

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

**Planejamento experimental para melhorar a
seletividade da síntese de nanopartículas de
sulfeto de cobre e antimônio**

Tatiane Pretto

Porto Alegre, julho de 2021.

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

Planejamento experimental para melhorar a seletividade da síntese de nanopartículas de sulfeto de cobre e antimônio

Tatiane Pretto

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Marcos José Leite Santos, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos 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 2021.

CIP - Catalogação na Publicação

Pretto, Tatiane

Planejamento experimental para melhorar a seletividade da síntese de nanopartículas de sulfeto de cobre e antimônio / Tatiane Pretto. -- 2021. 82 f.

Orientador: Marcos José Leite Santod.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2021.

1. Nanopartículas. 2. Planejamento experimental. 3. Sulfetos de cobre e antimônio. 4. Síntese de nanopartículas. 5. Formação de nanopartículas. I. Santod, Marcos José Leite, orient. II. Título.

“Science and everyday life cannot and should not be separated.”

Rosalind Franklin

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à CAPES pela bolsa de mestrado. Agradeço ao CNANO, da UFRGS, pelas análises de Raios-X, ao LNNano, pelas microscopias eletrônicas de transmissão, bem como ao CEOMAT pelas análises de UV-Vis. Também agradeço ao LAPMA e ao LabNano pelas análises em espectroscopia Raman.

Agradeço ao meu orientador Professor Marcos Leite, por ter respondido meu e-mail lá em 2016 e ter me aceitado como aluna desde então. Obrigada pela calma, orientação, explicações e ajuda de sempre. Sou muito grata por fazer parte do LAMAI.

Agradeço imensamente ao Fábio Baum, pois desde que entrei no grupo, esteve ao meu lado me ajudando e ensinando muito do que sei hoje. Muito obrigada pelas conversas, ajuda e companheirismo.

Também agradeço a todos meus outros amigos e colegas do LAMAI, em especial ao Matheus, que me entende e está sempre aí para me ouvir. Muito obrigada pela tua amizade.

Agradeço ao Erick, que está ao meu lado desde antes da UFRGS entrar na minha vida. Muito obrigada pelo apoio, paciência, carinho e compreensão. Sem a menor dúvida, nos tornamos muito melhores juntos. Obrigada por ser meu parceiro de vida.

Por fim, mas muito importante, sou imensamente grata à minha família. Sem o apoio da minha dinda e do meu pai, acredito que não seria o que sou hoje e não estaria aqui escrevendo esses agradecimentos.

Resumo

Sulfetos de cobre e antimônio são semicondutores livres de metal pesado, que tem apresentado propriedades ópticas e elétricas promissoras, além do baixo custo de produção. Estes materiais possuem distintas fases estequiométricas e o controle destas fases é crucial para obtenção de material com propriedades desejadas e reproduzíveis. No presente trabalho utilizamos o planejamento fatorial 2^4 como uma ferramenta para identificar quais dos parâmetros: tempo, temperatura, método de síntese e solvente, têm influência no mecanismo de síntese e assim, nas propriedades do material obtido. As 16 sínteses foram feitas em duplicata e o material obtido foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-X, espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção no UV-Vis NIR e espectroscopia de fluorescência. As fases obtidas nas sínteses foram Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 e os valores de *band gap* ficaram entre $1,78 \pm 0,39$ eV e $1,35 \pm 0,53$ eV, respectivamente. As nanopartículas apresentaram um formato esférico e tamanhos entre 8,7 e 19,3 nm. Aliando os resultados do planejamento experimental e os mecanismos de formação de partícula, bem como o comportamento dos métodos de síntese, foi possível observar que os principais fatores que interferem na composição de fases e tamanho de partícula, é o método de síntese e o tempo de reação. Essas tendências que obtivemos mostram que o planejamento experimental é uma boa ferramenta para otimização da síntese e para auxiliar na escolha dos parâmetros de acordo com as características desejadas.

Abstract

Copper antimony sulfides is a class of heavy metal-free semiconductors with promising optical and electrical properties, in addition to low production cost. This class of material present different stoichiometric phases and controlling those phases is essential to obtain a material with desirable and reproducible properties. In the present work we have used factor planning 2^4 as a tool to identify which of the parameters: time, temperature, method of synthesis and solvent, have an influence on the synthesis mechanism and thus, on the material properties. All the 16 syntheses were performed in duplicate, and the materials were characterized by transmission electron microscopy, x-ray diffraction, Raman spectroscopy, UV-Vis NIR absorption spectroscopy and fluorescence spectroscopy. Cu_3SbS_4 and CuSbS_2 are the phases obtained and the band gap values were between 1.78 ± 0.39 eV and 1.35 ± 0.53 eV, respectively. The nanoparticles present a nearly spherical shape and sizes between 8.7 and 19.3 nm. Combining the results of the factor planning and the mechanisms of particle formation, as well as the behavior of the synthesis methods, it was possible to observe that the main factors that interfere in the phase composition and particle size are the synthesis method and the time of reaction. These tendencies show that experimental design is a good tool for optimizing the synthesis and helping to choose the parameters according to the desired characteristics.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Calcogenetos de cobre e Sulfossais	16
2.2 $Cu_xSb_yS_z$	17
2.2.1 Aplicações de $Cu_xSb_yS_z$	18
2.3 Síntese de nanopartículas de semicondutores.....	19
2.3.1 Top down.....	19
2.3.2 Bottom up	20
2.3.2.1 Sol-gel.....	20
2.3.2.2. Microemulsão	21
2.3.3.3. Solvotermal e Hidrotermal	21
2.3.3.4 Injeção à quente	22
2.3.3.5. Aquecimento.....	23
2.4 Formação das nanopartículas.....	25
2.4.1 Nucleação	25
2.4.2 Crescimento	28
2.5 Planejamento Experimental	30
2.5.1. Gráficos de Pareto	31
3 OBJETIVOS	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1 Planejamento experimental.....	35
4.2 Materiais	36
4.3 Síntese das nanopartículas de $Cu_xSb_yS_z$	36
4.3.1 Síntese por injeção à quente	37
4.3.2 Método de aquecimento.....	37

4.4 Caracterização	38
4.4.1 Caracterização estrutural	38
4.4.3 Caracterização óptica.....	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1 Caracterização morfológica por TEM	40
5.2 Caracterização estrutural por DRX.....	45
5.3 Caracterização estrutural por espectroscopia Raman	50
5.4 Caracterização óptica por UV-vis NIR.....	54
5.5 Caracterização óptica por espectrometria de fluorescência.....	58
6 CONCLUSÕES	63
7 REFERÊNCIAS	64
ANEXOS	77

Lista de Figuras

Figura 1: Representações das estruturas das fases de sulfeto de cobre e antimônio, as fases ortorrômbicas a) Cu_3SbS_3 e b) CuSbS_2 , a fase tetragonal c) Cu_3SbS_4 e a fase cúbica d) $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	17
Figura 2: Esquema representando como são formadas as nanopartículas a partir dos métodos de <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i>	19
Figura 3: Comparativo entre os métodos de sínteses aplicados no trabalho, em a) método de injeção à quente e em b) método de aquecimento. Adaptado de 73.	24
Figura 4: a) Variação da energia livre (ΔG) em função do raio da partícula e b) etapas de formação de uma partícula segundo LaMer. Adaptado de 29 e 80, respectivamente. ...	26
Figura 5: crescimento das partículas a partir de a) nucleação em tempos diferentes e b) nucleação instantânea. Adaptado da Referência 56.....	27
Figura 6: Variação da taxa de crescimento com relação ao tamanho, onde r é o raio da partícula e r^* é o raio da partícula em equilíbrio com a solução <i>bulk</i> . Adaptado de [90].	29
Figura 7: Imagens de MET para as amostras (a) 01, b) 04, c) 06, d) 07, e) 10, f) 11, g) 13 e h) 16, e seus respectivos histogramas.	41
Figura 8: Efeitos calculados para o tamanho das nanopartículas a partir das imagens de MET.....	43
Figura 9: Difratomogramas das amostras 7 e 8, que resultaram, respectivamente, em a) Cu_3SbS_4 e b) CuSbS_2 , com os planos e padrões de difração identificados.	46
Figura 10: Difratomogramas de raios-X referente as amostras e suas duplicatas. Amostras 1 e 5 em a) e 6 e 7 em b), as quais apresentaram apenas a fase Cu_3SbS_4 . Em c), amostras 2, 9 e 13, as quais apresentaram misturas das fases Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 . As amostras, e suas duplicatas, que resultaram apenas na fase CuSbS_2 , estão apresentadas em d) referem-se às amostras 3,4, 8, em e) 10, 11 e 12 e em f) 14, 15 e 16, que resultaram apenas em CuSbS_2 . As curvas em preto se referem às amostras, enquanto as em cinza, às duplicatas. O padrão de difração de Cu_3SbS_4 está em azul e o padrão de CuSbS_2 , em vermelho. ...	47
Figura 11: Efeitos do DRX calculados, onde o efeito positivo é relacionado à formação de CuSbS_2 e o efeito negativo, de Cu_3SbS_4	48
Figura 12: Efeitos observados para os difratogramas analisados das 32 amostras.	50
Figura 13: Espectros Raman de amostras resultantes em a) Cu_3SbS_4 e b) CuSbS_2 com os picos identificados.	50

