

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ARTHUR EXNER

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SULFETO DE COBRE E ÍNDIO E ESTUDO DA
PROPORÇÃO In:Sb NA SÍNTESE DE SULFETOS DE COBRE E ÍNDIO/ANTIMÔNIO**

Porto Alegre
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ARTHUR EXNER

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SULFETO DE COBRE E ÍNDIO E ESTUDO DA
PROPORÇÃO In:Sb NA SÍNTESE DE SULFETOS DE COBRE E ÍNDIO/ANTIMÔNIO**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Profa. Dra. Jacqueline F. Leite Santos
Orientadora

Porto Alegre
2018

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos vão primeiramente aos colegas do LAMAI, em especial ao Anderson, ao Fábio e a Tatiane por compartilharem suas experiências e competência durante estes anos. Agradeço a minha orientadora Jacqueline que me acompanhou desde o início da graduação e sempre incentivou e contribuiu com meu trabalho e ao professor Marcos Leite que também me ajudou neste período. Um agradecimento aos técnicos da analítica, ao Centro de Microscopia e Microanálise (CME/UFRGS), ao Rodrigo do Centro de Espectroscopia Óptica de Materiais (CEOMAT/UFRGS), ao Matheus do Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO/UFRGS) e à professora Naira e que me ajudaram na caracterização dos materiais. Um agradecimento às agências de fomento à pesquisa CNPq e FAPERGS que incentivaram meus projetos. Agradeço também a todos meus amigos que conviveram comigo no instituto e fizeram estes anos de graduação mais alegres. Um agradecimento a minha família que me deu estabilidade para poder completar o curso. Por último, mas não menos importante, um agradecimento à Jéssica que é minha maior companheira e sempre acredita e incentiva o meu esforço, além de ser meu maior amparo emocional frente a qualquer situação adversa.

RESUMO

A síntese de semicondutores nanocristalinos contendo In e/ou Sb é estudada neste trabalho, sendo que o método de injeção a quente é utilizado para a formação de sulfetos de cobre e índio/antimônio. Estes nanocristais são conhecidos por serem alternativas menos tóxicas aos nanocristais binários que contenham Cd ou Pb, além de possuírem uma ampla variedade de aplicações devido a suas excelentes propriedades ópticas. O trabalho consiste no estudo das condições de síntese destes nanocristais envolvendo a composição do meio reacional e o tempo de reação, além da caracterização dos compostos obtidos. Os resultados indicam que uma alta concentração de precursores no meio reacional é prejudicial para a obtenção de um sistema com monodispersão de tamanhos. Além disso, o estudo de diferentes proporções entre In e Sb na síntese traz à tona características de reatividade destes compostos e formação preferencial de algumas fases frente a outras de acordo com as características do meio reacional. A formação de compostos de Sb ou In ocorre separadamente, de forma que íons Sb aparentemente não se inserem na rede cristalina do CuInS_2 nem são formados compostos quaternários. Em um regime de excesso de enxofre no meio, o primeiro composto de Sb a ser formado é o Cu_3SbS_4 , que é convertido a CuSbS_2 com o esgotamento da fonte de enxofre.

Palavras-chave: Sulfeto de cobre e índio, sulfeto de cobre e antimônio, nanocristais ternários, injeção a quente, síntese de nanocristais.

ABSTRACT

In this work, we have studied the synthesis of nanocrystalline semiconductors containing In and/or Sb. The hot injection method was used for the formation of copper indium/antimony sulfides. These nanocrystals are known to be less toxic alternatives to binary nanocrystals containing Cd or Pb besides having a wide variety of applications due to their excellent optical properties. The present work consists in studying the synthesis parameters for these nanocrystals, concerning the composition of the reaction medium and the reaction time, as well as the characterization of the compounds. The results suggested that high concentrations of precursors in the reaction medium led to a size polydispersed system of particles. In addition, the study of different ratios of In and Sb in the synthesis brings out the reactivity characteristics of these compounds and preferential formation of some phases according to the characteristics of the reaction medium. The formation of Sb or In compounds occurs separately, therefore Sb ions apparently do not enter into the CuInS_2 crystal lattice to form quaternary compounds. In an excess of sulfur in the medium, the first Sb compound formed is Cu_3SbS_4 , which is converted to CuSbS_2 upon depletion of the sulfur source.

Keywords: Copper indium sulfide, copper antimonium sulfide, ternary nanocrystals, hot injection, nanocrystal synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de bandas em um semicondutor.....	11
Figura 2 - Esquema das possíveis rotas de relaxamento em nanocristais ternários e quaternários.	14
Figura 3 - Esquema dos métodos <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i>	15
Figura 4 - Imagem de microscopia de varredura transversal de uma célula solar $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) acabada.....	18
Figura 5 - Os espectros absorção (EL) e fotoluminescência (PL) de um QLED vermelho. A imagem fotográfica na inserção exibe a emissão de superfície do QLED.	19
Figura 6 - (a) Imagens de fluorescência mostrando evolução temporal da biodistribuição dos nanocristais CuInS_2 / ZnS injetados em rato. (b) imagens de fluorescência de diferentes partes do rato após a dissecação.....	19
Figura 7 - Imagens de microscopia eletrônica das nanopartículas sintetizadas no tempo de reação de (a) 15 min, (b) 30 min e (c) 60 min e (d) (e) (f) seus respectivos histogramas de distribuição de tamanhos.....	24
Figura 8 - Esquema do mecanismo de crescimento esperado para nanopartículas.	25
Figura 9 - Esquema representativo da nucleação contínua.....	25
Figura 10 - <i>Tauc plots</i> para os tempos de reação de (a) 15 min, (b) 30 min e (c) 60 min.	27
Figura 11 - Padrões de difração de raios-x para as nanopartículas sintetizadas.	28
Figura 12 - Difratogramas de raios-x para as partículas sintetizadas com diferentes frações In:Sb (a) e (b) 10 min, (c) e (d) 5 min de reação.....	29
Figura 13 - <i>Tauc plots</i> para partículas sintetizadas com diferentes proporções In:Sb para a alíquota de 5 min de reação; (a) fração 1:0, (b) 0,8:0,2, (c) 0,6:0,4, (d) 0,4:0,6, (e) 0,2:0,8 e (f) 0:1.....	32
Figura 14 - <i>Tauc plots</i> para partículas sintetizadas com diferentes proporções In:Sb para a alíquota de 10 min de reação; (a) fração 1:0, (b) 0,8:0,2, (c) 0,6:0,4, (d) 0,4:0,6, (e) 0,2:0,8 e (f) 0:1.....	33
Figura 15 - Espectros de fluorescência para partículas sintetizadas com diferentes frações In:Sb para a alíquota de 5 e 10 min de reação; (a) fração 1:0, (b) 0,8:0,2, (c) 0,6:0,4, (d) 0,4:0,6, (e) 0,2:0,8 e (f) 0:1.	34

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS	10
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1 SEMICONDUTORES.....	11
3.2 NANOCRISTAIS	12
3.3 PROPRIEDADES DE NANOCRISTAIS TERNÁRIOS E QUATERNÁRIOS	13
3.4 SÍNTESE DE NANOCRISTAIS.....	15
3.5 INJEÇÃO A QUENTE	16
3.6 APLICAÇÕES	17
4 METODOLOGIA	20
4.1 MATERIAIS.....	20
4.2 SÍNTESE DOS NANOCRISTAIS DE CuInS_2	20
4.3 SÍNTESE DOS NANOCRISTAIS DE CuInS_2 , $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ e $\text{Cu}_x\text{In}_y\text{Sb}_{1-y}\text{S}_z$	20
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS.....	21
4.4.1 Caracterização óptica	21
4.4.2 Caracterização morfológica	22
4.4.3 Caracterização da composição	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CuInS_2	23
5.1.1 Caracterização morfológica	23
5.1.2 Caracterização óptica	26
5.1.3 Caracterização da composição	27
5.2 ESTUDO DA PROPORÇÃO In:Sb NO MEIO REACIONAL	28

5.2.1 Caracterização da composição	28
5.2.2 Caracterização óptica.....	31
6 CONCLUSÃO	36
REFERÊNCIAS.....	37

1 INTRODUÇÃO

Semicondutores nanocristalinos coloidais despertam o interesse dos pesquisadores por seu potencial em diferentes aplicações, incluindo LEDs,¹ rotulagem biológica² e células solares.³ As vantagens dos nanocristais semicondutores em comparação com as outras espécies luminescentes, como corantes orgânicos ou espécies à base de terras raras, são: possibilidade de ajustar a cor de emissão simplesmente mudando a composição, tamanho ou formato do nanocristal; sua excelente pureza de emissão e a possibilidade de fabricação de dispositivos por processos baseados em soluções destes nanocristais, como *spin-coating* e *jet-printing*,^{4, 5} que possuem alto rendimento de produção. Adicionalmente, os principais parâmetros que determinam a aplicabilidade de um nanocristal são um alto rendimento quântico de luminescência, estabilidade das propriedades luminescentes sob condições reais de operação e solubilidade dos nanocristais no solvente desejado.⁶

Os semicondutores nanocristalinos podem ser divididos em diferentes grupos de acordo com o grupo dos átomos que compõem o nanocristal, como os binários (ex. II-VI, III-V, IV-VI), ternários (ex. I-III-VI, I-V-VI) ou quaternários (ex. I-II-IV-VI). Uma partícula de CdSe, por exemplo, contém elementos dos grupos 12 e 16, portanto é considerada binária do grupo II-VI. Os compostos binários de Cd e Pb são exemplos de materiais extensivamente estudados por apresentarem boas propriedades ópticas. No entanto, estes elementos possuem elevada toxicidade.⁷ Nanopartículas ternárias e quaternárias contendo In ou Sb que são objeto de estudo deste projeto, são alternativas menos tóxicas às binárias de Cd e Pb.⁸ Apesar dos sulfetos de cobre e índio apresentarem boas propriedades ópticas o In é um elemento de elevado custo.⁹ Neste trabalho propomos, portanto, reduzir a quantidade de índio nos nanocristais, através da substituição por antimônio, buscando assim um material de menor custo e baixa toxicidade, para isso, estudamos as condições de síntese e caracterizamos as nanopartículas de sulfeto de cobre e índio/antimônio. O controle da composição e estrutura cristalina dos nanocristais ternários e quaternários é um desafio devido aos vários íons envolvidos na reação. Por este motivo, se fazem necessários estudos que elucidem as condições experimentais

necessárias para a formação de diferentes tipos de nanocristais e seus mecanismos de formação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Síntese e caracterização de nanocristais de sulfeto de cobre e índio/antimônio obtidas pelo método de *hot injection*.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Sintetizar nanopartículas de CuInS_2 , $\text{Cu}_x\text{In}_y\text{Sb}_{1-y}\text{S}_z$ e $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ com pequena distribuição de tamanho e com estrutura cristalina;
- Caracterizar a composição, estrutura cristalográfica, propriedades ópticas, tamanho e morfologia das nanopartículas através de análises espectroscopia de absorção no UV-VIS, difração de raios-x, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de fluorescência e espectroscopia Raman.
- Avaliar o efeito do tempo de reação no crescimento, na composição e na estrutura cristalina das nanopartículas;
- Avaliar o efeito das proporções entre os precursores no crescimento, na composição e na estrutura cristalina das nanopartículas;

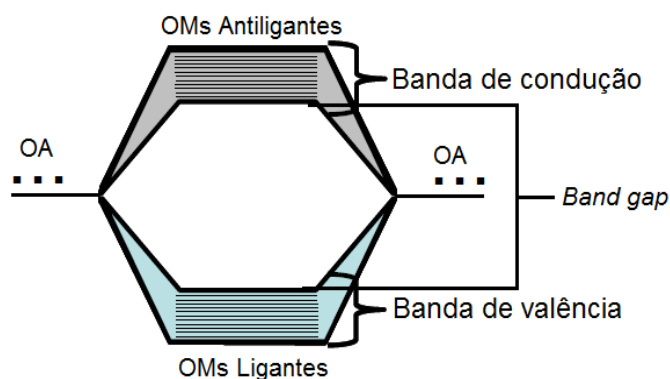
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SEMICONDUTORES

A estrutura eletrônica é descrita em termos de um conjunto de orbitais ocupados e não ocupados, que são definidos por funções de onda. As energias dos orbitais são representadas em diagramas de níveis, que podem ser ocupados por um elétron ou dois (se possuírem spins opostos).

