de Materiais.

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, Julho de 2016.

“There was never a good knife made of bad steel”.

Benjamin Franklin

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Angelina, pelos anos de dedicação, por me ensinar a valorizar o aprendizado e por me incentivar a nunca desistir de meus objetivos.

Ao Professor Marcos José Leite Santos, por acreditar no projeto e dar seu apoio e orientação.

Ao Professor Alexandre G. Brolo, da Universidade de Victoria, pela recepção e apoio durante 6 meses de pesquisa.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Aplicados e Interfaces.

À equipe de funcionários do Centro de Microscopia e Microanálise, em especial, Chris e Raquel.

Ao Professor Marcelo B. Pereira, do Laboratório de Laser e Óptica da UFRGS.

Ao Sr. Otelo, do CNANO/UFRGS.

Aos amigos que proporcionam momentos de descontração em meio a rotina.

RESUMO

Titulo: DINÂMICA DE CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE SULFETO DE COBRE E ANTIMÔNIO

Autor: Fabio Baum

Orientador: Prof. Marcos José Leite Santos

Nanopartículas de sulfeto de cobre e antimônio foram sintetizadas a partir do método de injeção a quente. As reações de síntese foram realizadas controlando-se tempo e temperatura de reação: tempo entre 1 e 10 minutos e temperatura entre 200 e 260 °C. As amostras foram analisadas por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis-NIR, difratometria de raio-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR), espectroscopia na região do infravermelho por reflexão total atenuada (ATR-FTIR) e espectroscopia Raman. Os resultados de DRX mostram que, nos dois primeiros minutos de reação, as nanopartículas formadas apresentam composição química pobre em antimônio (Cu_3SbS_4 e $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$). A proporção de antimônio aumenta com o tempo de reação, resultando na formação de nanopartículas com estequiometria CuSbS_2 após 5 ou 10 minutos de reação, dependendo da temperatura. Análises de MET e MET-AR mostram a formação de nanopartículas de CuSbS_2 com larga distribuição de tamanho, que é explicada, neste trabalho, através da teoria clássica da nucleação e da teoria clássica do crescimento de partículas. As partículas sintetizadas apresentam absorção de luz desde a faixa visível até o infravermelho próximo. Essa característica óptica possibilita que essas nanopartículas sejam aplicadas como sensibilizadoras em células solares. Todas as partículas apresentaram capacidade de sensibilizar o filme de TiO_2 , gerando fotocorrente. As baixas eficiências foram relacionadas à absorção das nanopartículas na região do infravermelho e a sensibilização somente das camadas externas do filme mesoporoso, devido ao tamanho das partículas de Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 .

ABSTRACT

Title: GROWTH DYNAMICS OF COPPER ANTIMONY SULFIDE NANOPARTICLES

Author: Fabio Baum

Supervisor: Prof. Marcos José Leite Santos

Copper antimony sulfide nanoparticles were synthesized through hot injection method. The synthesis were carried out under controlled time and temperature of reaction: between 1 and 10 minutes and temperature between 200 and 260 °C. The samples were analyzed by UV-Vis-NIR absorption spectroscopy, X-ray diffractometry (XRD), transmission electronic microscopy (TEM), high-resolution transmission electronic microscopy (HR-TEM), Attenuated Total Reflectance Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR), and Raman spectroscopy. The XRD results clearly show that during the two first minutes of reaction, the obtained nanoparticles present low antimony content (Cu_3SbS_4 e $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$). The amount of antimony was found to increase along with the reaction time, resulting in nanoparticles presenting the stoichiometry of CuSbS_2 , after 5 or 10 minutes, depending on the reaction temperature. TEM and HR-TEM images show the formation of CuSbS_2 nanoparticles presenting a broad size distribution, which is explained in this work, by considering the classic nucleation theory and the classic model for the growth of particles. The synthesized particles present absorption band from within the visible to the near infrared region. This characteristic enables the application of these nanoparticles in solar cells. All of the nanoparticles were found to efficiently sensitize the mesoporous film of TiO_2 resulting in photocurrent. The low solar cell efficiency was related to the absorption band of the nanoparticles within the infrared region and to the sensitization of only the external layers of the mesoporous film of TiO_2 , due to the size of the Cu_3SbS_4 and CuSbS_2 nanoparticles.

SUMÁRIO

1. Introdução	16
2. Revisão Bibliográfica.....	19
2.1. Semicondutores ternários	19
2.2. Síntese de nanopartículas de semicondutores de pequeno band gap... 20	
2.2.1. Métodos de síntese do tipo top-down	20
2.2.2. Métodos de síntese do tipo bottom-up	20
Microemulsão	20
Sol-gel	21
Métodos solvotérmico e hidrotérmico	22
Eletroquímico.....	22
Reação sucessiva de adsorção de camadas de íons (SILAR).....	23
Injeção a quente	23
2.3. Formação de nanopartículas.....	24
2.3.1. Teoria da nucleação clássica.....	25
2.3.2. Crescimento das nanopartículas.....	28
2.4. Caracterização de nanopartículas.....	33
2.4.1. Aplicações dos pontos quânticos.....	34
2.4.1.1. Aplicações biológicas	34
2.4.1.2. Aplicações em dispositivos eletrônicos.....	36
Displays.....	38
Detectores.....	38
Sensores	39
2.4.1.3. Aplicações em Fotocatálise	40
2.4.1.4. Aplicações em células solares.....	41
3. Objetivos	45

3.1. Objetivo geral	45
3.2. Objetivos específicos:	45
4. Materiais e métodos	47
4.1. Materiais	47
4.2. Síntese de nanocristais de $Cu_xSb_yS_z$	47
4.3. Montagem de Células Solares Sensibilizadas por nanopartículas de semicondutor de pequeno band-gap.....	48
4.3.1. Eletrodo (ânodo)	48
4.3.2. Contra eletrodo (cátodo)	49
4.3.3. Selamento.....	49
5. Caracterização das nanopartículas.....	49
5.1. Caracterização óptica	49
5.2. Caracterização morfológica	49
5.3. Caracterização estrutural por difratometria de raios X.....	50
5.4. Caracterização por Espectroscopia Raman	50
5.5. Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho	50
5.6. Caracterização da célula solar	50
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
6.1. Caracterização Morfológica	52
6.2. Caracterização óptica das nanopartículas de $Cu_xSb_yS_z$	60
6.3. Caracterização Estrutural por DRX.....	65
6.4. Caracterização por espectroscopia Raman	71
6.5. Caracterização por espectroscopia de transmissão no infravermelho ...	74
6.6. Proposta de mecanismo de reação.....	76
6.6. Caracterização das Células Solares Sensilizadas com Cu_3SbS_4 e $CuSbS_2$	77
5. Conclusões	82

6. Referências 84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Amplitude de bandgap de diferentes semicondutores ternários. ⁽⁵⁾	19
Figura 2: Variação da energia livre de uma partícula em função do raio. ⁽¹⁶⁾	27
Figura 3: Variação da taxa de nucleação em função da supersaturação (a), temperatura (b) e tensão superficial (c), para nanopartículas de CdSe. Adaptado da referência 55.	28
Figura 4: Esquema representativo da camada difusiva, adjacente à superfície de um nanocristal. O gráfico mostra a concentração de monômero em função da distância. Adaptado da referencia 55.	29
Figura 5: Taxa de crescimento como função de r^* para diferentes valores de K e S, a partir da equação 16. ⁽⁵⁵⁾	32
Figura 6: Taxa de crescimento (linha sólida) e distribuição de tamanho (em tons de cinza) de nanopartículas em regime de crescimento controlado por difusão (esquerda) e por taxa de reação superficial (direita). ⁽⁵⁵⁾	33
Figura 7: Imageamento in vivo por pontos quânticos. (A) Mapeamento da afinidade dos pontos quânticos com os órgãos do animal; (B) micrografia mostrando a afinidade dos pontos quânticos no interior de células vivas; (C) uso cirúrgico de pontos quânticos. ⁽⁷⁴⁾	35
Figura 8: (A) Diferentes configurações de QLEDs e evolução de seu rendimento. (B) Evolução do rendimento de LEDs no infravermelho próximo. ⁽⁶¹⁾	37
Figura 9: Diferentes configurações de displays baseados em pontos quânticos. ⁽²⁰⁾	38
Figura 10: Esquema mostrando o funcionamento de sensores ópticos de pontos quânticos. ⁽¹⁰⁹⁾	39
Figura 11: Aplicação de pontos quânticos em células solares de diferentes configurações. ⁽²¹⁾	42
Figura 12: Micrografia das nanopartículas de $Cu_xSb_yS_z$ sintetizadas a 200 °C durante 5 minutos (a) e seu respectivo histograma (b).	53
Figura 13: Imagens de MET-AR de nanopartículas de Cu_3SbS_4 sintetizadas a 200 °C, 5 minutos de reação.	54
Figura 14: (a) Micrografias das nanopartículas sintetizadas a 210 °C após 1 min. de reação e seus histogramas (b e c). Micrografias das nanopartículas	

sintetizadas a 210 °C após 5 min. de reação (d) e seu respectivo histograma (e).	55
Figura 15: Micrografias das nanopartículas sintetizadas a 220 °C, após 1 min. de reação (a) e histograma de diâmetro (b) e histograma de comprimento dos nanorods (c).	56
Figura 16: Imagens de microscopia eletrônica das nanopartículas sintetizadas a 230 °C, depois de 1 minuto de reação (a) e seu histograma de distribuição de tamanhos (b) e após 5 minutos de reação (c) e seu respectivo histograma (d).	57
Figura 17: Imagens de microscopia eletrônica das nanopartículas sintetizadas a 240 °C, depois de 2 minutos de reação (a) e seu histograma de distribuição de tamanhos (b) e após 5 minutos de reação (c) e seu respectivo histograma (d).	58
Figura 18: Imagens de microscopia eletrônica das nanopartículas sintetizadas a 250 °C, depois de 1 minuto de reação (a) e seu histograma de distribuição de tamanhos (b) e após 5 minutos de reação (c) e seu respectivo histograma (d).	59
Figura 19: Imagens de MET-AR de nanopartículas de Cu_3SbS_4 sintetizadas a 250 °C, 1 minuto de reação.....	59
Figura 20: Imagens de microscopia eletrônica das nanopartículas sintetizadas a 260 °C, depois de 2 minutos de reação (a) e seu histograma de distribuição de tamanhos (b) e após 5 minutos de reação (c) e seu respectivo histograma (d).	60
Figura 21: Espectros de absorção UV-Vis-NIR de nanopartículas de $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ sintetizadas em diferentes temperaturas: (a) 200 °C, (b) 210 °C, (c) 220 °C e (d) 230 °C.	61
Figura 22: Gráficos gerados pela aplicação da equação de Tauc aos espectros de absorção das amostras sintetizadas a 200 (a), 210 (b), 220 (c) e 230 °C (d), com bandgap indireto.....	63
Figura 23: Espectros de absorção UV-VIS-NIR de nanopartículas de $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ sintetizadas em diferentes temperaturas: (a) 240 °C, (b) 250 °C, (c) 260 °C...	62
Figura 24: Gráficos gerados pela aplicação da equação de Tauc aos espectros de absorção das amostras sintetizadas a 240 °C, com bandgap direto (a) e	

indireto (b) e sintetizadas a 250 °C (c) e 260 °C (d), ambas com bandgap indireto.	64
Figura 25: Difractogramas de raios-X das amostras sintetizadas a 200 °C (a,b) e a 210 °C (c,d).	66
Figura 26: Estruturas cristalinas dos compostos CuSbS_2 (a) e Cu_3SbS_4 . ⁽⁹⁾ Error!	
Bookmark not defined.	
Figura 27: Difractogramas de raios-X das amostras sintetizadas a 220 °C (a, b) e a 230 °C (c, d).	68
Figura 28: Difractogramas de raios-X das amostras sintetizadas a 240 °C (a,b) e sintetizadas a 250 °C (c,d).	69
Figura 29: Difractogramas de raios-X das amostras sintetizadas a 260 °C.	70
Figura 30: Espectros Raman das nanopartículas de $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ sintetizadas a 200 °C (a), 210 °C (b), 220 °C (c), 230 °C (d) e 240 °C (e).	72
Figura 31: Espectros Raman das nanopartículas de $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ sintetizadas a 250 °C (a) e 250 °C.	73
Figura 32: Espectro de transmitância de oleilamina usada na síntese de nanopartículas de $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$	74
Figura 33: Espectro de transmitância de oleilamina (a) e nanopartículas de Cu_3SbS_4 sintetizada a 200 °C e 2 minutos de reação (b), $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, sintetizadas a 260 °C e 2 minutos de reação (c) e CuSbS_2 , sintetizadas a 230 °C e 2 minutos de reação (c).	75
Figura 34: Representação qualitativa da dinâmica de crescimento das nanopartículas de Cu_3SbS_4 (centro) e CuSbS_2 (direita).	77
Figura 35: Curvas de corrente versus potencial para os dispositivos utilizando Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 como sensibilizador.	78
Figura 36: Curvas de corrente versus potencial para os dispositivos utilizando Cu_3SbS_4 como sensibilizador.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Energias de band gap óptico (eV) obtidos das Figuras 23, 24 e 26.	65
Tabela 2: Comparativo dos resultados obtidos por espectroscopia Raman e difração de raios-X.	73
Tabela 3: Picos de transmissão de oleilamina e seus grupos funcionais.	75
Tabela 4: Potencial de circuito aberto (V_{oc}), corrente de curto circuito (I_{sc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η).	79
Tabela 5: Potencial de circuito aberto (V_{oc}), corrente de curto circuito (I_{sc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η) obtidos da Figura 36.	80

Introdução

1. Introdução

Nas últimas décadas, tem sido observado um impressionante crescimento em pesquisas envolvendo semicondutores nanocristalinos.⁽¹⁻⁴⁾ Esse crescente interesse acadêmico e industrial se deve principalmente às propriedades ópticas e elétricas distintas destes materiais, que são ideais para aplicação em várias tecnologias como LEDs, sensores, células solares e catalisadores para produção de hidrogênio. Semicondutores elementares do grupo IV, principalmente silício e germânio, têm grande importância tecnológica e são muito utilizados comercialmente. Contudo, nas últimas duas décadas semicondutores binários compostos dos grupos II-VI, como CdSe, CdS, CdTe e ZnSe, e III-V, como InSb e InAs, além de óxidos semicondutores, como TiO₂ e SnO₂, tem sido amplamente estudados. Como resultado natural da busca por novos materiais semicondutores e considerando o grande impacto ambiental causado por alguns desses materiais, existe, atualmente, uma busca por novos semicondutores livres de metais pesados, como chumbo e cádmio.⁽⁵⁾ Dentre esses materiais, os semicondutores ternários baseados em cobre, como os sulfetos de cobre e antimônio (Cu_xSb_yS_z), têm apresentado propriedades ópticas interessantes.⁽⁵⁻¹⁴⁾ Esses materiais possuem faixas de absorção e emissão tão longas quanto compostos baseados em chumbo e cádmio, porém com a vantagem de apresentarem menor toxicidade.⁽⁵⁾

Como já observado para nanopartículas de CdSe, o conhecimento adquirido através dos estudos dos mecanismos de crescimento⁽¹⁵⁻²⁰⁾ possibilita o desenvolvimento de rotas de síntese que resultam em materiais com propriedades finamente controladas.⁽¹⁵⁻¹⁹⁾ Uma vez que as propriedades ópticas e elétricas dos semicondutores ternários nanocristalinos são fortemente dependentes do tamanho de partícula, é fundamental o desenvolvimento de métodos de síntese finamente controlados que permitam a obtenção de nanopartículas estáveis e com estreita distribuição de tamanho.⁽²¹⁻²³⁾

Os desafios quanto à ampla aplicação de pontos quânticos em diferentes áreas são muito semelhantes: obter rotas sintéticas que permitam controle fino e substituir elementos tóxicos como cádmio, chumbo, mercúrio e arsênico por substâncias com menor impacto ambiental. Com o objetivo de proporcionar esse mesmo controle obtido para partículas de seleneto de

cádmio aos semicondutores baseados em cobre, este trabalho tem como objetivo a síntese, caracterização e o estudo da dinâmica de crescimento de nanopartículas de $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$.

Revisão Bibliográfica

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Semicondutores ternários

Com o passar dos anos, a pesquisa em semicondutores moveu-se dos semicondutores elementares do grupo IV, como silício, passando para compostos do grupo III-V, como GaAs, por compostos do grupo II-VI, como CdSe e aumentou sua complexidade, chegando aos compostos ternários, como CuSbS_2 e CuInSe_2 .⁽²⁴⁾ Essa evolução proporcionou aos pesquisadores opções em semicondutores livres de metais pesados, como cádmio, chumbo e mercúrio, porém em semelhantes faixas de energia de *bandgap*.⁽²⁵⁾ A Figura 1 ilustra a ampla faixa de bandgap dos diferentes tipos de semicondutores ternários e como estes podem ser usados ao longo do espectro da luz visível.

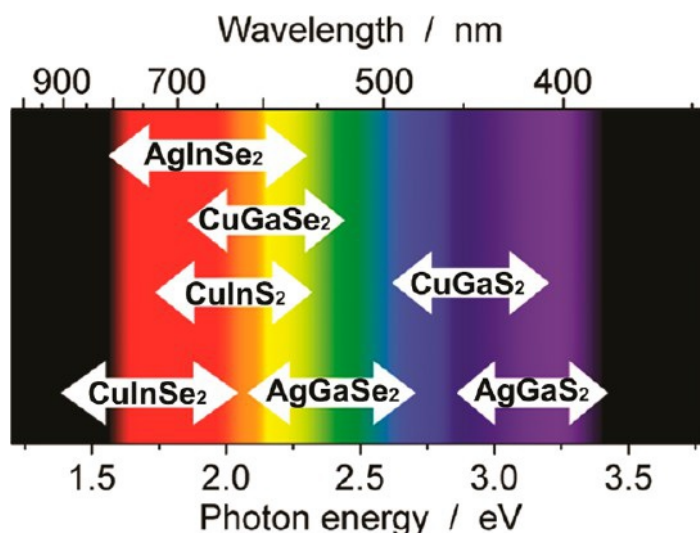


Figura 1: Amplitude de bandgap de diferentes semicondutores ternários.⁽⁵⁾

Um dos desafios na obtenção de nanopartículas de semicondutores ternários de boa qualidade é o ajuste de parâmetros de síntese, como temperatura, concentração e natureza dos precursores. A síntese de materiais ternários possui uma situação ainda mais desafiadora, que é o ajuste de reação envolvendo dois precursores catiônicos ao mesmo tempo. Essa situação requer uma condição ótima na qual ambos os precursores possam reagir sem formar subprodutos indesejáveis.⁽⁵⁾

2.2. Síntese de nanopartículas de semicondutores

As técnicas atualmente utilizadas para síntese de nanopartículas podem ser divididas em dois grandes grupos: *top down* e *bottom up*. As técnicas do tipo *top down* utilizam grandes partículas como material de partida, quebrando-as até o tamanho nanométrico. Por outro lado, as técnicas do tipo *bottom up* usam sais precursores dos elementos desejados para chegar ao produto final.⁽²⁶⁾

2.2.1. Métodos de síntese do tipo top-down

Os métodos de síntese *top-down* mais empregados são a litografia por feixe de elétrons (*etching*), que pode ser químico ou por íons, a ablação à laser e o *sputtering*.⁽²⁷⁾ Os métodos *top-down* normalmente produzem uma maior quantidade de material,⁽²⁶⁾ no entanto, técnicas como a litografia por feixe de elétrons demandam ultra alto vácuo, elevando o custo de produção do material.⁽²⁸⁾ Outros desafios relativos ao uso das técnicas *top-down* são a obtenção de nanopartículas com pequena distribuição de tamanho e pequena concentração de defeitos estruturais.⁽²⁶⁾ Recentemente, Yang e colaboradores, usando a técnica de ablação à laser obtiveram pontos quânticos de PbS com uniformidade necessária para a aplicação em dispositivos ($\sigma < 10\%$), trazendo à tona a possibilidade de uso dessa técnica para síntese em larga escala.⁽²⁹⁾

2.2.2. Métodos de síntese do tipo bottom-up

As técnicas de síntese *bottom-up* podem ser classificadas em duas grandes categorias: métodos em fase vapor e métodos químicos em fase líquida. Os métodos em fase vapor incluem epitaxia por feixe molecular (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*), *liquid metal ion source* ou agregação de monômeros gasosos. Já os métodos químicos em fase líquida compreendem a microemulsão, os métodos sol-gel, solvotérmico, hidrotérmico, eletroquímico, reação sucessiva de adsorção de camadas de íons (SILAR – *Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction*) e injeção a quente.⁽³⁰⁾

Microemulsão

Uma microemulsão é uma dispersão termodinamicamente estável de dois líquidos imiscíveis na presença de um emulsificante ou surfactante, com

subfases entre 10 e 100 nm.^(31,32) As microemulsões são caracterizadas por sua tensão interfacial ultra baixa, grande área interfacial e sua capacidade de solubilizar tanto água como óleo.⁽³¹⁾ Essas estruturas podem ser divididas em duas categorias: microemulsões de água-em-óleo (w/o) e microemulsões de óleo-em-água (o/w).⁽³²⁾ Quando uma microemulsão contém uma pequena quantidade de água ($W_0 = \frac{[H_2O]}{[surfactante]} < 15$), esta recebe o nome de micela reversa.⁽³³⁾

A primeira síntese de pontos quânticos produzidos por micelas reversas foi publicada por Pileni e colaboradores, em 1990.⁽³⁴⁾ A síntese de nanopartículas por micelas reversas ocorre pela mistura de duas microemulsões contendo os precursores iônicos para o material desejado. Ao misturar as duas microemulsões, as micelas colidem umas com as outras, formando um canal aquoso que resulta na formação de um dímero. Nesse momento, inicia-se uma troca intermicelar dos reagentes, que dá a partida para o processo de nucleação.^(31,32) A síntese por micelas reversas favorece a formação de cristalitos pequenos e com estreita distribuição de tamanhos.⁽³¹⁾

Sol-gel

A técnica Sol-gel é baseada na hidrólise e condensação de precursores baseados em alcoóxidos, tais como tetraetil-ortosilicato (TEOS). Independentemente dos precursores, o processo sol-gel possui as seguintes etapas:⁽³⁵⁾

1. Formação de soluções estáveis dos precursores;
2. Geleificação pela reação de policondensação ou poliesterificação;
3. Maturação do gel, onde a policondensação continua até a formação de um sólido;
4. Secagem do gel, para remoção de água e compostos voláteis;
5. Desidratação, removendo os grupos M–OH da superfície dos nanomateriais. Ocorre por calcinação em temperaturas de até 800 °C;
6. Densificação e decomposição em alta temperatura ($T > 800$ °C). Essa etapa ocorre somente na preparação de cerâmicas ou vidros densos.

Apesar do método sol-gel ser amplamente aplicado para a síntese de óxidos,⁽³⁵⁾ outros compostos, como nitretos⁽³⁶⁾ e sulfetos⁽³⁷⁾, também podem ser sintetizados. A técnica sol-gel também pode ser empregada na síntese de

estruturas caroço/casca, onde um ponto quântico previamente sintetizado é envolto por uma camada de outro material para aperfeiçoar suas propriedades ópticas.⁽³⁸⁾

Métodos solvotérmico e hidrotérmico

O método solvotérmico consiste em uma reação química no interior de um recipiente selado, com o aquecimento do solvente a uma temperatura superior ao seu ponto de ebulição. Nessa situação, ocorre, automaticamente, uma elevação da pressão, aumentando o ponto de ebulição do solvente no interior do recipiente. Quando o solvente usado é a água, esse método passa a ser chamado de hidrotérmico.⁽³⁹⁾

A maioria dos processos solvotérmicos são realizados em condições abaixo do ponto crítico do solvente, aproveitando propriedades como maior solubilidade e reatividade dos precursores metálicos em temperaturas elevadas.⁽³⁵⁾ Os produtos das reações solvotérmicas, ao contrário das reações sol-gel, não necessitam de pós-tratamento, pois já encontram-se em fase cristalina.⁽³⁵⁾

Um dos principais usos da rota solvotérmica/hidrotérmica é a síntese de nanopartículas de TiO_2 , descrita pela primeira vez por Oguri e colaboradores, em 1988.⁽⁴⁰⁾ No entanto, esse método pode ser usado na síntese de diversos materiais, como céria,⁽⁴¹⁾ MSe_2 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$),⁽⁴²⁾ CdSe ,⁽⁴³⁾ InAs ,⁽⁴⁴⁾ entre outros.