Figura 14: Espectros Raman referente as amostras e suas duplicatas. Amostras 1 e 2 em a) e 6 e 7 em b), apresentaram apenas a fase Cu_3SbS_4 . Em c), amostras 4, 10 e 12 e em d) 14 e 16, as quais apresentaram apenas a fase CuSbS_2 . As amostras 3, 5, 8 e 9 estão em e) e em f) 11, 13 e 15, que resultaram em misturas das fases CuSbS_2 e Cu_3SbS_4 . As curvas em preto se referem às amostras, enquanto as em cinza, às duplicatas.	52
Figura 15: Efeitos observados para os espectros Raman analisados das 32 amostras. ..	54
Figura 16: Espectros de absorção UV-Vis-NIR de nanopartículas de sulfetos de cobre e antimônio. Em a) amostras e duplicatas 1, 5, 6 e 7, referentes a fase Cu_3SbS_4 . Amostras 2, 9 e 13 em b), referentes às fases obtidas Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 . As amostras em c) 3, 4 e 8, em d) 10 - 12 e em e) 14 - 16, são referentes a fase CuSbS_2 . As curvas em preto se referem às amostras, enquanto as em cinza, às replicatas.	56
Figura 17: Efeitos dos fatores avaliados nas sínteses para os a) <i>band gaps</i> ópticos e b) efeitos plasmônicos obtidos pelos espectros de UV-Vis NIR.	58
Figura 18: Espectros de fluorescência de amostras que resultaram em Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 , com as bandas identificadas.	59
Figura 19: Espectros de fluorescência de nanopartículas de sulfetos de cobre e antimônio. Em a) amostras e duplicatas 1, 5, 6 e 7, referentes a fase Cu_3SbS_4 . Amostras 2, 9 e 13 em b), referentes às fases obtidas Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 . As amostras em c) 3, 4 e 8, em d) 10 - 12 e em e) 14 - 16, são referentes a fase CuSbS_2 . As curvas em preto se referem às amostras, enquanto as em cinza, às replicatas.	60
Figura 20: Efeitos dos fatores avaliados nas sínteses para as intensidades de fluorescência.	61
Figura 21: Imagem em microscópio confocal de Cu_3SbS_4 com feixes de excitação em a) 405 nm, b) 473 nm, c) 559 nm e d) sem excitação.	62
Figura 22: Gráficos de Tauc das amostras: 1, 5, 6 e 7, onde a fase Cu_3SbS_4 foi obtida. À esquerda para o cálculo de transição indireta e à direita, para transição direta. As curvas em preto se referem às amostras, enquanto as em cinza, às replicatas. Em azul, estão as retas que indicam o valor de <i>band gap</i>	78
Figura 23: Gráficos de Tauc das amostras: 3, 4, 8 e 10, onde a fase CuSbS_2 foi obtida. À esquerda para o cálculo de transição indireta e à direita, para transição direta. As curvas em preto se referem às amostras, enquanto as em cinza, às replicatas. Em azul, estão as retas que indicam o valor de <i>band gap</i>	79
Figura 24: Gráficos de Tauc das amostras: 11, 12, 14 e 15, onde a fase CuSbS_2 foi obtida. À esquerda para o cálculo de transição indireta e à direita, para transição direta. As curvas	

em preto se referem às amostras, enquanto as em cinza, às replicatas. Em azul, estão as retas que indicam o valor de *band gap*. 80

Figura 25: Gráficos de Tauc das amostras: 2, 9 e 13, onde houve mistura de ambas as fases (Cu_3SbS_4 e CuSbS_2). À esquerda para o cálculo de transição indireta e à direita, para transição direta. As curvas em preto se referem às amostras, enquanto as em cinza, às replicatas. Em azul, estão as retas que indicam o valor de *band gap*. 81

Lista de Tabelas

Tabela 1: Fatores e níveis avaliados no planejamento experimental.....	35
Tabela 2: Planilha das sínteses realizadas com o planejamento experimental	36
Tabela 3: Diâmetros medidos das 8 amostras analisadas.	42
Tabela 4: Efeitos dos parâmetros estudados nas respostas observadas.	42
Tabela 5: Condições que favorecem o aumento e diminuição dos tamanhos das partículas de $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$	45
Tabela 6: Comparação entre os resultados de DRX e espectroscopia Raman das 32 amostras sintetizadas, onde estão destacadas as amostras que apresentaram divergência entre os resultados do DRX e do Raman.	53
Tabela 7: Valores (em eV) e tipos de <i>band gaps</i> calculados para as 16 amostras e suas replicatas.	57

1 INTRODUÇÃO

Em 2020, o comércio de semicondutores teve um aumento de cerca de 5% com relação a 2019, o que representa \$433,1 bilhões, e a projeção é que este mercado cresça 8,4% em 2021. ^[1] Dentro desse segmento, o desenvolvimento de semicondutores nanocristalinos com menor custo e maior eficiência tem ganhado cada vez mais espaço e demanda, com aplicações em telas para televisões, celulares e tablets, diodos emissores de luz (LEDs), ^[2] células solares, ^[3,4] baterias, ^[5,6] sensores para biomoléculas, ^[7] fotodetectores ^[8,9] e fotocatalise. ^[10,11] Atualmente semicondutores baseados em cádmio e chumbo tem presença significativa no mercado, contudo, devido à sua toxicidade, novas alternativas têm sido constantemente exploradas, como por exemplo os semicondutores de índio. Todavia, como o índio é um metal com custo relativamente alto e baixa disponibilidade, outros materiais começaram a ganhar destaque, como os semicondutores de calcogenetos de cobre e antimônio.

Os sulfetos de cobre e antimônio possuem um custo menor quando comparado aos semicondutores de índio ou gálio e menor toxicidade do que os semicondutores de cádmio e chumbo. Possuem propriedades ópticas e elétricas atrativas, são semicondutores do tipo-p com *band gap* entre 0,5 e 2 eV. ^[12,13] Os sulfetos de cobre e antimônio existem em quatro principais fases distintas: calcostibita (CuSbS_2), tetraedrita ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), skinnerita (Cu_3SbS_3) e famatinita (Cu_3SbS_4), que possuem diferenças estruturais e assim, diferentes propriedades e potenciais aplicações. ^[14] Portanto é de extrema importância conseguir controlar a fase estequiométrica a ser obtida nos processos de síntese. ^[15]

O planejamento experimental permite avaliar simultaneamente vários parâmetros e observar se há interferência entre eles, resultando em economia de tempo e de reagentes para se obter fases desejadas. ^[16,17] Pode ser utilizado para encontrar parâmetros de síntese que controlam o tamanho de partícula, ^[18,19] ou também para encontrar os fatores que influenciam a estrutura do material. ^[20] Assim, uma síntese pode ser otimizada para resultar em um material com composição, tamanho ou propriedades químicas e físicas específicas. ^[21-24] Inclusive, alguns pesquisadores relataram o uso do planejamento experimental como uma maneira de entender o mecanismo de formação da partícula. ^[25,26]

Dentro deste contexto, o objetivo do presente trabalho é sintetizar nanopartículas de sulfeto de cobre e antimônio, variando tempo, temperatura, método de síntese e solvente; e, com o auxílio do planejamento experimental, identificar quais dentre esses

parâmetros de síntese tem maior efeito em controlar a fase estequiométrica do material sintetizado, o tamanho das partículas, a intensidade de fluorescência e o *band gap* óptico. Com isso, esperamos contribuir para a área de síntese de semicondutores.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Calcogenetos de cobre e Sulfossais

Um dos principais motivos pelo aumento da pesquisa e busca pelo entendimento dos mecanismos de formação dos semicondutores ternários de calcogenetos de cobre é a sua abundância e menor impacto ambiental, quando comparados aos compostos baseados em chumbo e cádmio. Semicondutores ternários de calcogenetos de cobre possuem propriedades eletrônicas semelhantes aos convencionais semicondutores baseados em Cd e Pb, e, além dessas, possuem atividade plasmônica, se tornando grandes candidatos à substituição de metais nobres como ouro e prata. Além disso, possuem uma gama de composições e estruturas cristalinas. [27, 28] A versatilidade estequiométrica que esses compostos apresentam e a mudança de tamanho relativa à composição, oportunizam a mudança do valor de *band gap* desses materiais, variando do ultravioleta até o infravermelho próximo. [29] Estudos anteriores mostram que alguns defeitos na estrutura cristalina afetam positivamente as características eletrônicas, termoelétricas e optoeletrônicas destes materiais. [27]

Os calcogenetos de cobre também podem ser definidos como sulfossais. Os sulfossais são compostos ternários, com elementos dos grupos 4, 5 e 6 (calcogenetos) da tabela periódica. O fato de serem minerais encontrados na crosta terrestre indica sua estabilidade termodinâmica. Sua estrutura pode se tornar mais complexa (multielementar), entretanto, a forma básica se dá por: [30,31]



Onde:

A= Cu¹⁺, Ag⁺¹, Pb²⁺...

B= Sb³⁺/Sb⁵⁺, As³⁺, Bi³⁺...

C= S²⁻, Se²⁻, Te²⁻

Com relação à estrutura, não há ligação do metal (Cu) com o semimetal (Sb), estes são ligados apenas pelos ânions. Então, os compostos como FeAsS ou FeSbS, apesar de se encaixarem na forma geral da estrutura de sulfossais, não o são, pois As/Sb estão ligados diretamente ao Fe. [30] Dentre as principais aplicações para calcogenetos de cobre e sulfossais, estão os diodos emissores de luz (LEDs), dispositivos fotovoltaicos, bioimagem, fotocatalise, materiais termoelétricos. [28, 32]

2.2 $Cu_xSb_yS_z$

Os semicondutores de sulfetos de cobre e antimônio podem ser classificados como calcogenetos de cobre e, portanto, como sulfossais. Os sulfetos de cobre e antimônio são conhecidos em quatro principais fases distintas: $CuSbS_2$, Cu_3SbS_3 , Cu_3SbS_4 e $Cu_{12}Sb_4S_{13}$. $CuSbS_2$ cristaliza na forma ortorrômbica, assim como Cu_3SbS_3 , e tem uma estrutura em camadas.^[33] Cu_3SbS_4 cristaliza na forma tetragonal e $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, na forma cúbica (Figura 1).^[34] As diferenças estruturais entre esses compostos dão origem a diferentes propriedades funcionais e aplicações potenciais.^[27, 12]

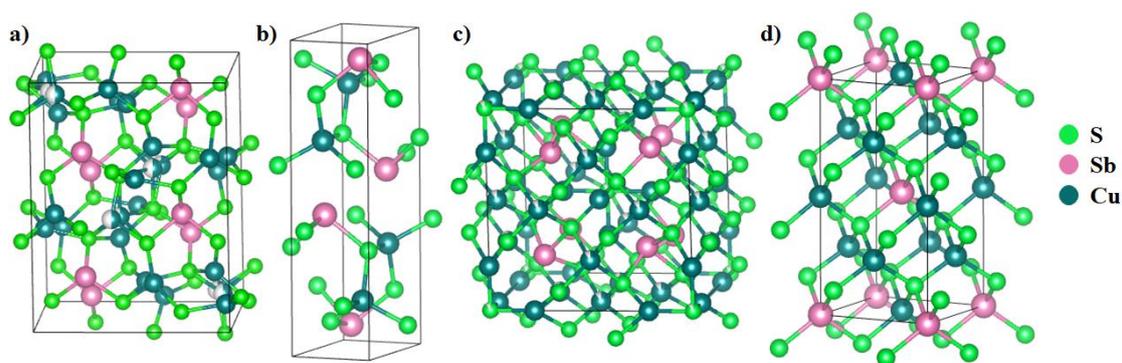


Figura 1: Representações das estruturas das fases de sulfeto de cobre e antimônio, as fases ortorrômbicas a) Cu_3SbS_3 e b) $CuSbS_2$, a fase tetragonal c) Cu_3SbS_4 e a fase cúbica d) $Cu_{12}Sb_4S_{13}$.