Segundo a teoria do orbital molecular (TOM), um orbital molecular resulta da combinação entre dois orbitais atômicos (OA) pertencentes aos átomos que formam a molécula, gerando um orbital ligante e um antiligante (Figura 1). Os orbitais moleculares (OMs) devem ser interpretados como novas funções de onda, resultantes da combinação entre as funções de onda dos orbitais atômicos.¹⁰ Estes novos orbitais, que descrevem o compartilhamento entre os elétrons dos átomos envolvidos, são a estrutura responsável pelas novas propriedades físicas e químicas da molécula formada.

Figura 1 - Estrutura de bandas em um semicondutor.



Fonte: (Adaptado) MENEZES, F.D. Dissertação de mestrado, UFPE.¹¹

Quando um dado material é formado pelo empacotamento de várias moléculas idênticas em uma rede ordenada, surge uma nova estrutura eletrônica, chamada de banda, originada do empilhamento de vários orbitais moleculares gerados a partir das diversas interações interatômicas no material. O conjunto de orbitais ligantes forma a banda de valência (BV), e o conjunto de orbitais antiligantes forma a banda de condução

(BC). Em semicondutores, as bandas de condução e de valência são separadas por uma diferença energética chamada de *band gap*, onde nenhum elétron é permitido. Para que um elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução, deve ser fornecido a ele, no mínimo, a energia correspondente ao *band gap*. A diferença entre um semicondutor e um isolante é a energia do *band gap*, medida em elétron-volt (eV), que está entre 0,1 e 4 eV para um semicondutor e acima de 4 eV para um isolante.¹²

3.2 NANOCRISTAIS

Nanopartículas (NPs) constituem uma classe importante de nanomateriais. Nanopartículas constituídas de cristais de metais, semicondutores ou material magnético são chamadas de nanocristais (NCs). Em um nanocristal cada partícula constitui-se de centenas a alguns milhares de átomos cada, cujo tamanho varia de 2 a cerca de 20 nm.¹³

Nanocristais semicondutores coloidais são compostos de um núcleo semicondutor em escala nanométrica rodeado por moléculas de ligantes orgânicos. Estas moléculas atuam como surfactantes, suspendendo o nanocristal em solução, evitando o crescimento descontrolado e aglomeração das nanopartículas¹⁴

As duas principais classes de semicondutores coloidais nanocristalinos podem ser divididas com base em suas propriedades ópticas de confinamento quântico ou comportamento *bulk* (de partículas macroscópicas).¹⁵ Em um semicondutor *bulk*, as dimensões do sistema são essencialmente infinitas em comparação com as dimensões dos portadores de carga (elétrons e buracos). A densidade de estados é contínua para um semicondutor *bulk*, exceto na região do *bandgap*. O conceito de condições de contorno "infinitas" da rede cristalina, relativo às funções de onda do elétron ou do buraco em um sistema *bulk* é trivial quando se considera um bloco macroscópico de material semicondutor. No entanto, não é imediatamente óbvio que os materiais em escala nanométrica também possam exibir propriedades ópticas de um material *bulk*.

Confinamento dos elétrons em uma, duas ou três dimensões com base no tamanho físico dos nanocristais altera as condições de contorno impostas às funções de onda e quantiza o comportamento dos elétrons e buracos. O confinamento das funções de onda em uma dimensão está associado a um sistema de poço quântico (*quantum well*). Um sistema confinado em duas dimensões é chamado de fio quântico (*quantum*

wire), enquanto um sistema confinado em todas as três dimensões, que tem uma densidade discreta de estados, é chamado de ponto quântico (*quantum dot*). Devido ao confinamento em três dimensões os elétrons em um ponto quântico têm sua energia quantizada em valores discretos, que são muito sensíveis a mudanças no tamanho, morfologia e composição dos nanocristais, daí sua vasta aplicabilidade.¹⁶

3.3 PROPRIEDADES DE NANOCRISTAIS TERNÁRIOS E QUATERNÁRIOS

Como o confinamento quântico amplia o *gap* com a diminuição do tamanho do nanocristal é essencial explorar semicondutores com um intervalo de banda relativamente estreito no estado *bulk*, com um limite superior de no máximo 1,55 eV visando um bom desempenho fotovoltaico.⁹ A maioria dos compostos binários que cumprem este pré-requisito contêm metais pesados como Cd ou Pb, que possuem elevada toxicidade. Semicondutores nanocristalinos ternários e quaternários, por outro lado, oferecem uma alta flexibilidade para ajuste do *bandgap* sem depender de elementos tóxicos. Compostos como CuInS₂, CuInSe₂ (CIS), Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS), Cu_xSb_yS_z (CAS), Cu₂ZnSnS₄ (CZTS), Cu₃AsS₄ (CARS), Cu₃(Sb_{1-x}As_x)S₄ (CSbAS), entre muitos outros, tem sido amplamente estudados.^{9, 17-20}

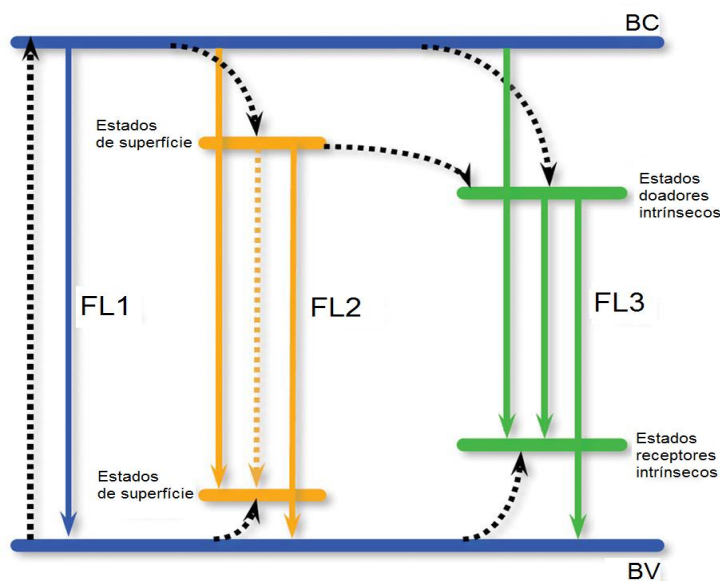
É essencial destacar que existem alguns desafios sintéticos em relação à síntese destes nanocristais, devido ao fato de que existem dois ou mais precursores catiônicos em solução. Isso exige um controle fino de parâmetros experimentais como tempo de reação, temperatura, agitação, solvente, estabilizadores etc. O In³⁺ por exemplo, é um ácido duro, enquanto Cu⁺ é um ácido mole; portanto, diferem em sua reatividade em relação a compostos de enxofre (normalmente, bases moles).²¹

Se a reatividade de ambos os precursores catiônicos não for equilibrada, a formação de sulfeto de cobre pode ser observada, em vez de nanocristais de sulfeto de cobre e índio.²² Um ajuste simultâneo da reatividade dos monômeros de cobre e índio pode ser obtido aplicando mais de um tipo de estabilizador, por exemplo, um tiol e um ácido carboxílico para regular a atividade do cobre e do índio, respectivamente.²³ A utilização de um alto excesso de apenas um estabilizador nas reações, por exemplo, 1-dodecanotiol ou oleilamina como solvente e ligante, também é uma maneira adequada de reduzir a reatividade dos cátions a um nível similar.²⁴ Outra estratégia para contornar

o problema de diferentes reatividades é o uso de precursores contendo ambos os cátions em um composto, onde decomposição deste único precursor molecular libera a mesma quantidade de cobre e índio simultaneamente, o que promove a formação do CIS, em vez de um composto binário.^{22, 25}

Nanocristais ternários e quaternários possuem propriedades de fotoluminescência características que os distinguem de nanocristais binários. Seus espectros de fotoluminescência são caracterizados por uma estreita e intensa banda de emissão (largura a meia altura de 100-150 nm), um tempo de vida comparativamente longo (centenas de nanossegundos) e um deslocamento Stokes significativo (0,5–0,6 eV).⁹ Estas propriedades podem ser explicadas em termos de formação de níveis energéticos entre o *band gap* (Figura 2), a partir de estados gerados por defeitos de superfície e defeitos internos que geram recombinações de pares doadores-receptores (DAP, do inglês *donnor-acceptor pair*), um fenômeno conhecido na fotofísica de semicondutores *bulk*.²²

Figura 2 - Esquema das possíveis rotas de relaxamento em nanocristais ternários e quaternários.



Fonte: (Adaptado) ALDAKOV, D. et al. 2013.⁹

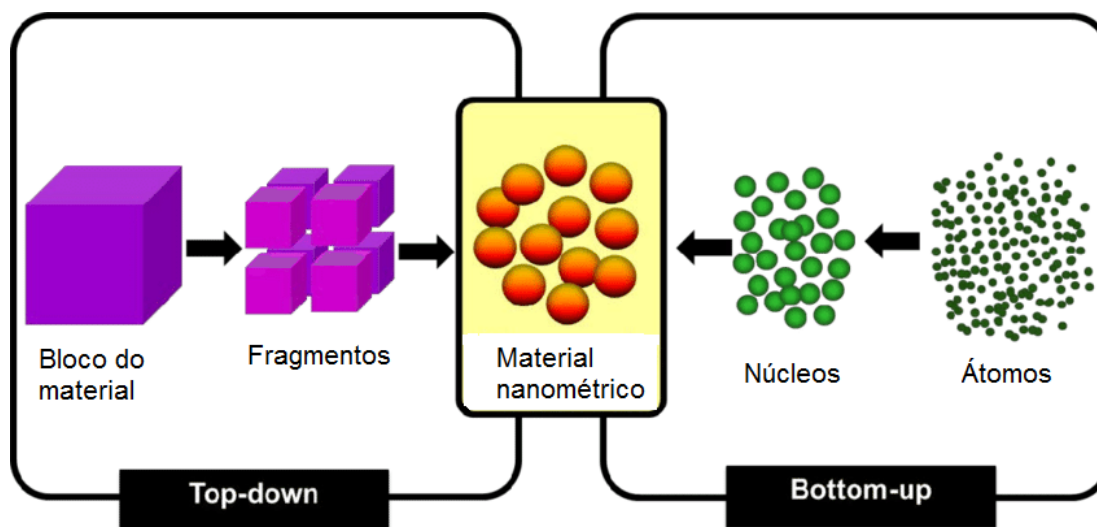
A emissão correspondente ao *band gap* (FL1) é raramente observada devido aos estados entre a banda, gerados por defeitos de superfície e/ou internos (gerando FL2 e

FL3, respectivamente). Os estados doadores e receptores intrínsecos em sistemas ternários geralmente se originam de defeitos internos, como vacâncias e átomos intersticiais. No caso dos nanocristais CuInS_2 , por exemplo, as áreas doadoras podem incluir vacâncias de enxofre, íons Cu^+ intersticiais ou In substituído em locais de Cu, enquanto os receptores incluem vacâncias de Cu, íons In^{3+} intersticiais e Cu substituído no lugar do In. Como consequência, o mecanismo de fotoluminescência em um determinado sistema depende fortemente da estequiometria exata e estrutura dos nanocristais.⁹

3.4 SÍNTESE DE NANOCRISTAIS

Os dois principais métodos de síntese de nanopartículas são chamados de *bottom up* e *top down* (Figura 3).