As principais vantagens dos métodos solvotérmicos e hidrotérmicos são a simplicidade e a possibilidade de produção em larga escala.⁽³⁹⁾ Entretanto, a obtenção de nanopartículas com uniformidade de tamanhos é problemática a partir desses métodos, devido à dificuldade de separação entre as etapas de nucleação e crescimento das partículas.⁽³⁹⁾

Eletroquímico

Os dois principais métodos de síntese de pontos quânticos por meios eletroquímicos são a eletrodeposição e a redução eletroquímica.⁽⁴⁵⁾ Na eletrodeposição, empregada principalmente na síntese de pontos quânticos do tipo II-VI, IV-VI e I-VII, a tensão interfacial entre os pontos quânticos e o substrato possui um papel fundamental para o controle do tamanho das partículas.⁽⁴⁵⁾ O tamanho e o formato das nanopartículas obtidas também

podem ser controlados a partir de mudanças nas condições de eletrodeposição, tais como substrato, temperatura de deposição ou densidade de corrente.⁽⁴⁶⁾

A síntese de pontos quânticos por redução eletroquímica foi usada pela primeira vez para a obtenção de pontos quânticos de silício.⁽⁴⁷⁾ O processo consistiu na redução eletroquímica do clorosilano, onde a ligação Si–Cl é quebrada e uma nova ligação Si–Si é formada.⁽⁴⁵⁾ Dois eletrodos de magnésio, imersos em um solvente orgânico, como THF, funcionam como ânodo e cátodo, tendo sua polaridade revertida periodicamente, afim de evitar a deposição excessiva de material sobre o cátodo. Esse processo leva à formação de nanopartículas amorfas e de tamanho não uniforme⁽⁴⁷⁾ ou cristalina com frações amorfas.⁽⁴⁸⁾

Os métodos eletroquímicos de síntese apresentam como vantagem a fácil operação, as temperaturas amenas de síntese e menor dano potencial ao meio ambiente, por não usar solventes orgânicos. Porém, esses métodos não possibilitam um fino controle de tamanho e morfologia, e pós-tratamentos, como separação e passivação, são necessários para melhorar a qualidade do material obtido.^(45,46)

Reação sucessiva de adsorção de camadas de íons (SILAR)

A técnica SILAR consiste na imersão de um substrato em soluções contendo os precursores iônicos, que são adsorvidos na superfície do substrato, seguida de lavagem após cada imersão.⁽⁴⁹⁾ Essa técnica geralmente é aplicada para síntese de estruturas do tipo core/shell,⁽⁵⁰⁾ ou para síntese de nanopartículas *in situ*, para a sensibilização de células solares.^(51,52) As vantagens do método SILAR são a simplicidade na deposição de filmes, sem requerer condições como vácuo, a possibilidade de deposição sobre grandes áreas e o fato de não necessitar de substratos de alta qualidade.⁽⁴⁹⁾

Injeção a quente

O método de síntese de injeção a quente foi desenvolvido em 1993 por Bawendi e colaboradores, e provocou um enorme impulso nas publicações relacionadas à síntese coloidal de pontos quânticos.^(1,26) Esse método de síntese consiste em três etapas: i) preparação do precursor metálico em temperaturas elevadas, usando solventes orgânicos com alto ponto de ebulição (>200 °C); ii) preparação do precursor de calcogênio em um frasco separado; iii)

rápida injeção da solução de calcogeneto em temperatura ambiente, no balão contendo o precursor metálico, dando início à reação.⁽⁵³⁾

As principais vantagens do método de injeção a quente são a possibilidade de obtenção de partículas de tamanho uniforme ($\sigma < 5\%$), o alto rendimento quântico de fluorescência⁽²⁶⁾ e a versatilidade da técnica que pode ser adaptada para a produção de diversos semicondutores.⁽⁵⁴⁾ Outro fator que impulsionou o uso desse método foi a obtenção de nanopartículas de alta cristalinidade e com boa passivação de superfície por moléculas orgânicas.⁽⁵⁴⁾

A característica que permite a obtenção de pontos quânticos com estreita distribuição de tamanho é a separação entre as etapas de nucleação e crescimento.⁽²⁶⁾ A nucleação inicia instantaneamente após a injeção da solução de calcogeneto e é finalizada pelo resfriamento provocado pela injeção da solução mais fria. Posteriormente, a solução é reaquecida a temperaturas que permitem o crescimento dos núcleos, porém sem a formação de novos núcleos.⁽⁵⁵⁾

Apesar de apresentar vantagens sobre os outros métodos quanto às características dos materiais obtidos, os principais desafios para o desenvolvimento do método injeção a quente residem na dificuldade de produção em larga escala e na melhoria da reprodutibilidade.⁽⁵³⁾ Para superar esses desafios, é necessário um melhor entendimento da formação das nanopartículas a partir dessa técnica. A principal base teórica para essa formação a partir do método de injeção a quente é a teoria da nucleação clássica.⁽⁵⁵⁾

2.3. Formação de nanopartículas

A primeira compreensão quanto à formação de nanopartículas era baseada na teoria de LaMer e Dinegar,⁽⁵⁶⁾ desenvolvida em 1950, que envolvia uma rápida nucleação inicial, seguida de um processo de crescimento das partículas chamado amadurecimento de Ostwald. Esse modelo foi posteriormente aperfeiçoado por Reiss e culminou na teoria LSW desenvolvida por Lifshitz, Slyozov e Wagner, que então era considerado o único modelo que explicava a formação de nanopartículas. Posteriormente, Watzky e Finke propuseram um novo modelo, baseado em uma nucleação lenta e constante, seguida de crescimento autocatalítico.⁽¹⁶⁾

O modelo publicado por Finke e Watzky se adaptou bem à síntese de nanopartículas metálicas, como irídio, platina, rutênio e ródio.⁽¹⁶⁾ A teoria clássica da nucleação continua sendo a melhor adaptada para a síntese de nanopartículas de semicondutores a partir dos métodos solvotérmico e injeção a quente.⁽⁵⁵⁾

2.3.1. Teoria da nucleação clássica

A nucleação é o processo inicial de formação das nanopartículas, no qual são formados os primeiros clusters a partir de seus respectivos monômeros.⁽⁵⁵⁾ O processo de nucleação pode ser classificado em dois tipos: nucleação homogênea e nucleação heterogênea. A nucleação homogênea ocorre uniformemente na fase líquida, enquanto que a nucleação heterogênea aproveita-se de defeitos estruturais, como rugosidades na superfície do recipiente, impurezas no meio, ou sementes de nucleação, para potencializar a formação dos núcleos.⁽¹⁶⁾ A síntese de nanopartículas, normalmente, ocorre por um processo de nucleação homogênea, pois a obtenção de sementes de nucleação tão pequenas, a ponto de gerar nanocristais monodispersos, é muito difícil.⁽⁵⁵⁾

Para o entendimento do processo de nucleação homogênea em fase líquida é importante a análise termodinâmica relacionada à formação dos núcleos. A energia livre total de uma nanopartícula, (ΔG_N), é igual à soma da energia livre de superfície e da energia livre de *bulk*.⁽¹⁶⁾

$$\Delta G_N = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (1)$$

Onde r é o raio da nanopartícula, γ é a tensão superficial na interface entre o nanocristal e o solvente e ΔG_v representa a energia livre de *bulk* do cristal. Essa última é função da temperatura (T), da supersaturação da solução (S) e do volume molar (v_m), além da constante de Boltzmann (k_B):

$$\Delta G_v = \frac{-k_B T \ln(s)}{v_m} \quad (2)$$

A supersaturação, por sua vez, depende da velocidade de formação dos monômeros a partir da injeção dos precursores e pode ser obtida por ⁽⁵⁵⁾:

$$S = \frac{[M]}{[M]_0} \quad (3)$$

Onde $[M]$ é a concentração de monômeros formados a partir da injeção dos precursores e $[M]_0$ é a concentração de equilíbrio dos monômeros na solução. Abe e colaboradores⁽⁵⁷⁾ demonstraram o efeito da concentração de ligantes sobre a solubilidade dos monômeros. Concentrações mais altas de ligante contribuem para a estabilização dos monômeros em solução, aumentando sua solubilidade. Uma vez que a taxa de reação para formação de monômeros não varia com a concentração dos ligantes,⁽⁵⁷⁾ a supersaturação é reduzida e a taxa de nucleação, conseqüentemente, diminui.

Dado que a energia livre de superfície tem sempre um valor positivo e a energia livre de *bulk* tem sempre um valor negativo, é possível encontrar um raio r que resulte em máxima energia livre da nanopartícula.⁽⁵⁵⁾ Para determinar este r deriva-se a função ΔG_N em relação ao raio e igualando-se a zero:

$$\frac{d\Delta G_N}{dr} = 0 \quad (4)$$

Obtendo-se então, a energia livre crítica (ΔG_N^{crit}):

$$\Delta G_N^{crit} = \frac{4}{3} \pi \gamma r_{crit}^2 \quad (5)$$

O raio crítico (r_{crit}) é o tamanho mínimo para que não ocorra a redissolução da nanopartícula na solução.⁽¹⁶⁾ É definido por:

$$r_{crit} = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma v_m}{k_B T \ln(s)} \quad (6)$$

A Figura 22 mostra a evolução da energia livre total de uma nanopartícula em função do seu raio.⁽¹⁶⁾ É possível perceber que há uma barreira energética (ΔG_{crit}) para a formação de núcleos estáveis. Essa barreira pode ser superada a partir da diminuição da energia livre de *bulk*, função, entre outros, da supersaturação. Isso implica na necessidade de um nível de supersaturação muito mais alto na etapa de nucleação do que na fase de crescimento dos núcleos. Esse fator é fundamental na separação entre as etapas de nucleação e crescimento, típica da síntese via injeção a quente.⁽⁵⁴⁾

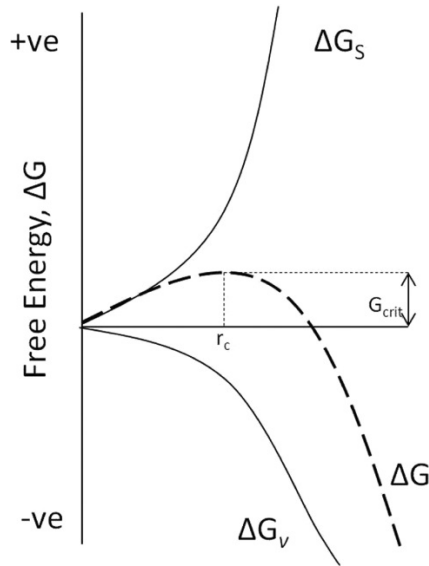


Figura 2: Variação da energia livre de uma partícula em função do raio.⁽¹⁶⁾

Imediatamente após o início do processo de nucleação, a formação dos núcleos e seu subsequente crescimento reduzem drasticamente o nível de supersaturação,⁽⁵⁵⁾ cessando a formação de novos núcleos e o processo de nucleação é finalizado. O processo de nucleação é extremamente rápido, muito próximo da idealidade, onde ocorreria um único evento de nucleação, que geraria partículas de tamanho homogêneo.⁽⁵⁵⁾

A taxa de nucleação (N) em um dado tempo (t), pode ser descrita por uma equação do tipo Arrhenius:⁽⁵⁵⁾

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta G_N^{crit}}{k_B T}\right) \quad (7)$$

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 v_m^2}{3k_B^3 T^3 (\ln(s))^2}\right) \quad (8)$$

Empregando a equação 8, três parâmetros experimentais podem ser usados a fim de controlar a taxa de nucleação: supersaturação, temperatura e energia livre de superfície, que pode ser controlada a partir da natureza e da concentração dos ligantes. Em 2011, Soon Gu Kwon e Taeghwan Hyeon⁽⁵⁵⁾ estudaram os efeitos desses três parâmetros na taxa de nucleação de nanopartículas de CdSe e obtiveram os resultados mostrados na Figura 3. Analisando o gráfico relativo à supersaturação, é possível observar a grande influência deste parâmetro na taxa de nucleação. Outro fator de grande influência sobre a nucleação é a tensão superficial, o que evidencia a

importância da escolha dos ligantes. O gráfico ainda revela a necessidade do emprego de temperaturas acima dos 500 K (227 °C) para o CdSe, para que a taxa de nucleação se mantenha estável com pequenas oscilações na temperatura.

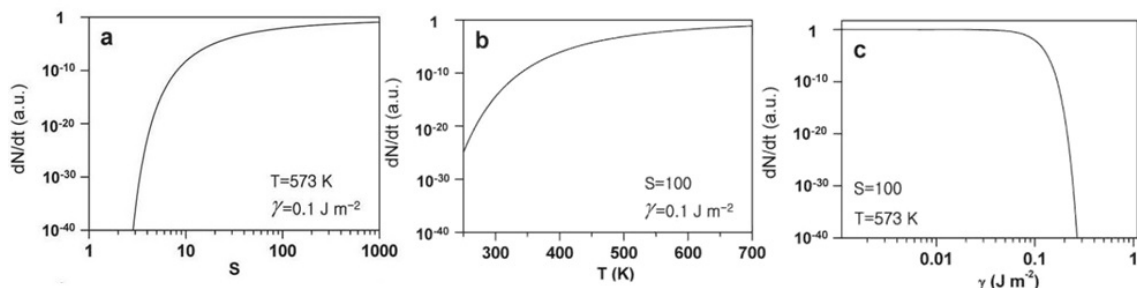


Figura 3: Variação da taxa de nucleação em função da supersaturação (a), temperatura (b) e tensão superficial (c), para nanopartículas de CdSe. Adaptado da referência 55.

A teoria clássica da nucleação apresenta algumas dificuldades para previsão quantitativa da formação de núcleos na síntese de nanopartículas.⁽⁵⁴⁾ Primeiramente, o tamanho reduzido dos clusters faz com que ΔG_v não possa mais ser considerado uma constante, pois apresenta variação significativa com o tamanho e estrutura dos núcleos. Adicionalmente, a tensão superficial apresenta dependência do arranjo dos átomos superficiais do nanocristal e de sua coordenação com os ligantes, ou seja, o valor de γ também não é constante.⁽⁵⁴⁾ Finalmente, o método de injeção a quente se baseia na redução da temperatura e da concentração dos monômeros para finalizar a etapa de nucleação, o que não ocorre instantaneamente, podendo gerar núcleos maiores que o raio crítico ao final dessa etapa.⁽⁵⁴⁾ Todos esses fatores dificultam a verificação experimental da teoria clássica da nucleação de forma quantitativa. Entretanto, embora apresente essas dificuldades, a teoria da nucleação clássica é uma valiosa ferramenta qualitativa para o entendimento do processo de formação de núcleos nos métodos solvotérmico e por injeção a quente.

2.3.2. Crescimento das nanopartículas

O crescimento de nanopartículas esféricas ou semiesféricas em solução pode ser dividido em duas etapas: transporte de massa e reação superficial. A primeira etapa envolve o transporte dos monômeros do seio da solução até a

superfície da nanopartícula, onde ocorre a segunda etapa, que é a reação superficial do monômero, provocando o crescimento do nanocristal.⁽⁵⁵⁾ Para a etapa de transferência de massa, pode-se aplicar a primeira Lei de Fick:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (9)$$

Onde J é o fluxo de monômero para a superfície do nanocristal, D é o coeficiente de difusão do monômero na solução e C é a concentração dos monômeros à distância x. Tomando-se x como a distância do centro da nanopartícula até sua superfície, a concentração superficial do monômero, onde $x = r$, é dada por C_s . A certa distância da superfície da nanopartícula, fora da camada difusiva ($r + \delta$), a concentração do monômero deixa de variar em função da distância, sendo equivalente à concentração de monômero no seio da solução (C_b), conforme mostrado na Figura 4.^(16,55,58)

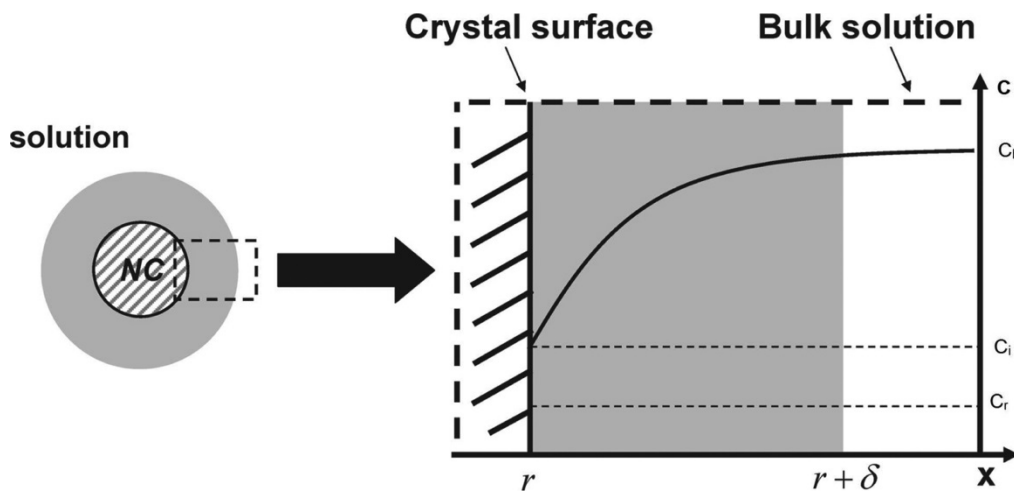


Figura 4: Esquema representativo da camada difusiva, adjacente à superfície de um nanocristal. O gráfico mostra a concentração de monômero em função da distância. Adaptado da referência 55.

A partir dessas considerações, aplica-se a equação 9, e o fluxo total de monômero na superfície da partícula pode ser descrito por:

$$J = 4\pi D r (C_b - C_s) \quad (10)$$

Considerando-se a Lei de Conservação da Massa, o fluxo de monômero J precisa ser igual à taxa de monômero consumido pela reação superficial da partícula. Essa taxa pode ser calculada como:

$$J = 4\pi r^2 k_s (C_s - C_r) \quad (11)$$

Onde k_s é a constante de reação e C_r é a solubilidade de uma partícula de raio r . A constante de reação pode ser considerada independente do raio da partícula, dado que a reação ocorre somente no ponto o qual o monômero entra em contato direto com a superfície. O efeito de Gibbs-Thomson é responsável pela variação de solubilidade das partículas em função de seu raio.^(16,55,58) Partículas maiores possuem menor solubilidade e crescem mais rapidamente. A relação entre a taxa de crescimento da partícula e a taxa de consumo de monômero é dada por:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{J v_m}{4\pi r^2} \quad (12)$$

A partir das equações 10 e 11, pode-se obter a expressão para C_s :

$$C_s = \frac{D C_b + k_s C_r}{D + k_s r} \quad (13)$$

Usando-se essa expressão na equação 10, é possível obter uma expressão para a taxa de crescimento, a partir da equação 12:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D v_m (C_b - C_r)}{r - D/k_s} \quad (14)$$

Como visto anteriormente, a solubilidade da partícula varia em função de seu raio. Essa variação é relacionada pela equação de Gibbs-Thomson e, para uma partícula esférica, a solubilidade (C_r) pode ser expressa por:

$$C_r = C_b \exp\left(\frac{2\gamma v_m}{rRT}\right) \quad (15)$$

Inserindo-se essa expressão na equação 14, temos uma equação geral para a taxa de crescimento de uma partícula esférica:

$$\frac{dr^*}{d\tau} = \frac{S - \exp(1/r^*)}{r^* + K} \quad (16)$$

Onde três variáveis adimensionais são definidas:^(16,55,58)

$$r^* = \frac{RT}{2\gamma v_m} r \quad (17)$$

$$\tau = \frac{R^2 T^2 D C_b}{4\gamma^2 v_m} t \quad (18)$$

$$K = \frac{RT}{2\gamma v_m} \frac{D}{k_s} \quad (19)$$

Nas equações 17 a 19, $2\gamma v_m/RT$ é conhecido como comprimento capilar, que representa o efeito do tamanho da partícula no seu potencial químico. Já a expressão D/k_s resulta no número de Damköhler (Da), que indica se é a taxa de difusão (D) ou a taxa de reação superficial (k_s) que governa o crescimento das nanopartículas.^(16,55,58) A partir da equação 16, podem existir dois modos de crescimento das partículas: crescimento governado por taxa de reação superficial e crescimento controlado por difusão.^(16,55,58) A primeira situação ocorre quando o valor da razão K/r^* é muito maior que 1, e a equação da taxa de crescimento pode ser aproximada da seguinte forma:

$$\frac{dr}{dt} = v_m k_s (C_b - C_r) \quad (20)$$

Nesse regime de crescimento, os baixos valores de r e k_s fazem com que a etapa de reação superficial seja o fator limitante do crescimento. Por outro lado, quando a razão K/r^* é muito menor que 1, o crescimento das partículas é governado pela taxa de difusão e a expressão da taxa de crescimento se reduz à seguinte forma:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D v_m}{r} (C_b - C_r) \quad (21)$$

No crescimento governado por difusão, os monômeros são transportados do seio da solução para a superfície da partícula, onde reagem imediatamente. A equação que descreve a taxa de crescimento controlada por difusão fornece uma boa abordagem para o regime de convergência de tamanho. Nesse regime, as partículas menores crescem mais rápido do que as partículas maiores, levando a uma maior uniformidade de tamanhos. Em contrapartida, o efeito de Gibbs-Thomson estabelece que as partículas

menores sejam redissolvidas na solução, pois são menos estáveis termodinamicamente.^(16,55,58) No gráfico da Figura 5, podemos observar a existência de um ponto de crescimento zero (r_c^*) e máximo ($r_{máx}^*$).

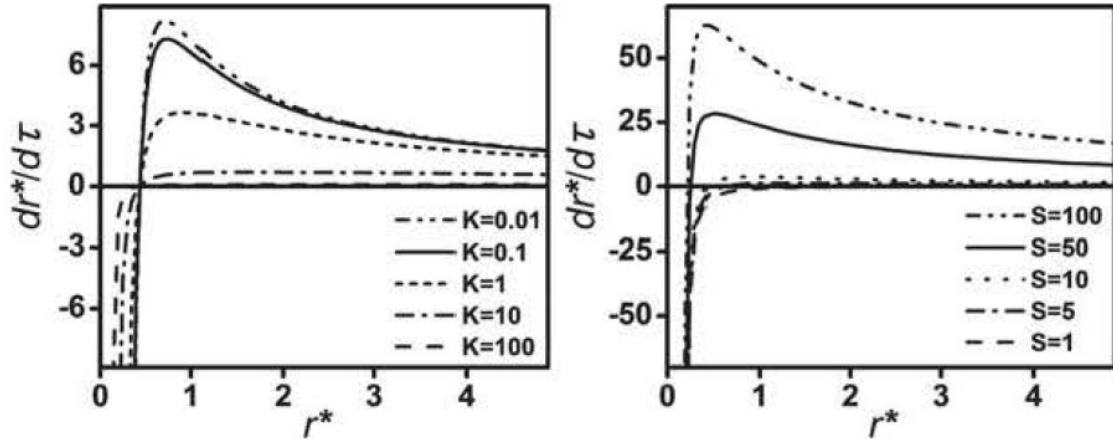


Figura 5: Taxa de crescimento como função de r^* para diferentes valores de K e S , a partir da equação 16.⁽⁵⁵⁾

A partir das equações 16 e 17, temos:

$$r_c^* = \frac{2\gamma v_m}{RT \ln(s)} \quad (22)$$

A partir dessa expressão, quando $r^* < r_c^*$, o efeito de Gibbs-Thomson é predominante e a partícula se redissolve. Por outro lado, quando $r^* > r_{máx}^*$, as partículas tem estabilidade suficiente para entrar no regime de crescimento controlado por difusão. O aumento na taxa de reação superficial, provocado pelo aumento nos valores de K e S , leva o processo a ser controlado por difusão.

A Figura 6 apresenta a diferença entre os dois regimes de crescimento e seus efeitos sobre a distribuição de tamanho de partícula. No crescimento controlado por difusão, o valor de $r_{máx}^*$ é pequeno, e a curva que representa a distribuição de tamanho encontra-se distribuída na região onde a taxa de crescimento decresce com o aumento do raio. Essa região é conhecida como região de convergência de tamanhos.^(16,55,58) Em contrapartida, no crescimento governado pela taxa de reação superficial, parte das partículas encontram-se fora da região de convergência e o processo de amadurecimento de Ostwald

tem início. Nesse processo, as partículas menores ($r < r_c$) são dissolvidas e as partículas maiores ($r > r_{m\acute{a}x}$) crescem recebendo os monômeros provenientes dessa dissolução. A principal força motriz do amadurecimento de Ostwald é o gradiente de solubilidade entre as partículas de diferentes tamanhos.^(16,55,58)

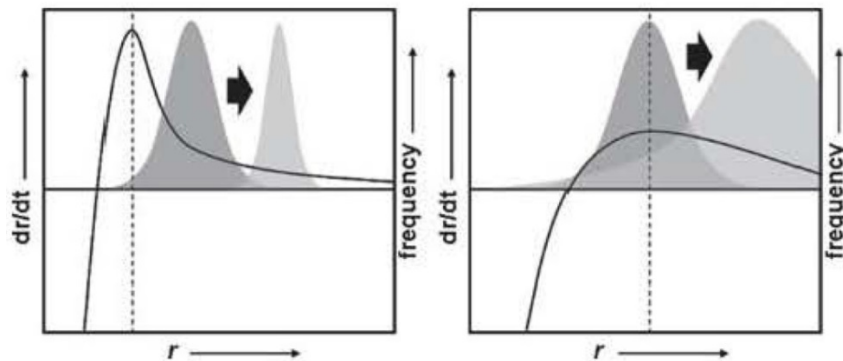


Figura 6: Taxa de crescimento (linha sólida) e distribuição de tamanho (em tons de cinza) de nanopartículas em regime de crescimento controlado por difusão (esquerda) e por taxa de reação superficial (direita).⁽⁵⁵⁾

A principal consequência do amadurecimento de Ostwald é a divergência na distribuição de tamanhos das nanopartículas, provocado pelo rápido crescimento das partículas maiores.⁽⁵⁵⁾ No caso de uma distribuição larga de tamanhos iniciais, o amadurecimento pode ser benéfico, pois provoca a dissolução das partículas menores.⁽⁵⁵⁾ Para partículas maiores que o comprimento capilar, a solubilidade da partícula, na equação 15, pode ser aproximada por:

$$C_r = C_b \exp\left(1 + \frac{2\gamma v_m}{rRT}\right) \quad (23)$$

2.4. Caracterização de nanopartículas

Os métodos mais comuns de caracterização de nanopartículas de semicondutores são a espectroscopia de absorção UV-visível, a difratometria de raios-X e a microscopia eletrônica de transmissão. As medidas de absorção no UV-Visível das nanopartículas podem trazer informações sobre o *bandgap* óptico do material e, na presença do efeito de confinamento quântico, inferências indiretas sobre seu tamanho. Medidas diretas de tamanho e morfologia podem ser obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.⁽⁵⁹⁾ A

presença dos ligantes que estabilizam a superfície das nanopartículas pode ser caracterizada por espectroscopia no infravermelho.⁽⁶⁰⁾

2.4.1. Aplicações dos pontos quânticos

Devido às suas propriedades ópticas distintas, pesquisadores de diversas áreas têm utilizado pontos quânticos em energia solar,^(3,4,21) diodos emissores de luz (LED),^(61,62) sensores,⁽⁶³⁻⁶⁶⁾ catálise,⁽⁶⁷⁻⁶⁹⁾ biologia^(2,70-73) e medicina.^(73,74)

2.4.1.1. Aplicações biológicas

As primeiras aplicações de pontos quânticos em ciências biológicas foram realizadas por Alivisatos e colaboradores⁽²⁾ e Nie e colaboradores,⁽⁷⁵⁾ em 1998. Os pontos quânticos foram aplicados como marcadores fluorescentes em diagnóstico e apresentaram maior fotoestabilidade e menor largura de banda de emissão que fluóforos orgânicos normalmente usados nessa aplicação. Após essas demonstrações iniciais, a aplicação dos pontos quânticos em pesquisas biológicas aumentou significativamente e vários novos estudos foram realizados posteriormente com o objetivo de se obter partículas com pequena distribuição de tamanho, para concretizar a possibilidade de monitoramento de interações moleculares em células vivas em tempo real.^(2,75,76)

Através da conjugação de pontos quânticos com biomoléculas,⁽⁷⁵⁾ esses materiais tiveram novas aplicações como marcadores celulares,⁽⁷⁷⁾ em rastreamento celular,⁽⁷⁸⁾ imageamento in vivo,⁽⁷⁹⁾ detecção de DNA⁽⁸⁰⁾ e detecção múltipla.⁽⁸¹⁾ A Figura 7 mostra a aplicação de pontos quânticos em imageamento in vivo de camundongos.