Todas as fases são semicondutores classificados como sendo do tipo p, e possuem *band gap* com valores entre 0,5 e 2,0 eV.^[12, 13] Alguns trabalhos anteriores relatam que as fases Cu_3SbS_4 e $CuSbS_2$ possuem *band gap* indireto,^[35, 36] alguns, que o *bandgap* é direto^[12, 13, 36, 37] e outros autores afirmam que o *band gap* pode ser tanto direto quanto indireto.^[38-40] Como as energias das transições diretas e indiretas são muito parecidas, às vezes uma se sobrepõe a outra, ocasionando as diferentes classificações quanto ao tipo de *band gap*,^[39] o que pode ser causado pela presença ou falta de defeitos na estrutura do material.^[27]

Os semicondutores ternários baseados em calcogenetos de cobre têm concentrado grande atenção dos pesquisadores devido seu baixo preço, baixa toxicidade e alta disponibilidade de materiais precursores, quando comparado aos semicondutores índio, chumbo e cádmio, por exemplo.^[12] Além disso, características eletrônicas, como alto coeficiente de absorção e *band gap* na faixa do visível possibilitam suas aplicações em LEDs,^[41] células solares,^[36, 42] produção de hidrogênio,^[43] supercapacitores,^[44] eletrodos em baterias.^[45] Dentre as fases conhecidas dos sulfetos de cobre e

antimônio, a mais investigada e aplicada para produção de energia solar, através da deposição de filmes finos, é a fase ortorrômbica CuSbS_2 . Esta fase apresenta pequeno valor de *band gap* e alto coeficiente de absorção, ^[12,27] sendo comparados aos semicondutores sulfetos de cobre, índio e gálio (CIGS), dissulfetos de cobre e índio (CIS), sulfetos de cobre, zinco e estanho (CZTS). ^[27] Além disso, o CuSbS_2 possui um custo menor do que os semicondutores citados, o que os torna mais atraentes às mesmas aplicações. ^[27]

2.2.1 Aplicações de $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$

Por possuir características de um bom absorvedor para célula solar, vários estudos demonstram a aplicação de nanopartículas de sulfeto de cobre e antimônio, em especial a fase CuSbS_2 , em células solares sensibilizadas com semicondutores. ^[27, 50, 51] Esta fase também foi estudada e aplicada em baterias de lítio. ^[52] Calcogenetos de cobre também têm sido utilizados para absorver energia solar e promover a conversão direta de produtos químicos na separação fotocatalítica (PC) ou fotoeletroquímica (PEC), ou para a degradação de poluentes e dióxido de carbono via fotocatalise. ^[27] Devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas, os calcogenetos de cobre também podem ser aplicados em diodos emissores de luz (LEDs), dispositivos eletroluminescentes e em displays, ^[2,53] sensores, eletrodos para baterias, supercapacitores, além de contra-eletrodos para células solares sensibilizadas por corante (DSSC). ^[27, 44, 54, 55] Por serem fluorescentes, podem ser aplicados como marcadores biológicos, utilizados em exames de imagem, marcadores de vírus no organismo, *drug delivery* e terapia fototérmica. ^[56- 60]

Embora, como descrito anteriormente, o CuSbS_2 é a fase estequiométrica de sulfetos de cobre e antimônio mais aplicada em células solares, o Cu_3SbS_4 é a fase mais estudada como material termoelétrico, devido sua baixa condutividade térmica. ^[46-48] Aqui também, as questões de maior abundância na crosta terrestre, menor toxicidade e menor custo do que os materiais mais estudados, fazem do sulfeto de cobre e antimônio uma estrutura atraente. ^[48,49]

2.3 Síntese de nanopartículas de semicondutores

O método escolhido para a síntese do material é muito importante, pois está relacionado com as propriedades, formato e tamanho das nanopartículas que serão obtidas. ^[61] Os métodos de síntese de nanopartículas podem ser classificados em dois grupos: *top down* e *bottom up*. No primeiro, a síntese inicia a partir de grandes partículas que são quebradas até o tamanho nanométrico, enquanto no *bottom up*, utilizam-se sais precursores dos elementos desejados, como átomos ou moléculas, para obtenção das nanopartículas. ^[62] A Figura 2 ilustra as duas classes de métodos.

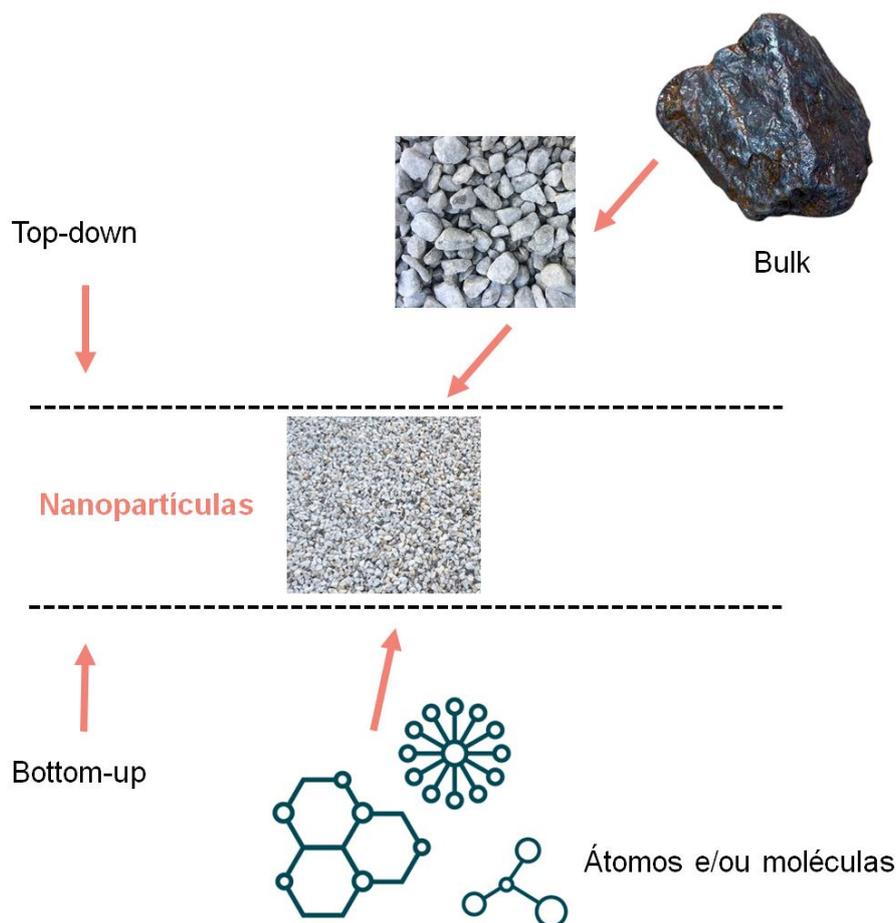


Figura 2: Esquema representando como são formadas as nanopartículas a partir dos métodos de *top-down* e *bottom-up*.

2.3.1 Top down

Nos métodos *top down*, o material *bulk* é transformado em partículas nanométricas, ou seja, a preparação das nanopartículas é baseada na redução do tamanho do material de partida através de métodos físicos. Dentre as técnicas utilizadas no *top*

down, as mais comuns para produção de nanopartículas são: litografia, ablação a laser, *sputtering* e moagem mecânica. [62-64] Apesar dessas técnicas produzirem grande quantidade de material, é difícil manter a distribuição de tamanhos uniforme, o que é de grande interesse para o mundo nanoparticulado. [15, 65]

2.3.2 *Bottom up*

A síntese de nanopartículas a partir das técnicas *bottom up* é baseada na formação das partículas a partir de partes menores, como átomos ou moléculas. [62, 64] Ao contrário do *top-down*, através do método *bottom up* é possível obter nanopartículas com estreita distribuição de tamanho. [15] Dentre as técnicas *bottom up*, as mais utilizadas para síntese de calcogenetos de cobre são as que se enquadram na categoria de métodos químicos em fase líquida, como os métodos sol gel, microemulsão, troca de cátions, hidrotermal e solvotermal, injeção a quente e aquecimento. [27, 63, 64] A principal vantagem desses métodos é permitir o controle do tamanho, composição e estrutura dos compostos obtidos. [66] Há diversos métodos de síntese utilizados para obtenção de calcogenetos de cobre, sendo os métodos *bottom-up* os mais descritos na literatura. [28]

2.3.2.1 *Sol-gel*

O método sol-gel é um método muito utilizado para síntese de óxidos, principalmente de Si e Ti, [66] mas também é empregado para sínteses *core-shell* e para dopagens. [67, 68] Esse método possibilita um excelente controle da textura e propriedade das superfícies dos materiais. A síntese é realizada em baixas temperaturas, é versátil quanto ao material desejado e quanto aos parâmetros de síntese, o que facilita a escolha da forma desejada do material. [64, 66]

O método pode ser descrito em cinco etapas:

- Hidrólise: formação das soluções dos precursores (sol-gel aquoso ou sol-gel não aquoso), essa é a solução que origina a parte “sol” da técnica;

- Policondensação: moléculas formadas começam a se condensar, formando redes de óxidos metálicos e o solvente é eliminado. Essa condensação resulta em aumento da viscosidade do solvente, formando estruturas porosas e assim, a chamada fase gel;

- Envelhecimento: A policondensação continua e o gel é maturado, até a formação de um sólido;

- Secagem: o solvente (água ou orgânico) é eliminado para secagem do gel. Essa secagem pode ser feita de três maneiras diferentes: térmica/atmosférica, supercrítica ou por liofilização;

- Decomposição térmica ou calcinação: eliminação dos resíduos e moléculas de solvente que ainda estavam no material. A temperatura da calcinação é um parâmetro importante no controle de tamanho do poro e densidade do material.