Figura 3 - Esquema dos métodos *top-down* e *bottom-up*.



Fonte: (Adaptado) RAWAT, R. S. 2015.²⁶

As técnicas *top down* consistem em processos físicos como litografia por feixe de elétrons,²⁷ *sputtering*,²⁸ feixe de íons focalizado,²⁹ que basicamente consistem em levar partículas macrométricas à escala nanométrica. São técnicas que em geral possuem capacidade de produção de nanocristais em grande quantidade, porém algumas são lentas, caras e muitas vezes o controle do tamanho de partículas é difícil.³⁰ As técnicas

do tipo *bottom up* podem ser em fase líquida ou vapor. Em fase vapor existem as técnicas como epitaxia por feixe molecular³¹ e deposição química em fase vapor.³² Em fase líquida existe uma variedade de métodos: eletroquímicos,³³ solvotérmicos,³⁴ processos sol-gel,³⁵ microemulsões,³⁶ *heat-up*,³⁷ injeção a quente,³⁸ entre outros.

As bases teóricas para a síntese dos nanocristais são dadas pela teoria clássica de nucleação.³⁹ Segundo esta teoria, para o crescimento de cristais em solução deve haver algum tipo de substância semente para que a reação de cristalização ocorra na interface entre as sementes e a solução. Estas substâncias sementes para cristalização são chamadas núcleos e o processo de formação destes núcleos recebe o nome de nucleação. Os núcleos podem ser gerados introduzindo sementes externas ou gerando sementes em solução.

Se a cristalização for induzida com sementes não cristalinas provenientes de fora da solução, esse processo é chamado de nucleação heterogênea. Se a formação dos núcleos ocorre no próprio meio reacional constituído inicialmente de uma única fase líquida, o processo é chamado de nucleação homogênea.⁴⁰

3.5 INJEÇÃO A QUENTE

Desenvolvido por Bawendi e colaboradores em 1993 para a síntese de nanocristais de calcogeneto de cádmio,⁴¹ a síntese por injeção a quente desencadeou um aumento considerável no número de trabalhos na área.

O método consiste em injetar rapidamente uma solução mais fria (60-80°C) de calcogeneto em uma solução quente (200-300 °C) de precursores metálicos, ambas em solvente orgânico. Uma das maiores vantagens da injeção a quente é o bom controle no tamanho das nanopartículas, parâmetro importantíssimo considerando as aplicações dos nanocristais.⁴² Uma das razões para isso é que a nucleação e crescimento dos nanocristais ocorrem separadamente.⁴³ A injeção leva à nucleação instantânea, que é suprimida pelo resfriamento rápido do meio reacional e porque a supersaturação é aliviada após o pico de nucleação. A nucleação homogênea, que ocorre durante a síntese por *hot injection*, tem uma alta barreira energética em comparação com a nucleação heterogênea, sendo que um nível de supersaturação alto é necessário para iniciar o processo de nucleação na solução.³⁹ Uma vez iniciada, a nucleação e o crescimento

subsequente de partículas abaixam o nível de supersaturação rapidamente, ou seja, o processo de nucleação neste caso promove uma auto-supressão. Um maior crescimento dos núcleos em nanocristais maduros ocorre a uma temperatura mais baixa, enquanto que novos eventos de nucleação não ocorrem, fazendo com que as partículas apenas cresçam lentamente a partir desse ponto, idealmente formando cristais com poucos defeitos de superfície. Assim, as partículas começam a crescer aproximadamente ao mesmo tempo, fazendo com que no final da reação possuam tamanhos similares.³⁹

Durante a síntese, as moléculas do surfactante, que é o próprio solvente da reação no caso da oleilamina,¹⁴ cobrem a superfície dos nanocristais, impedindo sua aglomeração e conferindo boa estabilidade coloidal.⁴⁴

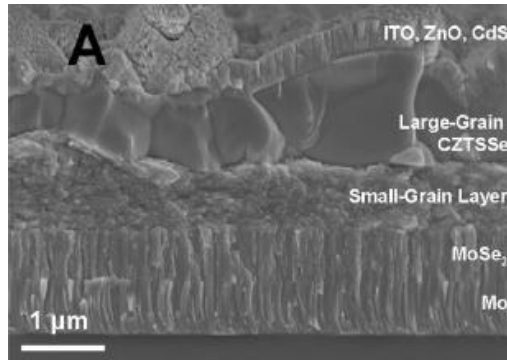
O método de injeção a quente possibilitou a síntese de diversos tipos de nanocristais, fornecendo uma metodologia versátil para a preparação de nanocristais coloidais altamente luminescentes com tamanho e forma ajustáveis a partir de parâmetros reacionais como temperatura, tempo, solvente, agentes estabilizantes e precursores.³⁰

3.6 APLICAÇÕES

A capacidade de manipular precisamente o tamanho, a forma e a superfície dos nanocristais ampliou os tipos de aplicações para estes materiais, como: aplicações biomédicas,⁴⁵ displays,⁴⁶ produção de hidrogênio,⁴⁷ células solares,⁴⁸ diodos emissores de luz (LEDs),⁴⁹ catalisadores,⁵⁰ sensores,⁵¹ sendo que novas possibilidades surgem a cada ano.

A aplicação em células fotovoltaicas requer materiais absorventes da luz solar. Neste sentido, os calcogenetos ternários e quaternários se tornam interessantes, pois são conhecidos por seus grandes coeficientes de absorção com excelente cobertura do espectro solar e alta estabilidade à radiação solar. A Figura 4 mostra uma imagem de microscopia de varredura de uma célula solar desenvolvida com nanocristais quaternários, atuando como absorvedora de luz solar e permitindo um melhor desempenho fotovoltaico.³

Figura 4 - Imagem de microscopia de varredura transversal de uma célula solar $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) acabada.

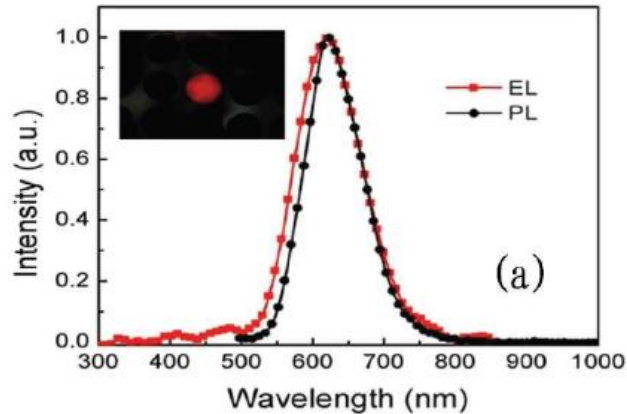


Fonte: CAO, Y. et al., 2012.³

As propriedades ópticas dos nanocristais também são exploradas na aplicação em LEDs. Como são modificados com pontos quânticos, passam a ser denominados QLEDs (Figura 5). São em geral uma alternativa de menor custo aos competidores orgânicos (OLEDs). Os QLEDs apresentaram vantagens sobre os OLEDs, tais como maior estabilidade térmica e a possibilidade de obter diferentes cores com o mesmo material recorrendo somente a variações no diâmetro da partícula.

A distribuição homogênea dos tamanhos é um ponto importante para este tipo de aplicação, pois resulta em um dispositivo com taxas homogêneas de degradação, evitando a distorção das cores com o passar do tempo.⁵² Por causa da forte supressão de luminescência causada pelos defeitos de superfície, os LEDs geralmente requerem o uso de nanocristais tipo núcleo-casca para melhorar a eficiência de emissão e fotoestabilidade.

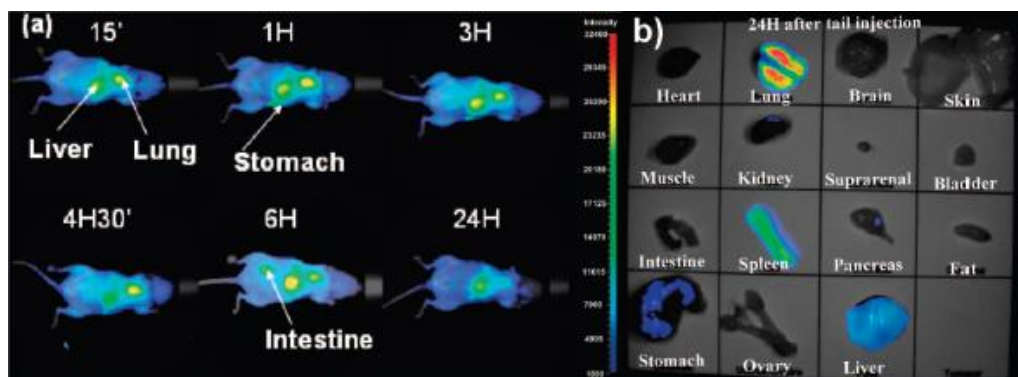
Figura 5 - Os espectros absorção (EL) e fotoluminescência (PL) de um QLED vermelho. A imagem fotográfica na inserção exibe a emissão de superfície do QLED.



Fonte: TAN, Z. et al., 2011.¹

No caso da aplicação em imageamento biológico (Figura 6), além de uma fluorescência intensa, são necessários nanocristais fotoestáveis e solúveis em meio aquoso, o que pode ser obtido com troca de ligantes. Uma outra preocupação é com respeito à toxicidade dos nanocristais, que pode ser minimizada pela utilização de compostos ternários e quaternários como alternativas na substituição de metais altamente tóxicos como Cd e Pb nos nanocristais convencionais.

Figura 6 - (a) Imagens de fluorescência mostrando evolução temporal da biodistribuição dos nanocristais CuInS_2 / ZnS injetados em rato. (b) imagens de fluorescência de diferentes partes do rato após a dissecação.



Fonte: LI, L. et al., 2009.²

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

Cloreto de cobre I (Sigma-Aldrich, 97%), cloreto de índio III (Sigma-Aldrich, 98%), cloreto de antimônio III (Sigma-Aldrich, 99%), enxofre (Sigma-Aldrich, 99%), oleilamina (Sigma-Aldrich, 70%), hexano e acetona.