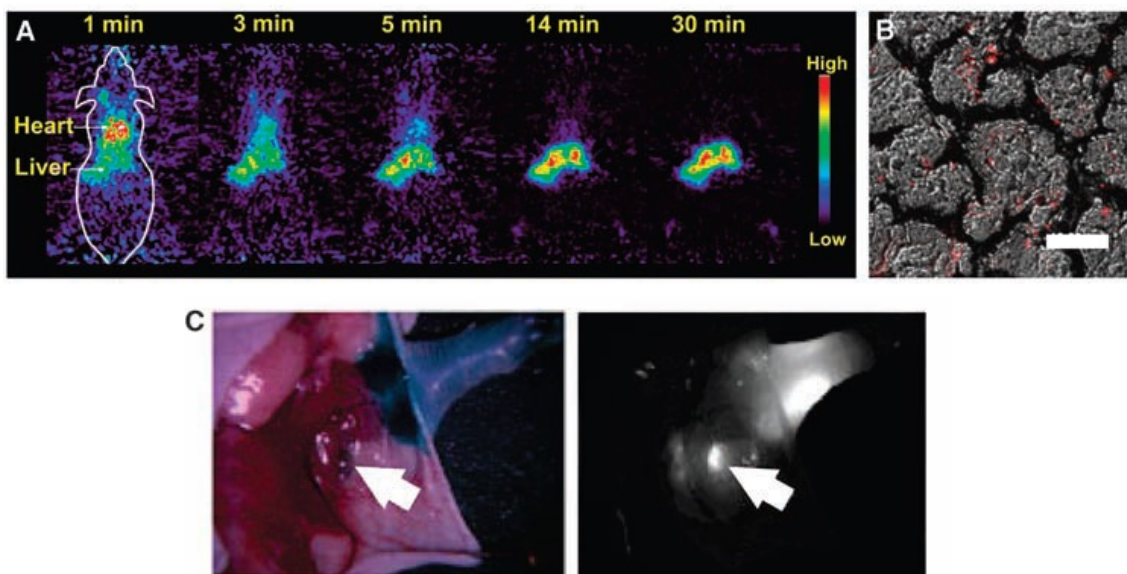


Figura 7: Imageamento in vivo por pontos quânticos. (A) Mapeamento da afinidade dos pontos quânticos com os órgãos do animal; (B) micrografia mostrando a afinidade dos pontos quânticos no interior de células vivas; (C) uso cirúrgico de pontos quânticos.⁽⁷⁴⁾

Os resultados obtidos ao longo da última década revelaram as diversas vantagens dos pontos quânticos, quando comparados aos fluoróforos orgânicos tradicionalmente usados. Dentre essas vantagens, pode-se destacar a maior fotoestabilidade, banda de emissão mais estreita, banda de absorção mais larga e o maior tempo de vida de fotoluminescência, que permite que a autofluorescência biológica seja superada, viabilizando um aumento significativo na relação sinal-ruído.⁽⁸²⁾ Outra vantagem de uma banda de absorção mais larga é a possibilidade de excitação de nanopartículas de diferentes tamanhos com um único comprimento de onda, permitindo a detecção simultânea para aplicação em detecção múltipla.^(83,84) Entretanto, os pontos quânticos também apresentam desvantagens, como emissão intermitente, comportamento coloidal, além de preocupações acerca de sua toxicidade.⁽⁸²⁾

A toxicidade dos pontos quânticos é objeto de diversos estudos.^(82,84-86) Em trabalhos anteriores, foi demonstrada a toxicidade de nanopartículas de CdSe, que provoca a liberação de espécies reativas de oxigênio através da liberação de íons de cádmio.⁽⁸⁷⁾ Estudos comparativos mostraram que nanopartículas de InP também liberam íons no meio celular, mas esses apresentaram menor toxicidade em relação ao cádmio.^(88,89) Uma vez que o

termo “ponto quântico” serve para definir uma vasta gama de diferentes composições, tamanhos, formas e contendo diferentes ligantes, não existe um protocolo único para definir sua toxicidade.⁽⁸⁰⁾

Dentro desse contexto, Howes et al.⁽⁹⁰⁾ apontam cinco áreas chave para o desenvolvimento de nanomateriais com aplicação em biosensores:

- 1) Nanopartículas com mínima toxicidade e propriedades ópticas otimizadas;
- 2) Métodos robustos de síntese de nanopartículas para biosensores, com controle preciso de todos os parâmetros de reação;
- 3) Ligantes compactos, mas que também permitam nanopartículas com alta estabilidade e resistência química;
- 4) Métodos de bioconjugação que permitem o controle fino do número e da orientação das biomoléculas conjugadas;
- 5) Agentes de RET robustos, com maior estabilidade e efetividade que os atuais corantes orgânicos.

Em suma, houve uma grande evolução no uso de pontos quânticos em aplicações biológicas desde as primeiras demonstrações no final do século passado. Atualmente, podem ser encontradas nanopartículas disponíveis comercialmente, o que popularizou sua pesquisa. Entretanto, trata-se de uma tecnologia ainda recente que requer estudos mais aprofundados para melhor compreensão e controle dos materiais.

2.4.1.2. Aplicações em dispositivos eletrônicos

Os dispositivos eletrônicos baseados em pontos quânticos podem ser classificados em dois tipos básicos: dispositivos onde os pontos quânticos são envolvidos em processos de transferência de cargas, como diodos emissores de luz (LED) e dispositivos onde esses materiais possuem função óptica, como detectores e displays.⁽⁹¹⁾

Diodos emissores de luz (LED)

A primeira demonstração da aplicação de pontos quânticos em LEDs ocorreu em 1994, por Alivisatos e colaboradores.⁽⁹²⁾ Esses LEDs receberam o nome de QLEDs (Quantum-dot Light Emitting Diode) e são compostos, basicamente, de uma ou mais camadas ativas entre dois eletrodos, que injetam

as cargas nessa camada.⁽⁹³⁾ Em 2013, o grupo de Vladimir Bulovic, em conjunto com outros proeminentes cientistas da área, como Mounji G. Bawendi, classificou os QLEDs em quatro tipos, que diferem entre si em relação à camada de transporte de carga, que pode ser: polimérica (Tipo I), composta por moléculas orgânicas pequenas (Tipo II), inorgânicas (Tipo III) ou híbridas (Tipo IV) (Figura 8).⁽⁶¹⁾ Os QLEDs apresentaram vantagens sobre os LEDs orgânicos (OLED), tais como largura de banda de emissão mais estreita, com largura à meia altura entre 20 e 30 nm contra 50 nm dos materiais orgânicos, maior estabilidade térmica e a possibilidade de obter diferentes cores com o mesmo material recorrendo somente a variações no diâmetro da partícula.⁽³⁰⁾ Isso resulta em um dispositivo com taxas homogêneas de degradação, evitando a distorção das cores com o passar do tempo.⁽⁹⁴⁾

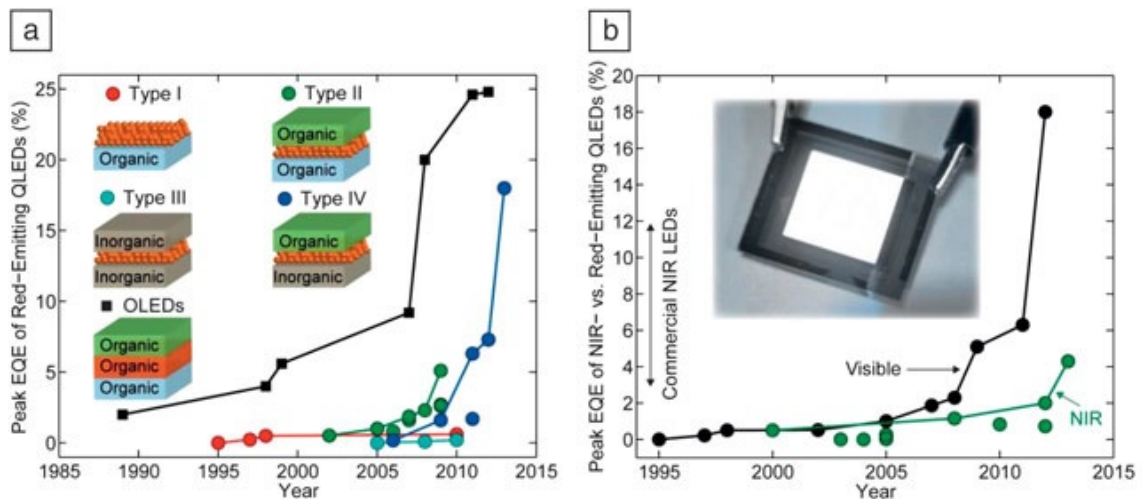


Figura 8: (A) Diferentes configurações de QLEDs e evolução de seu rendimento. (B) Evolução do rendimento de LEDs no infravermelho próximo.⁽⁶¹⁾

Uma vez que os pontos quânticos são processáveis em solução, os QLEDs podem ser produzidos pelas mesmas técnicas aplicadas aos OLEDs.⁽⁹⁵⁾ O processamento em solução permite a impressão de dispositivos flexíveis,⁽⁹⁶⁾ de adesivos,⁽⁹⁷⁾ e de formas tridimensionais,⁽⁶²⁾ possibilitando a fabricação de displays em diferentes formas e tamanhos. Recentemente, os QLEDs tornaram-se competitivos em relação aos OLEDs em termos de rendimento e até mesmo durabilidade.⁽⁹⁸⁾ Entretanto, ainda restam desafios a serem superados, principalmente acerca das preocupações ambientais levantadas pelo uso de cádmio,⁽⁹⁵⁾ um elemento conhecido por sua toxicidade.

Displays

A aplicação dos pontos quânticos em displays se divide em dois tipos: telas de QLED, ainda não disponíveis comercialmente,⁽⁹⁹⁾ e telas de cristal líquido (LCD), já inseridas no mercado de televisores, tablets e laptops.⁽¹⁰⁰⁾

Na Figura 9 estão exemplificadas três configurações distintas para a aplicação dos pontos quânticos em telas LCD: diretamente acoplado ao “backlight” da tela, formando um filme em frente ao “backlight”, denominado como “Quantum Rail”, ou formando um filme ao longo da superfície da tela, denominado “Quantum Dot Enhancement Film” (QDEF).⁽²⁰⁾

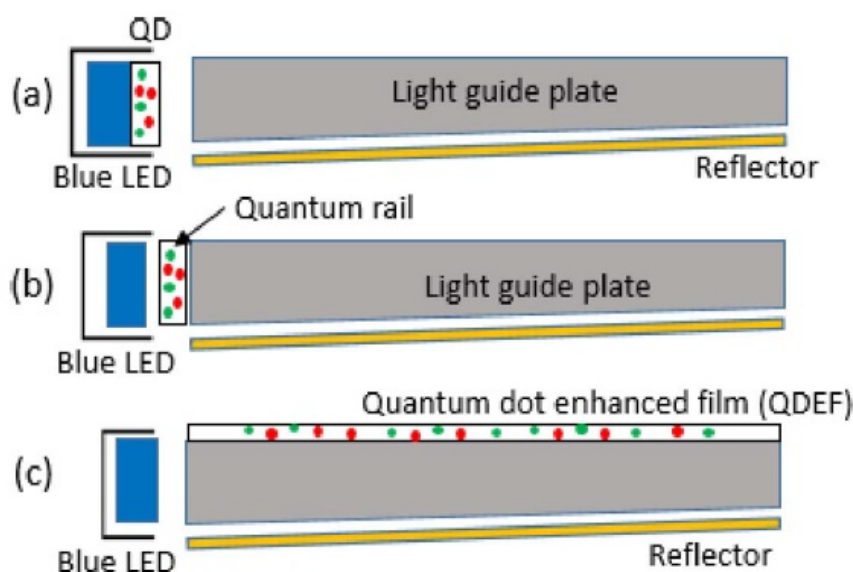


Figura 9: Diferentes configurações de displays baseados em pontos quânticos.⁽²⁰⁾

A aplicação dos pontos quânticos à tecnologia LCD trouxe de volta a sua competitividade, resultando em dispositivos com menor custo, maior eficiência energética e maior durabilidade em comparação às telas de OLED.⁽¹⁰¹⁾ Com base nesses fatos, podemos vislumbrar um grande mercado para as tecnologias baseadas em pontos quânticos ao longo dos próximos anos.

Detectores

Fotodetectores são dispositivos que convertem um sinal de radiação eletromagnética em sinal elétrico. Esses dispositivos possuem inúmeras aplicações nos campos de automação, comunicação, câmeras e sensores.⁽¹⁰²⁾ O primeiro fotodetector de infravermelho baseado em pontos quânticos (Quantum Dot Infrared Photodetector – QDIP) foi desenvolvido por Pan e colaboradores,⁽¹⁰³⁾ em 1998. Desde então, os QDIPs passaram por um período

de grande desenvolvimento e, atualmente, apresentam vantagens sobre os fotodetectores de infravermelho baseados em poços quânticos (Quantum Well Infrared Photodetector – QWIP), como maior absorção de luz, resposta mais rápida à irradiação normal, menor corrente de escuro, maior resistência térmica⁽¹⁰⁴⁾ e menor custo.⁽¹⁰⁵⁾

Em 2015, Bawendi e Bao desenvolveram um espectrofotômetro usando as propriedades de absorção de 195 pontos quânticos diferentes, demonstrando uma nova aplicação para fotodetectores baseados em pontos quânticos. O uso dos pontos quânticos permite a miniaturização desses equipamentos, abrindo novas possibilidades para seu uso em tecnologia aeroespacial, cirúrgica e de diagnósticos.⁽¹⁰⁶⁾

Pontos quânticos também foram utilizados para formar filmes, como demonstrado na patente depositada pela empresa InVisage,⁽¹⁰⁷⁾ que no ano de 2015 lançou a primeira câmera comercial baseada nesta tecnologia. Usando tecnologia CMOS, esses dispositivos são voltados para o mercado de *smartphones*, aumentando sua sensibilidade à luz e permitindo maior qualidade na captação de imagens em movimento.⁽¹⁰⁸⁾

Sensores

Os sensores ópticos formados por pontos quânticos utilizam as variações na emissão destes materiais quando expostos a mudanças ambientais, tais como a presença de íons⁽¹⁰⁹⁾ ou moléculas ou variações de propriedades físicas, como temperatura.⁽¹¹⁰⁾ O princípio de funcionamento desses sensores é ilustrado na Figura 10.

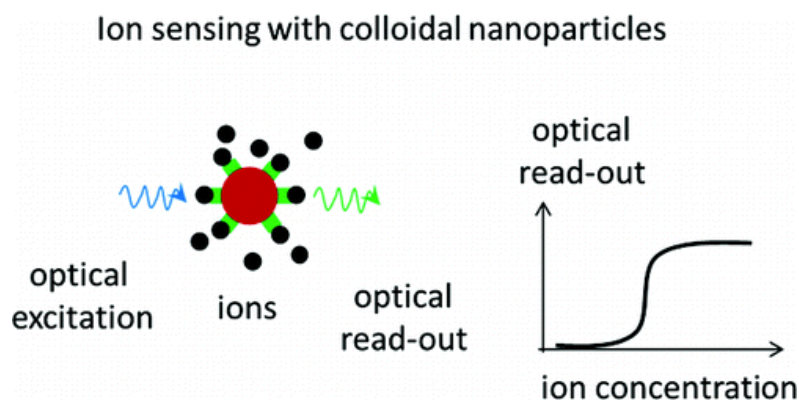


Figura 10: Esquema mostrando o funcionamento de sensores ópticos de pontos quânticos.⁽¹⁰⁹⁾

Os principais processos pelos quais os pontos quânticos atuam na detecção de íons e moléculas orgânicas são pela conjugação a fluoróforos orgânicos sensíveis à presença de íons específicos e por meio de ligação direta dos íons ou moléculas à nanopartícula, gerando um aumento ou redução da fluorescência.⁽¹⁰⁹⁾ A vantagem do uso desses materiais é a possibilidade de miniaturização dos sensores, permitindo a medida de variáveis no interior de uma célula por exemplo.⁽¹¹¹⁾

A natureza química dos ligantes desempenha um papel muito importante na seletividade de resposta fluorescente dos pontos quânticos à presença de íons ou moléculas.⁽¹¹²⁾ Esses materiais já demonstraram com sucesso sua possibilidade de aplicação na detecção de diversos íons,⁽¹¹³⁻¹¹⁵⁾ moléculas orgânicas,^(116,117) gases,⁽¹¹⁸⁾ bem como sensores de pH.⁽¹¹⁹⁾

A mudança nas propriedades ópticas dos pontos quânticos sob variação de temperatura também permitiu o seu uso como sensores de temperatura.⁽⁶⁵⁾ A capacidade de processamento em solução desses materiais tornou possível seu emprego em tintas sensíveis à temperatura (*Temperature Sensing Painting* – TSP), onde os pontos quânticos são empregados em conjunto com suportes poliméricos, usadas na indústria aeroespacial.⁽⁶⁵⁾ O seu tamanho diminuto permite ainda a sua utilização como nanotermômetros, capazes de medir gradientes de temperatura no interior de uma célula⁽¹²⁰⁾ e em termômetros nanoestruturados, que trazem maior resolução espacial do que as técnicas convencionais.⁽¹²¹⁾

2.4.1.3. Aplicações em Fotocatálise

Semicondutores, de modo geral, tem sido aplicados para fotocatalise com diferentes fins, tais como destruição de microrganismos nocivos (bactérias e vírus), inativação de células cancerosas, controle de odores, fixação de nitrogênio, na limpeza de vazamentos de óleo⁽¹²²⁾ e na produção de combustíveis a partir do CO₂.⁽¹²³⁾ As principais características desejáveis em um fotocatalisador são: capacidade de absorção de luz na faixa ultravioleta e visível, serem química e biologicamente inertes, além de fotoestáveis, possuírem baixo custo e baixa toxicidade.^(124, 125) Os pontos quânticos também tem sido aplicados como fotocatalisadores para a produção de hidrogênio.⁽¹²⁶⁾ Esse processo, descoberto por Akira Fujishima, em 1972, utiliza a luz solar

como fonte de energia para a quebra da molécula da água, resultando em hidrogênio e oxigênio gasosos.⁽¹²⁷⁾

Um dos principais desafios atuais em materiais para fotocatalise é o aproveitamento de fótons de baixa energia, na faixa do infravermelho e do infravermelho próximo, uma vez que aproximadamente 40% da energia solar que chega à superfície da Terra encontra-se nessa faixa.⁽⁶⁷⁾

2.4.1.4. Aplicações em células solares

Células solares são dispositivos que convertem a radiação solar em corrente elétrica. Para geração de energia, essas células são dispostas em arranjos que, ligados em conjunto, podem fornecer energia suficiente para usos práticos do dia-a-dia.⁽¹²⁸⁾ A primeira célula solar moderna foi desenvolvida em 1954, por Chapin e colaboradores, na Bell Laboratories e seu rendimento foi de 6%.⁽¹²⁹⁾ Atualmente, a energia solar responde por apenas 1% da energia elétrica produzida globalmente.⁽¹³⁰⁾ No entanto, este valor tende a crescer exponencialmente, uma vez que 1700 TW de energia solar estão, teoricamente, disponíveis para uso e somente 1% desta energia seria suficiente para suprir a demanda energética global.⁽¹²⁸⁾

Desde o desenvolvimento das primeiras células solares até a atualidade, a tecnologia desses dispositivos evoluiu e novas tecnologias foram desenvolvidas para gerar corrente elétrica através do efeito fotovoltaico e fotoeletroquímico. Atualmente, as células solares são classificadas em três gerações.⁽³⁾ A primeira geração consiste em células de silício monocristalino, que apesar de apresentarem eficiência de ca. 15% nos dispositivos comerciais, possuem um alto custo de fabricação, reduzindo sua viabilidade econômica.⁽²¹⁾ A segunda geração é composta por dispositivos formados por filmes finos de silício amorfo, telureto de cádmio e outros semicondutores de pequeno bandgap. Esses dispositivos apresentam menor custo de produção, contudo a baixa eficiência inviabiliza sua aplicação.⁽²¹⁾ Com a descoberta dos polímeros condutores em 1977 por Shirakawa, Heeger e MacDiarmid,⁽¹³¹⁾ e o trabalho publicado por Graetzel e colaboradores em 1991⁽¹³²⁾ surgiu a terceira geração de células solares.⁽¹³³⁾ Atualmente existem três tipos de dispositivos de terceira geração: células solares sensibilizadas por corante (DSSC), células solares

orgânicas, e células solares de pontos quânticos (QDSC).⁽²¹⁾ Adicionalmente, nos últimos anos surgiram as células solares de perovskitas.⁽¹³⁴⁾

Os pontos quânticos podem ser aplicados às células solares de diferentes formas, de acordo com a arquitetura da célula, como mostrado na Figura 11. As primeiras células solares QDSC empregavam filmes finos de pontos quânticos tanto para absorção de luz como para transporte de carga. Essa arquitetura ficou conhecida como *Schottky Solar Cell*.⁽³⁾ O nome deriva da junção Schottky, formada pelo filme composto pelo semiconductor nanocristalino em contato direto com o eletrodo metálico. As células solares do tipo Schottky possuíam vantagens, como facilidade de fabricação e baixo número de interfaces, porém apresentavam limitada tensão de circuito aberto, que limitava o desempenho do dispositivo.⁽⁴⁾

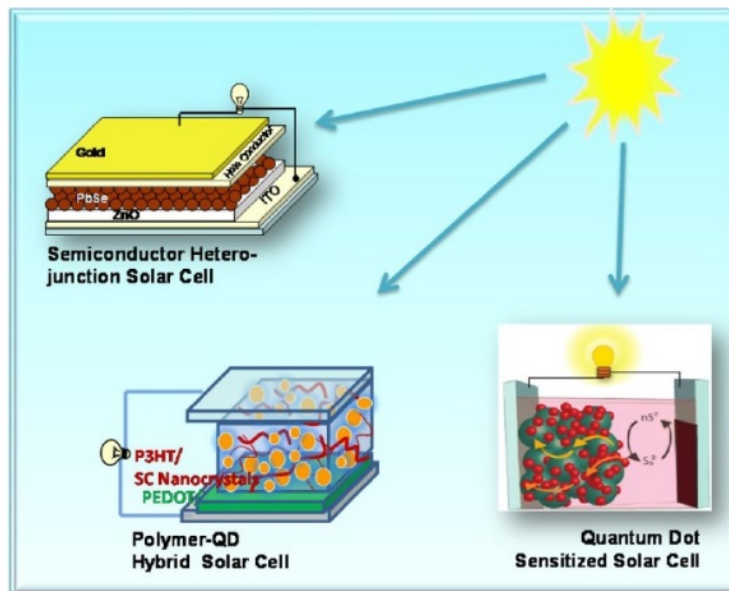


Figura 11: Aplicação de pontos quânticos em células solares de diferentes configurações.⁽²¹⁾

Na arquitetura de heterojunção de pontos quânticos, estes são aplicados como sensibilizadores em uma matriz de semiconductor de grande *bandgap*.⁽⁴⁾ Entretanto, essa arquitetura apresenta limitação na espessura da camada de absorção formada pelos pontos quânticos, o que compromete a capacidade de aproveitamento da luz solar pelo dispositivo.⁽⁴⁾

As células solares sensibilizadas por pontos quânticos têm se apresentado como uma alternativa viável para superar as limitações apresentadas por outras arquiteturas. Seu princípio de funcionamento é baseado no trabalho descrito por Michael Graetzel e colaboradores.⁽¹³²⁾ O

princípio de operação dessas células solares se baseia na rápida transferência dos elétrons fotoexcitados no ponto quântico para um receptor de elétrons como TiO_2 e regeneração da banda de valência do ponto quântico por um par redox.⁽⁴⁾ O dispositivo inicial proposto por Graetzel utilizava somente corantes para sensibilização de um filme de dióxido de titânio,⁽¹³²⁾ mas, posteriormente, pontos quânticos também começaram a ser utilizados como sensibilizadores.⁽¹³²⁾ As vantagens em se utilizar pontos quânticos como sensibilizadores são diversas: i) controle do *bandgap* através do tamanho da partícula permitindo a absorção de diferentes comprimentos de onda,⁽⁴⁾ ii) geração de múltiplas cargas a partir de um único fóton,⁽¹³⁵⁾ iii) maior resistência ao oxigênio em comparação com polímeros e corantes e a possibilidade de ultrapassar o limite termodinâmico das células de silício.⁽⁴⁾

Outra arquitetura que tem apresentado bom desempenho é a célula solar com gradiente de dopagem. Nesse tipo de célula, um alinhamento de bandas é obtido pela deposição de um filme altamente dopado (10^{19} cm^{-3}) de PbS tipo p, sobre um filme ligeiramente dopado (10^{16} cm^{-3}) de PbS tipo n.⁽⁴⁾ O atual recorde de rendimento de uma célula solar de pontos quânticos é de 8,95%, obtido por um dispositivo que usa essa configuração.⁽¹³⁶⁾

Objetivos

3. Objetivos

3.1. Objetivo geral

O projeto tem como objetivo principal a síntese de semicondutores nanocristalinos de pequeno *bandgap* e livres de metais pesados.

3.2. Objetivos específicos:

1. Sintetizar nanopartículas de CuSbS_2 , com pequena distribuição de tamanho e com estrutura cristalina;
2. Caracterizar a composição, estrutura cristalográfica, propriedades ópticas, tamanho e morfologia das nanopartículas através de análises instrumentais, como espectrometria de absorção, difração de raios-x e microscopia eletrônica de transmissão;
3. Avaliar o efeito da temperatura de reação no crescimento, na composição e na estrutura cristalina das nanopartículas;
4. Avaliar o efeito dos precursores no crescimento, na composição e na estrutura cristalina das nanopartículas;
5. Avaliar o efeito do tempo de reação no crescimento, na composição e na estrutura cristalina das nanopartículas.
6. Aplicar as nanopartículas como sensibilizadoras para TiO_2 , montar e caracterizar células solares.

Parte
Experimental

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

Cloreto de cobre I (Sigma-Aldrich, 97%), cloreto de índio III (Sigma-Aldrich, 98%), oleilamina, cloreto de antimônio III (Sigma-Aldrich, 99%), trioctilfosfina (Sigma-Aldrich, 90%), hexano, tolueno, metanol, etanol e acetona.

4.2. Síntese de nanocristais de $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$

Em um balão de três bocas, foram adicionados 0,45 mmol de cloreto de cobre I, 0,45 mmol de cloreto de antimônio III e 7 mL de oleilamina. A mistura foi degaseificada sob vácuo a 80 °C durante aproximadamente uma hora, até que não foi mais observada a formação de bolhas. Durante o processo de degaseificação, a solução adquiriu uma coloração azul, típica de soluções de cobre. Em seguida, fluxo de argônio foi usado para obtenção de atmosfera inerte, e a temperatura foi elevada até a temperatura de injeção (entre 200 e 260 °C). Durante o aquecimento, a solução mudou da cor azul para a cor branca, entre 160 e 180 °C. Em temperaturas maiores que 220 °C, a solução adquire cor negra.

Em outro frasco, foi preparada uma solução de enxofre e oleilamina, composta de 1 mmol de enxofre dissolvido em 3 mL de oleilamina. Essa solução foi mantida em agitação durante 30 minutos, formando uma solução transparente de cor avermelhada. Após a estabilização das temperaturas, a solução de enxofre foi injetada na solução dos precursores metálicos e a reação ocorreu por um período de 1 a 10 minutos. A finalização da reação pode ser realizada de dois modos, ambos envolvendo o resfriamento rápido do meio reacional: a retirada de uma alíquota que é adicionada a um frasco de vidro, sem aquecimento e a retirada do balão da manta de aquecimento. Após o final da reação, foi adicionado hexano para reduzir a viscosidade da solução. Os nanocristais são precipitados pela adição de metanol e centrifugados por 10 minutos a 3000 rpm. O material sobrenadante é descartado e as nanopartículas precipitadas foram redissolvidas em cerca de 5 mL de hexano e lavadas com metanol, seguida de nova centrifugação, para remoção do excesso de oleilamina. Em seguida, o material é disperso em hexano e armazenado para análises posteriores.

4.3. Montagem de Células Solares Sensibilizadas por nanopartículas de semicondutores de pequeno *bandgap*

4.3.1. Eletrodo (ânodo)

Devido à necessidade de uma superfície condutora e extremamente limpa para servir como base para a pasta de TiO_2 , as placas de vidro com um filme fino de óxido de zinco dopado com flúor (FTO), foram cortadas nas dimensões de 1,5 cm X 1,6 cm e foram submetidas a um rigoroso processo de limpeza, onde os substratos foram imersos em uma solução de água e detergente por 1 hora em um banho de ultrassom de 135 W_{RMS} USC-1600A da marca UNIQUE à 60°C, seguido por lavagens com água destilada, etanol e acetona, após o qual o substrato foi levado a uma estufa a 50°C para a evaporação dos solventes de limpeza. Depois de evaporada a acetona, o substrato foi exposto a uma lâmpada de luz ultravioleta de 200 W por 30 minutos.

Finalizada a etapa de limpeza, o substrato foi imerso em uma solução alcoólica de TiCl_4 40 mM, à 70°C por 30 minutos para a formação de uma fina camada adesiva de TiO_2 , que foi posteriormente lavada com etanol anidro visando retirar qualquer excesso de TiCl_4 que ainda estivesse na superfície do substrato. Essa camada foi então sinterizada à 400 °C em um forno tubular por 30 minutos.