2.3.2.2. *Microemulsão*

Microemulsões são coloides termodinamicamente estáveis, e ao contrário das emulsões, que contém no mínimo três componentes: polar (normalmente água), apolar (em geral, algum óleo) e surfactante,^[69] nesse método, são formadas micelas, que agem como nanoreatores para a síntese. Tais nanoreatores mantêm o sistema dinâmico, fazendo com que ocorra colisões entre os nanoreatores; assim, misturando os reagentes que os compõem dando origem as nanopartículas.^[69] Como consequência da tensão superficial, os nanoreatores são esféricos e, depois de um tempo, adquirem tamanhos idênticos. O tamanho desses nanoreatores coincide com o diâmetro das nanopartículas, que são ajustados de acordo com a escolha da microemulsão – o tamanho da cadeia dos óleos influencia diretamente no diâmetro da nanopartícula. As microemulsões permitem grande flexibilidade em termos de condições de síntese e acessibilidade de compostos.^[70] A microemulsão é uma das técnicas mais utilizadas para síntese de nanopartículas, principalmente para espinélios de ferrita.^[70]

2.3.3.3. *Solvotermal e Hidrotermal*

O método solvotermal permite que os precursores e solventes utilizados reajam em altas temperaturas e pressões. É chamado hidrotermal quando o solvente utilizado é a água e solvotermal quando são utilizados solventes orgânicos. Esse método se baseia nos processos de dissolução e recristalização de materiais pouco solúveis ou insolúveis, para síntese de materiais inorgânicos.^[27, 62] É feito em um frasco selado especial, chamado reator, que consiste, geralmente, em um interior de Teflon e a parte externa de aço

inoxidável, responsável por resistir a altas pressões adquiridas. O reator, por sua vez, é aquecido de forma homogênea até a temperatura desejada. O calor adquirido pelos solventes faz com que vapores comecem a ser gerados, e, assim, a pressão é aumentada. Essa pressão é dependente não apenas da temperatura, mas também da natureza do solvente (pressão de vapor) e quantidade do reator que é preenchida. [62, 71] Dessa forma, nesse método é possível trabalhar com altas pressões e temperaturas relativamente altas (cerca de 300 °C), podendo-se trabalhar em condições supercríticas, e reações que não aconteceriam em pressões atmosféricas ou demorariam muito para acontecer, são efetuadas. [27, 62, 71] Algumas desvantagens desse método para síntese de nanopartículas é que normalmente são necessários longos tempos de reação, a distribuição de tamanhos é larga, as nanopartículas normalmente ficam aglomeradas umas com as outras e não é possível estudar essa reação *in situ*. [27]

2.3.3.4 Injeção à quente

Em 1993, Bawendi e colaboradores publicaram um método para síntese de nanopartículas de CdSe. [72] Tal método ficou conhecido como *hot injection* ou injeção à quente e foi expandido para síntese de nanocristais de vários materiais diferentes (óxidos, semicondutores, metais) e também, algumas variações. [56] Para promover a síntese por este método são necessárias as seguintes etapas:

- Solução dos precursores metálicos em solventes, os quais normalmente são bases de Lewis com cadeias longas, como oleilamina, octadeceno, trioctilfosfina. Essas bases tem função tanto de dissolução dos precursores quanto de seus ligantes (reagentes de coordenação). A temperatura dessa solução varia muito, mas para calcogenetos de cobre, normalmente, é entre 180 e 250 °C; [27,29]

- Preparação do precursor não metálico em temperatura ambiente ou levemente acima. No caso de calcogenetos de cobre, esse precursor é um calcogênio, que pode ser utilizado na forma elementar ou não. No caso do enxofre, quando utilizado na forma não elementar, é comum o uso de dodecanotiol, por exemplo; [61]

- A terceira etapa se dá pela injeção rápida do precursor calcogeneto no precursor metálico, na temperatura em que estavam os metais. Essa é a etapa onde se dará o início da nucleação, devido a supersaturação do meio, e a partir daí, o crescimento das partículas; [27,29]

- O crescimento acontece até o momento em que a reação é cessada, a partir da remoção da fonte de calor da reação. Nesse momento, a solução é resfriada e é feita a lavagem para a remoção do excesso de solvente e de ligantes das partículas.

Vários fatores podem influenciar o tamanho, forma e cristalinidade das partículas, como qual será o precursor calcogeneto, a escolha dos solventes que também atuam como ligantes das partículas, a temperatura de reação, o tempo de crescimento das partículas. Propriedades ópticas, elétricas e catalíticas, confinamento quântico e magnetismo dependem da uniformidade de tamanho. Por isso, apesar do método de injeção à quente produzir partículas uniformes, é fundamental conhecer e estudar os parâmetros que influenciam a síntese e o mecanismo de formação dessas partículas, que seguem o modelo de nucleação clássica. ^[27,56, 61] As principais vantagens do método são a síntese de nanocristais de alta cristalinidade, monodispersos e sua grande dispersão em solventes orgânicos. ^[27,61]

2.3.3.5. *Aquecimento*

Inicialmente, o método de síntese por aquecimento foi mais utilizado para síntese de nanopartículas metálicas, depois, foi expandido, e muito, para síntese de semicondutores nanocristalinos. Por ser um método muito parecido com o método de injeção à quente, são frequentemente comparados entre si. Uma comparação entre ambos os métodos pode ser observada na Figura 3. ^[73] O método de aquecimento, por exemplo, apresenta vantagens, sobre a injeção à quente, como maior reprodutibilidade, praticidade e possibilidade de produção em larga escala. ^[29] No método de aquecimento, os precursores (formadores de monômeros), solventes e ligantes são adicionados juntos, no mesmo frasco, desde o início da reação, à temperatura ambiente. A partir daí, a temperatura é elevada até a temperatura de reação. ^[27, 61, 74] O aumento de energia térmica dos precursores que estão juntos, desde o início da reação, faz com que haja uma progressiva geração de monômeros, o que mantém o nível de supersaturação elevado por um período extenso, e isso leva a um período de nucleação bem maior do que o observado no método de injeção à quente. ^[27, 29, 61]

Dependendo de como ocorre o crescimento das partículas na reação, o método de aquecimento pode levar a uma maior distribuição de tamanhos, e isso deve ser observado experimentalmente. Se a reação seguir a teoria de nucleação clássica, a sobreposição das etapas de nucleação e crescimento leva a uma maior distribuição de tamanhos, pois os

núcleos formados antes crescem mais do que os núcleos formados depois. Entretanto, se a reação seguir o modelo de Sugimoto, apesar da sobreposição das etapas de formação, o modelo de crescimento será o responsável pela estreita distribuição de tamanhos. Essas teorias serão explicadas na seção seguinte. [27, 29, 61, 76, 77]

Os principais fatores que controlam a formação das partículas nesse método, são a escolha de precursores e ligantes e a taxa de aquecimento. Um aumento da taxa de aquecimento leva a uma diminuição do tamanho das nanopartículas, um aumento na sua concentração e a uma diminuição da distribuição de tamanhos, uma vez que a taxa de crescimento dos núcleos é aumentada. O aumento da temperatura aumenta o grau de cristalinidade e o tamanho das partículas. [29,61]

Quanto mais reativo for o precursor, mais facilmente ele formará monômeros. Em reações com precursores de baixa reatividade, a formação dos monômeros não será tão fácil, e isso encaminha a reação para baixas taxas de nucleação e de crescimento. Os precursores de reatividade moderada são os melhores, pois oferecem uma taxa de formação moderada de monômeros durante o aquecimento, o que confere à síntese controle de nucleação e crescimento em altas temperaturas e quase nenhuma nucleação em temperatura ambiente. Os precursores com alta reatividade (como organometálicos) favorecem muito a formação de monômeros, inclusive em temperatura ambiente. Então, com pouco aquecimento, a reação já estará na fase de nucleação, levando a uma distribuição de tamanhos muito grande. [29, 74]

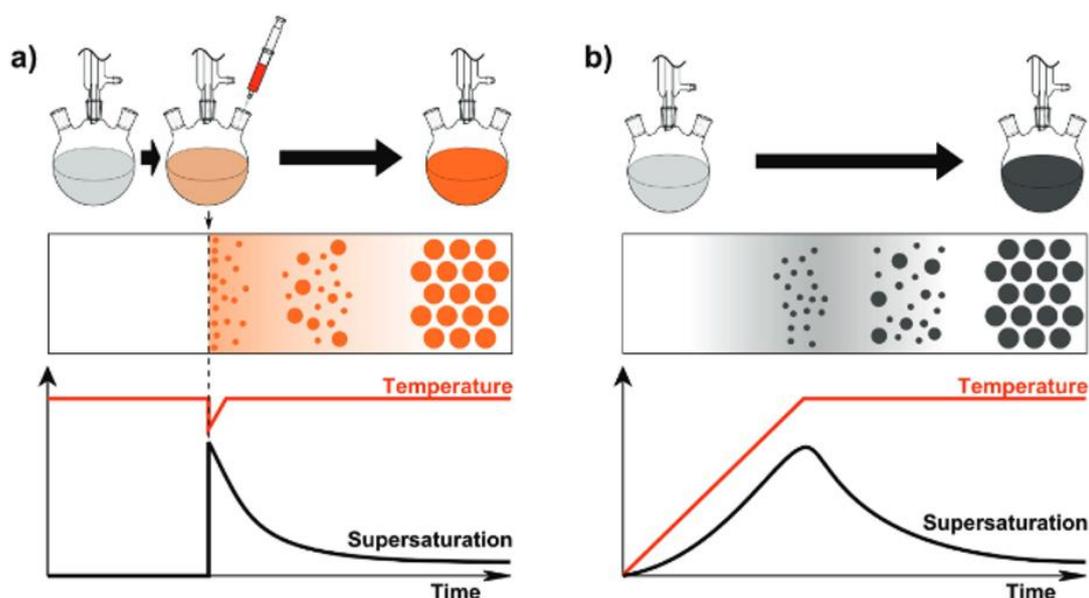


Figura 3: Comparativo entre os métodos de sínteses aplicados no trabalho, em a) método de injeção à quente e em b) método de aquecimento. Adaptado de 73.

2.4 Formação das nanopartículas

A formação das nanopartículas envolve, geralmente, duas etapas: nucleação e crescimento. ^[77] A teoria clássica de nucleação é utilizada desde 1950, quando LaMer e colaboradores descreveram como se comportavam as partículas durante sua formação. ^[29, 78] Nos tópicos seguintes, serão explicadas as etapas de nucleação e crescimento, através da teoria de nucleação clássica e o que foi observado nesses 70 anos seguintes. ^[76]

2.4.1 Nucleação

Teoria da nucleação clássica – LaMer, 1950

Na teoria de nucleação clássica, ^[79] as etapas de nucleação e crescimento são bem definidas e separadas: inicialmente ocorre a nucleação instantânea e logo em seguida, dá-se início ao crescimento das nanopartículas; e isso, resulta em uma distribuição estreita de tamanhos. ^[29, 79] Os núcleos, que dão origem a etapa de nucleação, são como sementes, e podem ser introduzidos na reação, a partir de formação externa ou então, gerados durante a reação. A diferença da origem dos núcleos faz com a nucleação seja distinta em duas classes: homogênea e heterogênea. Na nucleação heterogênea, os núcleos são formados em uma substância estranha a reação, os chamados sítios de nucleação, que podem ser partículas sólidas presentes no meio reacional, ou defeitos do próprio material. Exigindo maior energia de ativação, há a nucleação homogênea. Nela, os núcleos são gerados no próprio meio reacional: os precursores dão origem a monômeros, que serão responsáveis pela formação dos núcleos. A transformação do precursor em monômero é irreversível, enquanto a do monômero em núcleo ocorre em equilíbrio. Logo, o núcleo pode voltar a ser monômero e vice-versa. ^[29,56]

LaMer e colaboradores ^[56] propuseram o conceito de nucleação instantânea (*burst nucleation*), a partir da nucleação homogênea. Na Figura 4 – a, pode-se observar que há uma barreira energética (ΔG_{crit}) para formação de núcleos estáveis, ou seja, que possuem um raio maior que o raio crítico (r_c). Essa barreira, pode ser superada a partir da diminuição da energia livre de *bulk* (ΔG_v), através de um aumento do nível de supersaturação (ΔG_s). Por isso, a supersaturação é um parâmetro fundamental para que

se inicie a etapa de nucleação homogênea. Ainda na Figura 4 – a, pode-se observar que a formação de núcleos com raio crítico estável leva o sistema a uma diminuição de energia livre (ΔG), o que favorece a nucleação.