4.2 SÍNTESE DOS NANOCRISTAIS DE CuInS_2

Em um balão de fundo redondo de três bocas, adicionou-se 1,8 mmol de CuCl , 1,8 mmol de InCl_3 e 10 mL de oleilamina (OLA). O balão foi posicionado em uma manta de aquecimento para iniciar o aquecimento e agitação da solução. Uma bomba de vácuo foi utilizada para realizar a degaseificação a 80 °C por 1h. Para obtenção de atmosfera inerte foi realizada a purga de argônio no frasco, mantendo um fluxo do gás durante toda a reação. Após dar início à purga de argônio, a mistura foi aquecida até a temperatura de síntese (190 °C); passando de azul para uma coloração amarelada. Após, uma solução de 3,7 mmol de enxofre molecular em 5 mL de OLA foi injetada no balão; a mistura reacional adquire rapidamente a coloração preta. Após a injeção, o sistema foi mantido a 190 °C durante os tempos de 15, 30 e 60 minutos, totalizando três amostras distintas. Em um tubo Falcon os nanocristais foram precipitados pela adição de aproximadamente 35 mL de acetona e centrifugados por 10 minutos a 3000 rpm. O material sobrenadante foi descartado e as nanopartículas precipitadas foram redissolvidas em cerca de 5 mL de hexano e armazenadas para caracterização.

4.3 SÍNTESE DOS NANOCRISTAIS DE CuInS_2 , $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ e $\text{Cu}_x\text{In}_y\text{Sb}_{1-y}\text{S}_z$

Em um balão de três bocas de fundo redondo, contendo 7 mL de OLA, foram adicionados CuCl , InCl_3 e SbCl_3 em seis proporções de In:Sb diferentes (quantidades descritas na Tabela 1). O balão foi posicionado em uma manta de aquecimento para iniciar o aquecimento e agitação da solução. Utilizando uma bomba de vácuo foi realizada a degaseificação a 60 °C por 1h.

Para obtenção de atmosfera inerte, foi realizada a purga com argônio, mantendo um fluxo do gás durante toda a reação. Após dar início à purga de argônio, a mistura foi aquecida até a temperatura de síntese (200 °C); ao atingir esta temperatura injetou-se no balão uma solução de 1 mmol de enxofre molecular em 3 mL de OLA, que havia sido deixada sob agitação a uma temperatura de 60 °C. Após a injeção, o sistema foi mantido a 200 °C durante 10 min; uma alíquota de 5 mL foi retirada aos 5 min de reação. Durante o aquecimento, as soluções com baixas concentrações de Sb III mudam da cor azul para uma coloração amarelada a partir de 150 °C. As soluções com concentrações de Sb III superiores à concentração de In III adquirem coloração branca. Após a injeção da solução de enxofre, a solução adquire rapidamente a cor preta. Em um tubo Falcon os nanocristais foram precipitados pela adição de aproximadamente 35 mL de acetona e centrifugados por 10 minutos a 3000 rpm. O material sobrenadante foi descartado e as nanopartículas precipitadas foram redissolvidas em cerca de 5 mL de hexano e armazenadas para posterior caracterização.

Tabela 1 – Quantidades dos precursores metálicos:

Experimento	1	2	3	4	5	6
CuCl (mmol)	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
InCl₃ (mmol)	0,45	0,36	0,27	0,18	0,09	0
SbCl₃ (mmol)	0	0,09	0,18	0,27	0,36	0,45
Fração molar In:Sb	1:0	0,8:0,2	0,6:0,4	0,4:0,6	0,2:0,8	0:1

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS

4.4.1 Caracterização óptica

As propriedades ópticas dos nanocristais foram caracterizadas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis-NIR Cary 5000, com varredura entre 400 e 2000 nm e um fluorímetro Shimadzu RF-5301 com varredura entre 300 a 800 nm. Para as análises foram utilizadas soluções das nanopartículas dispersas em hexano, em cubetas de quartzo tamanho padrão 10 mm.

4.4.2 Caracterização morfológica

O tamanho e morfologia das nanoestruturas foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens foram obtidas no CME/UFRGS, em um equipamento Jeol JEM 1200 EXII. Para obtenção das imagens as dispersões de nanopartículas foram depositadas sobre *grids* de cobre cobertos com carbono (300 mesh).

4.4.3 Caracterização da composição

Para caracterização da composição química das nanopartículas formadas, foram realizadas medidas de difração de raios-X e espectroscopia Raman. Para a difração de raios X foi usado um difratômetro Siemens com radiação $K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), com geometria Bragg-Brentanno. Para a espectroscopia Raman foi utilizado um espectrômetro Raman Renishaw, com laser de 633 nm, 0,1% de potência. As amostras para ambas análises consistiam em filmes das nanopartículas depositadas por *drop casting* em uma placa de vidro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

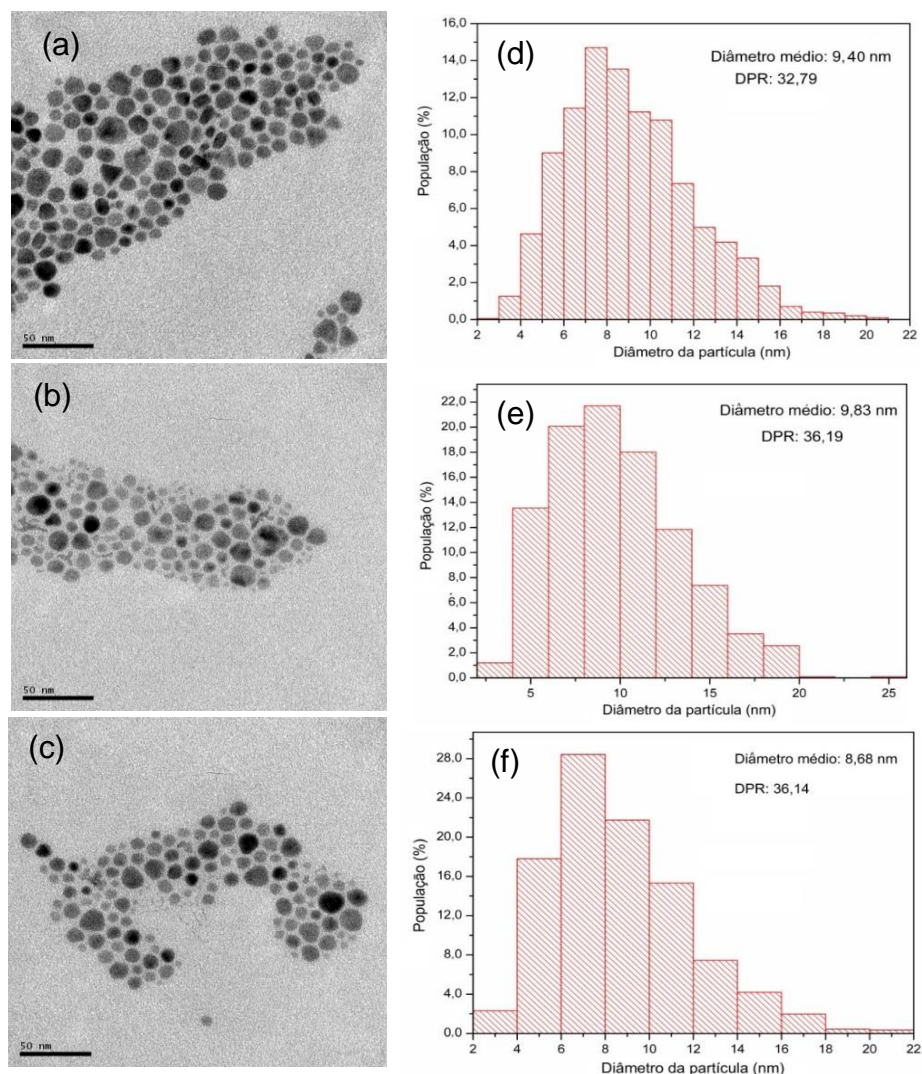
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CuInS₂

5.1.1 Caracterização morfológica

Na Figura 7 podemos observar as imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de CuInS₂ obtidas, assim como seus histogramas de distribuição de tamanhos. Observa-se que a maioria das nanopartículas sintetizadas apresentou forma esférica ou oval, com algumas apresentando forma triangular. A partir das imagens de MET foi medido o diâmetro médio das nanopartículas utilizando o *software* ImageJ. Os resultados indicam polidispersão de tamanho já que os valores de desvio padrão relativo (RSD, obtido pela razão do desvio padrão pela média) estão acima de 30%.

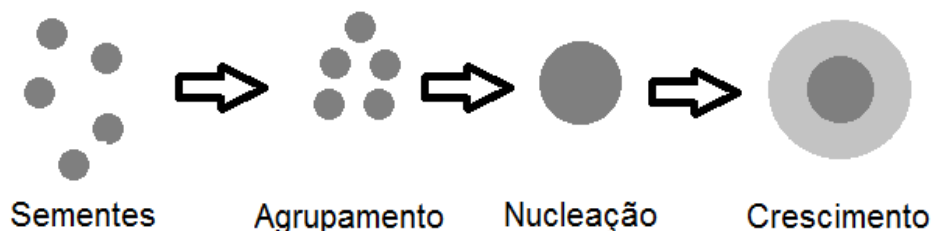
As partículas com menor diâmetro médio de 8,7 nm foram obtidas para o tempo de reação de 60 min e as com maior diâmetro médio foram obtidas aos 30 min de tempo de reação apresentando um diâmetro médio de 9,8 nm. Uma distribuição de tamanho mais estreita é observada para 15 min de tempo de reação e as partículas apresentaram diâmetro médio de 9,4 nm. É importante destacar que estes valores de diâmetro médio apresentam flutuações inerentes ao método de medição utilizado, além do desvio padrão ser grande, o que sugere uma variação insignificante no tamanho das nanopartículas com o aumento do tempo de reação.

Figura 7 - Imagens de microscopia eletrônica das nanopartículas sintetizadas no tempo de reação de (a) 15 min, (b) 30 min e (c) 60 min e (d) (e) (f) seus respectivos histogramas de distribuição de tamanhos.



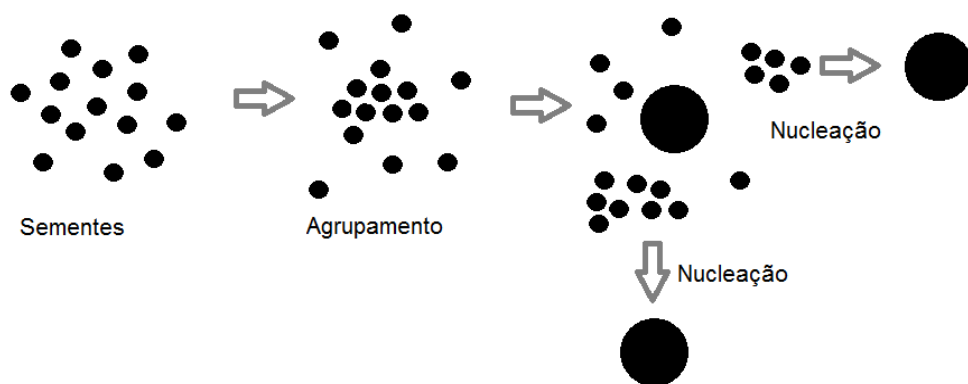
De acordo com a teoria clássica de nucleação, espera-se um aumento do diâmetro das nanopartículas com o aumento do tempo de reação, na medida em que mais monômeros são consumidos reagindo na superfície das partículas já formadas. Ocorre o agrupamento das sementes, formando núcleos de crescimento, como ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Esquema do mecanismo de crescimento esperado para nanopartículas.



No entanto, as concentrações utilizadas nas sínteses do CuInS_2 são relativamente altas, podendo ocorrer processos de nucleação contínua (Figura 9) ao longo da reação, o que explicaria a ausência de crescimento das partículas com o aumento do tempo de reação. Em concentrações altas de precursores em solução, a etapa de nucleação pode ocorrer continuamente, em conjunto com o crescimento dos demais núcleos já formados. Como dito anteriormente na sessão 3.5, a nucleação homogênea possui uma alta barreira energética,³⁹ sendo que um nível de supersaturação alto é necessário para iniciar o processo de nucleação na solução.