A pasta de nanopartículas de TiO_2 com 20 nm de diâmetro foi depositada por serigrafia, sobre o substrato descrito anteriormente. Após a deposição, esperou-se 10 minutos para que houvesse o nivelamento do filme obtido e então o substrato foi depositado sobre uma chapa de aquecimento a 125 °C, por 10 minutos, para que ocorresse a evaporação dos solventes contidos na pasta. Após esse período, repetiu-se a deposição de uma segunda camada de TiO_2 e aquecimento a 125 °C por 10 minutos. O substrato foi levado ao forno e aquecido lentamente até 450 °C, a fim de remover os compostos orgânicos, sinterizar o filme e promover a mudança de fase do TiO_2 de amorfo para a fase cristalina anatase. Após a sinterização do filme de TiO_2 , foi realizada uma nova imersão do substrato na solução de 40 mM de TiCl_4 a 70 °C por 30 minutos, para que houvesse o aumento da rugosidade do filme. O eletrodo foi então lavado novamente com etanol anidro, para a remoção de excesso de TiCl_4 , e levado ao forno a 400 °C por 30 minutos. O filme

sinterizado foi então imerso em solução de oleilamina por aproximadamente 5 horas e, posteriormente, na dispersão das nanopartículas de sulfeto de cobre e antimônio em hexano, por 24 horas, para a adsorção das nanopartículas à superfície do eletrodo.

4.3.2. Contra eletrodo (cátodo)

Lâminas de vidro recobertas por FTO foram cortadas (1,5 cm X 1,6 cm) e, posteriormente, um furo foi feito a uma distância aproximada de 0,6 mm da borda, seguindo-se a etapa de limpeza descrita anteriormente. Após a limpeza do eletrodo, foram depositados 30 µL de ácido cloroplátinico sobre a superfície da lâmina, que foi levada ao forno a 400 °C por 30 minutos, para ativação da platina.

4.3.3. Selagem

O dispositivo foi fechado com o uso de um espaçador (Meltonix®) com espessura de 25 µm. Esse polímero, quando aquecido a 100 °C, funciona como um adesivo, que une os dois eletrodos. Após o fechamento, 30 µL da solução de 40 mM de par redox $3I^-/I_3^-$ foram injetados na célula através do furo no contra-eletrodo.

5. Caracterização das nanopartículas

5.1. Caracterização óptica

As propriedades ópticas das nanopartículas foram verificadas por medição de absorção em um espectrofotômetro UV-Vis-NIR Cary 5000, com varredura entre 400 e 2000 nm em comprimento de onda. Foram usadas soluções das nanopartículas dispersas em hexano, em cubetas de quartzo tamanho padrão 10 mm.

5.2. Caracterização morfológica

O tamanho das nanoestruturas e sua morfologia foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens foram obtidas no CME/UFRGS, em um equipamento Jeol JEM 1200 EXII. As imagens de microscopia eletrônica de alta resolução (MET-AR) foram obtidas em um equipamento Jeol JEM 2010. Para obtenção das imagens as dispersões de

nanopartículas foram depositadas sobre grids de cobre cobertos com carbono (300 mesh).

5.3. Caracterização estrutural por difratometria de raios X

A estrutura cristalina dos nanocristais foi caracterizada por difração de raios X, em um difratômetro Siemens com radiação $K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), com geometria Bragg-Brentanno. Foram usados filmes das nanopartículas sobre placas de vidro.

5.4. Caracterização por Espectroscopia Raman

A composição das nanopartículas foi caracterizada por espectroscopia Raman, em um espectrômetro Raman Renishaw, com laser de 785 nm, 0,1% de potência. As amostras consistiam em filmes das nanopartículas, depositadas em uma placa de vidro, por *drop casting*.

5.5. Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho

O comportamento da oleilamina como ligante foi caracterizado por espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) em um equipamento Bruker Alpha. Para as medidas, foram usadas acumulação estatística de 24 scans e resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} .

5.6. Caracterização da célula solar

O desempenho das células foi avaliado através de medidas de curvas de densidade de corrente *versus* potencial. A fonte de iluminação foi constituída de um sistema da Oriel, com lâmpada de xenônio de 300 W, intensidade de luz incidente de 100 mW/cm^2 e alimentada por uma fonte modelo 66485. Os valores de fotocorrente e tensão foram medidos por um picoamperímetro Keithley modelo 2410-c, capaz de medir potenciais de 1 \mu V a 1100 V e correntes de 10 pA a 1 A .

Resultados e Discussão

6. Resultados e discussão

6.1. Caracterização Morfológica

A Figura 12 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$, obtidas após síntese realizada a 200 °C por 5 minutos. Como pode ser observado, nessas condições de síntese, a formação das nanopartículas não ocorre com formato controlado, resultando em estruturas triangulares, aproximadamente esféricas e ovais. O diâmetro médio das nanopartículas esféricas foi calculado como aproximadamente 15 nm, apresentando larga distribuição de tamanhos ($\sigma = 27\%$). Como descrito na seção 2.2, a larga distribuição de tamanhos pode ser provocada pelo crescimento governado por taxa de reação ou por um efeito conhecido como amadurecimento de Ostwald. ^(16,55,58) O primeiro caso pode ocorrer porque apesar da etapa de nucleação ser finalizada rapidamente, ela não ocorre instantaneamente, gerando núcleos de tamanhos diferentes. No processo de crescimento controlado por taxa de reação, os núcleos maiores crescem mais rapidamente, resultando em nanoestruturas com larga distribuição de tamanhos. ^(16,55,58) O amadurecimento de Ostwald ocorre após a etapa de crescimento das partículas ter consumido os monômeros no meio reacional, até não haver mais a supersaturação. Como previsto pela teoria clássica de nucleação, em concentrações inferiores à supersaturação, as partículas menores se tornam mais solúveis no meio e passam a se redissolver, fornecendo monômeros para crescimento das partículas maiores. O amadurecimento de Ostwald pode afetar a distribuição de tamanho de partículas, porém também pode ser um fator de estreitamento de largas distribuições, pois consome as partículas menores. ^(16,55,58)

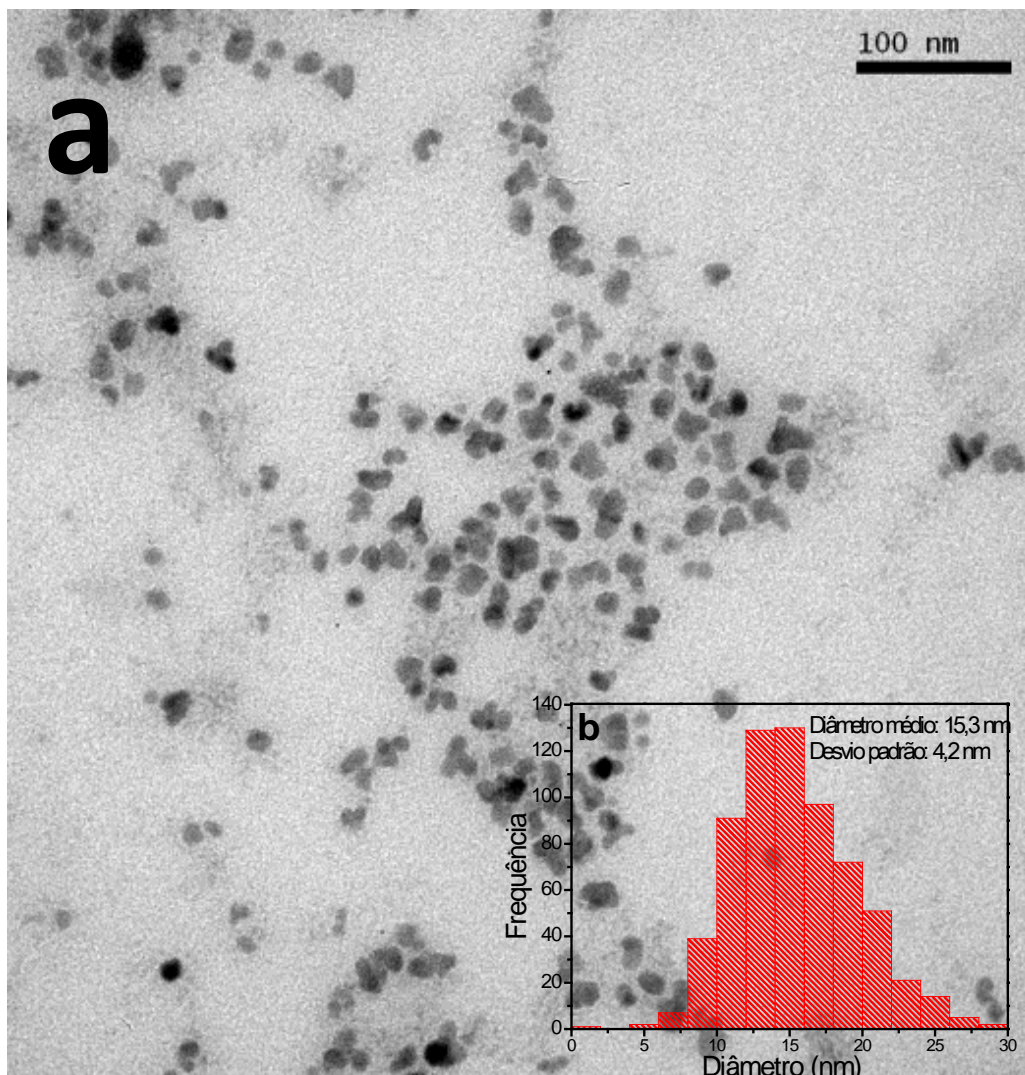


Figura 12: Micrografia das nanopartículas de $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ sintetizadas a 200 °C durante 5 minutos (a) e seu respectivo histograma (b).

Com o objetivo de verificar informações sobre os planos cristalinos das estruturas, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR) das partículas sintetizadas a 200 °C por 5 minutos. Como pode ser observada na Figura 13, a distância entre os planos cristalinos é característica da estrutura Cu_3SbS_4 .

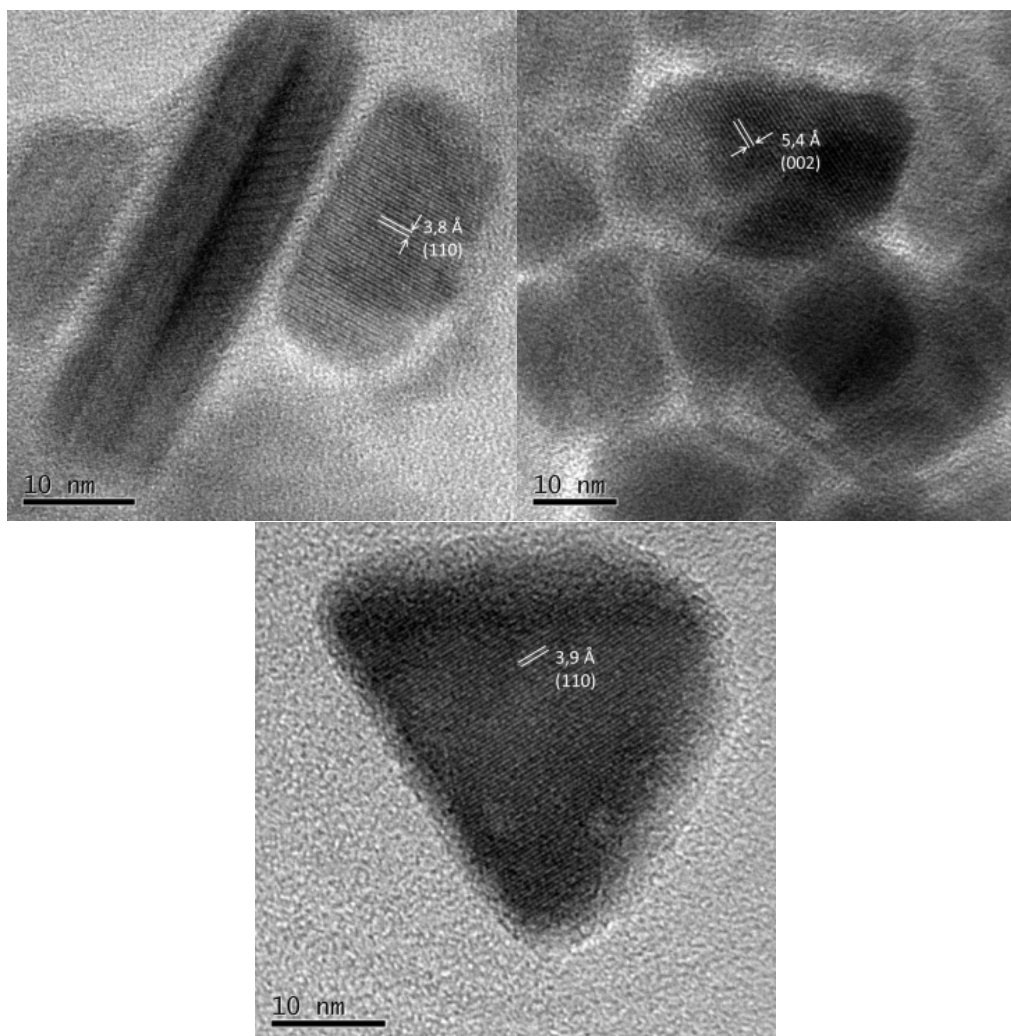


Figura 13: Imagens de MET-AR de nanopartículas de Cu_3SbS_4 sintetizadas a $200\text{ }^\circ\text{C}$, 5 minutos de reação.

A Figura 14 mostra as imagens de MET para as sínteses realizadas a $210\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 e 5 minutos de reação. Como anteriormente observado na Figura 12, as imagens mostram que, após 1 minuto de reação, bastões, triângulos e partículas com formato aproximadamente esféricos, são obtidas. A presença destas diferentes morfologias pode ser explicada pelas condições de nucleação, que é um ponto extremamente sensível na síntese de nanopartículas. De acordo com as equações 7 e 8, e ilustrado na Figura 3, a taxa de nucleação é menor em temperaturas mais baixas. Com uma taxa de nucleação menor, os monômeros são consumidos mais lentamente e a supersaturação persiste por um tempo maior. Nessas condições, a etapa de nucleação também persiste por um tempo mais longo. Assim, um núcleo formado no início da etapa de nucleação encontra um ambiente químico diferente dos núcleos formados ao final da etapa, devido à diferente

concentração dos monômeros. Trabalhos anteriores mostraram como partículas com formatos alongados podem ser obtidos com diferentes concentrações na etapa de nucleação. ^(137, 138) Dessa forma, o diferente ambiente químico dos núcleos formados ao final da etapa, leva à formação de partículas com diferentes formas na mesma síntese. Nas partículas formadas em 5 minutos de reação, não há mais a presença de nanobastões ou triângulos. Houve um pequeno decréscimo no tamanho médio das nanopartículas esféricas.

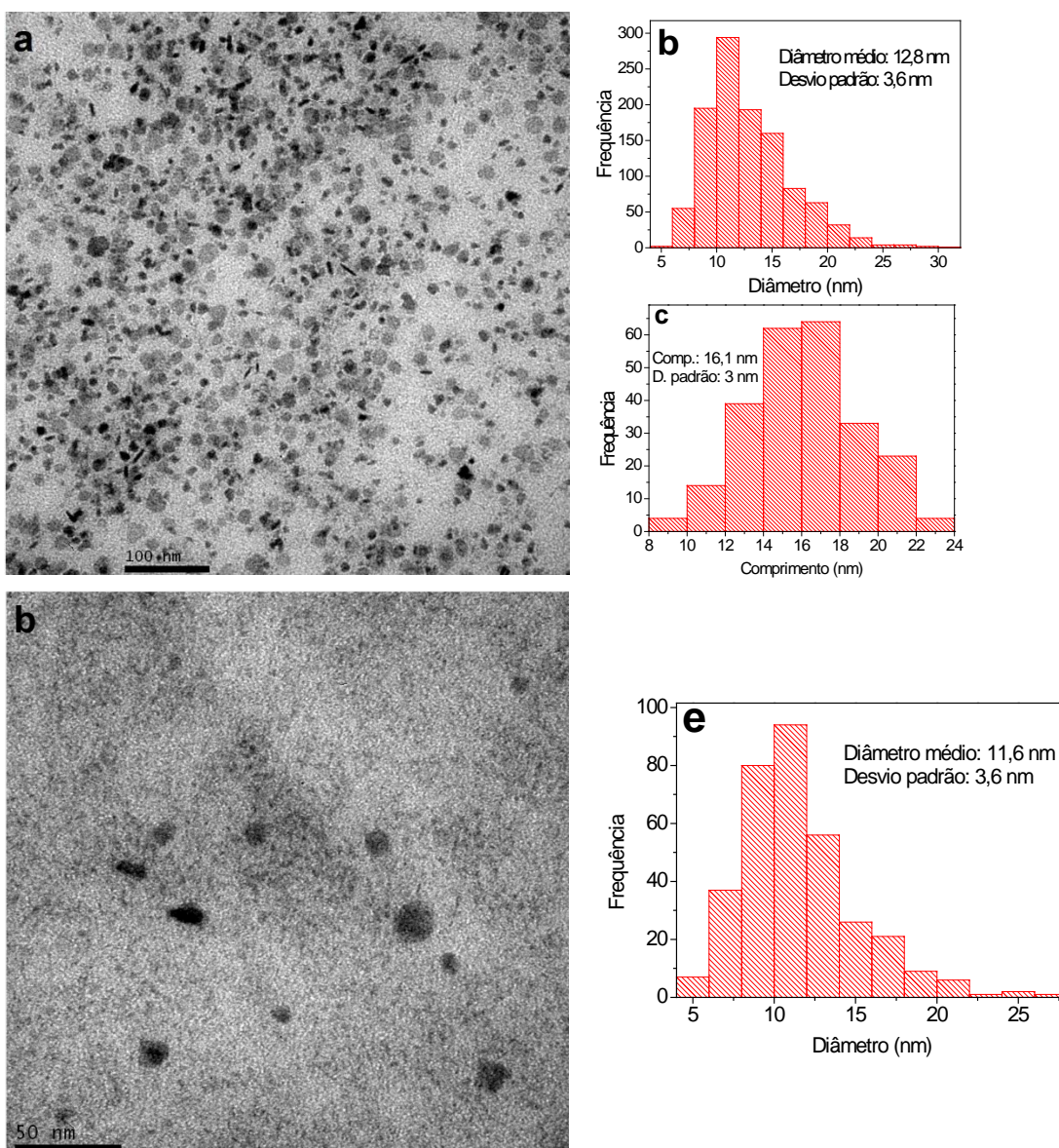


Figura 14: (a) Micrografias das nanopartículas sintetizadas a 210 °C após 1 min. de reação e seus histogramas (b e c). Micrografias das nanopartículas sintetizadas a 210 °C após 5 min. de reação (d) e seu respectivo histograma (e).

A Figura 15 mostra as imagens de MET das nanopartículas formadas a 220 °C após 1 minuto de reação. Da mesma forma que na síntese a 210 °C, as partículas foram formadas com diversos formatos, o que sugere que os mecanismos de nucleação e crescimento nessa temperatura seguem no mesmo padrão. ^(16,55,58)

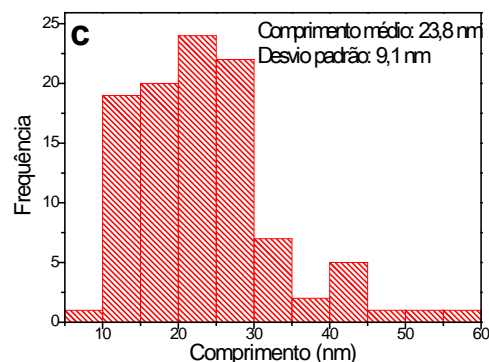
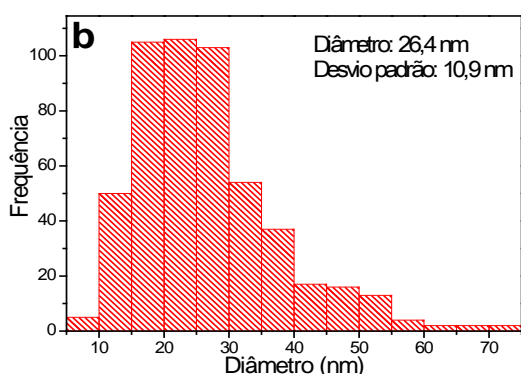
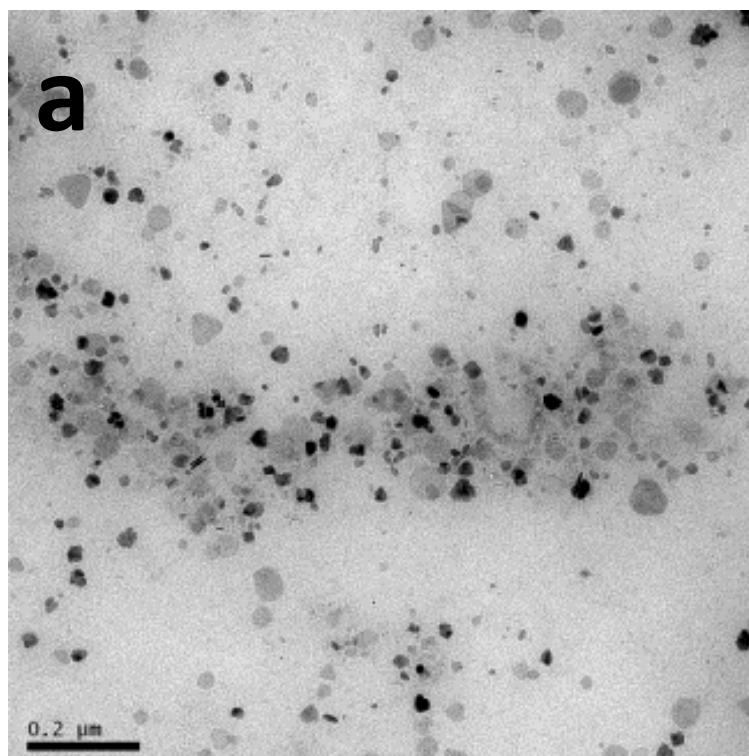


Figura 15: Micrografias das nanopartículas sintetizadas a 220 °C, após 1 min. de reação (a) e histograma de diâmetro (b) e histograma de comprimento dos nanorods (c).

Um resultado muito interessante é observado na Figura 16, que mostra as imagens das nanopartículas sintetizadas a 230 °C durante 1 minuto e 5 minutos de reação. Em ambos os tempos, não é observada a formação de nanoestruturas com diferentes formatos, como anteriormente observado nas

temperaturas de 200, 210 e 220 °C, sendo somente observada a formação de nanopartículas aproximadamente esféricas. Comparando a síntese realizada durante 1 minuto com a realizada durante 5 minutos, podemos observar que o formato das partículas se mantem constante, contudo o diâmetro médio muda de ca. de 13,6 nm para 18,6 nm. O aumento do diâmetro médio das partículas ao longo do tempo de reação é previsto na teoria clássica de crescimento, a partir do consumo dos monômeros, tanto no regime de crescimento governado por taxa de reação como no regime controlado pela taxa de difusão.^(16,55,58)

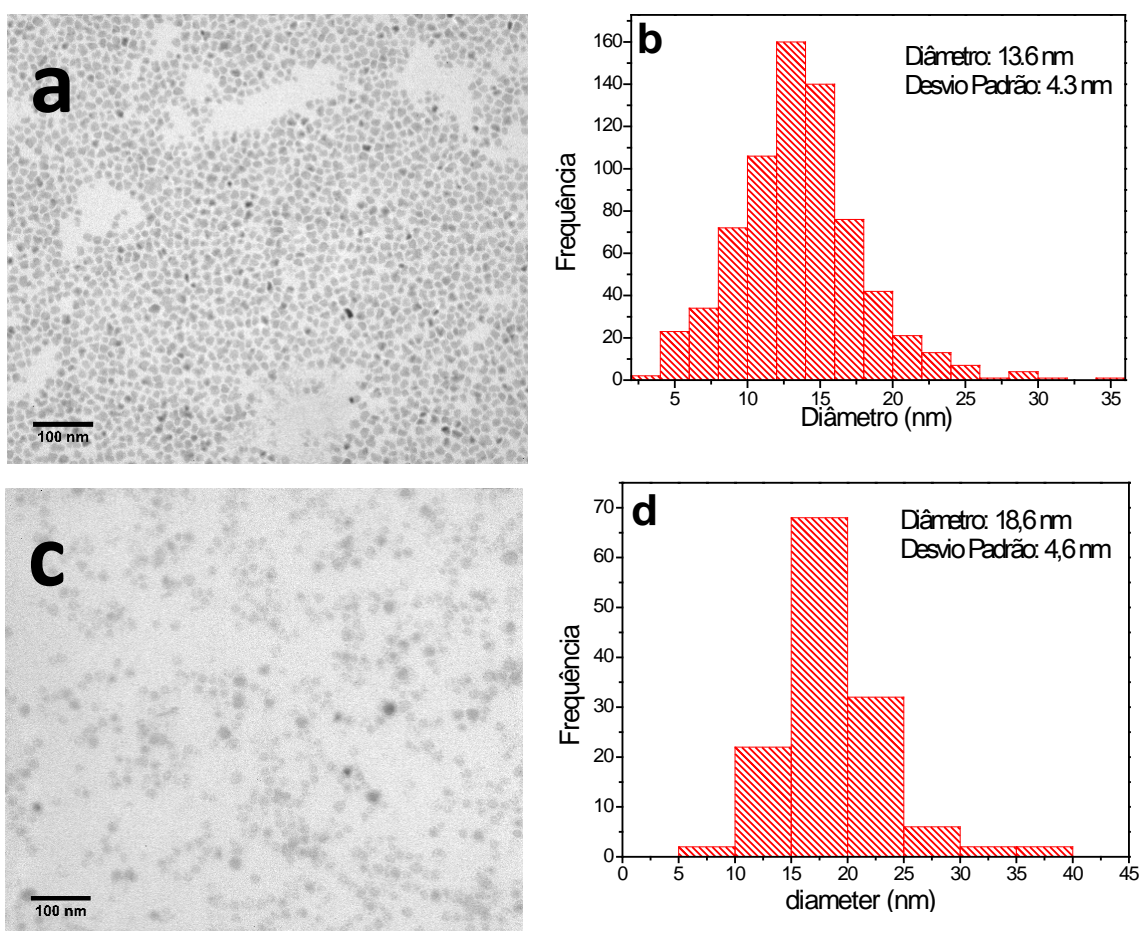


Figura 16: Imagens de microscopia eletrônica das nanopartículas sintetizadas a 230 °C, depois de 1 minuto de reação (a) e seu histograma de distribuição de tamanhos (b) e após 5 minutos de reação (c) e seu respectivo histograma (d).

Como pode ser observado nas Figuras 17, 18, 19 e 20, em temperaturas iguais ou superiores a 230 °C, a formação de um único formato, aproximadamente esférico se mantem. Adicionalmente, é interessante observar que, ao realizar a síntese das nanopartículas em temperatura igual ou maior que 240 °C, o tamanho médio das partículas diminuiu com o aumento do tempo de reação. Considerando que o modelo clássico prevê um aumento do

tamanho médio de partícula ao longo do tempo de reação, esse comportamento sugere uma reestruturação das nanopartículas durante a reação, levando a formação de estruturas mais compactas, conforme já descrito na literatura para outras estruturas de sulfeto de cobre e antimônio.⁽¹³⁹⁾ Outra observação é que para temperaturas maiores, as nanopartículas tendem a assumir o formato esférico, que é mais favorável termodinamicamente.