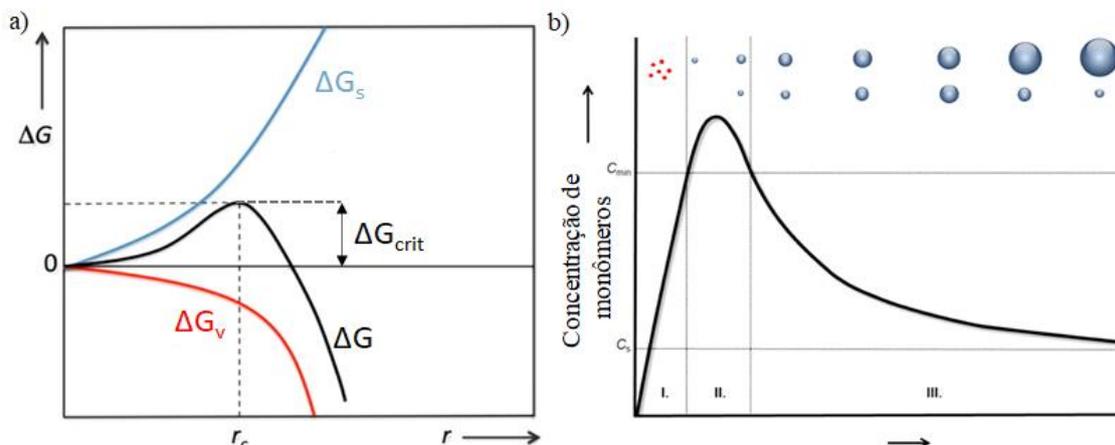


Figura 4: a) Variação da energia livre (ΔG) em função do raio da partícula e b) etapas de formação de uma partícula segundo LaMer. Adaptado de 29 e 80, respectivamente.

Na Figura 4 – b, estão representadas as etapas de formação das partículas. A alta concentração de monômeros é o que gera a supersaturação do sistema. Então, na Etapa I observa-se que a saturação do sistema está em crescimento, ou seja, está ocorrendo a formação de monômeros a partir dos precursores. O aumento da concentração de monômeros se dá até o ponto máximo da curva, na Etapa II. Nesse momento, a concentração de monômeros é maior do que a concentração de precursores, ou seja, o sistema está supersaturado e com energia suficiente para vencer a barreira energética (ΔG_{crit}). É assim que se inicia a nucleação. A etapa II ocorre de maneira instantânea, e passam para a Etapa III apenas os núcleos que possuem raio maior do que o raio crítico; os núcleos menores do que r_c são redissolvidos no sistema, devido à baixa estabilidade em que se encontram. Conforme os núcleos se formam, a saturação da reação diminui, e a nucleação é finalizada. Assim, o sistema entra na etapa III, aonde os núcleos permanentes começam seu crescimento e não há a formação de novos núcleos. O aumento do tamanho médio se dá pelo amadurecimento de Ostwald. Além da supersaturação, outros parâmetros que influenciam o início da nucleação são a diminuição da temperatura de reação e a tensão interfacial do sistema, ou seja, a escolha dos solventes e ligantes que serão utilizados estão relacionados, também, com essa etapa fundamental da formação das partículas. ^[77]

Devido a formação simultânea dos núcleos, seus crescimentos são muito parecidos. Na Figura 5 – a, pode ser observado que a nucleação em tempos distintos leva

a partículas com tamanhos diferentes e assim, será observada uma grande distribuição de tamanhos. Entretanto, uma nucleação em tempo único, ou seja, instantânea, gera partículas com tamanhos idênticos, como pode ser visto na Figura 5 – b. Logo, a nucleação instantânea é o que possibilita o controle da distribuição de tamanho das partículas durante o crescimento. [29, 56, 81]

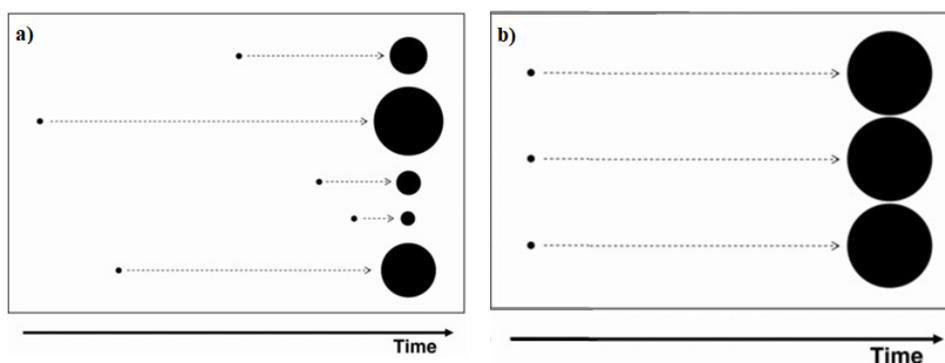


Figura 5: crescimento das partículas a partir de a) nucleação em tempos diferentes e b) nucleação instantânea. Adaptado da Referência 56.

Variações e adaptações da Teoria de Nucleação Clássica (1950-2020)

A partir da teoria de nucleação clássica de LaMer, algumas modificações foram feitas a partir de observações teóricas e experimentais ao longo desses 70 anos. Existem outros modelos, como o modelo de duas etapas, que sugere que a nucleação ocorre de forma lenta e constante, seguida de crescimento auto catalítico. Esse modelo é bastante utilizado para explicação da formação de partículas metálicas como irídio, platina e rutênio. [82] As adaptações feitas à teoria de nucleação clássica, referem-se principalmente à nucleação instantânea. Alguns artigos e revisões sugerem que a nucleação não desempenha um papel tão relevante na estreita distribuição de tamanhos, como diz a teoria clássica. [76, 83] Nesse caso, há dois principais ajustes que são feitos, e serão comentados a seguir.

No primeiro ajuste, a nucleação continua sendo considerada instantânea, mas não é possível que seja em um evento único. Assim, nesse pequeno tempo em que ocorre a nucleação, tem-se, simultaneamente, o crescimento de partículas. Todavia, o rápido consumo dos monômeros formados garante que não ocorra nucleação posterior a etapa pré-definida. Dessa forma, o crescimento é extremamente relevante para a homogeneidade de tamanho das partículas. Nesse caso, o crescimento é do tipo *size focusing*, no qual as partículas menores crescem mais rápido do que as maiores, e assim,

mesmo que as partículas comecem a crescer durante a etapa de nucleação, o crescimento se encarregará de manter o tamanho final das partículas homogêneo. [56, 84]

Já na segunda adaptação, a nucleação não é mais considerada instantânea, mas sim, contínua ao longo do tempo, e ocorre concomitantemente ao crescimento. E, da mesma forma que no ajuste anterior, o crescimento a partir do *size focusing* será o responsável pela homogeneidade da distribuição de tamanhos, ou seja, as partículas menores têm uma taxa de crescimento maior do que as partículas maiores. Essa explicação toma como base o modelo de 2 etapas, e com a atualização de as partículas crescerem com taxas diferentes. [75, 76, 83, 85] Com essa atualização, alguns artigos que utilizam o método por injeção à quente descrevem a formação das partículas baseada nesse modelo. [75]

De uma forma geral, a nucleação não é a única condição que necessita ser considerada na formação da partícula, pois o crescimento se mostra extremamente importante no controle do tamanho. É conveniente, portanto, realizar análises experimentais para observar qual o meio que rege a nucleação e o crescimento da reação, pois elas podem ser governadas por mecanismos diferentes. Entretanto, isso ainda é uma tarefa difícil, pois para obtenção dessas informações, utilizam-se análises *in-situ*, que não são triviais e de fácil acesso. [84, 86]

2.4.2 Crescimento

Seguindo a etapa nucleação, começa a etapa de crescimento, na qual podem ser observados dois efeitos durante o processo: *focusing* ou *defocusing*. O efeito de *size focusing* leva a reação a uma estreita distribuição de tamanho, e é baseado no processo de transporte de massa e de difusão controlada, aonde as partículas maiores crescem mais lentamente do que as menores, porque a taxa de crescimento da partícula é inversamente proporcional ao seu raio. [56, 77, 87] O efeito *defocusing*, também conhecido como amadurecimento de Ostwald, é baseado na relação de Gibbs-Thompson, a qual afirma que partículas menores possuem maior potencial químico do que as maiores. Como consequência, as partículas menores são dissolvidas e as maiores continuam seu crescimento, o que leva a síntese a ter maior distribuição de tamanho. [77,87] Tipicamente em uma reação, o efeito *focusing* é observado primeiro e quando a concentração de soluto é baixa, ou seja, quando o raio médio das partículas se torna maior do que o raio crítico,

o efeito de amadurecimento de Ostwald prevalece. Nesse caso, o número de partículas diminui e uma distribuição de tamanho mais larga é obtida. [56, 77]

Em 1951, Reiss [88] desenvolveu um modelo conhecido como crescimento por difusão, no qual a taxa de crescimento de partículas esféricas dependia somente do fluxo de monômeros obtidos a partir dos precursores. Então, as partículas menores cresceriam mais rápido do que as maiores, levando a um *size focusing*, ou seja, uma estreita distribuição de tamanho. Entretanto, esse é um mecanismo simplificado, uma vez que não inclui outros efeitos como agregação, coalescência ou dissolução (amadurecimento de Ostwald). Em 1987, Sugimoto [89] incluiu ao modelo do Reiss, os efeitos de dissolução, o que levou à definição de uma taxa de crescimento dependente do tamanho, o que pode ser observado na Figura 6. A partir da primeira lei de difusão de Fick (tais relações podem ser consultadas no artigo original de Sugimoto [89]), o autor mostrou que o *size defocusing*, ou amadurecimento de Ostwald, é predominante quando $r/r^* < 2$, levando a uma maior distribuição de tamanho; e que o regime de crescimento cinético *size focusing* pode ser obtido quando $r/r^* > 2$, ou seja, quando a supersaturação do meio for alta o suficiente, com relação à solubilidade das partículas de tamanho médio. Entretanto, o raio das partículas aumenta conforme o consumo de monômeros durante o crescimento das partículas. Assim, pode ser necessária a injeção periódica de precursores, para formação de monômeros. Essa condição foi testada pela primeira vez em 1998, por Alivisatos e colaboradores, [89] que mostraram experimentalmente o efeito *size focusing* para síntese de CdSe pelo método de injeção à quente. [29, 87]

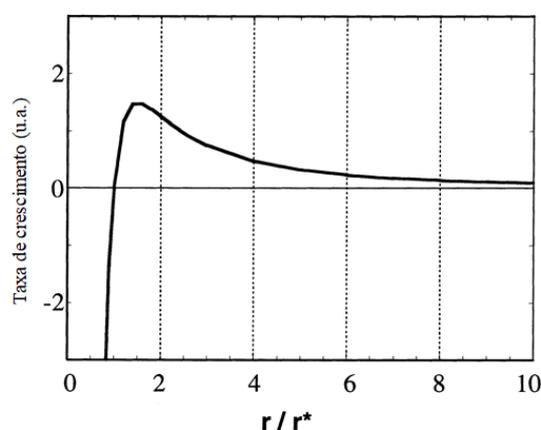


Figura 6: Variação da taxa de crescimento com relação ao tamanho, onde r é o raio da partícula e r^* é o raio da partícula em equilíbrio com a solução *bulk*. Adaptado de [90].