Figura 9 - Esquema representativo da nucleação contínua.



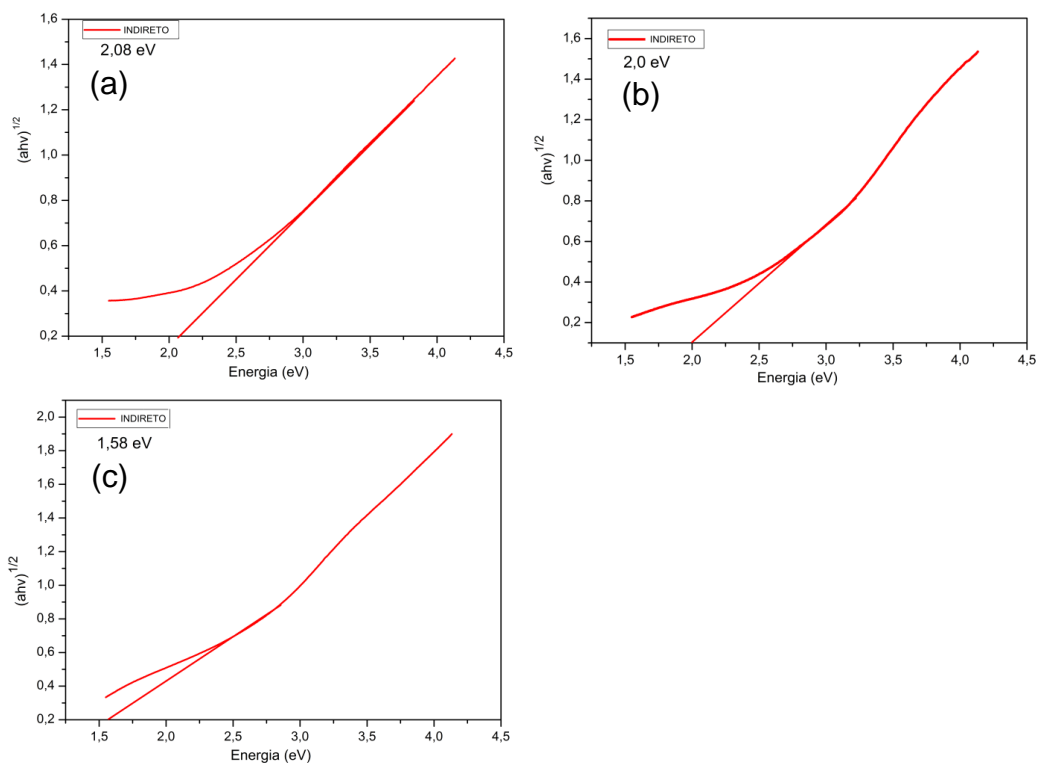
Normalmente na síntese por *hot injection* ocorre um pico de nucleação após a injeção, que combinado com o decréscimo de temperatura causado pela solução mais fria injetada acaba por diminuir drasticamente a supersaturação do meio, suprimindo a nucleação. No entanto, como neste caso o meio reacional está muito saturado, o processo de auto-supressão da nucleação pode não ter ocorrido de forma eficiente, provocando eventos de nucleação durante largos períodos. Tal fenômeno aparentemente

é a causa mais provável da polidispersão de tamanhos e do diâmetro médio incoerente observado para as nanopartículas sintetizadas. Para um melhor controle de tamanho, poderiam ser utilizadas concentrações menores de precursores e intervalos de tempo maiores nas sínteses. Desta forma seria possível observar mais detalhadamente a influência do tempo de reação no tamanho das partículas.

5.1.2 Caracterização óptica

Os valores de bandgap óptico indireto foram obtidos a partir dos espectros de UV-Vis utilizando o método de Tauc⁵³ (Figura 10) plotando $(\alpha h\nu)^{1/m}$ em função da energia da luz incidente ($h\nu$), sendo α o coeficiente de absorção, m igual a $\frac{1}{2}$ para *gap* direto e 2 para *gap* indireto. Os valores de *band gap* são obtidos extrapolando a tangente da curvatura dos gráficos até zero de absorbância. Foram encontrados valores de 2,08 eV, 2,00 eV e 1,58 eV para as partículas sintetizadas com 15 min, 30 min e 60 min, respectivamente. Os valores são próximos do valor teórico já que, de acordo com a literatura, o sulfeto de cobre e índio apresenta um valor de *band gap* direto de 1,45 eV em seu estado *bulk*.⁵⁴

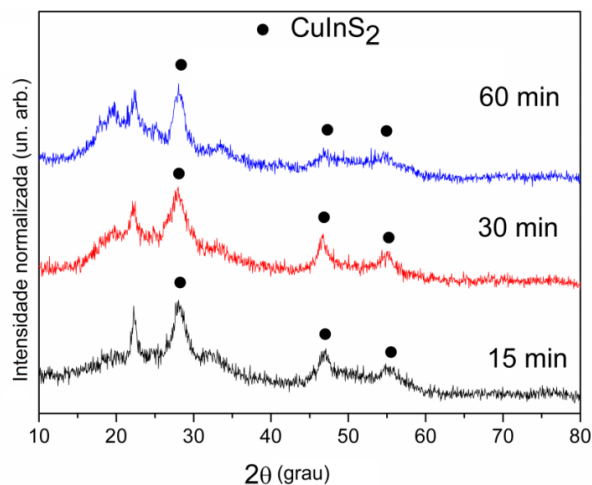
Figura 10 - Tauc plots para os tempos de reação de (a) 15 min, (b) 30 min e (c) 60 min.



5.1.3 Caracterização da composição

Os padrões de DRX indicados na Figura 11 mostram padrões de difração característicos do CuInS_2 . Os resultados mostram composições semelhantes para os tempos de reação estudados. Os picos em torno de 28° , 46° e 55° podem ser indexados aos índices (112), (204) / (220), e (312) / (116) (JCPDS 85-1575) da estrutura cristalina tetragonal do CuInS_2 .⁵⁵ Os picos em torno de 22° são provavelmente sinal do próprio porta-amostras, visto que nenhum pico é esperado para esta região com este material. Os sinais mais largos nesta mesma região se atribuídos ao suporte de vidro devido à pequena espessura dos filmes.

Figura 11 - Padrões de difração de raios-x para as nanopartículas sintetizadas.

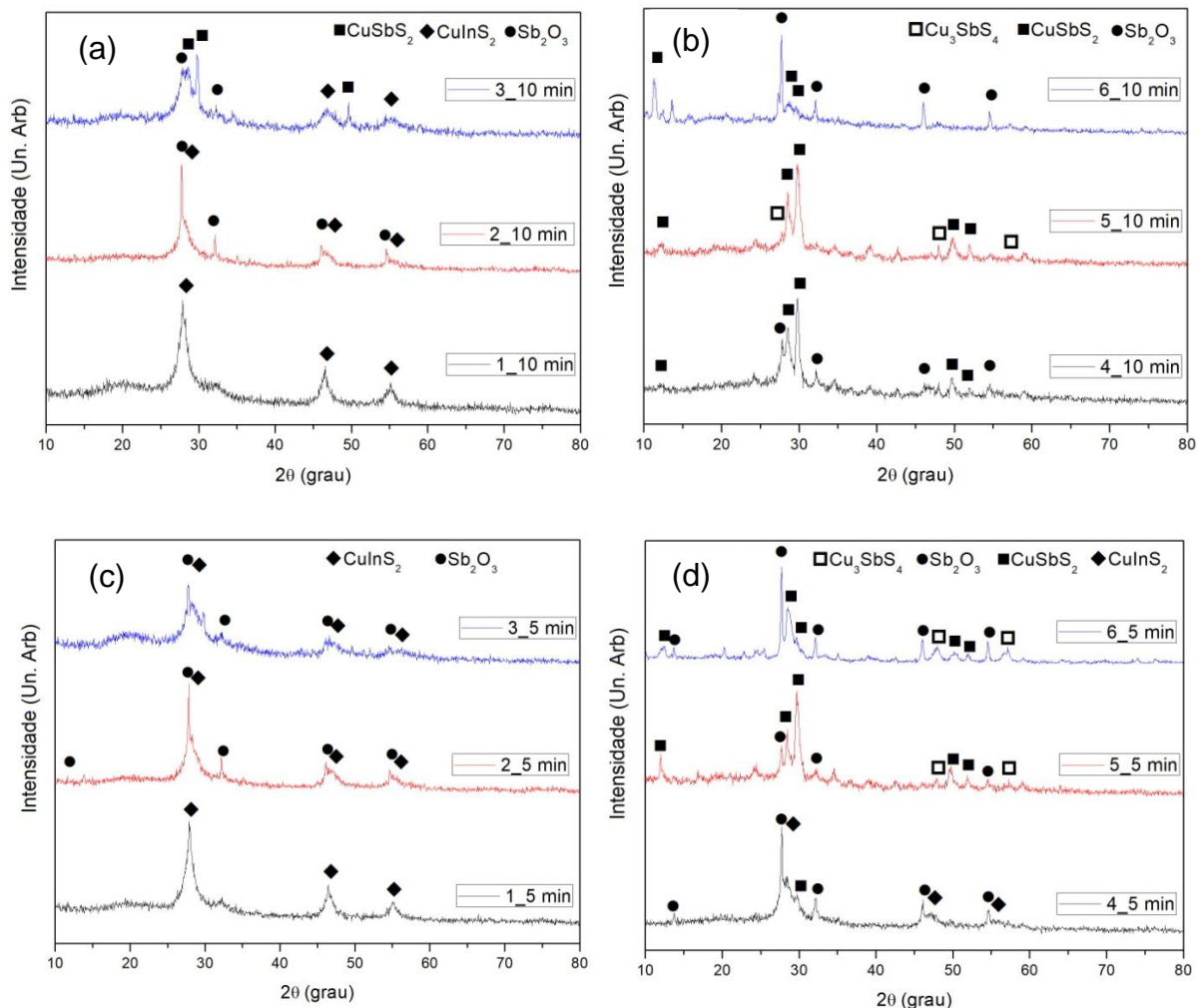


5.2 ESTUDO DA PROPORÇÃO In:Sb NO MEIO REACIONAL

5.2.1 Caracterização da composição

Os difratogramas de raios-x obtidos para as amostras sintetizadas com as diferentes proporções In:Sb nos tempos de 5 e 10 min estão mostrados na Figura 12. Como abordado na seção 5.1.3, os picos em torno de 28°, 46° e 55° podem ser indexados aos índices (112), (204) / (220), e (312) / (116) da estrutura cristalina tetragonal do CuInS₂, sendo encontrado nas amostras 1, 2, 3 e 4 (5 min de reação) e nas amostras 1, 2 e 3 (10 min de reação). Observa-se que tais picos são mais definidos nas amostras 1, tanto para 5 quanto 10 min, que não contém o antimônio.

Figura 12 - Difratomogramas de raios-x para as partículas sintetizadas com diferentes frações In:Sb (a) e (b) 10 min, (c) e (d) 5 min de reação.