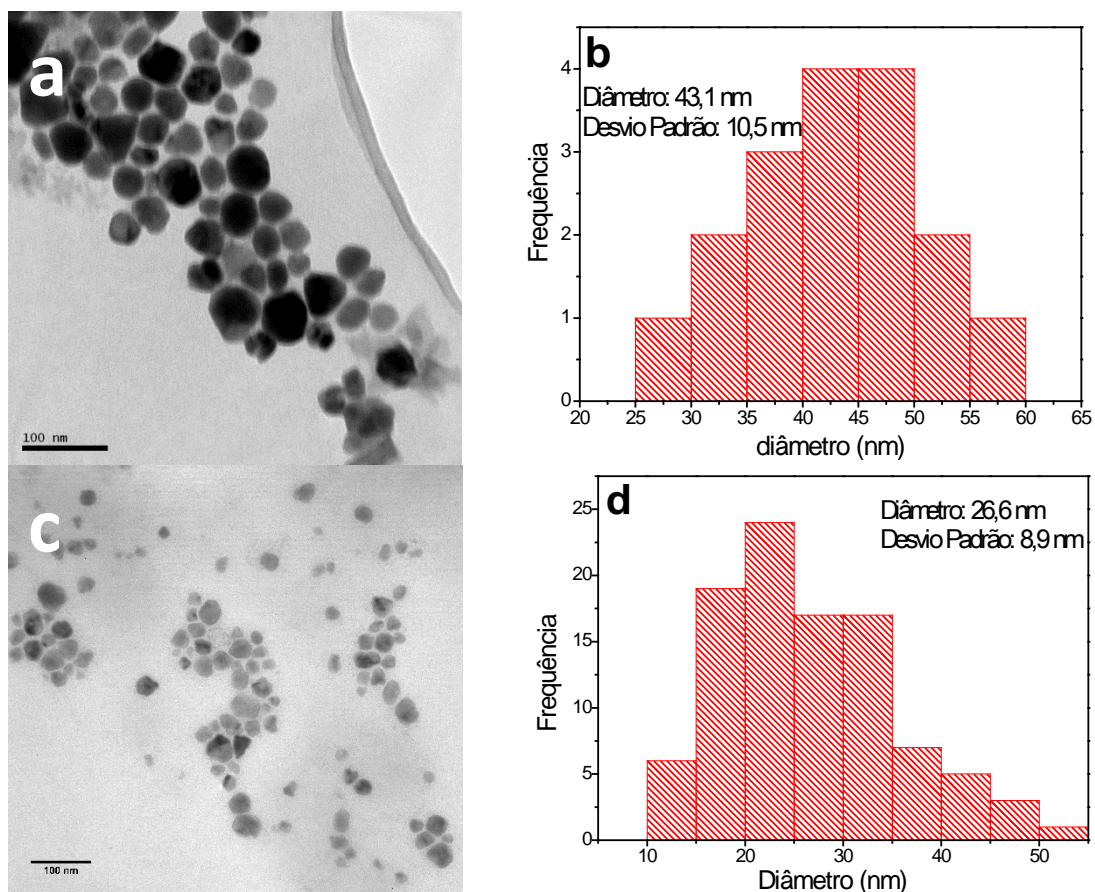


Figura 17: Imagens de microscopia eletrônica das nanopartículas sintetizadas a 240 °C, depois de 2 minutos de reação (a) e seu histograma de distribuição de tamanhos (b) e após 5 minutos de reação (c) e seu respectivo histograma (d).

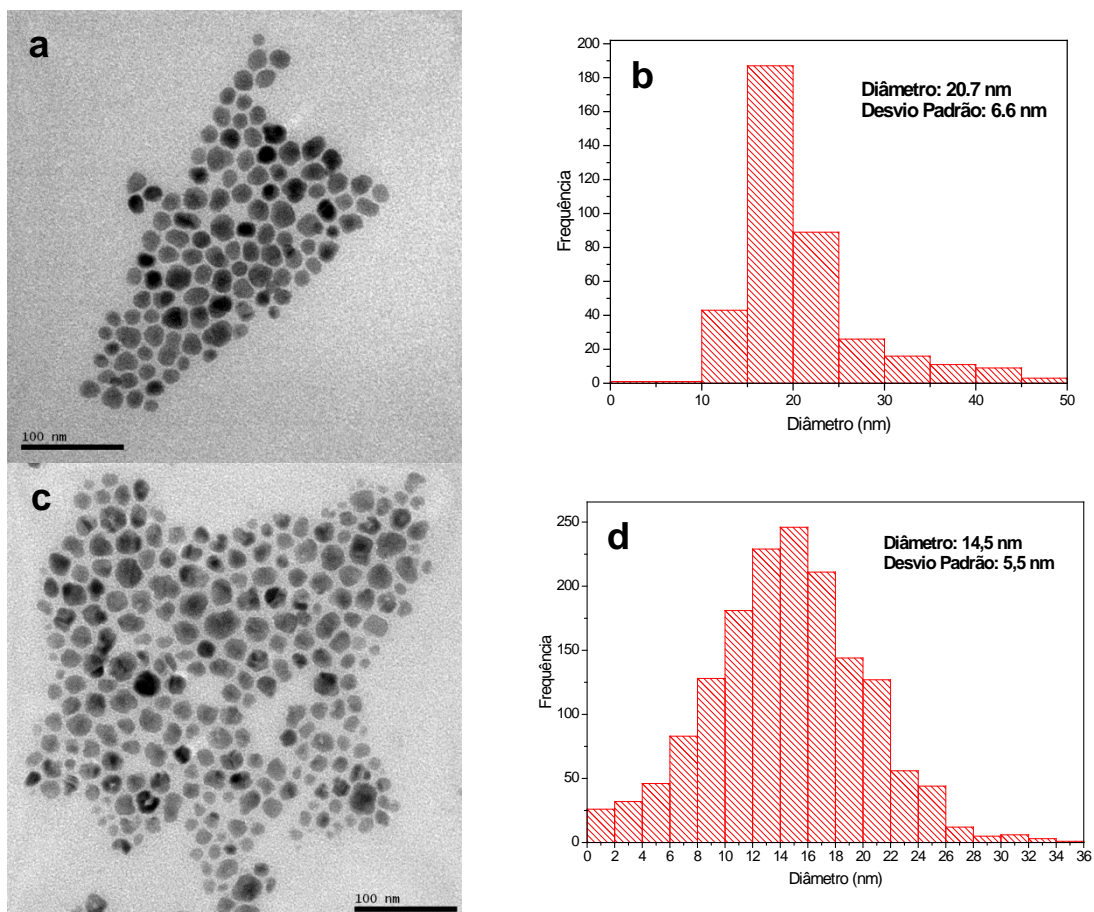


Figura 18: Imagens de microscopia eletrônica das nanopartículas sintetizadas a 250 °C, depois de 1 minuto de reação (a) e seu histograma de distribuição de tamanhos (b) e após 5 minutos de reação (c) e seu respectivo histograma (d).

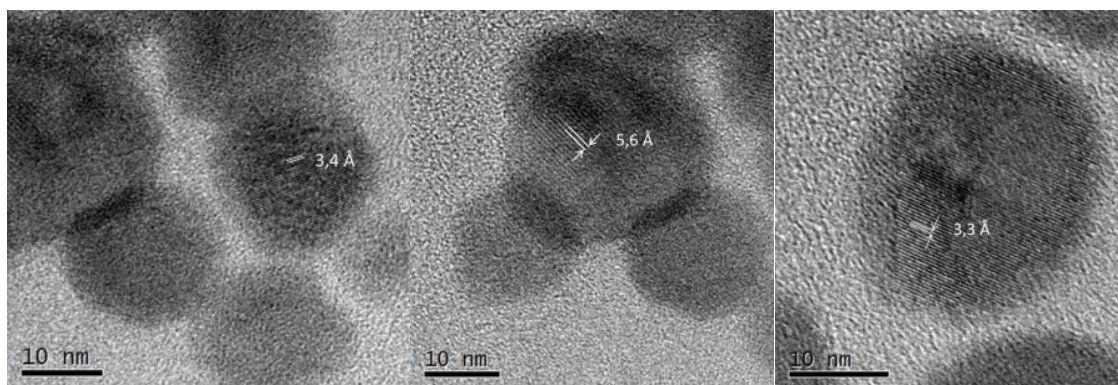


Figura 19: Imagens de MET-AR de nanopartículas de Cu_3SbS_4 sintetizadas a 250 °C, 1 minuto de reação.

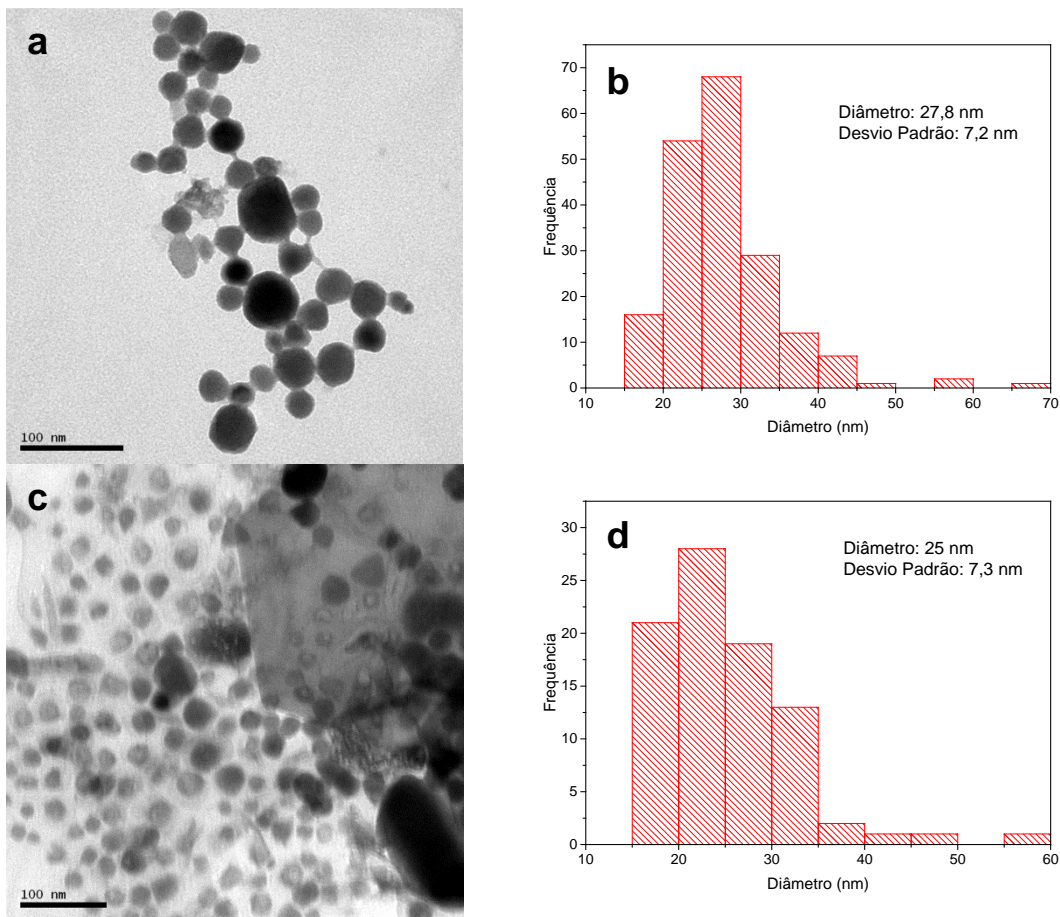


Figura 20: Imagens de microscopia eletrônica das nanopartículas sintetizadas a 260 °C, depois de 2 minutos de reação (a) e seu histograma de distribuição de tamanhos (b) e após 5 minutos de reação (c) e seu respectivo histograma (d).

6.2. Caracterização óptica das nanopartículas de $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$

A Figura 21 mostra os espectros de absorção obtidos na região do UV-Vis-NIR das nanopartículas sintetizadas em temperaturas de 200, 210, 220 e 230 °C. Em cada temperatura foram realizadas reações durante 1, 2, 5 e 10 minutos. Nas Figuras 21a e 21b, após 1 e 2 minutos de síntese, as nanopartículas apresentam uma intensa banda de absorção, entre 1000 e 2000 nm. Esse largo modo de absorção pode indicar a presença de plasmon localizado de superfície, cujas características de absorção são compatíveis com os espectros obtidos.^(140, 141) É importante ressaltar que apenas as partículas sintetizadas a 200 °C (1 e 2 minutos), 210 °C e 220 °C (1 minuto), apresentam esse modo de absorção. Os espectros de absorção das amostras obtidas a 200 °C (5 e 10 minutos), 210 °C (5 minutos), 220 °C (1 a 5 minutos) e 230 °C (1 minuto) correspondem a espectros de absorção de nanopartículas de Cu_3SbS_4 .⁽¹⁴²⁾ Em alguns destes espectros podem ser observados vários

ombros em ca. 538, 684 e 1100 nm. Estes múltiplos ombros de absorção são característicos da formação de Cu_3SbS_4 e foram observados em outros trabalhos descritos na literatura.^(12,139,143)

Os espectros das amostras obtidas nas sínteses realizadas a 210 °C (10 minutos) e 230 °C (2 a 10 minutos) são correspondentes ao espectro de absorção de nanopartículas de CuSbS_2 .⁽¹³⁹⁾ Estes resultados corroboram a sugestão prévia sobre uma reorganização estrutural ao longo da reação. Contudo, como podemos observar este processo ocorre também a temperaturas menores que 240 °C.

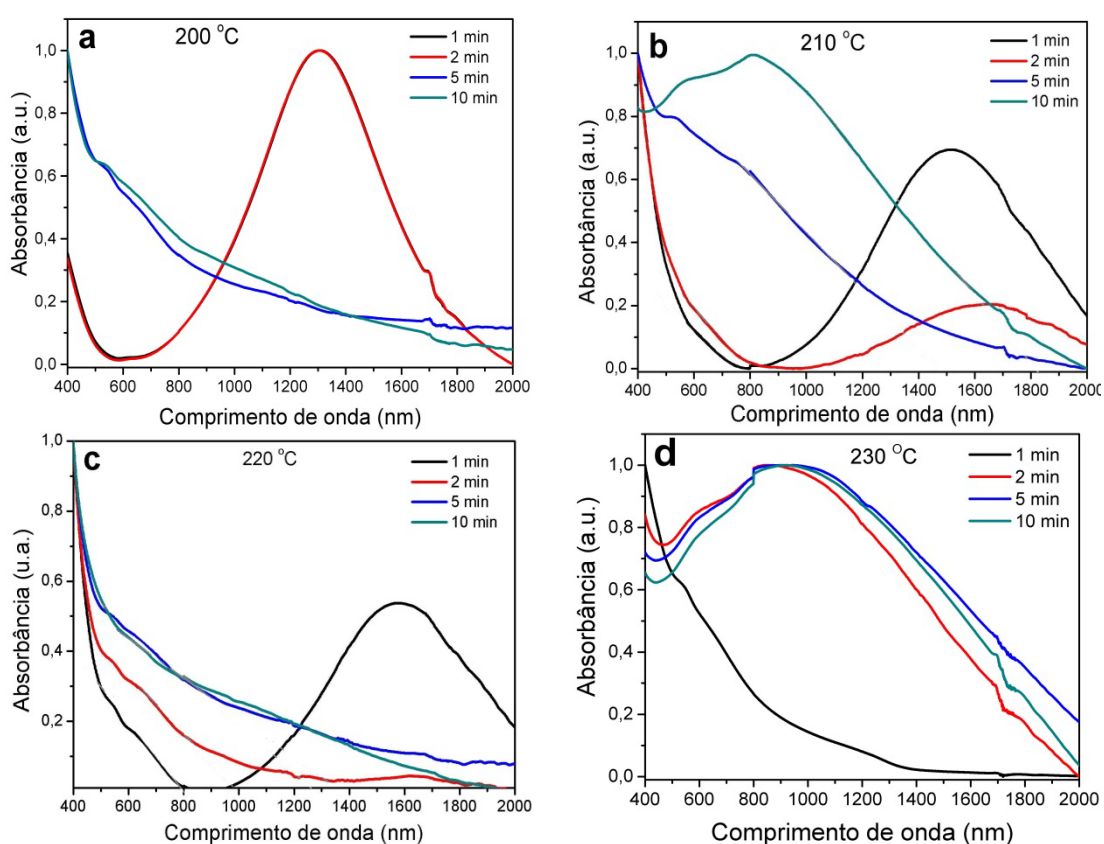


Figura 21: Espectros de absorção UV-Vis-NIR de nanopartículas de $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ sintetizadas em diferentes temperaturas: (a) 200 °C, (b) 210 °C, (c) 220 °C e (d) 230 °C.

A Figura 22 mostra os espectros de absorção das amostras sintetizadas a 240, 250 e 260 °C durante 1, 2, 5 e 10 minutos. As amostras apresentam comportamento óptico semelhante aos das amostras sintetizadas em temperaturas inferiores e espectro de absorção característico de Cu_3SbS_4 , exceto para a amostra de 250 °C, 10 minutos. As amostras sintetizadas a

260 °C, no entanto, apresentam semelhança com os padrões conhecidos de amostras de CuSbS_2 .⁽¹³⁹⁾

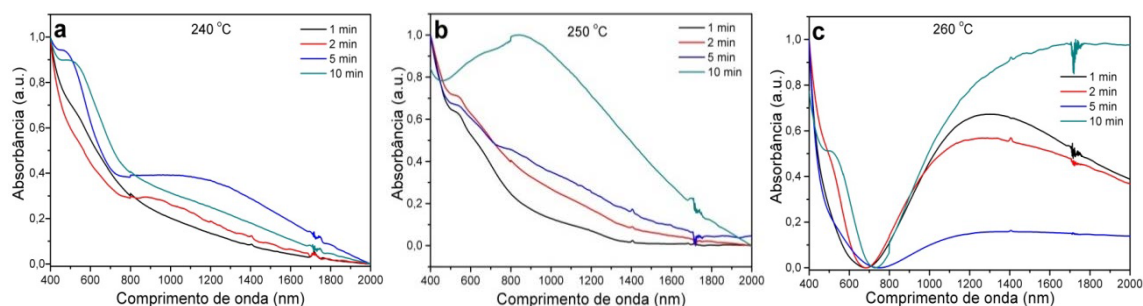


Figura 22: Espectros de absorção UV-VIS-NIR de nanopartículas de $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ sintetizadas em diferentes temperaturas: (a) 240 °C, (b) 250 °C, (c) 260 °C.

Através da equação de Tauc, as energias de band gap são calculadas, plotando $(\alpha h\nu)^{1/m}$ em função da energia da luz incidente ($h\nu$). Onde α é o coeficiente de absorção, m é igual a $\frac{1}{2}$ para gap direto e 2 para gap indireto. Os valores de band gap são obtidos extrapolando a tangente dos gráficos até zero absorvância.^(144, 145) As Figuras 23 e 24 mostram os gráficos gerados pela equação de Tauc aplicada aos espectros das amostras sintetizadas em temperaturas de 200 a 260 °C, mostrando o bandgap direto e indireto.

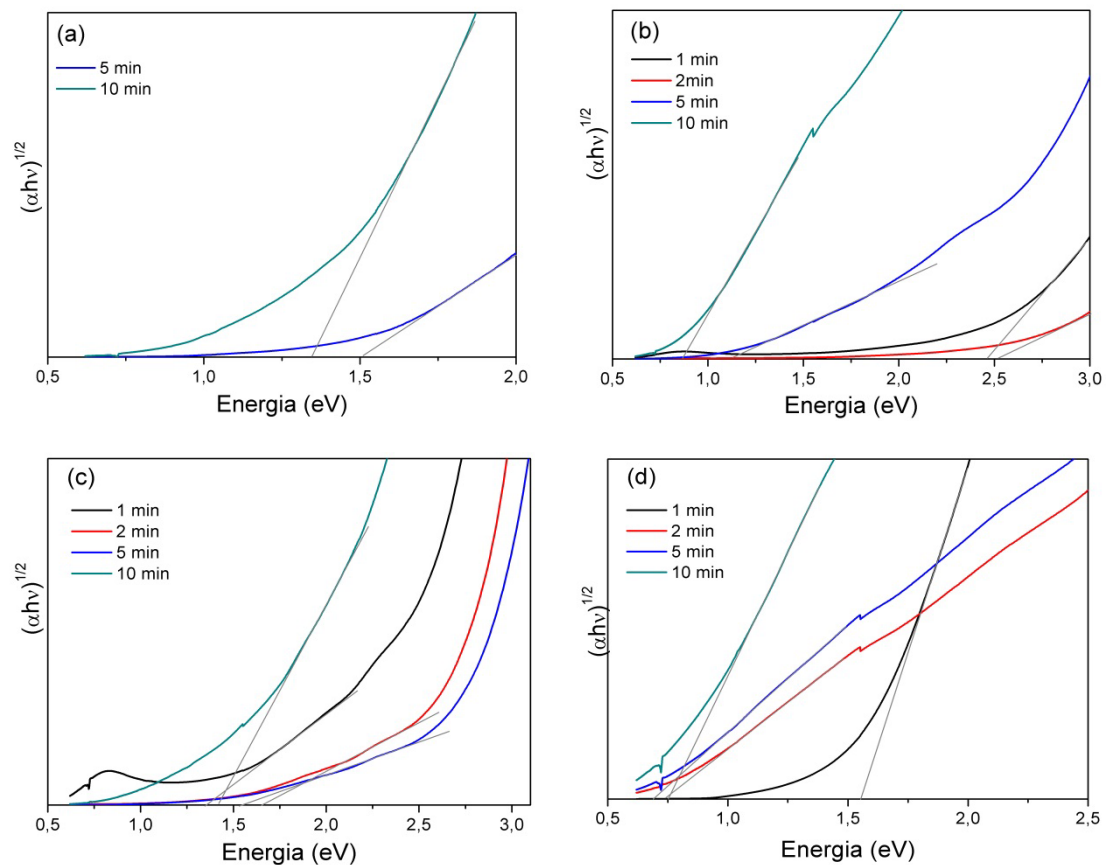


Figura 23: Gráficos gerados pela aplicação da equação de Tauc aos espectros de absorção das amostras sintetizadas a 200 (a), 210 (b), 220 (c) e 230 °C (d), com bandgap indireto.

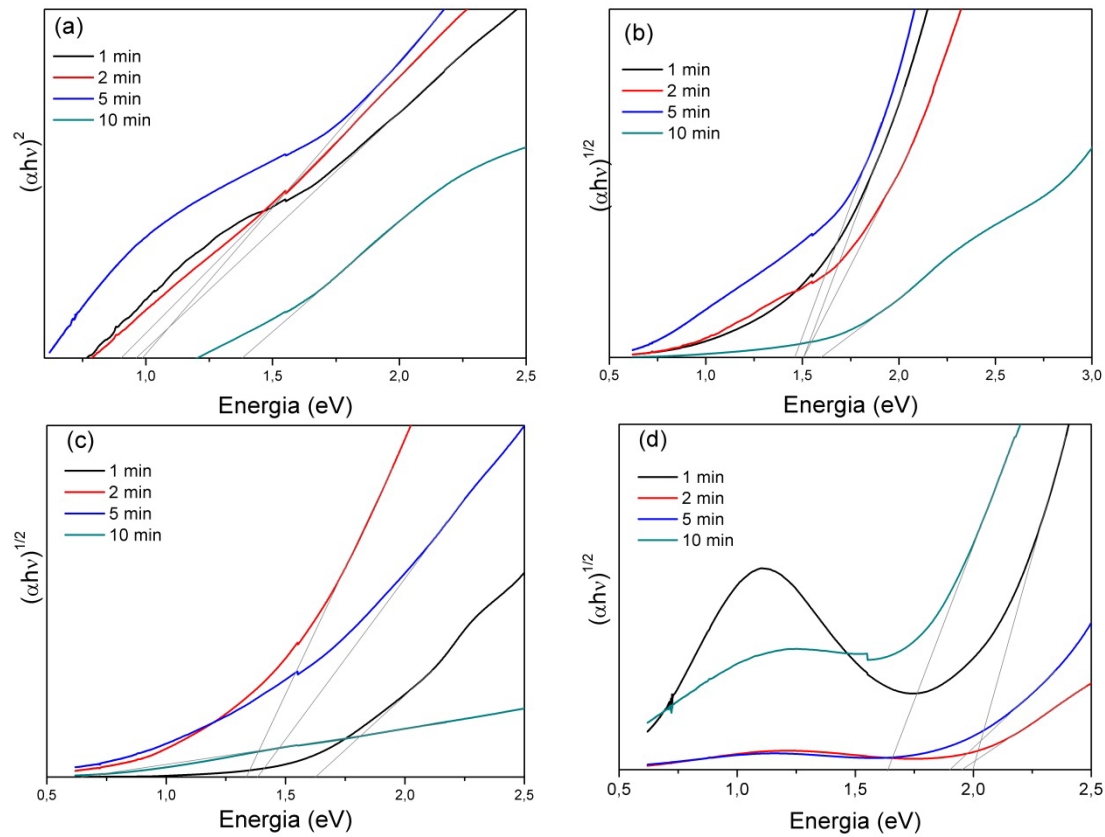


Figura 24: Gráficos gerados pela aplicação da equação de Tauc aos espectros de absorção das amostras sintetizadas a 240 °C, com bandgap direto (a) e indireto (b) e sintetizadas a 250 °C (c) e 260 °C (d), ambas com bandgap indireto.

De acordo com a literatura, o composto Cu_3SbS_4 apresenta energia de gap entre ca. 0,46 e 1,47 eV,^(10,146) enquanto que o CuSbS_2 apresenta valores de gap entre 0,87 e 1,59 eV.^(10,147-150) A Tabela 1 mostra os valores de *bandgap* óptico das amostras sintetizadas em temperaturas entre 200 e 260 °C e em tempos de reação entre 1 e 10 minutos.

Tabela 1: Energias de band gap óptico (eV) obtidos das Figuras 22 e 24.

Condições de síntese	Bandgap Direto	Bandgap Indireto	Condições de síntese	Bandgap Direto	Bandgap Indireto
200 °C – 1 min	-	-	240 °C – 1 min	1,38	1,51
200 °C – 2 min	-	-	240 °C – 2 min	0,98	1,51
200 °C – 5 min	-	1,51	240 °C – 5 min	0,9	1,46
200 °C – 10 min	-	1,35	240 °C – 10 min	0,97	1,60
210 °C – 1 min	-	2,46	250 °C – 1 min	-	1,63
210 °C – 2 min	-	2,52	250 °C – 2 min	-	1,34
210 °C – 5 min	-	1,14	250 °C – 5 min	-	1,39
210 °C – 10min	-	0,87	250 °C – 10 min	-	0,65
220 °C – 1 min	-	1,35	260 °C – 1 min	-	2,00
220 °C – 2 min	-	1,11	260 °C – 2 min	-	1,96
220 °C – 5 min	-	1,66	260 °C – 5 min	-	1,90
220 °C – 10 min	-	1,54	260 °C – 10 min	-	1,64
230 °C – 1 min	-	1,52	-	-	-
230 °C – 2 min	-	0,84	-	-	-
230 °C – 5 min	-	0,73	-	-	-
230 °C – 10 min	-	0,78	-	-	-

6.3. Caracterização Estrutural por DRX

As principais formas dos sulfetos de cobre e antimônio são: CuSbS_2 (Chalcostibite – sistema ortorrômbico), $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Tetrahedrite – sistema tetragonal), Cu_3SbS_3 (Skinnerite – sistema triclinico), e Cu_3SbS_4 (Famatinite – sistema cúbico). A Figura 25 mostra os difratogramas de raios X obtidos para as amostras sintetizadas a 200 e 210 °C com tempos de reação de 1 a 10 minutos. No padrão de difração da amostra sintetizada a 200 °C, com 1, 2 e 5 minutos de reação, podem ser observados os picos em 13,7°, 27,72°, 32,11°, 46,11° e 54,61°, correspondentes aos planos (111), (222), (040), (404) e (262), respectivamente, de trióxido de antimônio (*senarmontite*, Sb_2O_3 , JCPDS 75-1565). Adicionalmente, podem ser observados picos de difração em 28,77°, 47,93° e 57,26° referentes aos planos (112), (204) e (303) relativos ao composto Cu_3SbS_4 (*famatinite*, JCPDS 71-555).