Um dos parâmetros que pode auxiliar no controle de tamanhos são os surfactantes ou ligantes utilizados na reação. Ligantes com longas cadeias carbônicas, como ácido

oleico, oleilamina, dodecanotiol, entre outros, podem ajustar a reatividade dos precursores e melhorar o controle de tamanho das partículas. Além disso, os ligantes e surfactantes desempenham um papel importante na fase e propriedades ópticas obtidas. Além disso, como dito anteriormente, a temperatura e a reatividade dos precursores também influenciam no tamanho das partículas, principalmente para o método por aquecimento, já que precursores mais reativos começam antes a etapa de nucleação e conseqüentemente, a etapa de crescimento. ^[36, 77]

Tanto o mecanismo de nucleação descrito por LaMer, e suas conseqüentes modificações, quanto o mecanismo de crescimento abordado aqui, ainda não são bem definidos na literatura, gerando discussões e debate sobre a formação de nanopartículas. ^[87] A teoria de nucleação descrita por LaMer, por exemplo, apesar de ser o mais utilizado para as explicações acerca desse tema, falha na descrição sobre o crescimento. A falta de informações experimentais sobre o tamanho de partícula e concentrações de monômeros, núcleos e partículas ao longo da reação auxilia na menor informação sobre esses mecanismos de formação. ^[87]

2.5 Planejamento Experimental

Tomando como base a síntese de nanopartículas de sulfeto de cobre e antimônio, tem-se vários parâmetros que precisam ser ajustados: temperatura de reação, concentração dos reagentes, solventes, precursores, método de síntese, tempo de reação. A princípio, cada parâmetro afeta a reação de alguma forma, modificando o tamanho da partícula obtida, a distribuição de tamanhos, a fase obtida (nesse exemplo, são quatro fases possíveis) e todas essas diferenças estruturais influenciam diretamente nas propriedades ópticas e elétricas do material, como já foi visto anteriormente. Então, seria a avaliação individual dos parâmetros a maneira mais eficiente de observarmos as respostas? Os parâmetros atuam sozinhos na reação ou alguns deles podem interferir em outros? Não há como saber se os parâmetros são afetados por outros durante a síntese, sem que seja feito um estudo sobre a reação. Da mesma forma, é difícil prever se a avaliação individual dos parâmetros é a melhor opção para observar as respostas da reação. Assim, o planejamento experimental se mostra extremamente útil para entendimento das repostas das sínteses. ^[16]

Com o planejamento experimental, é possível variar todos os parâmetros de uma reação ao mesmo tempo, e com as respostas obtidas, gerar gráficos que mostram se os

parâmetros atuam sozinhos na reação ou se alguns deles sofrem interferência uns dos outros. Esses gráficos também nos mostram como esses parâmetros (individuais ou não) afetam a resposta procurada. Como por exemplo, é possível observar se o tempo e a temperatura de uma reação fazem com que aquelas condições gerem partículas com alta intensidade de fluorescência. Além de poder extrair o máximo de informação útil, fazendo o mínimo de experimentos necessários, com o planejamento experimental, economizam-se tempo e gastos com reagentes. ^[16,17]

Para avaliar vários parâmetros dentro do planejamento experimental, utiliza-se o planejamento fatorial. Ele mostrará quais condições são relevantes para as repostas que se deseja observar. O primeiro passo para o desenvolvimento do planejamento fatorial, é escolher quais parâmetros serão analisados e depois quantas vezes cada parâmetro será variado. Um dos modelos mais comuns é o planejamento fatorial com dois níveis, ou seja, com dois parâmetros, representado por: 2^k , onde k representa o número de vezes que os dois parâmetros serão variados. ^[16,17]

2.5.1. Gráficos de Pareto

O planejamento experimental possibilita a avaliação simultânea dos parâmetros nos resultados obtidos. Uma forma de apresentar estes resultados, e que usaremos com frequência neste trabalho, são os gráficos de Pareto. O gráfico de Pareto pode gerar certa estranheza a quem não está acostumado com esta forma de representação. Por isso, uma explicação do gráfico de Pareto será dada a seguir.

O gráfico de Pareto é representado por barras horizontais, que podem ter duas cores distintas: sendo que uma cor indica efeitos positivos e a outra cor, os efeitos negativos. Os efeitos positivos mostram que o parâmetro observado (tempo, temperatura, solvente ou método) gera uma resposta positiva para o que está sendo observado, e o contrário é verdadeiro: efeitos negativos mostram que o parâmetro gera uma resposta negativa para a observação. Por exemplo: se o parâmetro temperatura mostra uma resposta positiva (cor salmão) para o tamanho de partícula, isso quer dizer que o aumento da temperatura (nesse caso, de 200 °C para 250 °C) leva a um aumento do tamanho da partícula. Caso ocorra uma diminuição nesse parâmetro, o tamanho da partícula obtida será menor. Os efeitos negativos demonstram o contrário, tomando-se em conta o exemplo acima, se a temperatura mostrasse uma resposta negativa (cor marrom), o aumento da temperatura (de 200 °C para 250 °C) levaria a uma diminuição do tamanho

de partícula; enquanto uma diminuição da temperatura (de 250 °C para 200 °C), ocasionaria um aumento no tamanho das partículas.

Outra resposta que é gerada no gráfico de Pareto, é a interação entre os parâmetros. A ocorrência de interação entre tempo e temperatura, por exemplo, significa que há uma sinergia entre os parâmetros tempo e temperatura, e tal interação pode ser positiva ou negativa. Se positiva, mantendo-se as variáveis no mesmo nível (maior ou menor) leva a um aumento do tamanho das nanopartículas; enquanto manter as variáveis em níveis diferentes leva a uma diminuição do tamanho das partículas. Por outro lado, se a interação for negativa, manter as variáveis no mesmo nível leva a uma diminuição do tamanho das partículas, enquanto mantê-las em níveis distintos contribui para um aumento do seu tamanho.

Os efeitos e suas interações são calculados a partir da Equação 1. Para fins de exemplificação, será considerado um planejamento experimental 2^4 , com os parâmetros temperatura (T), tempo (t), solvente (S) e método (M): ^[91]

$$T = \bar{y}_{A^+} - \bar{y}_{A^-} \quad (1)$$

Onde T é o parâmetro a ser analisado, \bar{y}_{A^+} representa os 2 experimentos onde T está no nível maior (+) e \bar{y}_{A^-} , os 2 experimentos onde T está no nível menor (-). Considerando as interações dos efeitos, a Equação 1 se transforma na Equação 2.

$$T = \frac{1}{n} [(y_2 + y_4 + y_6 + y_8 + y_{10} + y_{12} + y_{14} + y_{16}) - (y_1 + y_3 + y_5 + y_7 + y_9 + y_{11} + y_{13} + y_{15})] \quad (2)$$

Onde n é o valor de k-1, de 2^{k-1} , que nesse caso é 8.

A Equação 2 é feita para todos os efeitos: T, t, S e M e também para informação desejada: tamanho, fase, fluorescência, e assim por diante. A interação dos efeitos pode ser calculada com a Equação 3, considerando a interação entre os efeitos T e t:

$$Tt = \frac{1}{n} [(y_1 + y_4 + y_5 + y_8 + y_9 + y_{12} + y_{13} + y_{16}) - (y_2 + y_3 + y_6 + y_7 + y_{10} + y_{11} + y_{14} + y_{15})] \quad (3)$$

Onde n é o valor de k-1, que nesse caso é 8.

Assim como na Equação 2, a Equação 3 é a diferença entre duas médias: os 8 experimentos com sinais iguais para a interação T:t (+) e os 8 experimentos com os sinais diferentes da interação T:t (-).

3 OBJETIVOS

Determinar os principais fatores que influenciam o controle de fases estequiométricas de sulfetos de cobre e antimônio, e por consequência, as propriedades ópticas, morfológicas e estruturais, com auxílio do planejamento fatorial.

Objetivos específicos

De acordo com o planejamento fatorial 2^4 :

- sintetizar nanopartículas de $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ pelos métodos de aquecimento e injeção à quente;
- Sintetizar nanopartículas de $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ modificando os parâmetros tempo, temperatura, método e solvente/ligante;
- Avaliar os efeitos dos parâmetros estudados nas propriedades morfológicas e estruturais: fase obtida e distribuição de tamanhos;
- Avaliar os efeitos dos parâmetros estudados nas propriedades ópticas: *band gap* óptico e fluorescência.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Planejamento experimental

Nesse trabalho, foram selecionados quatro parâmetros para serem estudados: tempo de reação, temperatura de reação, tipo do solvente e método de síntese. Cada parâmetro foi dividido em dois níveis, ou seja, cada parâmetro foi variado duas vezes, em duas maneiras diferentes. Dessa forma, um planejamento experimental 2^4 foi gerado, onde o número 4 representa os parâmetros analisados e o número 2, quantos níveis cada parâmetro assume. Logo, esse modelo de planejamento experimental resulta em 16 experimentos, número que foi duplicado em razão da repetição de cada condição testada. Na Tabela 1 podem ser consultados os parâmetros e níveis avaliados.

Tabela 1: Fatores e níveis avaliados no planejamento experimental

Fator	Símbolo	Nível (-)	Nível (+)
Tempo	t	1 min	5 min
Temperatura	T	200 °C	250 °C
Solvente	S	OLA	OLA/DFE
Método	M	Injeção à quente	Aquecimento

O pacote em R `pid` ^[92] foi utilizado para realizar o planejamento experimental, dispor os experimentos em ordem aleatória, avaliar o modelo e obter os efeitos de cada parâmetro avaliado nas reações e suas interações. O código utilizado está disposto nos anexos (Anexo I), e as condições de cada reação testada estão dispostas na Tabela 2. A aleatoriedade aplicada nas 16 primeiras sínteses, foi mantida para a síntese das duplicatas.