O sulfeto de cobre e antimônio pode adquirir várias formas dependendo das condições da síntese. Foram encontradas as formas CuSbS₂ (sistema ortorrômbico) e Cu₃SbS₄ (sistema cúbico). As amostras 5 e 6 (5 min de reação) e 5 (10 min de reação) apresentaram picos de difração em 28,7°, 47,9° e 57,2° referentes aos planos (112), (204) e (303) relativos ao composto Cu₃SbS₄ (JCPDS 71-555). Os picos em 28,7°, 29,8°, 49,8° e 52,0° são relacionados aos planos (111), (013), (215) e (311), respectivamente, referentes à fase CuSbS₂ (JCPDS 44-1417) e podem ser observados nas amostras 4, 5 e 6 (5 min de reação) e nas amostras 3, 4, 5 e 6 (10 min de reação). Adicionalmente, nos

padrões de difração das amostras 2, 3, 4, 5 e 6 (5 e 10 min de reação), podem ser observados os picos em $13,7^\circ$, $27,7^\circ$, $32,1^\circ$, $46,1^\circ$ e $54,6^\circ$, correspondentes aos planos (111), (222), (040), (404) e (262), respectivamente, do trióxido de antimônio (Sb_2O_3 , JCPDS 75-1565).

Conforme esperado, as fases obtidas nas sínteses 1 e 2, que apresentam frações In:Sb de 1:0 e 0,8:0,2 respectivamente, são majoritariamente CuInS_2 . Um início de formação de óxido de antimônio ocorre na síntese 2, indicando que nestas condições o antimônio reagiu apenas para formar óxido e não se inseriu na estrutura do CuInS_2 , nem formou alguma fase ternária.

O precursor de Sb utilizado, o SbCl_3 , é bastante reativo e sabe-se que mesmo quantidades pequenas de oxigênio presentes no meio podem levar a formação de Sb_2O_3 .^{17,38} A síntese 3 com fração 0,6:0,4 apresenta picos mais definidos para o óxido de antimônio e os picos do sulfeto de cobre e índio perdem intensidade, sendo que a 10 min de reação há um início de formação de CuSbS_2 . Na síntese 4, com fração 0,4:0,6 há picos característicos de CuInS_2 aos 5 min que desaparecem aos 10 min, indicando que nestas condições a formação de compostos de Sb é termodinamicamente favorecida.

Em estágios iniciais da reação, existe no meio um excesso de enxofre em meio básico provido pela oleilamina. Nestas condições o Sb(III) presente no meio pode ser oxidado a Sb(V) formando SbS_4^{3-} , que leva a formação de Cu_3SbS_4 .³⁰ Nas sínteses 5 e 6 com frações 0,2:0,8 e 0:1 respectivamente, a 5 min de reação, observamos a formação deste composto (Cu_3SbS_4). Porém, a 10 minutos a intensidade dos picos diminui para a síntese 5 e não aparecem na síntese 6, sendo que picos característicos de CuSbS_2 são observados. Isto é um indicativo da conversão de Cu_3SbS_4 para CuSbS_2 .³⁸

Nas sínteses 2 e 3 onde há uma maior concentração de íons In reagindo, o enxofre é bastante consumido com a formação de CuInS_2 , fazendo com haja apenas condições para a formação de Sb_2O_3 e CuSbS_2 .

Na síntese 4 apesar dos íons Sb já estarem em maior quantidade, a 5 min as condições reacionais levam, aparentemente, a uma formação inicial de CuInS_2 que se converte em Sb_2O_3 e CuSbS_2 aos 10 min de reação. Nas sínteses 5 e 6 onde há uma concentração grande de íons Sb frente aos íons In o CuInS_2 não é formado, ao passo

que a 5 min de reação existe uma formação de Cu_3SbS_4 , que se converte a CuSbS_2 , sendo essa conversão total no tempo de 10 min.

A partir dos espectros de difração não é possível constatar a formação de um composto que contenha In e Sb simultaneamente. A hipótese que surge é de que para a formação de um composto quaternário ($\text{Cu}_x\text{In}_y\text{Sb}_{1-y}\text{S}_z$), seria necessária uma grande quantidade de íons S^{2-} na estrutura a fim de contrabalancear as cargas geradas pelo Cu^+ , In^{3+} , Sb^{3+} ou Sb^{5+} , de forma que um excesso de enxofre seria necessário para a formação destes compostos. Como a formação inicial é de Cu_3SbS_4 , uma grande quantidade de enxofre é retirada do meio impedindo a formação dos compostos quaternários.

5.2.2 Caracterização óptica

Os valores do *band gap* para as partículas são mostrados na Figura 13 e Figura 14, sendo obtidos a partir dos espectros de absorção, utilizando o mesmo método de Tauc descrito no item 5.1.2. As transições de mais baixa energia foram as indiretas para todos os compostos formados. Porém, para estes mesmos compostos, transições diretas também podem ser as de mais baixa energia, indicando que as condições da síntese também influenciam nesta propriedade.^{17,18,38,53}

De acordo com a literatura, o sulfeto de cobre e índio apresenta um valor de *band gap* de 1,45 eV em seu estado *bulk*.⁵⁴ O composto Cu_3SbS_4 apresenta energia de *band gap* entre 0,46 e 1,47 eV,^{17, 56} enquanto que o CuSbS_2 apresenta valores de *band gap* entre 0,87 e 1,59 eV.^{17, 57} O trióxido de antimônio apresenta *band gap* entre 2,55 e 3,38 eV.⁵⁸ Como as análises de DRX indicaram que existe uma mistura de diferentes fases formadas no meio reacional, é difícil inferir sobre os resultados de *band gap*, sendo que vários destes compostos possuem faixas de *band gap* similares. Porém de forma geral, observa-se que para as Figuras 13 e 14 (a), (b), (c) e (d) os valores de *band gap* estão um pouco acima dos valores esperados. Além disso, o valor do *band gap* tende a diminuir com o predomínio dos compostos contendo antimônio (compare as Figuras 13 e 14 (a) e (f)). Nas Figuras 13 e 14 (f) são observadas discrepâncias no gráfico em comparação com os demais. A mudança de concavidade da curva indica a presença de ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR), já observado para compostos

de enxofre e cobre.⁵⁹ O fenômeno é atribuído a vacâncias de cobre na rede, que dão origem a portadores de carga livres.³⁸

Figura 13 - Tauc plots para partículas sintetizadas com diferentes proporções In:Sb para a alíquota de 5 min de reação; (a) fração 1:0, (b) 0,8:0,2, (c) 0,6:0,4, (d) 0,4:0,6, (e) 0,2:0,8 e (f) 0:1.

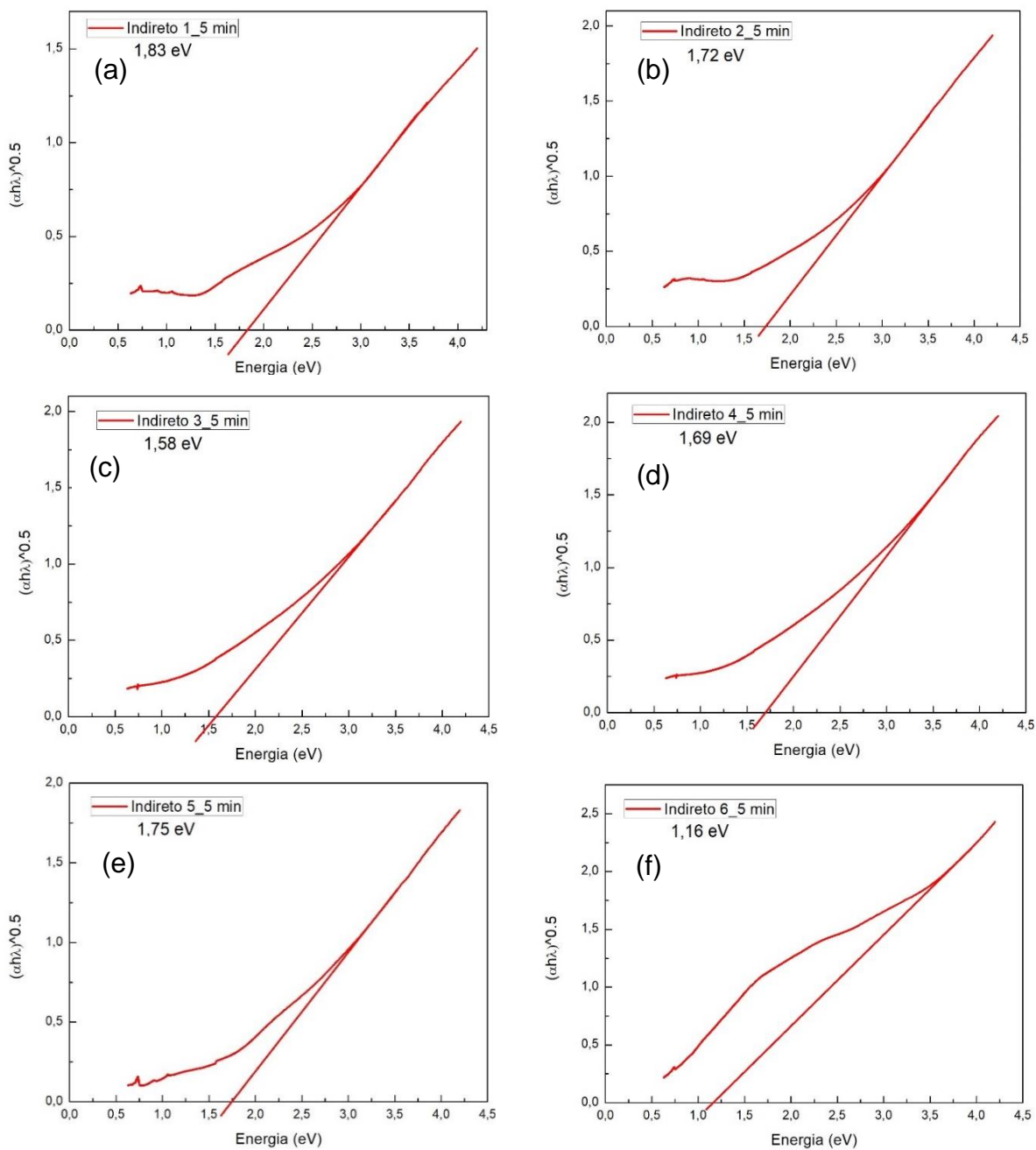
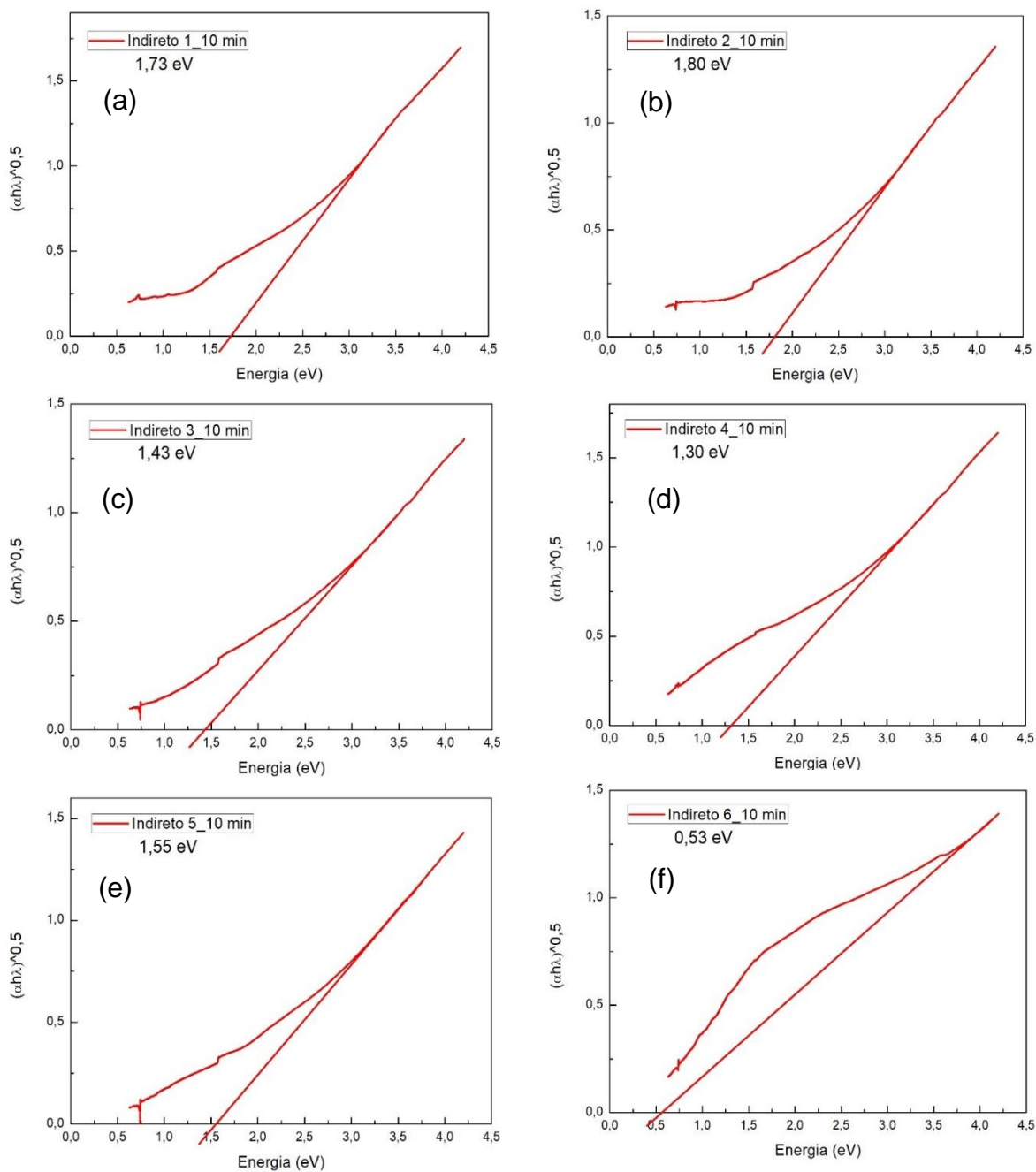