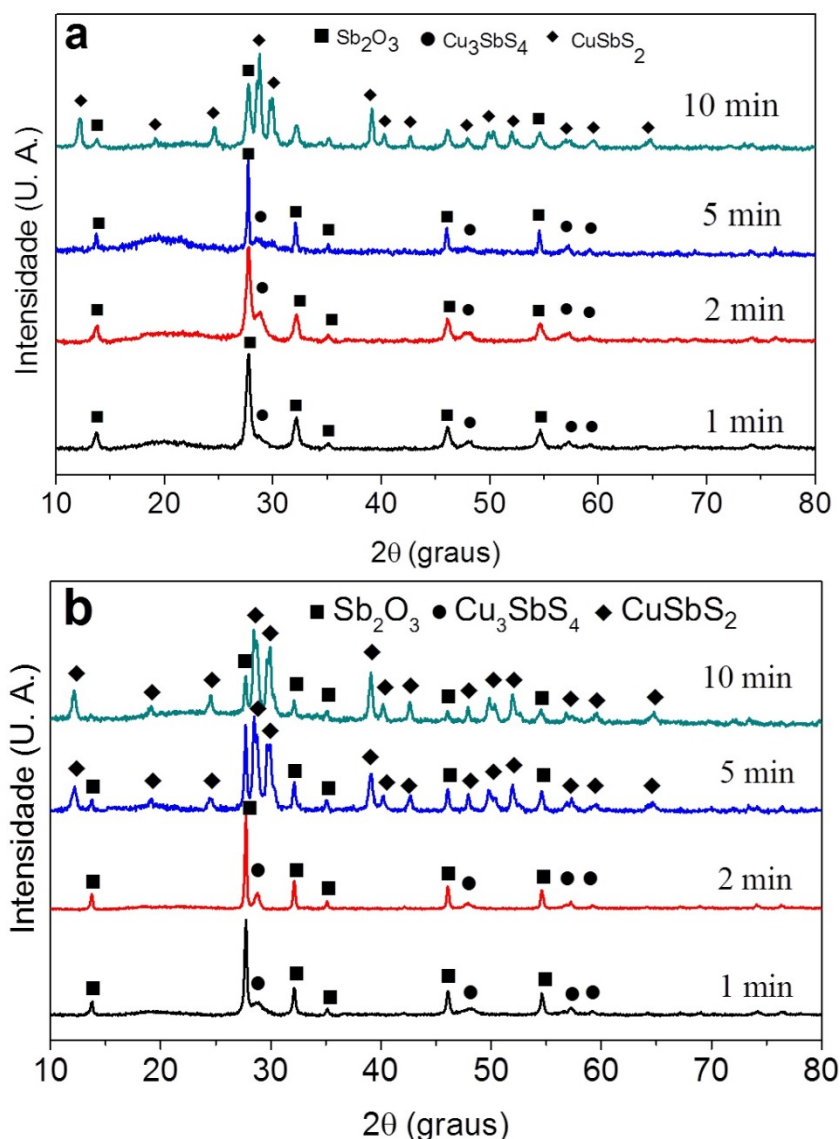


Figura 25: Difratoigramas de raios-X das amostras sintetizadas a 200 °C (a,b) e a 210 °C (c,d).

Na amostra obtida na síntese realizada por 10 minutos, embora os picos de Sb_2O_3 ainda sejam observados, surgem picos em $28,71^\circ$, $29,84^\circ$, $49,84^\circ$ e $52,00^\circ$, relacionados aos planos (111), (013), (215) e (311), respectivamente, referentes à fase CuSbS_2 (*chalcostibite*, JCPDS 44-1417). A Figura 26 mostra as estruturas dos compostos CuSbS_2 e Cu_3SbS_4 . Quando comparamos os resultados apresentados na Figura 26a com os dados obtidos através da síntese a 210 °C (Figura 25b), podemos observar que o aumento da temperatura resultou em picos de difração mais definidos para Cu_3SbS_4 em tempos de reação de 1 e 2 minutos e na formação de CuSbS_2 logo aos 5 minutos de reação. Estes resultados mostram a formação de compostos ricos em cobre (Cu_3SbS_4) ocorrendo no início da reação, com posterior evolução

para um composto com proporções iguais de cobre e antimônio (CuSbS_2). Em trabalhos anteriores foi demonstrada que através do controle de temperatura e proporção dos precursores é possível se obter evolução semelhante de estruturas.⁽¹²⁾

Os difratogramas das amostras sintetizadas a 220 e 230 °C são mostrados na Figura 27. Embora as amostras obtidas a 220 °C demonstrem uma evolução de estrutura semelhante às amostras sintetizadas a 210 °C (Figura 25b), os picos de difração característicos do composto Cu_3SbS_4 , observados após 1 e 2 minutos de reação, são mais intensos em relação aos picos do Sb_2O_3 . Adicionalmente, os picos característicos de CuSbS_2 , observados após 5 e 10 minutos, são muito mais intensos que os picos característicos de Sb_2O_3 , quando comparado às Figuras 25a e 25b. Os difratogramas mostram uma redução da altura dos picos referentes à fase Sb_2O_3 e, simultaneamente, um aumento nos picos referentes às fases Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 , o que sugere que o trióxido de antimônio está sendo consumido na reação para formar as diferentes fases de sulfeto de cobre e antimônio.

A síntese realizada a 230 °C, por sua vez, apresenta cinética de reação diferente da observada para temperaturas inferiores: os picos de difração característicos de Sb_2O_3 no início da reação não são observados e a formação de CuSbS_2 é observada após apenas 2 minutos de reação. Essa mudança drástica de comportamento a 230 °C também foi observada através de imagens MET (Figura 17), que revelaram partículas com formato aproximadamente esférico e menor distribuição de tamanho do que a obtida em temperaturas inferiores.

Considerando os dados obtidos nas Figuras 25 e 27, podemos sugerir que o composto Cu_3SbS_4 evolui para uma substância com maior quantidade de antimônio (CuSbS_2) e que esse processo é favorecido pelo aumento da temperatura.

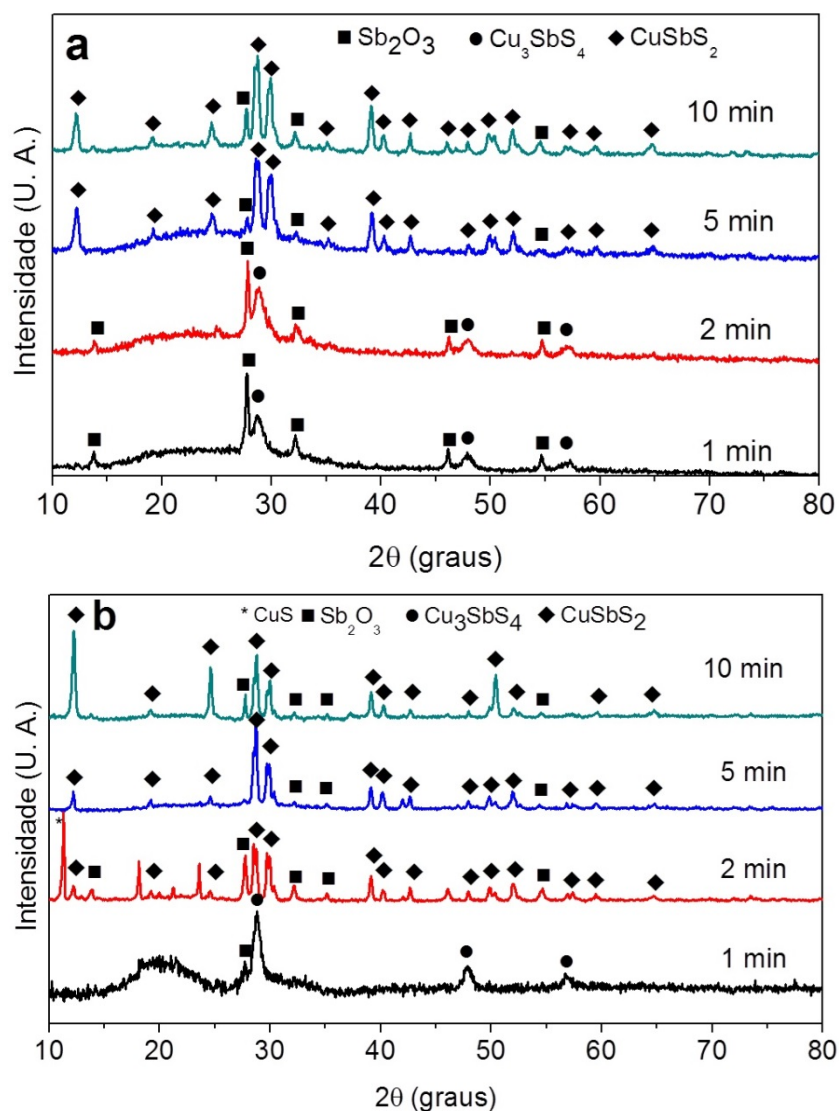


Figura 26: Difratoformas de raios-X das amostras sintetizadas a 220 °C (a, b) e a 230 °C (c, d).

Na Figura 28 são mostrados os difratogramas referentes às sínteses a 240 e 250 °C. A 240 °C logo a partir de 1 minuto de reação, o principal produto formado foi CuSbS_2 e todos os tempos de reação apresentaram a formação de Sb_2O_3 como sub-produto. Os difratogramas das amostras sintetizadas a 250 °C, da mesma forma, apresentam apenas a formação de CuSbS_2 . Os picos em em 23,71°, 40,17° e 42,02° também podem ser atribuídos à formação de antimônio metálico (Sb, JCPDS 85-1324).

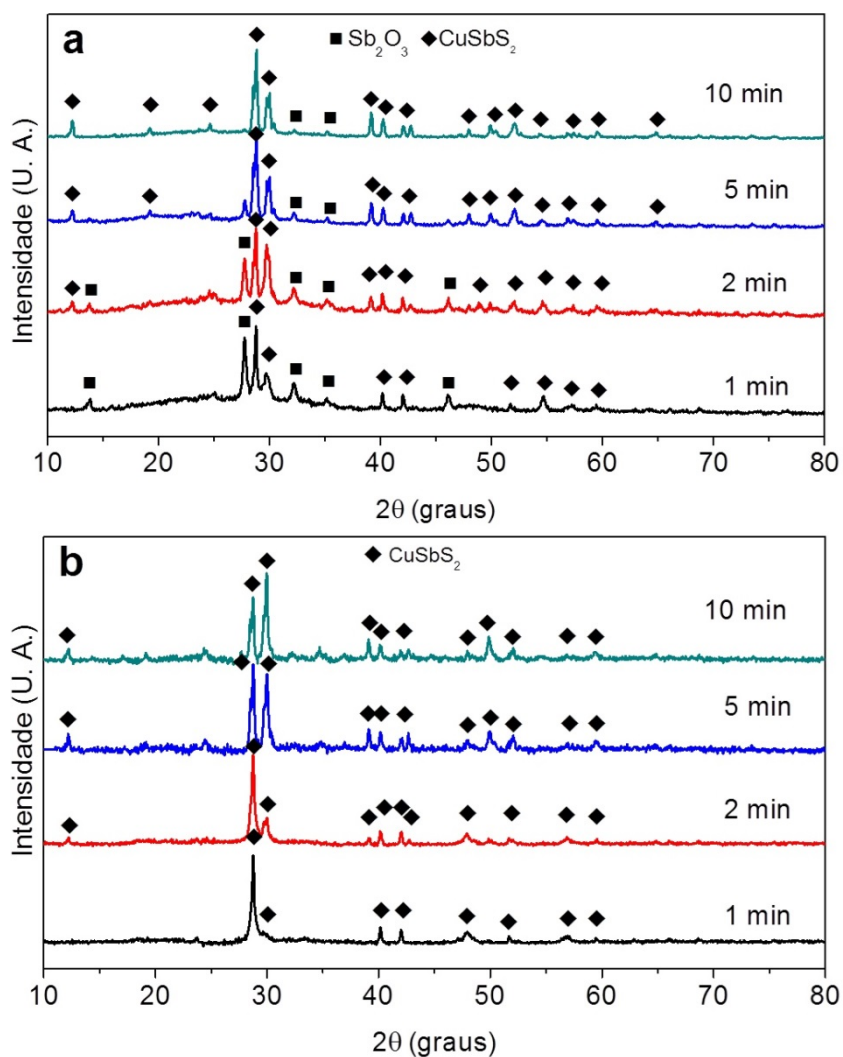


Figura 27: Difratoigramas de raios-X das amostras sintetizadas a 240 °C (a,b) e sintetizadas a 250 °C (c,d).

A Figura 29 traz os difratogramas das sínteses realizadas a 260 °C. Nessa temperatura, todos os difratogramas apresentaram picos de difração referentes a $CuSbS_2$.

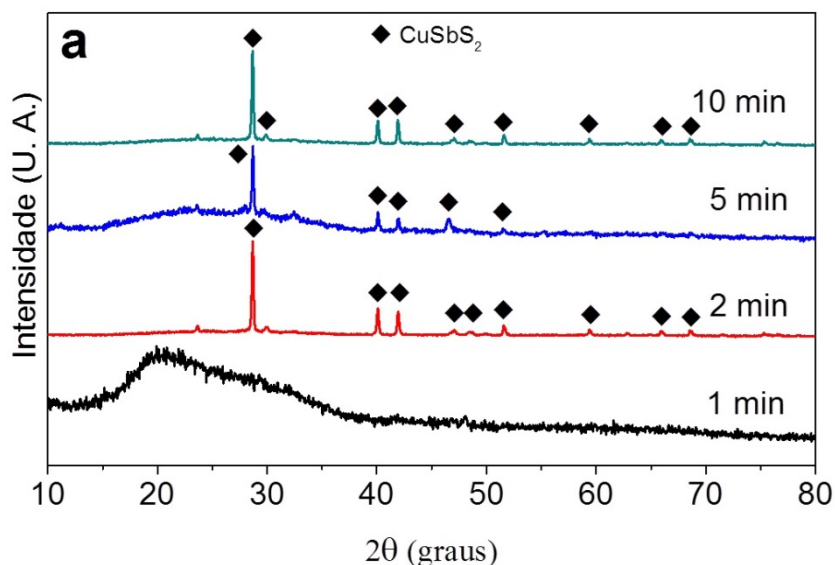


Figura 28: Difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas a 260 °C.

A análise das medidas mostra que ocorre uma evolução na composição das nanopartículas ao longo do tempo de reação. Para temperaturas inferiores a 240 °C, as nanopartículas formadas no início da reação possuem a composição pobre em antimônio, Cu_3SbS_4 (*famatinite*). Tempos superiores de reação, como 5 ou 10 minutos, apresentam maior presença de CuSbS_2 (*chalcostibite*), com proporção equivalente entre cobre e antimônio.

Considerando que os precursores de cobre e antimônio são adicionados na mesma proporção molar no início da reação, essa diferença na composição das nanopartículas ao longo do tempo de reação pode ser fruto de uma maior energia de ativação do precursor de antimônio em relação ao precursor de cobre. Essa explicação ganha força a partir da observação das equações 5 e 6, que mostram que a energia livre crítica para a estabilização de uma nanopartícula é maior quanto maior for o volume molar. Os valores do volume molar dos compostos pobres em antimônio ($\text{Cu}_3\text{SbS}_4 = 90,43 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ e $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13} = 351,64 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$) são maiores que o composto CuSbS_2 ($v_m = 49,87 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$)⁽¹⁵¹⁾ e, portanto a formação deste último é mais favorável do ponto de vista termodinâmico. Levando-se em conta essa tendência termodinâmica à formação de CuSbS_2 , o principal impeditivo para a formação inicial desse composto é a sua cinética de formação. Essa abordagem também explica a formação de CuSbS_2 em praticamente todas as reações após tempos maiores, como 5 e 10 minutos.

A cinética de reação mais lenta do precursor de antimônio também pode ser responsável pela larga distribuição de tamanhos verificada nas medidas de diâmetro, obtidas através das imagens de MET. Como mostrado na equação 19, quanto menor o valor da constante cinética da reação superficial (k_s), maior o valor da relação K/r^* . Quando $K/r^* \gg 1$, o crescimento é governado pela taxa de reação, passando a funcionar no regime de divergência de tamanhos, formando nanopartículas com larga distribuição de tamanhos.

A presença de impurezas, como trióxido de antimônio e antimônio metálico, pode ser explicada pelo comportamento da oleilamina. Esse reagente é conhecido por sua ação na síntese de óxidos,^(152, 153) coordenando íons metálicos e oxigênio para efetivar sua formação. Entretanto, observando-se as estruturas moleculares dos reagentes empregados nas sínteses dos sulfetos de antimônio e cobre, constata-se que não há a presença de oxigênio. Esse elemento, presente no Sb_2O_3 , pode ter duas origens: impurezas na própria oleilamina contendo oxigênio ou no precursor tricloreto de antimônio. Esse sal é altamente higroscópico e, na presença de umidade, combina-se com a água para formar oxicloreto de antimônio.⁽¹⁵⁴⁾ A formação de antimônio metálico em temperaturas maiores ocorre porque, em temperaturas mais altas ($> 250\text{ }^\circ\text{C}$), a oleilamina passa a se comportar como uma doadora de elétrons.^(152, 155) A oleilamina já foi usada, inclusive, na síntese de nanopartículas de antimônio metálico,⁽¹⁵⁵⁾ entre outros metais reduzidos.⁽¹⁵⁶⁾

6.4. Caracterização por espectroscopia Raman

Os compostos de sulfeto de cobre e antimônio possuem deslocamentos Raman característicos de cada uma de suas fases, tornando possível sua identificação. Com o objetivo de confirmar a composição das nanopartículas, as amostras sintetizadas em diferentes temperaturas e tempos de síntese foram caracterizadas por espectroscopia Raman (Figuras 30 e 31). A fase *chalcostibite* ($CuSbS_2$) possui picos característicos em 133 cm^{-1} e 232 cm^{-1} , com pico principal em 327 cm^{-1} .⁽¹⁵⁷⁾ A fase *famatinite* (Cu_3SbS_4) possui pico principal em 315 cm^{-1} e picos secundários em 269 , 357 e 641 cm^{-1} .⁽¹⁵⁸⁾ Finalmente, a fase *tetrahedrite* possui uma elevação em 294 cm^{-1} e o pico principal em 352 cm^{-1} .⁽¹⁵⁹⁾ As Figuras 30 e 31 ilustram os espectros Raman

obtidos para as amostras de $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$, sintetizadas em temperaturas entre 200 e 260 °C, com tempos de reação entre 1 e 10 minutos.

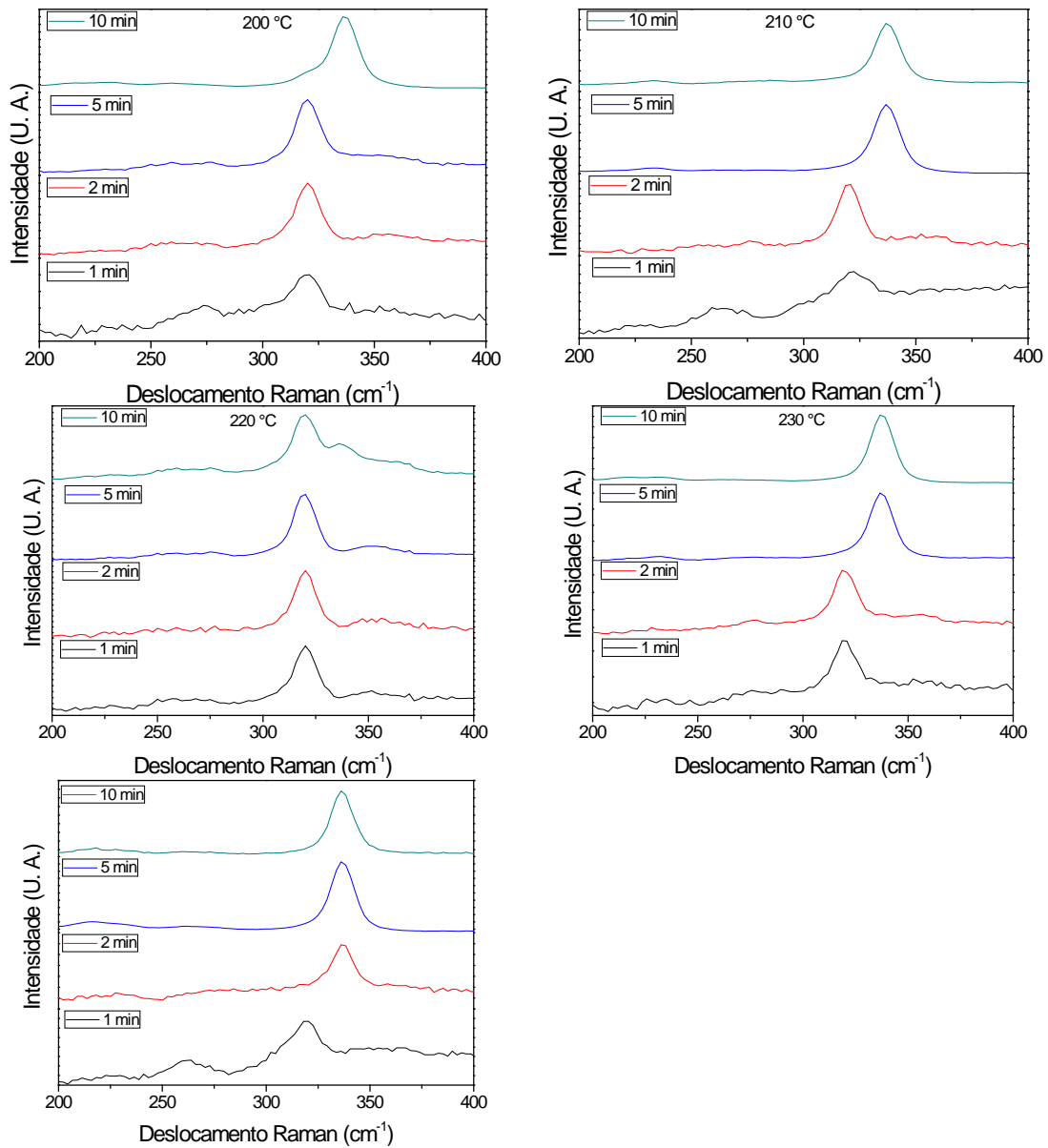


Figura 29: Espectros Raman das nanopartículas de $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ sintetizadas a 200 °C (a), 210 °C (b), 220 °C (c), 230 °C (d) e 240 °C (e).

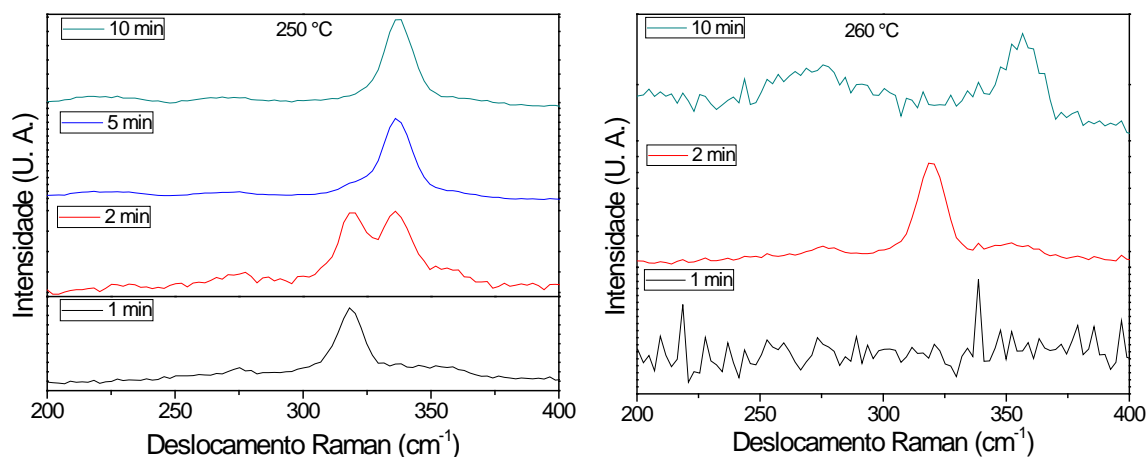


Figura 30: Espectros Raman das nanopartículas de $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ sintetizadas a 250 °C (a) e 250 °C.

Em alguns casos, as fases indicadas por espectroscopia Raman diferem daquelas mostradas na difração de raios-X. Isso pode indicar a formação de duas fases distintas na mesma síntese. A Tabela 2 traz, resumidamente, os principais resultados obtidos por espectroscopia Raman e difração de raios-X. Em ambos os resultados, apesar de algumas discrepâncias, é possível notar a evolução de composição das nanopartículas, de fases ricas em cobre para fases equivalentes em razão cobre-antimônio.

Tabela 2: Comparativo dos resultados obtidos por espectroscopia Raman e difração de raios-X.

Temp (°C)	Espectroscopia Raman				Difração de Raios-X			
	1 min	2 min	5 min	10 min	1 min	2 min	5 min	10 min
200	Cu_3SbS_4	Cu_3SbS_4	Cu_3SbS_4	CuSbS_2	Cu_3SbS_4	Cu_3SbS_4	Cu_3SbS_4	CuSbS_2
210	Cu_3SbS_4	Cu_3SbS_4	CuSbS_2	CuSbS_2	Cu_3SbS_4	Cu_3SbS_4	CuSbS_2	CuSbS_2
220	Cu_3SbS_4	Cu_3SbS_4	Cu_3SbS_4	Cu_3SbS_4	Cu_3SbS_4	Cu_3SbS_4	CuSbS_2	CuSbS_2
230	Cu_3SbS_4	Cu_3SbS_4	CuSbS_2	CuSbS_2	Cu_3SbS_4	CuSbS_2	CuSbS_2	CuSbS_2
240	Cu_3SbS_4	CuSbS_2	CuSbS_2	CuSbS_2	CuSbS_2	CuSbS_2	CuSbS_2	CuSbS_2
250	Cu_3SbS_4	Cu_3SbS_4	CuSbS_2	CuSbS_2	CuSbS_2	CuSbS_2	CuSbS_2	CuSbS_2
260	-	Cu_3SbS_4	-	CuSbS_2	-	CuSbS_2	CuSbS_2	CuSbS_2

6.5. Caracterização por espectroscopia de transmissão no infravermelho

No processo de síntese das partículas de sulfeto de cobre e antimônio, a oleilamina desempenhou papel como solvente, na formação dos precursores junto aos sais metálicos e ainda como ligante, evitando a aglomeração das nanopartículas. Com o objetivo de avaliar como ocorre a interação da oleilamina com as nanopartículas, foram obtidos espectros de FTIR de todas as amostras estudadas neste trabalho. A Figura 32 mostra o espectro de FTIR da oleilamina usada na síntese, como enviada do fornecedor.