Tabela 2: Planilha das sínteses realizadas com o planejamento experimental

Síntese	T	t	S	M	Ordem experimentos
1	-	-	-	-	2
2	+	-	-	-	11
3	-	+	-	-	3
4	+	+	-	-	12
5	-	-	+	-	15
6	+	-	+	-	5
7	-	+	+	-	16
8	+	+	+	-	6
9	-	-	-	+	4
10	+	-	-	+	9
11	-	+	-	+	1
12	+	+	-	+	10
13	-	-	+	+	7
14	+	-	+	+	13
15	-	+	+	+	8
16	+	+	+	+	14

4.2 Materiais

Cloreto de cobre I (CuCl; Sigma-Aldrich, 97%), cloreto de antimônio III (SbCl₃; Sigma-Aldrich, 99%), enxofre (S; Sigma-Aldrich, 99,99%), oleilamina (OLA; Sigma-Aldrich, 70%), difenil éter (DFE; Sigma-Aldrich, 99%), acetona (Synth, P.A.), hexano (Synth, P.A.).

4.3 Síntese das nanopartículas de Cu_xSb_yS_z

As nanopartículas de Cu_xSb_yS_z foram sintetizadas por dois métodos diferentes: injeção à quente e por aquecimento. Para ambos os métodos, a estequiometria dos reagentes escolhida foi baseada em estudos prévios sobre a síntese de Cu_xSb_yS_z.^[93]

4.3.1 Síntese por injeção à quente

Em um balão de três bocas, 0,45 mmol do precursor metálico (CuCl e SbCl₃) foram adicionados a 7 mL de OLA ou OLA/DFE (1:1, v/v) – Solução A. Em um frasco separado, 1,0 mmol de enxofre (S) e 3 mL de OLA ou OLA/DFE (1:1 v/v) foram misturados – Solução B. As condições testadas, com a variação dos níveis e parâmetros, podem ser visualizadas na Tabela 2. A solução B foi aquecida a 50°C, sob agitação magnética, para completa solubilização. Ao mesmo tempo, a solução A foi aquecida a 60°C, sob agitação magnética, degaseificada por 30 minutos e após, sob atmosfera de argônio, foi aquecido a temperatura de reação (200 °C ou 250°C). Ao estabilizar a temperatura de reação desejada, a Solução B foi injetada e alíquotas foram coletadas após 1 e 5 minutos de reação. As alíquotas coletadas foram lavadas com acetona e centrifugadas por 10 minutos, a 2000 RPM. O precipitado foi disperso em hexano e armazenado.

4.3.2 Método de aquecimento

Assim como no método de injeção à quente, 0,45 mmol do precursor metálico (CuCl e SbCl₃) foi adicionado a um balão de três bocas, juntamente com 7 mL de OLA ou OLA/DFE (1:1, v/v), originando a Solução A. Em um frasco separado, 1,0 mmol de enxofre (S) e 3 mL de OLA ou OLA/DFE (1:1 v/v) foram misturados, resultando na Solução B. Na Tabela 2 podem ser verificadas as condições testadas em cada síntese. As soluções A e B foram aquecidas a 40 °C, sob agitação magnética, e após completa solubilização, foram misturadas em um balão de três bocas. A solução resultante foi degaseificada a 80 °C por 30 minutos, e, sob atmosfera de argônio, aquecidas a temperatura de reação (200 °C ou 250 °C). Ao chegar na temperatura desejada, alíquotas foram retiradas após 1 ou 5 minutos de reação. As alíquotas coletadas foram lavadas com acetona e centrifugadas por 10 minutos, a 2000 RPM. O precipitado foi disperso em hexano e armazenado.

4.4 Caracterização

4.4.1 Caracterização estrutural

Difratogramas foram obtidos em um difratômetro Siemens com radiação $K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), de 10 a 80°, com incremento de 0,05°. Para as medidas foram depositados filmes das amostras sobre placas de vidro. Os espectros de Raman das primeiras replicatas foram obtidos em um microscópio Raman confocal Bruker Senterra, equipado com um microscópio objetivo de 50x e laser 633 nm e os espectros das duplicatas, em um microscópio Raman Olympus BH-2 e laser 633 nm. As amostras foram depositadas em placas de silício, formando filmes. As condições de aquisição foram 20 varreduras de 20 segundos cada.

4.4.2 Caracterização morfológica

A morfologia e o tamanho das nanoestruturas foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens foram obtidas no LNNano/CNPEM, em um equipamento Jeol JEM 2100, com uma fonte de emissão termiônica de LaB_6 , com uma tensão de aceleração de 200 kV. Para obtenção das imagens, as nanopartículas foram dispersas e depositadas sobre grids de cobre cobertos com carbono.

4.4.3 Caracterização óptica

Espectros de absorção foram obtidos em um espectrômetro UV-Vis-NIR Cary 5000 com varredura entre 300 e 2000 nm. Espectros de fluorescência foram obtidos em um espectrômetro de fluorescência RF5301 Shimadzu, com varredura entre 300 e 800 nm. Para essas análises, foram usadas soluções das nanopartículas dispersas em hexano, em cubetas de quartzo tamanho padrão 10 mm. Imagens de fluorescência das amostras foram feitas em um Microscópio Confocal FV1000, com comprimentos de onda em: 405, 473 e 559 nm. Por serem nanopartículas em solução, de modo a tentar padronizar a concentração das amostras para os espectros de absorção, foram mantidas absorções próximas de 1 no comprimento de onda de 300 nm. Para os espectros de fluorescência, a

padronização das concentrações foi feita a partir dos espectros de absorção. Nesse caso, as amostras foram submetidas à análise de UV-Vis, e, a alíquota analisada na técnica foi armazenada para análise por espectroscopia de fluorescência.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização morfológica por TEM

Para análise das amostras por TEM, o planejamento experimental inicial de 2^4 foi transformado em um planejamento fatorial 2^{4-1} . Assim, ao invés de analisarmos 16 amostras foram analisadas 8, sendo que nenhuma pertencia ao grupo das duplicatas. As imagens de TEM e os histogramas dessas amostras podem ser observados na Figura 7. Pode-se verificar que a grande maioria das nanopartículas apresentam formato esférico ou semiesférico; a exceção foi a amostra 04, apresentada na Figura 7-b, onde as partículas formadas apresentam formato de longos fios. Como será discutido na seção seguinte, a amostra número 4 mostrou presença majoritária do composto Sb_2O_3 . Tal composto possui morfologia variada, que inclui longos fios. Logo, na amostra 04 podemos inferir que as imagens representam a presença de Sb_2O_3 .^[94]

Com auxílio do *software* ImageJ a partir das imagens da Figura 7, foram medidos os diâmetros das partículas, entre 8,7 e 19,3 nm, e as médias dos valores encontrados para cada amostra são mostrados na Tabela 3. A amostra 4 (Figura 7-b) não teve seu diâmetro calculado, já que não apresenta formato esférico. Dessa forma, para calcularmos os efeitos relacionados ao tamanho das nanopartículas, utilizamos o artifício “variável fictícia”. Goh^[95] demonstrou o uso da variável fictícia para substituir um valor inexistente em um planejamento experimental, permitindo, assim, o cálculo dos efeitos. Esse artifício é útil quando uma resposta de uma variável não pode ser utilizada seja pela impossibilidade de encontrar o tamanho da nanopartícula (nesse caso), seja por as variáveis serem categóricas (como cor ou fase, por exemplo).^[95, 96] Dessa maneira, utilizamos um valor fictício de 50 nm para representar o diâmetro da nanopartícula da amostra 4. O valor escolhido foi um número elevado, distinto dos valores encontrados nas outras amostras, com o objetivo de afastar o modelo das condições que não levam à formação de nanopartículas.

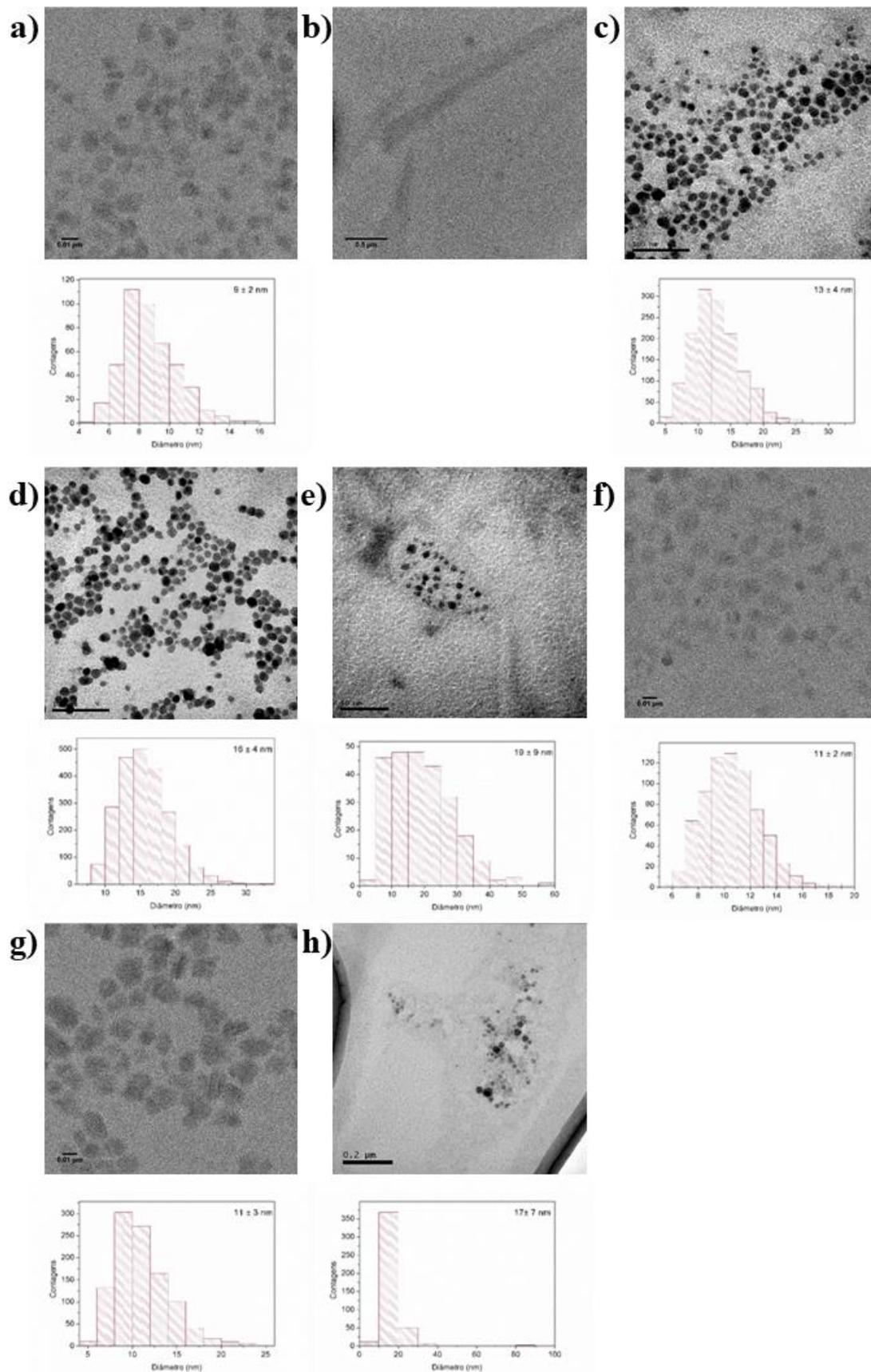


Figura 7: Imagens de MET para as amostras (a) 01, b) 04, c) 06, d) 07, e) 10, f) 11, g) 13 e h) 16, e seus respectivos histogramas.