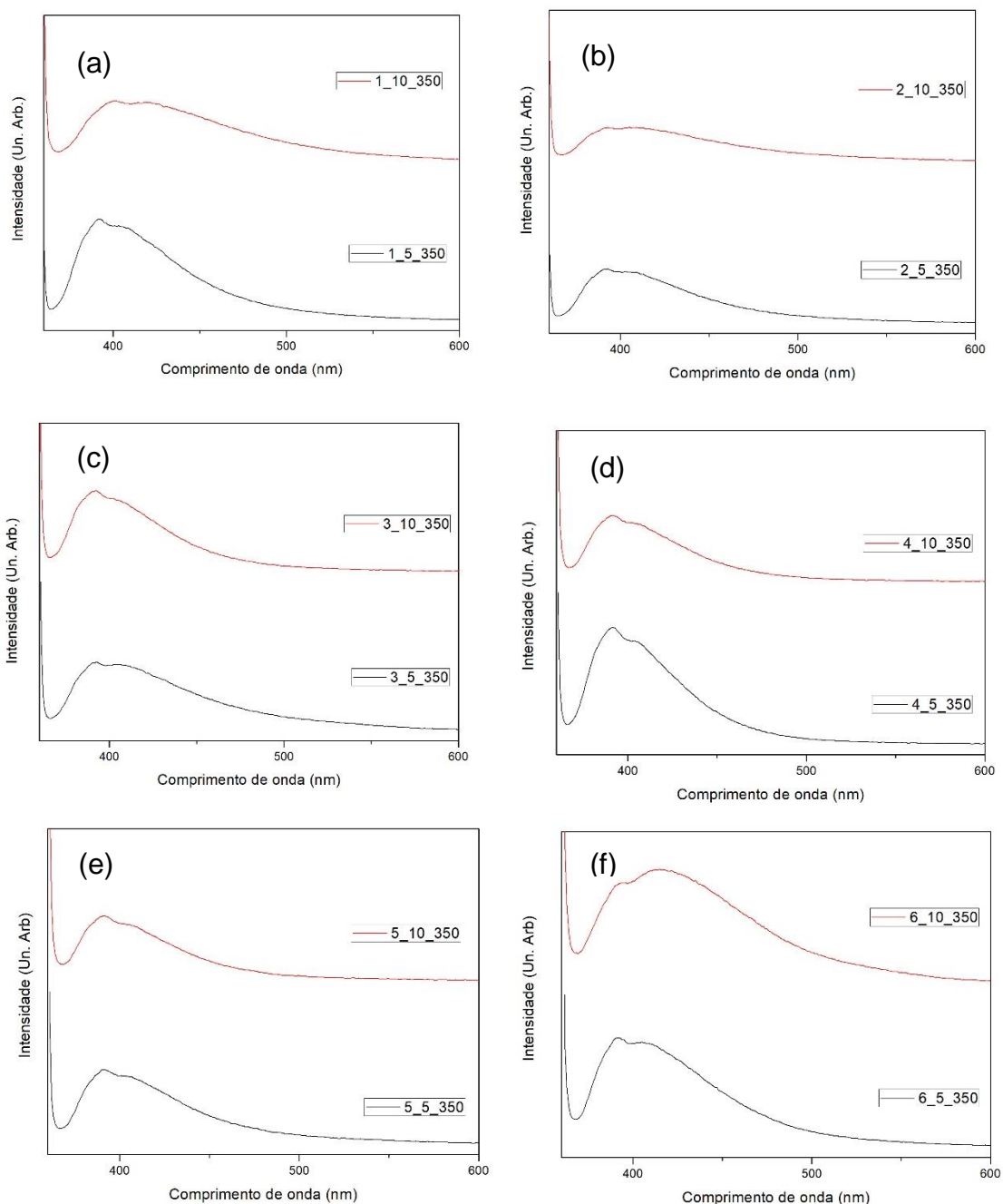
Figura 14 - Tauc plots para partículas sintetizadas com diferentes proporções In:Sb para a alíquota de 10 min de reação; (a) fração 1:0, (b) 0,8:0,2, (c) 0,6:0,4, (d) 0,4:0,6, (e) 0,2:0,8 e (f) 0:1.



Os espectros de fluorescência exibidos na Figura 15 foram obtidos submetendo as partículas em solução a diferentes comprimentos de onda de incidência: 350, 400,

450, 500 e 550 nm. As amostras apresentaram emissão quando submetidas a um feixe de 350 nm, observada em torno de 380 a 450 nm. Uma banda mais larga entre 370 e 480 nm é observada para as amostras 6 (5 e 10 min).

Figura 15 - Espectros de fluorescência para partículas sintetizadas com diferentes frações In:Sb para a alíquota de 5 e 10 min de reação; (a) fração 1:0, (b) 0,8:0,2, (c) 0,6:0,4, (d) 0,4:0,6, (e) 0,2:0,8 e (f) 0:1.



A emissão de fluorescência das nanopartículas pode ser intensificada modificando o seu tamanho e/ou corrigindo defeitos de superfície, que podem acabar suprimindo a emissão. Neste caso, pode-se inserir uma casca de ZnS ou CdS na nanopartícula a fim de aumentar o rendimento quântico de fluorescência.²⁴

A emissão de fluorescência das amostras impossibilitou a caracterização por espectroscopia Raman, uma vez que houve sobreposição aos picos.

6 CONCLUSÃO

A síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais envolve uma série de variáveis cruciais para a formação das nanopartículas desejadas. Foi observado que concentrações altas dos precursores podem levar a um processo de nucleação contínua, que acaba produzindo uma polidispersão de tamanhos das nanopartículas e acaba fazendo com que não haja uma proporcionalidade direta do tamanho das partículas com o tempo de reação, conforme seria esperado. A partir do estudo das sínteses com diferentes proporções de In:Sb foi observado que existe a formação preferencial de algumas fases de compostos de Sb ou In separadamente, de acordo com as condições do meio reacional, de forma que íons Sb aparentemente não se inserem na rede cristalina do CuInS_2 nem são formados compostos quaternários. Como o primeiro composto de Sb a ser formado é o Cu_3SbS_4 é possível que uma grande quantidade de enxofre tenha sido retirada do meio, impossibilitando formação de compostos quaternários que exigiriam uma quantidade em excesso de S^{2-} em solução. A conversão de Cu_3SbS_4 a CuSbS_2 é observada com o aumento do tempo de reação, devido ao excesso de S^{2-} no início da reação, que permite formação de espécies ricas em enxofre. Porém, a medida que o enxofre é consumido, a formação de espécies mais pobres em enxofre ocorre. As condições da síntese também influenciam no tipo de *band gap* (direto ou indireto) observado. Em conclusão, a metodologia de síntese proposta é simples e viável para a produção de diferentes semicondutores nanocristalinos luminescentes, sendo uma alternativa de menor custo a compostos luminescentes orgânicos.

REFERÊNCIAS

- 1 TAN, Z.; ZHANG, Y.; XIE, C.; SU, H.; LIU, J.; ZHANG, C.; DELLAS, N.; MOHNEY, S. E.; WANG, Y.; WANG, J.; XU, J. Near-Band-Edge Electroluminescence from Heavy-Metal-Free Colloidal Quantum Dots. **Adv. Mater.** v. 23. p. 3553–3558. 2011.
- 2 LI, L.; DAOU, T. J.; TEXIER, I.; Tran Thi Kim CHI, T. T. K.; LIEM, N. Q.; REISS, P. Highly Luminescent CuInS₂/ZnS Core/Shell Nanocrystals: Cadmium-Free Quantum Dots for In Vivo Imaging. **Chem. Mater.** v. 21. p. 2422–2429. 2009.
- 3 CAO, Y.; DENNY, M. S.; CASPAR, J. V.; FARNETH, W. E.; GUO, Q.; IONKIN, A. S.; JOHNSON, L. K.; LU, M.; MALAJOVIC, I.; RADU, D.; ROSENFELD, H. D.; CHOUDHURY, K. R.; WU, W. High-Efficiency Solution-Processed Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Thin-Film Solar Cells Prepared from Binary and Ternary Nanoparticles. **J. Am. Chem. Soc.** v. 134. p. 15644–15647. 2012.
- 4 COE, S.; WOO, W-K.; BAWENDI, M.; BULOVIC, V.; Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices. **Nature.** v. 420. p. 800–803. 2002.
- 5 RIDLEY, B. A.; NIVI, B.; JACOBSON, J. M. All-Inorganic Field Effect Transistors Fabricated by Printing. **Science.** v. 286. p. 746-749. 1999.
- 6 TALAPIN, D. V.; MEKIS, I.; GOTZINGER, S.; KORNOWSKI, A.; BENSON, O.; WELLER, H. CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core-Shell-Shell Nanocrystals. **J. Phys. Chem. B.** v. 108. p. 18826-18831. 2004.
- 7 REISS, P.; CARRIERE, M.; LINCHENEAU, C.; VAURE, L.; TAMANG, S. Synthesis of Semiconductor Nanocrystals, Focusing on Nontoxic and Earth-Abundant Materials. **Chem. Rev.** v. 116. p. 10731–10819. 2016.
- 8 ALDAKOV, D.; LEFRANÇOIS, A.; REISS, P. Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: synthesis, properties and applications. **J. Mater. Chem. C**, v.1. n. 24. p. 3749–3888. 2013.
- 9 ANDERSSON, B. A. Materials Availability for Large-scale thin-film Photovoltaics. **Prog. Photovolt. Res. Appl.** v.8. p. 61-76. 2000.
- 10 AUTSCHBACH, J. Orbitals: Some Fiction and Some Facts. **J. Chem. Educ.** v. 89. n. 8. p. 1032-1040. 2012.