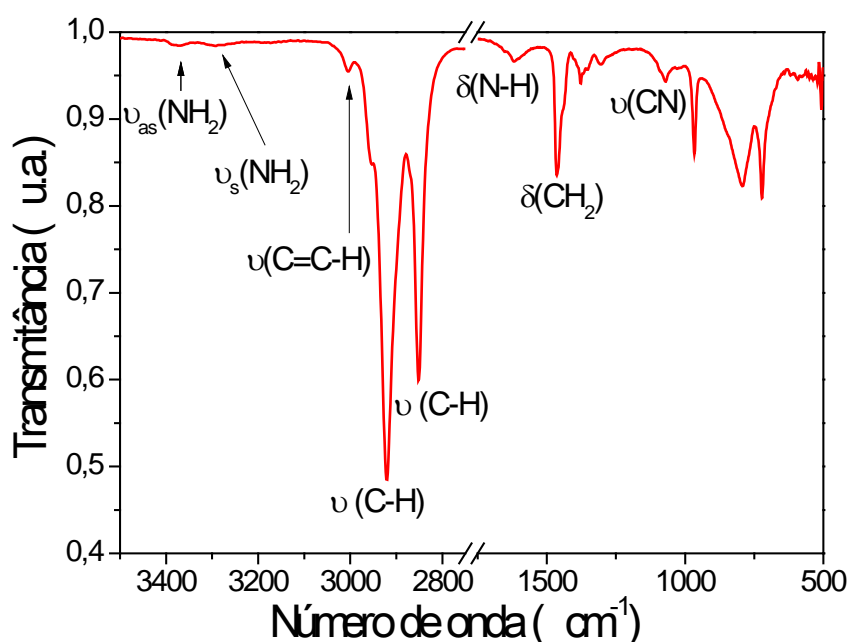


Figura 31: Espectro de transmitância de oleilamina usada na síntese de nanopartículas de Cu_xSb_yS_z.

Como pode ser observado, a oleilamina apresenta modos de vibração característicos de estiramento C-H em cerca de 2850 e 2918 cm⁻¹, estiramento de CH₂ em cerca de 1460 cm⁻¹ e de N-H em cerca de 3370, 3300 e 1620 cm⁻¹. A Tabela 3 atribui os picos encontrados aos seus respectivos grupos funcionais, de acordo com a literatura.

Tabela 3: Picos de transmitância IR de oleilamina e seus grupos funcionais.

Frequência (cm ⁻¹)	Modos vibracionais	Referência
3377, 3288	ν_{as} (NH ₂) e ν_s (NH ₂)	[152,160-162]
3005	δ (cis =C-H)	[152,160-162]
2921, 2852	ν_{as} (C-H) e ν_s (C-H)	[152,160-162]
1654	δ (-C=C)	[152,160-162]
1619	δ (NH ₂)	[160]
1461	δ (CH ₃)	[152]
1070	δ (C-N)	[152]
967	trans ν (-CH=)	[161,162]
794	δ (NH ₂)	[152,152]
721	δ (C-C)	[152]

A Figura 33 mostra os espectros de FTIR da oleilamina pura e das nanopartículas de Cu₃SbS₄, Cu₁₂Sb₄S₁₃ e CuSbS₂, às quais a oleilamina está ligada, a fim de comparar o comportamento da oleilamina como ligante nos diferentes compostos.

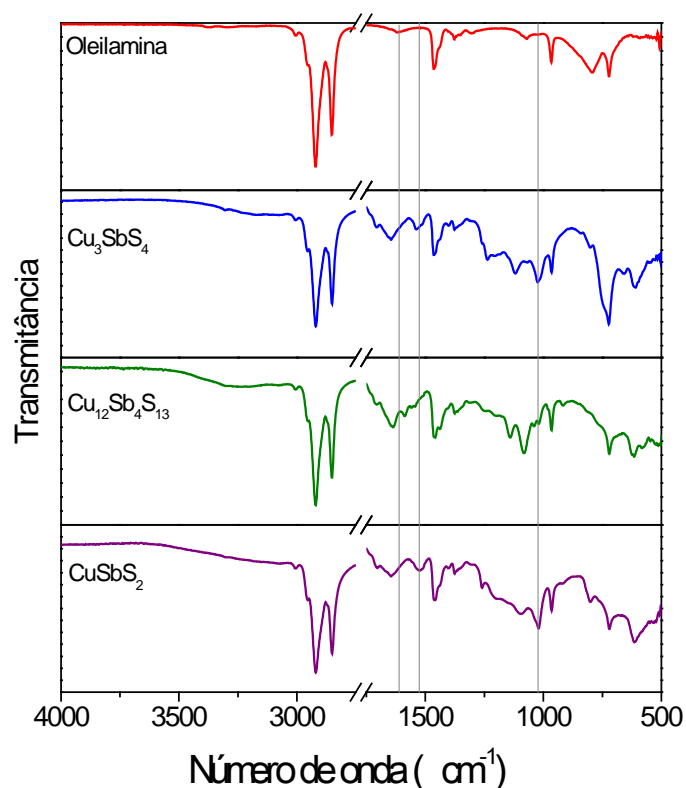


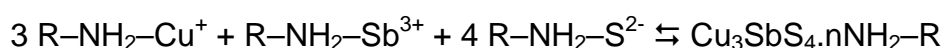
Figura 32: Espectro de transmitância de oleilamina (a) e nanopartículas de Cu₃SbS₄ sintetizada a 200 °C e 2 minutos de reação (b), Cu₁₂Sb₄S₁₃, sintetizadas a 260 °C e 2 minutos de reação (c) e CuSbS₂, sintetizadas a 230 °C e 2 minutos de reação (c).

Observando os picos dos espectros relativos às nanopartículas sintetizadas é possível perceber a manutenção do pico em 3005 cm^{-1} , referente à estrutura *cis* =C-H, mas também a emergência dos picos em 1640 cm^{-1} , o que pode indicar a oxidação da oleilamina em um grupo C=O. O oxigênio, nesse caso, pode ser fornecido ao sistema através do sal SbCl_3 , altamente higroscópico e cuja umidade pode não ter sido totalmente removida na etapa de degaseificação. Os picos relativos ao grupo NH_2 não são mais encontrados nos espectros das nanopartículas, o que indica que o nitrogênio interage diretamente com a superfície do nanocristal, perdendo sua ligação com o hidrogênio. Também é possível observar uma semelhança nos espectros das nanopartículas de diferentes compostos, mostrando que a interação entre o ligante e o nanocristal é a mesma, independentemente da composição obtida.

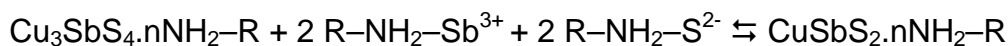
6.6. Proposta de mecanismo de reação

Com base nos dados revelados pela difratometria de raios-X e espectroscopia Raman, é possível propor um mecanismo de reação para a formação de nanopartículas de Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 . Em trabalhos anteriores, já foi reportado o uso de oleilamina em conjunto com cloretos metálicos para a formação de um complexo metal-oleilamina, que subsequentemente reage com o complexo de enxofre para formar os monômeros que darão origem às nanopartículas.⁽¹⁵²⁾

Nas seções 6.3 e 6.4 é mostrada a formação de um composto rico em cobre (Cu_3SbS_4) nos tempos iniciais de reação, seguida da conversão em CuSbS_2 , o que sugere que os precursores de antimônio possuem energia de ativação mais alta, fazendo com que as nanopartículas sejam formadas, inicialmente, com composições pobres nesse elemento. Essa observação é compatível com a Teoria de Pearson, de moleza e dureza dos ácidos e bases.⁽¹⁶³⁾ Nessa situação, o íon Sb^{3+} possui um caráter de ácido mais duro que o íon Cu^+ . Como a oleilamina é classificada como base dura,⁽¹⁶⁴⁾ de acordo com essa teoria, ela forma compostos mais estáveis com ácidos duros. Dessa forma, o seguinte mecanismo de reação para a formação das nanopartículas pode ser proposto:



Em seguida, ocorre a transformação da fase pobre em antimônio:



A dinâmica de crescimento das nanopartículas a partir desse mecanismo é ilustrada, qualitativamente, na Figura 34.

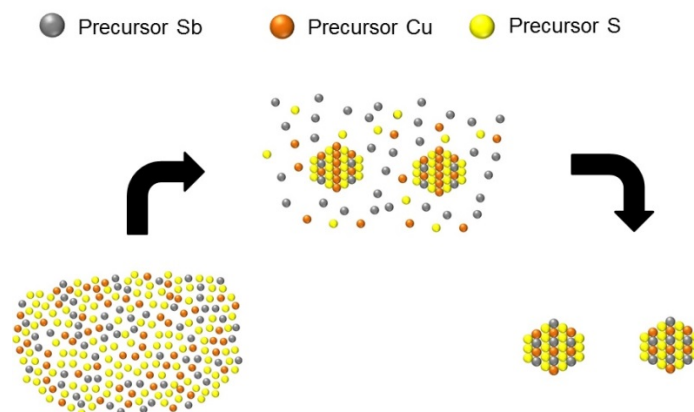


Figura 33: Representação qualitativa da dinâmica de crescimento das nanopartículas de Cu_3SbS_4 (centro) e CuSbS_2 (direita).

6.6. Caracterização das Células Solares Sensibilizadas com Cu_3SbS_4 e CuSbS_2

Com o objetivo de avaliar a capacidade das nanopartículas de $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ em sensibilizar filmes mesoporosos de TiO_2 e gerar fotocorrente, foram montadas células solares sensibilizadas por essas nanopartículas. As Figuras 35 e 36 mostram as curvas de corrente *versus* potencial dos dispositivos montados utilizando Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 como sensibilizador. As medidas foram realizadas em um intervalo de potencial de -0,4 V a 1,0 V. Através da análise da Figura 36, é observada a geração de fotocorrente em todos os dispositivos e que a maior fotocorrente de ca. $0,22 \text{ mA.cm}^{-2}$ foi obtida por um dispositivo sensibilizado com Cu_3SbS_4 .

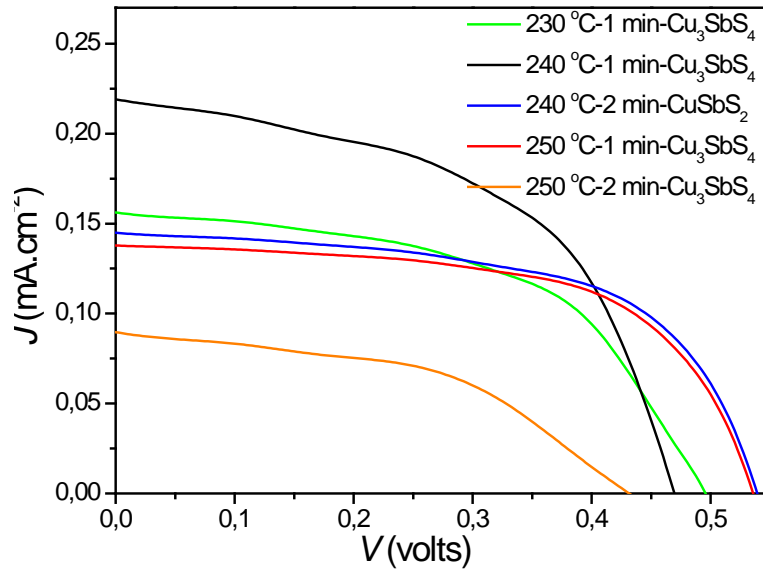


Figura 34: Curvas de corrente versus potencial para os dispositivos utilizando Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 como sensibilizador.

A fim de avaliar o comportamento elétrico do dispositivo e sua eficiência, a potência máxima (P_{max}) dos dispositivos foi calculada. Esse valor é obtido quando a resistência externa se iguala à resistência interna da célula, ou seja, o produto de corrente *versus* potencial é máximo. Esse ponto corresponde à corrente máxima (I_m) e o potencial máximo (V_m). O fator de forma (FF) (equação 24) é definido a razão entre a potência produzida pela célula solar e a potência teórica (P_{th}), que é obtida através do produto da corrente de curto circuito (I_{sc}) com o potencial de circuito aberto (V_{oc}). Quanto mais a curva de potencial versus corrente se aproxima da forma retangular, maior é a potência máxima e a eficiência.

$$\text{FF} = \frac{P_{\text{max}}}{P_{\text{th}}} = \frac{I_m \times V_m}{I_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}}} \quad (24)$$

A eficiência (η) de conversão de luz solar em eletricidade para uma célula solar é definida pela potência máxima dividida pela potência da radiação incidente, de acordo com a equação 25. As condições mais frequentes são de irradiância 100 mW cm^{-2} , espectro de referência AM 1.5 e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$,

$$\eta = \left(\frac{P_{\text{max}}}{\text{Irradiância} \times \text{Área}} \right) \times 100\% \quad (25)$$

Nas Tabelas 4 e 5, são mostrados os parâmetros elétricos, o fator de forma e a eficiência calculada para os dispositivos caracterizados nas Figuras 35 e 36. Exceto o dispositivo sensibilizado com Cu_3SbS_4 obtido após 1 minuto a $230\text{ }^\circ\text{C}$, todos os outros dispositivos apresentaram bom fator de forma e potencial de circuito aberto similar a valores anteriormente descritos na literatura. A baixa eficiência dos dispositivos está relacionada com a pequena geração de fotocorrente. Esse resultado já era esperado, uma vez que o filme mesoporoso de TiO_2 é constituído por nanopartículas com cerca de 20 nm de diâmetro, portanto o espaço entre as partículas é muito pequeno para permitir que nanopartículas de Cu_3SbS_4 ou CuSbS_2 , com cerca de 20 nm (Figuras 12 a 20), possam migrar dentro do filme e sensibilizar todas as camadas de TiO_2 . De fato, é muito provável que somente a camada mais externa foi sensibilizada.

Tabela 4: Potencial de circuito aberto (V_{oc}), corrente de curto circuito (I_{sc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η).

Sensibilizador	J_{sc} (mA.cm²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Cu_3SbS_4 (230 °C/1 min)	0,16	0,50	32	0,007
Cu_3SbS_4 (240 °C/1 min)	0,22	0,47	52	0,054
CuSbS_2 (240 °C/2 min)	0,14	0,53	61	0,047
Cu_3SbS_4 (250 °C/1 min)	0,14	0,53	63	0,046
Cu_3SbS_4 (250 °C/2 min)	0,09	0,42	48	0,018

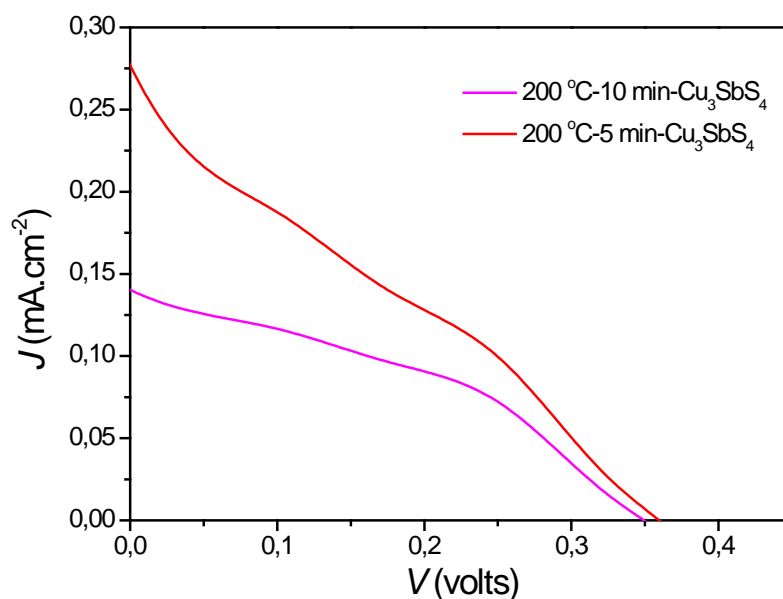


Figura 35: Curvas de corrente versus potencial para os dispositivos utilizando Cu_3SbS_4 como sensibilizador.

Tabela 5: Potencial de circuito aberto (V_{oc}), corrente de curto circuito (I_{sc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η) obtidos da Figura 36.

Sensibilizador	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^2$)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
200 °C-10 min- Cu_3SbS_4	0,14	0,35	42	0,021
200 °C-5 min- Cu_3SbS_4	0,27	0,35	28	0,028

Em um dispositivo ideal, não existiria nenhuma perda de eficiência devido à resistência ao transporte de cargas. Entretanto, em dispositivos reais, os portadores de carga enfrentam resistências ao seu movimento de um ponto a outro, no dispositivo. Essas resistências são chamadas de resistência em série e resistência em paralelo. Idealmente, a resistência em paralelo tenderia ao infinito, de modo que não haveria outro caminho para elétron a não ser através do dispositivo, enquanto que a resistência em série tenderia a zero. Analisando as Figuras 35 e 36, é possível observar que os dispositivos sensibilizados com nanopartículas sintetizadas a 230, 240 e 250 °C apresentam menor resistência em série em comparação com os dispositivos sensibilizados com nanopartículas sintetizadas a 200 °C e, portanto, possuem transporte de carga mais favorável.

Conclusões

5. Conclusões

Nanopartículas de sulfeto de cobre e antimônio foram sintetizadas em diferentes temperaturas e com diferentes tempos de reação. A temperatura de síntese apresentou efeito no comportamento químico da oleilamina e na estrutura das nanopartículas. Em baixas temperaturas, a síntese resultou em nanopartículas polimórficas, apresentando principalmente triângulos, nanorods e semi-esféricos. Temperaturas maiores resultaram em nanopartículas com formato semi-esférico. Essa diferença se deve à menor taxa de nucleação, gerando uma menor taxa de consumo dos monômeros, o que aumenta o tempo de nucleação. Esse tempo maior faz com que os núcleos surjam em diferentes ambientes de concentração de monômeros, levando a diferentes dinâmicas de crescimento. Isso produz partículas com diferentes formatos.

Outro efeito da temperatura foi o comportamento da oleilamina. Temperaturas mais baixas resultaram na formação de trióxido de antimônio como subproduto, enquanto que temperaturas maiores geraram como subproduto antimônio metálico. Em altas temperaturas, a oleilamina passa a agir como doador de elétrons, se tornando um agente redutor aos precursores disponíveis. Como o cobre reage mais rapidamente, sendo fixado nas partículas ricas em cobre (Cu_3SbS_4 e $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), o precursor disponível para ser reduzido é o de antimônio.

A composição das nanopartículas, por sua vez, foi afetada principalmente pelo tempo de reação. No início das reações, foi verificada maior formação de compostos ricos em cobre, enquanto que em tempos maiores de reação, como 5 e 10 minutos, percebeu-se a formação de CuSbS_2 . A formação desse composto é mais favorável termodinamicamente, como explicado na seção 6.2. Sua formação tardia pode ser explicada pela maior energia de ativação do precursor de antimônio, que resulta em uma cinética mais rápida para a formação de compostos como Cu_3SbS_4 e $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, para posterior conversão em CuSbS_2 .

Os efeitos da temperatura e do tempo de reação na síntese de nanopartículas de sulfeto de cobre e antimônio apresentados nesse trabalho

podem servir para o design de novas sínteses desses materiais, bem como de novos semicondutores ternários ou quaternários.

As nanopartículas de Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 foram usadas na sensibilização de células solares baseadas em filme de TiO_2 , resultando na geração de fotocorrente de até $0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$. Porém, como o tamanho das nanopartículas sensibilizadoras é muito próximo ao tamanho das partículas do filme, é provável que a sensibilização tenha ocorrido apenas na camada mais externa, resultando em dispositivos com baixa eficiência. Esse problema pode ser resolvido a partir da melhoria das técnicas de síntese para obtenção de partículas menores e com estreita distribuição de tamanhos.

6. Referências

1 BAWENDI, M. G., MURRAY, C. B., NORRIS, D. J. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (19), 8706-8715, 1993.

2 ALIVISATOS, A. P., BRUCHEZ Jr., M., MORONNE, M., GIN, P., WEISS, S. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels, *Science*, 281, 2013-2016, 1998.

3 KAMAT, P. V. Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters, *J. Phys. Chem.*, 112, 18737-18753, 2008.

4 CAREY, G. H., ABDELHADY, A. L., NING, Z., THON, S. M., BAKR, O. M., SARGENT, E. H. Colloidal Quantum Dot Solar Cells. *Chem. Rev.*, 115, 2732–12763, 2015.

5 KOLNY-OLESIK, J.; WELLER, H. Synthesis and Application of Colloidal CuInS₂ Semiconductor Nanocrystals. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 5, p. 12221–12237, 2013.

6 GONG, F.; TIAN, S.; LIU, B.; XIONG, D.; ZHAO, X. Oleic acid assisted formation mechanism of CuInS₂ nanocrystals with tunable structures. *RSC Advances*, v. 4, p. 36875–36881, 2014.

7 PANTHANI, M.G.; STOLLE, C.J.; REID, D.K.; RHEE, D.J.; HARVEY, T.B.; AKHAVAN, V.A.; YU, Y.; KORGEL, B.A. CuInSe₂ Quantum Dot Solar Cells with High Open-Circuit Voltage. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 4, p. 2030–2034, 2013.

8 STOLLE, C.J.; HARVEY, T.B.; PERNIK, D.R.; HIBBERT, J.I.; DU, J.; RHEE, D.J.; AKHAVAN, V.A.; SCHALLER, R.D.; KORGEL, B.A. Multiexciton Solar Cells of CuInSe₂ Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 5, p. 304-309, 2014.

9 SUEHIRO, S., HORITA, K., YUASA, M., TANAKA, T., FUJITA, K., ISHIWATA, Y., SHIMANOE, K., KIDA, T. Synthesis of Copper–Antimony–Sulfide Nanocrystals for Solution-Processed Solar Cells. *Inorganic Chemistry*, 54, 7840-7845, 2015.

10 ZOU, Y. e JIANG, J. Colloidal synthesis of chalcostibite copper antimony sulfide nanocrystals. *Materials Letters*, 123, 66–69, 2014.

11 VAN EMBDEN, J., e TACHIBANA, Y. Synthesis and characterisation of famatinite copper antimony sulfide nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 11466-11469, 2012.

12 RAMASAMY, K., SIMS, H., BUTLER, W. H., GUPTA, A. Selective nanocrystal synthesis and calculated electronic structure of all four phases of copper-antimony-sulfide. *Chemistry of Materials*, 26, 2891–2899, 2014.

-
- 13 LIU, Y., YANG, J., GU, E., CAO, T., SU, Z., JIANG, L., YAN, C., HAO, X., LIU, F., LIU, Y. Colloidal synthesis and characterisation of Cu_3SbSe_3 nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 6363-6367, 2014.
- 14 IKEDA, S., SOGAWA, S., TOKAI, Y., SEPTINA, W., HARADA, T., MATSUMURA, M. Selective production of CuSbS_2 , Cu_3SbS_3 , and Cu_3SbS_4 nanoparticles using a hot injection protocol. *RSC Adv.*, 4, 40969–40972, 2014.
- 15 LIU, H., OWEN, J. S., ALIVISATOS, A. P. Mechanistic Study of Precursor Evolution in Colloidal Group II-VI Semiconductor Nanocrystal Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 305-312, 2007.
- 16 THANH, N. T. K., MACLEAN, N., MAHIDDINE, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical Reviews*, 114, 7610–7630, 2014.
- 17 GARCÍA-RODRÍGUEZ, R. e LIU, H. Mechanistic insights into the role of alkylamine in the synthesis of CdSe nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 136, 1968–1975, 2014.
- 18 DE NOLF, K., CAPEK, R. K., ABE, S., SLUYDTS, M., JANG, Y., MARTINS, J. C., COTTENIER, S., LIFSHITZ, E., HENS, Z. Controlling the size of hot injection made nanocrystals by manipulating the diffusion coefficient of the solute. *Journal of the American Chemical Society*, 137, 2495–2505, 2015.
- 19 KWON, S. G. e HYEON, T. Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods, *Small*, 7, No. 19, 2685-2702, 2011.
- 20 LUO, Z., XU D., WU, S-T. Emerging Quantum-Dots-Enhanced LCDs. *Journal of Display Technology*, 10, 526–539, 2014.
- 21 KAMAT, P V. Quantum Dot Solar Cells. The Next Big Thing in Photovoltaics, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 903-918, 2013.
- 22 KAMAT, P. V. Meeting the clean energy demand: nanostucture architectures for solar energy conversion. *J. Phys. Chem. C*, 111, 2834–2860, 2007.
- 23 REISS, P. Synthesis of semiconductor nanocrystals in organic solvents. In *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*. Editor Andrey Rogach, Editora SpringerWien, Viena, Áustria, 2008.
- 24 YANG, Y-H e CHEN, Y-T. Solvothermal Preparation and Spectroscopic Characterization of Copper Indium Diselenide Nanorods. *J. Phys. Chem. B*, 110, 17370-17374, 2006.
- 25 YANG, J., WU, Y., MO, X., YU, W., XIE, Y., QIAN, Y. Elemental Solvothermal Reaction To Produce Ternary Semiconductor CuInE_2 (E = S, Se) Nanorods. *Inorg. Chem.*, 39, 2964-2965, 2000.

26 SCHIAVON, M. A.; SILVA, F. O.; VIOL, L. C. S.; FERREIRA, D. L.; ALVES, J. L. A. O Estado da Arte da Síntese de Semicondutores Nanocristalinos Coloidais, *Quim. Nova*, Vol. 33, 9, 1933-1939, 2010.

27 ARCHANA, J., NAVANEETHAN, M., HAYAKAWA, Y., PONNUSAMY, S., MUTHAMIZHCHELVAN, C. Effects of multiple organic ligands on size uniformity and optical properties of ZnSe quantum dots. *Materials Research Bulletin*, 47, 1892-1897, 2012.

28 ISHIKAWA, T., NISHIMURA, T., KOHMOTO, S., ASAKAWA, K. Size-controlled InAs single quantum-dot structures on GaAs surfaces patterned by *in-situ* electron-beam lithography. *Appl. Phys. Lett.*, 76, 167-169, 2000.

29 YANG, J., LING, T., WU, W-T., LIU, H., GAO, M-R., LING, C., LI, L., DU, X-W. A top-down strategy towards monodisperse colloidal lead sulphide quantum dots. *Nature Communications*, 4, 1695, 2013.

30 BERA, D., QIAN, L., TSENG, T-K., HOLLOWAY, P. H. Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review, *Materials*, 3, 2260-2345, 2010.

31 GANGULI, A. K., GANGULY, A., VAIDYA, S. Microemulsion-based synthesis of nanocrystalline materials. *Chem. Soc. Rev.*, 39, 474-485, 2010.

32 ESLAMIAN, M. e SHEKARRIZ, M. Recent Advances in Nanoparticle Preparation by Spray and Microemulsion Methods. *Recent Patents on Nanotechnology*, 3, 99-115, 2009.

33 LUISI, P. L. Enzymes Hosted in Reverse Micelles in Hydrocarbon Solution. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 24, 439-450, 1985.

34 PETIT, C., LIXON, P., PILENI, M. P. Synthesis of Cadmium Sulfide in Situ in Reverse Micelles. 2. Influence of the Interface on the Growth of the Particles. *The Journal of Physical Chemistry*, 94, 1598-1603, 1990.

35 CHUSHING, B. L., KOLESNICHENKO, V. L., O'CONNOR, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Synthesis of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.*, 104, 3893-3946, 2004.