-
- 11 MENEZES, F. D. **Síntese e caracterização de nanocristais luminescentes baseados em semicondutores II-IV para fins de aplicação como biomarcadores.** 2006. 100. Dissertação. Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Recife. Agosto de 2006.
- 12 CALLISTER, William D. **Materials Science and Engineering: An Introduction.** 7 ed. John Wiley & Sons. Inc. 2007. p. 668-673.
- 13 TALAPIN, D. V.; LEE, J-S.; KOVALENKO, M. V.; SHEVCHENKO, E. V. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. **Chem. Rev.** v. 110. p. 389–458. 2010.
- 14 MOURDIKOU DIS, S.; LIZ-MARZÁN, L. M. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. **Chem. Mater.** v. 25. p. 1465-1476. 2013.
- 15 HUXTER, V. M.; SCHOLE S, G. D. Photophysics of colloidal semiconductor nanocrystals: A review. **J. Nanophoton.** v. 3. p. 32504-32520. 2009.
- 16 SCHOLE S, G.D. Controlling the optical properties of inorganic nanoparticles. **Adv. Funct. Mater.** v. 18. p. 1157–1172. 2008.
- 17 ZOU, Y.; JIANG, J. Colloidal synthesis of chalcostibite copper antimony sulfide nanocrystals. **Mater. Lett.** v. 123. p. 66–69. 2014.
- 18 VAN EMBDEN, J.; TACHIBANA, Y. Synthesis and characterisation off amatinite copper antimony sulfide nanocrystals. **J. Mater. Chem.** v. 22. p. 11466-11469. 2012.
- 19 DAS, A.; SNEE, P. T. Synthetic Developments of Nontoxic Quantum Dots. **ChemPhysChem.** v. 17. n. 5. p. 598 – 617. 2016.
- 20 BALOW, R. B.; MISKIN, C. K.; ABU-OMAR, M. M.; AGRAWAL, R. Synthesis and Characterization of $\text{Cu}_3(\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_4$ Semiconducting Nanocrystal Alloys with tunable Properties for Optoelectronic Device Applications. **Chem. Mater.** v. 29. n. 2. p. 573 – 578. 2017.
- 21 HO, T-L. The Hard Soft Acids Bases (HSAB) Principle and Organic Chemistry. **Chem. Rev.** v. 75. p. 1-20. 1975.
- 22 CASTRO, S. L.; BAILEY, S. G.; RAFFAELLE, R. P.; BANGER, K. K.; HEPP, A. F. Synthesis and Characterization of Colloidal CuInS_2 Nanoparticles from a Molecular Single-Source Precursor. **J. Phys. Chem. B.** v. 108. n. 33. p. 12429-12435. 2004.

-
- 23 XIE, R.; RUTHERFORD, M.; PENG, X. Formation of High-Quality I-III-VI Semiconductor Nanocrystals by Tuning Relative Reactivity of Cationic Precursors. **J. Am. Chem. Soc.** v.131. p. 5691–5697. 2009.
- 24 LI, L.; PANDEY, A.; WERDER, D. J.; KHANAL, B. P.; PIETRYGA, J. M.; KLIMOV, V. I. Efficient Synthesis of Highly Luminescent Copper Indium Sulfide-Based Core/Shell Nanocrystals with Surprisingly Long-Lived Emission. **J. Am. Chem. Soc.** v. 133. p. 1176–1179. 2011.
- 25 NAIRN, J. J.; SHAPIRO, P. J.; TWAMLEY, B.; POUNDS, T.; WANDRUSZKA, R.; von FLETCHER, T. R.; WILLIAMS, M.; WANG, C.; NORTON, M. G. Preparation of Ultrafine Chalcopyrite Nanoparticles via the Photochemical Decomposition of Molecular Single-Source Precursors. **Nano Lett.** v. 6. p.1218–1223. 2006.
- 26 RAWAT, R. S. Dense Plasma Focus - From Alternative Fusion Source to Versatile High Energy Density Plasma Source for Plasma Nanotechnology. **J. Phys. Conf. Ser.** v. 591. 2015.
- 27 SCUDERI, M.; ESPOSITO, M.; TODISCO, F.; SIMEONE, D.; TARANTINI, I.; DE MARCO, L.; DE GIORGI, M.; NICOTRA, G.; CARBONE, L.; SANVITTO, D.; PASSASEO, A.; GIGLI, G.; CUSCUNA, M. Nanoscale Study of the Tarnishing Process in Electron Beam Lithography-Fabricated Silver Nanoparticles for Plasmonic Applications. **J. Phys. Chem. C.** v. 120. p. 24314–2432. 2016.
- 28 VERMA, M.; KUMAR, V.; KATOCH, A.; Synthesis of ZrO₂ nanoparticles using reactive magnetron sputtering and their structural, morphological and thermal studies. **Mater. Chem. Phys.** v. 212. p. 268-273. 2018.
- 29 CHEN, Y.; BI, K.; WANG, Q.; ZHENG, M.; LIU, Q.; HAN, Y.; YANG, J.; CHANG, S.; ZHANG, G.; DUAN, H.; Rapid Focused Ion Beam Milling Based Fabrication of Plasmonic Nanoparticles and Assemblies via “Sketch and Peel” Strategy. **ACS Nano.** v. 10. p.11228–11236. 2016.
- 30 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.** v. 33. n. 9. p. 1933-1939. 2010.

-
- 31 ZHANG, Y.; EYINK, K.; GRAZULIS, L.; HILL, M.; PEOPLES, J.; MAHALINGAM, K. Stacking InAs quantum dots over ErAs semimetal nanoparticles on GaAs (0 0 1) using molecular beam epitaxy. **J. Cryst. Growth**. v. 477. p. 19-24. 2017.
- 32 XU, Y.; MA, Y.; LIU, Y.; FENG, S.; HE, D.; HAGHI-ASHTIANI, P.; DICHIARA, A.; ZIMMER, L.; BAI, J. Evolution of Nanoparticles in the Gas Phase during the Floating Chemical Vapor Deposition Synthesis of Carbon Nanotubes. **J. Phys. Chem. C**. v. 122. n. 11. P. 6437-6446. 2018.
- 33 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**. v. 137. p. 805-815. 2012.
- 34 OGURI, Y.; RIMAN, R. E.; BOWEN, H. K. Processing of anatase prepared from hydrothermally treated alkoxy-derived hydrous titania. **J. Mater. Sci**. v. 23. p. 2897-2904. 1988.
- 35 LIU, N.; YANG, P.; Highly luminescent hybrid SiO₂-coated CdTe quantum dots: synthesis and properties. **Luminescence**. v. 28. p. 542-550. 2013.
- 36 GANGULI, A. K.; GANGULY, A.; VAIDYA, S. Microemulsion-based synthesis of nanocrystalline materials. **Chem. Soc. Rev**. v. 39. p. 474-485. 2010.
- 37 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.
- 38 BAUM, F.; PRETTO, T.; BROLO, A. G.; SANTOS, M. J. L. Uncovering the Mechanism for the Formation of Copper Thioantimonate (SbV) Nanoparticles and Its Transition to Thioantimonide (SbIII). **Cryst. Growth Des**. v. 18. n.11. p. 6521-6527. 2018.
- 39 KWON, S. G.; HYEON, T. Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods. **Small**. v. 7. n. 19. p. 2685 – 2702. 2011.
- 40 THANH, N. T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. **Chem. Rev**. v. 114. p. 7610–7630. 2014.
- 41 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**. v. 115. p. 8706-8715. 1993.

42 KWON, S. G.; HYEON, T. Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods. **Small**. v. 7. n. 19. p. 2685–2702. 2011.

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

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

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

46 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**. v. 38. p. 703–711. 2013.

47 BAO, N.; SHEN, L.; TAKATA, T.; DOMEN, K.; GUPTA, A.; Yanagisawa, K.; GRIMES, C. A. Facile Cd-Thiourea Complex Thermolysis Synthesis of Phase-Controlled CdS Nanocrystals for Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light. **J. Phys. Chem. C**. v. 111, p. 17527-17534, 2007.

48 KAMAT, P. V. Quantum Dot Solar Cells. The Next Big Thing in Photovoltaics, **J. Phys. Chem. Lett.** v. 4. p. 903-918. 2013.

49 COE, S.; WOO, W.; BAWENDI, M.; BULOVIC, V. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices. **Nature**. v. 420. p. 800-803. 2002.

50 GEORGAKILAS, V.; GOURNIS, D.; TZITZIOS, V.; PASQUATI, L.; GULDIE, D. M.; PRATO, M. Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles. **J. Mater. Chem.** v. 17. p. 2679–2694. 2007.

51 CHEN, X.; CHEN, S.; HU, T.; MA, Q. Fluorescent aptasensor for adenosine based on the use of quaternary CuInZnS quantum dots and gold nanoparticles. **Microchim. Acta**. v. 184. p. 1361–1367. 2017.

52 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. **IntechOpen**. Dr. Ameenah Al-Ahmadi (Ed.). ISBN 978-953-51-0483-4. 2012.

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

54 KOLNY-OLESIAK, J.; WELLER, H. Synthesis and Application of Colloidal CuInS₂ Semiconductor Nanocrystals. **ACS Appl. Mater. Interfaces.** v. 5. p. 12221–12237. 2013.

55 XIA, C.; CAO, L.; LIU, W.; SU, G.; GAO, R.; QU, H.; SHIA, L.; HEB, G. One-step synthesis of near-infrared emitting and size tunable CuInS₂ semiconductor nanocrystals by adjusting kinetic variables. **Cryst. Eng. Comm.** v. 16. p. 7469–7477. 2014.

56 VAN EMBDEN, J.; LATHAM, K.; DUFFY, N. W.; TACHIBANA, Y. Near infrared Absorbing Cu₁₂Sb₄S₁₃ and Cu₃SbS₄ Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Photoelectrochemistry. **J. Am. Chem. Soc.** v. 135. p. 11562-11571. 2013.

57 ZHOU, J.; BIAN, G.-Q.; ZHU, Q.-Y.; ZHANG, Y.; LI, C.-Y.; DAI, J. Solvothermal Crystal Growth of CuSbQ₂ (Q=S, Se) and the Correlation Between Macroscopic Morphology and Microscopic Structure. **J. Solid State Chem.** v. 182. p. 259-264. 2009.

58 ALLEN, J. P.; CAREY, J. J.; WALSH, A.; SCANLON, D. O.; WATSON, G. W. Electronic Structures of Antimony Oxides. **J. Phys. Chem. C.** v. 117. p. 14759–14769. 2013.

59 GURIA, A. K.; PRUSTY, G.; CHACRABARTY, S.; PRADHAN, N. Fixed Aspect Ratio Rod-to-Rod Conversion and Localized Surface Plasmon Resonance in Semiconducting I–V–VI Nanorods. **Adv. Mater.** v. 28. p. 447–453. 2016.