36 KIM, J. Y., KUMTA, P. N., PHILLIPS, B. L., RISBUD, S. H. A Versatile Chemical Strategy for Ultrafine AlN and Al-O-N Powders. *J. Phys. Chem. B*, 104, 7895-7907, 2000.

37 SRIRAM, M. e KUMTA, P. N. The thio-sol-gel synthesis of titanium disulfide and niobium disulfide Part 1. *Materials chemistry. J. Mater. Chem.*, 8, 2441-2451, 1998.

38 LIU, N. e YANG, P. Highly luminescent hybrid SiO₂-coated CdTe quantum dots: synthesis and properties. *Luminescence*, 28, 542-550, 2013.

39 RAJAMATHI, M. e SESHADRI, R. Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal/solvothermal reactions. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, 337-345, 2002.

40 OGURI, Y., RIMAN, R. E., BOWEN, H. K. Processing of anatase prepared from hydrothermally treated alkoxy-derived hydrous titania. *J. Mater. Sci.*, 23, 2897-2904, 1988.

41 MASUI, T., HIRAI, H., HAMADA, R., IMANAKA, N., ADACHI, G., SAKATA, T., MORI, H. Synthesis and characterization of cerium oxide nanoparticles coated with turbostratic boron nitride. *J. Mater. Chem.*, 13, 622-627, 2003.

42 YANG, J., CHENG, G-H., ZENG, J-H., YU, S-H., LIU, X-M., QIAN, Y-T. Shape Control and Characterization of Transition Metal Diselenides MSe_2 ($M = Ni, Co, Fe$) Prepared by a Solvothermal-Reduction Process. *Chem. Mater.*, 13, 848-853, 2001.

43 PENG, Q., DONG, Y., DENG, Z., SUN, X., LI, Y. Low-Temperature Element-Direct-Reaction Route to II-VI Semiconductor Nanocrystalline ZnSe and CdSe.

44 LI, Y-D., DUAN, X-F., QIAN, Y-T., YANG, L., JI, M-R., LI, C-W. Solvothermal Co-reduction Route to the Nanocrystalline III-V Semiconductor InAs. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 7869-7870, 1997.

45 LONG, Y-M., ZHAO, Q-L., ZHANG, Z-L., TIAN, Z-Q., PANG, D-W. Electrochemical methods – important means for fabrication of fluorescent nanoparticles. *Analyst*, 137, 805-815, 2012.

46 GOLAN, Y., MARGULIS, L., RUBINSTEIN, I., HODES, G. Epitaxial Electrodeposition of CdSe Nanocrystals on Gold. *Langmuir*, 8, 749-752, 1992.

47 AIHARA, S., ISHII, R., FUKUHARA, M., KAMATA, N., TERUNUMA, D., HIRANO, Y., SAITO, N., ARAMATA, M., KASHIMURA, S. Electroreductive synthesis and optical characterization of silicon nanoparticles. *J. Non-Cryst. Solids*, 296, 135–138, 2001.

48 CHOI, J., WANG, N. S., REIPA, V. Electrochemical Reduction Synthesis of Photoluminescent Silicon Nanocrystals. *Langmuir*, 25, 7097-7102, 2009.

49 SUN, H. e MU, J. SILAR Deposition of CdS Thin Films on Glass Substrates Modified with 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 26, 719-722, 2005.

50 CHAUDHURI, R. G. e PARIA, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.*, 112, 2373-2433, 2012.

51 LEE, H. J., WANG, M., CHEN, P., GAMELIN, D. R., ZAKEERUDDIN, S. M., GRÄTZEL, M., NAZEERUDDIN, M. K. Efficient CdSe Quantum-Dot Sensitized Solar Cells Prepared by an Improved Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Process. *Nano Lett.*, 9, 4221-4227, 2009.

52 MALI, S. S., DESAI, S. K., KALAGI, S. S., BETTY, C. A., BHOSALE, P. N., DEVAN, R. S., MA, Y-R., PATIL, P. S. PbS quantum dot sensitized anatase TiO₂ nanocrystals for quantum dot-sensitized solar cell applications. *Dalton Trans.*, 41, 6130-6136, 2012.

53 LI, H., WANG, C., PENG, Z., FU, X. A Review on the Synthesis Methods of CdSeS-Based Nanostructures. *Journal of Nanomaterials*, Article ID 519385, 2015.

54 DONEGÁ, C. M., LILJEROTH, P., VANMAEKELBERGH, D. Physicochemical Evaluation of the Hot-Injection Method, a Synthesis Route for Monodisperse Nanocrystals. *Small*, 1, 1152-1162, 2005.

55 KWON, S. G. e HYEON, T. Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods. *Small*, 7, 2685-2702, 2011.

56 LAMER, V. K. e DINEGAR, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (11), 4847-4854, 1950.

57 ABE, S., CAPEK, R. K., GEYTER, B. D., HENS, Z. Reaction Chemistry/Nanocrystal Property Relations in the Hot Injection Synthesis, the Role of the Solute Solubility. *ACS Nano*, 7(2), 943-949, 2013.

58 RAO, C. N. R. Achim Müller and Cheetham, A. K. *Nanomaterials Chemistry: recent developments and new directions*; Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2007; p 139.

59 REISS, P.; PROTIÈRE, M.; LI, L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals, *Small*, 5, No 2, 154-168, 2009.

60 ARCHANA, J., NAVANEETHAN, M., HAYAKAWA, Y., PONNUSAMY, S., MUTHAMIZHCHELVAN, C. Effects of multiple organic ligands on size uniformity and optical properties of ZnSe quantum dots. *Materials Research Bulletin*, 47, 1892-1897, 2012.

61 SUPRAN, G. J., SHIRASAKI, Y., SONG, K. W., CARUGE, J.-M., KAZLAS, P. T., COE-SULLIVAN, S., ANDREW, T. L., BAWENDI, M. G., Bulović, V. QLEDs for displays and solid-state lighting. *MRS Bulletin*, 38(09), 703-711, 2013.

62 KONG, Y. L., TAMARGO, I. A., KIM, H., JOHNSON, B. N., GUPTA M. K., KOH, T-W., CHIN, H-A., STEINGART, D. A., RAND, B. P., MCALPINE, M. C. 3D Printed Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *Nano Lett.*, 2014, 14 (12), pp 7017-7023.

63 CHEN, Z e WU, D. Colloidal ZnSe quantum dots as pH probes for study of enzyme reaction kinetics by fluorescence spectroscopic technique, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 414, 174-179, 2012.

64 FU, D., WANG, Y., ZHENG, J., ZHANG, Z., YUAN, C. CdTe nanocrystals as luminescent probes for detecting ATP, folic acid and L-cysteine in aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 342, 102-106, 2009.

65 IJIMA, Y., SAKAUE, H., AIKAWA, A. Anodized-aluminum as quantum dot support for global temperature sensing from 100 to 500 K, *Sensors and Actuators B*, 150, 569-573, 2010.

66 LIU, X., WU, D., CHEN, Z., HUANG, G. ZnSe quantum dots based fluorescence sensors for Cu²⁺ ions, *Sensors and Actuators A*, 205, 72-78, 2014.

67 PAK, C., WOO, J. Y., LEE, K., KIM, W. D., YOO, Y., LEE, D. C. Extending the Limit of Low-Energy Photocatalysis: Dye Reduction with PbSe/CdSe/CdS Core/Shell/Shell Nanocrystals of Varying Morphologies under Infrared Irradiation, *J. Phys. Chem. C*, 116, 25407-25414, 2012.

68 WILKER, M. B., SCHNITZENBAUMER, K. J., DUKOVIC, G. Recent Progress in Photocatalysis Mediated by Colloidal II-VI Nanocrystals, *Isr. J. Chem.* 52, 1002-1015, 2012.

69 ZHAO, J., HOLMES, M. A., OSTERLOH, F. E. Quantum Confinement Controls Photocatalysis: A Free Energy Analysis for Photocatalytic Proton Reduction at CdSe Nanocrystals, *ACS Nano*, 7, No. 5, 4316-4325, 2013.

70 ALIVISATOS, A. P., GU, W., LARABELL, C. Quantum Dots as Cellular Probes, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 7, 55-76, 2005.

71 JAMIESON, T., BAKHSHI, R., PETROVA, D., POCOCK, R., IMANI, M., SEIFALIAN, A. M. Biological applications of quantum dots, *Biomaterials*, 28, 4717-4732, 2007.

72 NOCERA, D. G., BAWENDI, M. G., SOMERS, R. C. CdSe nanocrystal based chem-/bio- sensors, *Chem. Soc. Rev.*, 36, 579-591, 2007.

73 AZZAZY, H. M. E., MANSOUR, M. M. H., KAZMIERCZAK, S. C. From diagnostics to therapy: Prospects of quantum dots, *Clinical Biochemistry*, 40, 917-927, 2007.

74 MICHALET, X, PINAUD, F. F., BENTOLILA, L. A., TSAY, J. M. DOOSE, S., LI, J. J., SUNDARESAN, G., WU, A. M., GAMBHIR, S. S., WEISS, S. Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics, *Science*, 307, 538-544, 2005.

75 CHAN, W. C. W. e NIE, S. Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection. *Science*, 281, 2016-2018, 1998.

76 ALIVISATOS, P. The use of nanocrystals in biological detection. *Nature Biotechnology*, 22, 47-52, 2004.

77 JOVIN, T. M. Quantum dots finally come of age. *Nature Biotechnology*, 21,41-46, 2003.

78 PARAK, W. J., BOUDREAU, R., LE GROS, M., GERION, D., ZANCHET, D., MICHEEL, C. M., WILLIAMS, S. C., ALIVISATOS, A. P., LARABELL, C. Cell Motility and Metastatic Potential Studies Based on Quantum Dot Imaging of Phagokinetic Tracks. *Advanced Materials*, 14, 882-885, 2002.

79 DUBERTRET, B., SKOURIDES, P., NORRIS, D. J., NOIREAUX, V., BRIVANLOU, A. H., LIBCHABER, A. In Vivo Imaging of Quantum Dots Encapsulated in Phospholipid Micelles. *Science*, 298, 1759-1762.

80 TAYLOR, J. R., FANG, M. M., NIE, S. Probing Specific Sequences on Single DNA Molecules with Bioconjugated Fluorescent Nanoparticles. *Analytical Chemistry*, 72, 1979-1986, 2000.

81 HAN, M., GAO, X., SU, J. Z., NIE S. Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical codes of biomolecules. *Nature Biotechnology*, 19, 631-635, 2001.

82 WEGNER, K. D. e HILDEBRANDT, N. Quantum dots: bright and versatile in vitro and in vivo fluorescence imaging biosensors. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 4792,2015.

83 MING, K., KIM, J., BIONDI, M. J., SYED, A., CHEN, K., LAM, A., OSTROWSKI, M., REBBAPRAGADA, A., FELD, J. J., CHAN, W. C. W. Integrated Quantum Dot Barcode Smartphone Optical Device for Wireless Multiplexed Diagnosis of Infected Patients. *ACSNano*, 9, No. 3, 3060-3074, 2015.

84 BOTTRILL, M. e GREEN, M. Some aspects of quantum dot toxicity. *Chem. Commun.*, 47, 7039-7050, 2011.

85 HARDMAN, R. A Toxicologic Review of Quantum Dots: Toxicity Depends on Physicochemical and Environmental Factors. *Environ. Health. Perspect.*, 114, 165-172, 2006.

86 PELLELY, J. L., DAAR, A. S., SANER, M. A. State of Academic Knowledge on Toxicity and Biological Fate of Quantum Dots. *Toxicol. Sci.*, 112, 276-296, 2009.

87 DERFUS, A. M., CHAN, W. C. W., BHATIA, S. N. Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots. *Nano Lett.*, 4, No. 1, 11-18, 2004.

88 BRUNETTI, V., CHIBLI, H., FIAMMENGO, R., GALEONE, A., MALVINDI, M. A., VECCHIO, G., CINGOLANI, R., NADEAU, J. L., POMPA, P. P. InP/ZnS as a safer alternative to CdSe/ZnS core/shell quantum dots: in vitro and in vivo toxicity assessment. *Nanoscale*, 5, 307–317, 2013.

89 LIN, G., OUYANG, Q., HU, R., DING, Z., TIAN, J., YIN, F., XU, G., CHEN. Q., WANG. X., YONG, K-T. In vivo toxicity assessment of non-cadmium

quantum dots in BALB/c mice. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 11, 341-350, 2015.

90 HOWES, P. D., CHANDRAWATI, R., STEVENS, M. M. Colloidal nanoparticles as advanced biological sensors. *Science*, 346, 6205, 53, 2014.

91 NANN, T. e SKINNER, W. M. Quantum Dots for Electro-Optic Devices, *ACS Nano*, Vol. 5, 7, 5291-5295, 2011.

92 COLVIN, V. L., SCHLAMP, M. C., ALIVISATOS, A. P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*, 370, 354-357, 1994.

93 SUPRAN, G. J., SHIRASAKI Y., SONG K. W., CARUGE J-M., KAZLAS P. T., COE-SULLIVAN, S., ANDREW, T. L., BAWENDI M. G., BULOVIC, V. QLEDs for displays and solid-state lighting. *MRS Bulletin*, 38, 703-711, 2013.

94 UGARTE, I., CASTELLÓ, I., PALOMARES, E., PACIOS, R. Quantum Dots as Light Indicators for Emitting Diodes and Biological Coding, in *Quantum Dots – A Variety of New Applications*, Dr. Ameenah Al-Ahmadi (Ed.), ISBN 978-953-51-0483-4, 2012.

95 GRIM, J. Q., MANNA, L., MOREELS, I. A sustainable future for photonic colloidal nanocrystals. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 5897, 2015.

96 TAN, Z., XU, J., ZHANG, C., ZHU, T., ZHANG, F., HEDRICK, B., PICKERING, S., WU, J., SU, H., GAO, S., WANG, A. Y., KIMBALL, B., RUZYLLO, J., DELLAS, N. S., MOHNEY S. E. Colloidal nanocrystal-based light-emitting diodes fabricated on plastic toward flexible quantum dot optoelectronics. *J. Appl. Phys.*, 105, 034312, 2009.

97 YANG, X., MUTLUGUN, E., DANG, C., DEV, K., GAO, Y., TAN, S. T., SUN, X. W., DEMIR, H. V. Highly Flexible, Electrically Driven, Top-Emitting, Quantum Dot Light-Emitting Stickers. *AcsNano*, Vol. 8, No. 8, 8224–8231, 2014.

98 DAI, X., ZHANG, Z., JIN, Y., NIU, Y., CAO, H., LIANG. X., CHEN, L., WANG, J, PENG, X. Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots. *Nature*, 515, 96, 2014.

99 KIM, T-H., CHO, K-S., LEE, E. K., LEE, S. J., CHAE, J., KIM, J. W., KIM, D. H., KWON, J-Y., AMARATUNGA, G., LEE, S. Y., CHOI, B. L., KUK, Y., KIM, J. M., KIM, K. Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing. *Nature Photonics*, 5, 176-182, 2011.

100 LUO, Z., XU, D., WU, S-T. Emerging Quantum-Dots-Enhanced LCDs. *Journal of Display Technology*, 10, 526-539, 2014.

101 CHEN, J., KAN, S., LEE, E., GENSLER, S., HARTLOVE, J. Quantum dot enhanced high color gamut LCDs. *Advances in Display Technologies V*, 93850F, 2015.

102 <http://www.laserfocusworld.com/articles/print/volume-36/issue-12/buyers-guide-2001/photodetectors/introduction-to-photodetectors-and-applications.html> acessado em 11-02-2016, às 14:25.

103 PAN, D., TOWE, E., KENNERLY, S. Normal-incidence intersubband „In, Ga...As/GaAs quantum dot infrared photodetectors. Appl. Phys. Lett., 73, 1937, 1998.

104 WU, J., CHEN, S., SEEDS, A., LIU, H. Quantum dot optoelectronic devices: lasers, photodetectors and solar cells. J. Phys. D: Appl. Phys., 48, 363001, 2015.

105 LHUILLIER, E., SCARAFAGIO, M., HEASE, P., NADAL, B., AUBIN, H., XU, X. Z., LEQUEUX, N., PATRIARCHE, G., ITHURRIA, S., DUBERTRET, B. Infrared Photodetection Based on Colloidal Quantum-Dot Films with High Mobility and Optical Absorption up to THz. Nano Lett., 16, 1282–1286, 2016.

106 BAO, J. e BAWENDI, M. G. A colloidal quantum dot spectrometer. Nature, 523, 67-70, 2015.

107 SARGENT, E., CLIFFORD, J., KONSTANTATOS, G., HOWARD, I., KLEM, E. J. D., LEVINA, L. Quantum dot optical devices with enhanced gain and sensitivity and methods of making same. US Pat. US8102693 B2, 24 jan. 2012.

108 <http://www.invisage.com/news/> acessado em 11/02/2016, às 17:20.

109 ABERASTURI, D. J., MONTENEGRO, J-M., LARRAMENDI, I. R., ROJO, T., KLAR, T. A., ALVAREZ-PUEBLA, R., LIZ-MARZÁN, L. M., PARAK, W. J. Optical Sensing of Small Ions with Colloidal Nanoparticles. Chem. Mater., 24, 738-745, 2012.

110 ISHIKAWA, M., VASUDEVANPILLAI, B., MAKITA, Y., SONODA, A., YOKOYAMA, H., BABA, Y. Temperature-Sensitive Photoluminescence of CdSe Quantum Dot Clusters, J. Phys. Chem. B, 109, 13899-13905, 2005.

111 MA, Q. e SU, X. Advances in the application of QD-based intracellular sensing systems. Applied Spectroscopy Reviews, 51, 162-181, 2016.

112 CHEN, Y. e ROSENZWEIG, Z. Luminescent CdS Quantum Dots as Selective Ion Probes, Anal. Chem., 74, 5132-5138, 2002.

113 LIU, X., WU, D., CHEN, Z., HUANG, G. ZnSe quantum dots based fluorescence sensors for Cu²⁺ ions, Sensors and Actuators A, 205, 72-78, 2014.

114 BORGHAIN, R., BORUAH, P. K., BARUAH, S. Heavy-metal ion sensor using chitosan capped ZnS quantum dots. Sensors and Actuators B: Chemical, 226, 534-539, 2016.

115 ZHANG, S. GE, S., ZHANG, C., ZHU, Y., YU, J. BSA activated CdTe quantum dot nanosensor for antimony ion detection, Analyst, 135, 111-115, 2010.

116 JIANG, B., CHEN, Z., CHEN, J., LIANG, Q., WU, D., ZENG, Y. ZnSe quantum dots based fluorescence quenching method for determination of paeoniflorin, *Journal of Luminescence*, 145, 569-574, 2014.

117 PEVELER, W. J., ROLDAN, A., HOLLINGSWORTH, N., PORTER, M. J. Multichannel Detection and Differentiation of Explosives with a Quantum Dot Array. *ACS Nano*, 10, 1139-1146, 2016.

118 LIU, H., ZHANG, W., YU, H., GAO, L., SONG, Z., XU, S., LI, M., WANG, Y., SONG, H., TANG, J. Solution-Processed Gas Sensors Employing SnO₂ Quantum Dot/MWCNT Nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 840-846, 2016.

119 CHEN, Z e WU, D. Colloidal ZnSe quantum dots as pH probes for study of enzyme reaction kinetics by fluorescence spectroscopic technique, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 414, 174-179, 2012.

120 YANG, J. M., YANG, H., LIN, L, Quantum Dot Nano Thermometers Reveal Heterogeneous Local Thermogenesis in Living Cells, *ACS Nano*, v. 5, No. 6, 5067-5071, 2011.

121 LI, S., ZHANG, K., YANG, J-M., LIN, L., YANG, H. Single Quantum Dots as Local Temperature Markers. *Nano Lett.*, 7, 3102-3105, 2007.

122 HOFFMANN, M. R., MARTIN, S. T., CHOI, W., BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chemical Reviews*, 95, 69-96, 1995.

123 DAS, S. e WAN DAUD, W. M. A. Photocatalytic transformation of CO₂ into fuel: A review on advances in photocatalyst and photoreactor. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 765–805, 2014.

124 KUBACKA, A., FERNÁNDEZ-GARCÍA, M., COLÓN, G. Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications, *Chemical Reviews*, 112, 1555-1614, 2012.

125 WILKER, M. B., SCHNITZENBAUMER, K. J., DUKOVIC, G. Recent Progress in Photocatalysis Mediated by Colloidal II-VI Nanocrystals, *Isr. J. Chem.* 52, 1002-1015, 2012.

126 ZHAO, J., HOLMES, M. A., OSTERLOH, F. E. Quantum Confinement Controls Photocatalysis: A Free Energy Analysis for Photocatalytic Proton Reduction at CdSe Nanocrystals, *ACS Nano*, 7, No. 5, 4316-4325, 2013.

127 FUJISHIMA, A. e HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238, 37-38, 1972.

128 JACOBSON, M. Z. Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security. *Energy Environ. Sci.*, 2, 148-173, 2009.

-
- 129 GOETZBERGER, A. e HEBLING, C. Photovoltaic materials, past, present, future. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 62, 1-19, 2000.
- 130 U. S. DEPARTMENT of ENERGY, 2014 Renewable Energy Data Book, disponível em <http://www.nrel.gov/docs/fy16osti/64720.pdf> acessado em 16 de fevereiro de 2016.
- 131 SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., MACDIARMID, A. G., CHIANG, C. K., HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 16, 578-580, 1977.
- 132 O'REAGAN, B. e GRÄTZEL, M. A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, 737-740, 1991.
- 133 ELY, F. e SWART, J. W. Energia solar fotovoltaica de terceira geração, Espaço IEEE in O Setor Elétrico, 138-139, Outubro, 2014.
- 134 GREEN, M. A., HO-BAILLIE, A., SNAITH, H. J. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 8, 506–514, 2014.
- 135 SCHALLER, R. D. e KLIMOV, V. I. High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion. *Phys. Rev. Lett.* 92, 186601, 2004.
- 136 YANG, Z., JANMOHAMED, A., LAN, X., ARQUER, F. P. G., VOZNYI, O., YASSITEPE, E., KIM, G-H., NING, Z., GONG, X., COMIN, R., SARGENT, E. H. Colloidal Quantum Dot Photovoltaics Enhanced by Perovskite Shelling. *Nano Lett.*, 15, 7539-7543, 2015.
- 137 POLAVARAPU, L., MOURDIKODIS, S., PASTORIZA-SANTOS, I., PÉREZ-JUSTE, J. Nanocrystal engineering of noble metals and metal chalcogenides: controlling the morphology, composition and crystallinity. *CrystrEngComm*, 17, 3727-3762, 2015.
- 138 PENG, X., MANNA, L., YANG, W., WICKHAM, J., SCHER, E., KADAVANICH, A., ALIVISATOS, A. P. Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature*, 404, 59-61, 2000.
- 139 RAMASAMY, K., SIMS, H., BUTLER, W. H., GUPTA, A. Mono-, Few-, and Multiple Layers of Copper Antimony Sulfide (CuSbS₂): A Ternary Layered Sulfide. *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 1587-1598, 2014.
- 140 WU, H., CHEN, W. Synthesis and reaction temperature-tailored self-assembly of copper sulfide nanoplates. *Nanoscale*, 3, 5096-5102, 2011.
- 141 HSU, S-W., BRYKS, W., TAO, A. R. Effects of Carrier Density and Shape on the Localized Surface Plasmon Resonances of Cu_{2-x}S Nanodisks. *Chem. Mater.* 24, 3765-3771, 2012.

142 VAN EMBDEN, J., TACHIBANA, Y. Synthesis and characterisation of famatinite copper antimony sulfide nanocrystals. *J. Mater. Chem.*, 22, 11466-11469, 2012.

143 RAMASAMY, K., SIMS, H., BUTLER, W. H., GUPTA, A. Selective Nanocrystal Synthesis and Calculated Electronic Structure of All Four Phases of Copper–Antimony–Sulfide. *Chem. Mater.*, 26, 2891–2899, 2014.

144 TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Mat. Res. Bull.*, 3, 37-46, 1968.

145 TAUC, J., GRIGOROVICI, R., VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Stat. Sol.*, 15, 627-637, 1966.

146 VAN EMBDEN, J., LATHAM, K., DUFFY, N. W., TACHIBANA, Y. Near infrared Absorbing $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and Cu_3SbS_4 Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Photoelectrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 11562-11571, 2013.

147 RABHI, A., KANZARI, M., REZIG, B. Growth and Vacuum Postannealing Effect on the Properties of the New Absorber CuSbS_2 Thin Films. *Mater. Lett.*, 62, 3576-3578, 2008.

148 ZHOU, J., BIAN, G.-Q., ZHU, Q.-Y., ZHANG, Y., LI, C.-Y., DAI, J. Solvothermal Crystal Growth of CuSbQ_2 (Q=S, Se) and the Correlation Between Macroscopic Morphology and Microscopic Structure. *J. Solid State Chem.*, 182, 259-264, 2009.

149 RODRÍGUEZ-LAZCANO, Y., NAIR, M. T. S., NAIR, P. K. CuSbS_2 Thin Film Formed Through Annealing Chemically Deposited Sb_2S_3 – CuS Thin Films. *J. Cryst. Growth*, 223, 399-406, 2001.

150 RABHI, A. , KANZARI, M. Effect of air annealing on CuSbS_2 thin film grown by vacuum thermal evaporation. *Chalcogenide Lett.*, 8, 255-262, 2011.

151 <http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>, acessado em 21 de março de 2016.

152 MOURDIKOU DIS, S. e LIZ-MARZÁN, L. M. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. *Chem. Mater.*, 25, 1465-1476, 2013.

153 GEORGIADOU, V., KOKOTIDOU, C., DROUMAGUET, B. L., CARBONNIER, B., CHOLI-PAPADOPOULOU, T., DENDRINOU-SAMARA, C. Oleylamine as a beneficial agent for the synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles with potential biomedical uses. *Dalton Trans.*, 43, 6377-6388, 2014.

154 KANG, M., KAMEI, T. e MAGARA, Y. Comparing polyaluminum chloride and ferric chloride for antimony removal. *Water Research*, 37(17), 4171-4179, 2003.

155 MNTUNGWA, N., KHAN, M. D., MLOWE, S., REVAPRASADU, S. A simple route to alkylamine capped antimony nanoparticles, *Material Letters*, 145, 239-242, 2015.

156 WANG, C., DAIMON, H., LEE, Y., KIM, J., SUN, S. Synthesis of Monodisperse Pt Nanocubes and Their Enhanced Catalysis for Oxygen Reduction. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(22), 6974–6975, 2007.

157 <http://rruff.info/Chalcostibite>, acessado em 24 de abril de 2016.

158 <http://rruff.info/chem=Cu,Sb,S/display=default/R110021>, acessado em 24 de abril de 2016.

159 <http://rruff.info/chem=Cu,Sb,S/display=default/R040164>, acessado em 24 de abril de 2016.

160 KLOKKENBURG, M., HILHORST, J., ERNÉ, B. H. Surface analysis of magnetite nanoparticles in cyclohexane solutions of oleic acid and oleylamine. *Vibrational Spectroscopy*, 43 (1), 243-248, 2007.

161 SHUKLA, N., LIU, C., JONES, P. M., WELLER, D. FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 266, 178-184, 2003.

162 SHUKLA, N., SVEDBERG, E. B., ELL, J. Surfactant isomerization and dehydrogenation on FePt nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301, 113-116, 2007.

163 PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 16, 1962.

164 HO, T-L. The Hard Soft Acids Bases (HSAB) Principle and Organic Chemistry, *Chem. Rev.*, 75, 1-20, 1975.