Tabela 3: Diâmetros medidos das 8 amostras analisadas.

Amostra	Diâmetro (nm)	Desvio Padrão	Desvio padrão relativo (%)	Fase
1	8,7	1,6	18	Cu ₃ SbS ₄
4	--	--	--	CuSbS ₂
6	12,7	3,7	29	Cu ₃ SbS ₄
7	15,5	3,6	23	Cu ₃ SbS ₄
10	19,3	9,5	49	CuSbS ₂
11	10,6	2,2	21	CuSbS ₂
13	10,9	3,0	28	Cu ₃ SbS ₄
16	16,9	7,4	44	CuSbS ₂

Na Figura 8, podem ser observados os efeitos dos parâmetros de síntese no tamanho das nanopartículas. Para esta análise, um efeito positivo significa que manter os parâmetros no maior nível, favorece a formação de partículas maiores, enquanto um efeito negativo favorece a diminuição do tamanho. Na Tabela 4, estão representados, de forma genérica, os efeitos que as interações entre os parâmetros, ou os parâmetros isolados, ocasionam nas respostas observadas.

Tabela 4: Efeitos dos parâmetros estudados nas respostas observadas.

Níveis	Efeito Positivo	Efeito Negativo
+	Aumenta	Diminui
-	Diminui	Aumenta

Níveis	Interação Positiva	Interação Negativa
++ ou --	Aumenta	Diminui
+- ou -+	Diminui	Aumenta

O método de síntese e o tempo de reação, isolados, apresentam um efeito positivo, como pode ser observado na Figura 8, ou seja: o método de aquecimento (+) ou o tempo de 5 minutos (+), favorecem a formação de partículas maiores. Uma possível explicação para o aumento de tamanho pelo método de aquecimento, se comparado ao método de

injeção à quente, é a diferença entre os dois métodos: na injeção à quente, o precursor calcogeneto é adicionado quando o sistema está na temperatura de reação, a partir daí se dá a formação de monômeros e a nucleação, de forma rápida e é seguida pela etapa de crescimento; enquanto no método de aquecimento, todos os reagentes ficam em contato desde o início da reação. Assim, o aumento da temperatura mantém uma formação constante de monômeros, o que aumenta o nível de supersaturação do sistema. ^[97] Quando o meio reacional alcança um valor crítico de supersaturação e temperatura, a nucleação inicia. Dessa forma, quando os núcleos alcançam o tamanho de raio crítico, eles começam a crescer. O tempo maior de reação também apresenta um efeito positivo no tamanho das partículas: o tempo de reação maior (efeito positivo) aumenta o tempo de contato entre os reagentes e conseqüentemente, da formação de monômeros e etapa de nucleação, e as nanopartículas têm mais tempo de crescimento. Também, em tempos mais longos de reação, ocorre o amadurecimento de Ostwald, onde as nanopartículas menores se dissolvem e as maiores crescem continuamente, favorecendo o aumento de tamanho em maiores tempos de reação. ^[97,98]

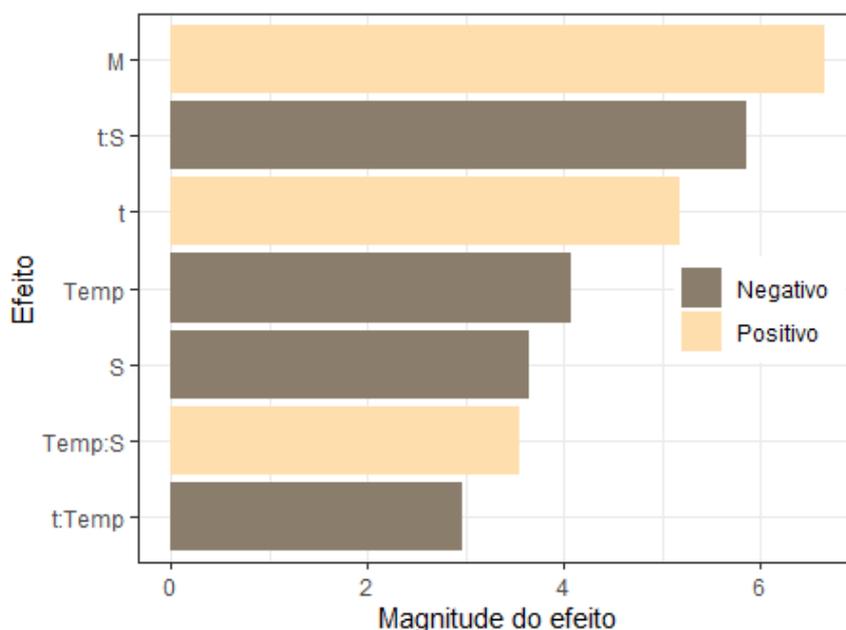
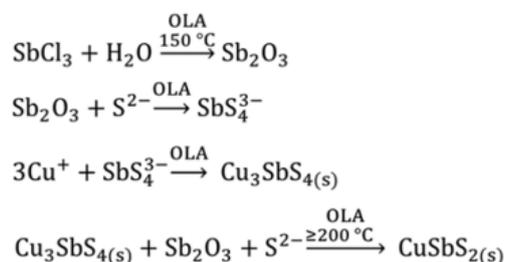


Figura 8: Efeitos calculados para o tamanho das nanopartículas a partir das imagens de MET.

Como reportado na literatura, ^[40, 99-101] OLA é conhecida como um bom agente redutor, mas também como solvente e principalmente como ligante das nanopartículas. Usando OLA como solvente e ligante, Baum et al. ^[40] propôs um mecanismo de formação das fases Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 (Esquema 1), através do método de injeção à quente, onde o

meio de reação com caráter básico, dado pela OLA, e o excesso de enxofre, favorecem a oxidação do Sb^{3+} , formado previamente no Sb_2O_3 , a Sb^{5+} , levando a formação da fase Cu_3SbS_4 . Com o andamento da reação, o Sb^{5+} presente no Cu_3SbS_4 é reduzido pela OLA e o sulfeto de cobre e antimônio, e se transforma na fase CuSbS_2 , que tem um volume molar menor do que a fase Cu_3SbS_4 .^[40]



Esquema 1: Mecanismo proposto para formação de Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 , por Baum et al.^[40]

Dessa forma, isso pode ser uma explicação da interação negativa entre os efeitos tempo e mistura de solvente (t:S) na Figura 8^[102]; a qual mostra que tempos de reação mais longos associado com o uso da mistura OLA/DFE resultará em nanopartículas menores, assim como menores tempos de reação utilizando apenas OLA. Quando o meio reacional tiver mais OLA disponível, a transformação de Cu_3SbS_4 para CuSbS_2 é mais rápida do que quando o meio possui menos OLA (nesse caso, OLA/DFE), pois quanto mais OLA disponível, mais basicidade é fornecida para a transição de fases. Quando o meio reacional estiver com as condições 1 min e OLA/DFE ou então, 5 min e OLA, ocorre o favorecimento de maior tamanho de partícula. Isso também pode ser entendido com a disponibilidade de OLA no meio, uma vez que em 5 minutos e maior quantidade de OLA, o CuSbS_2 é formado logo, mas permanece crescendo por maiores tempos. Nesse momento, o amadurecimento de Ostwald se torna o responsável pelo crescimento das partículas, e observam-se partículas maiores. Quando há menos oleilamina e menos tempo de reação, a fase Cu_3SbS_4 não é convertida com muita eficiência em CuSbS_2 , devido à baixa disponibilidade de OLA, resultando em menores tamanhos de partícula. Entretanto, o solvente apenas ocasiona mudanças no tamanho das partículas (e, consequentemente na transição de fases) quando interage com o tempo de reação.^[100] Na Tabela 5 é apresentado um resumo das condições que favorecem a formação de partículas maiores ou menores.

Tabela 5: Condições que favorecem o aumento e diminuição dos tamanhos das partículas de $Cu_xSb_yS_z$.

Parâmetro	Efeito	Nível	Condições	Tamanho favorecido
M	Positivo	+	Aquecimento	Maior
		-	Injeção à quente	Menor
t	Positivo	+	5 min	Maior
		-	1 min	Menor
t:S	Negativo	++	5 min, OLA/DFE	Menor
		--	1 min, OLA	
		-+	1 min, OLA/DFE	Maior
		+-	5 min, OLA	

5.2 Caracterização estrutural por DRX

O padrão de difração das amostras 7 e 8, com as fases $CuSbS_2$ e Cu_3SbS_4 , respectivamente, estão apresentados na Figura 9. Os picos em $13,7^\circ$, $27,82^\circ$, $32,13^\circ$, $46,17^\circ$ e $54,70^\circ$ correspondem respectivamente aos planos (111), (222), (400), (440) e (622) do trióxido de antimônio (senarmontita, Sb_2O_3 , JCPDS 72 -1334). Os picos de difração que podem ser observados em $28,72^\circ$, $33,18^\circ$, $47,80^\circ$ e $56,65^\circ$ relacionados aos planos (112), (200), (220) e (116) da fase Cu_3SbS_4 (famatinita, JCPDS 71 – 555) e os picos em $28,47^\circ$, $28,80^\circ$, $29,61^\circ$, $30,02^\circ$, $49,75^\circ$, $50,23^\circ$ e $52,02^\circ$ relacionados aos planos (111), (410), (020), (301), (521), (800) e (131), da fase $CuSbS_2$ (chalcostibita, JCPDS 44 - 1417).

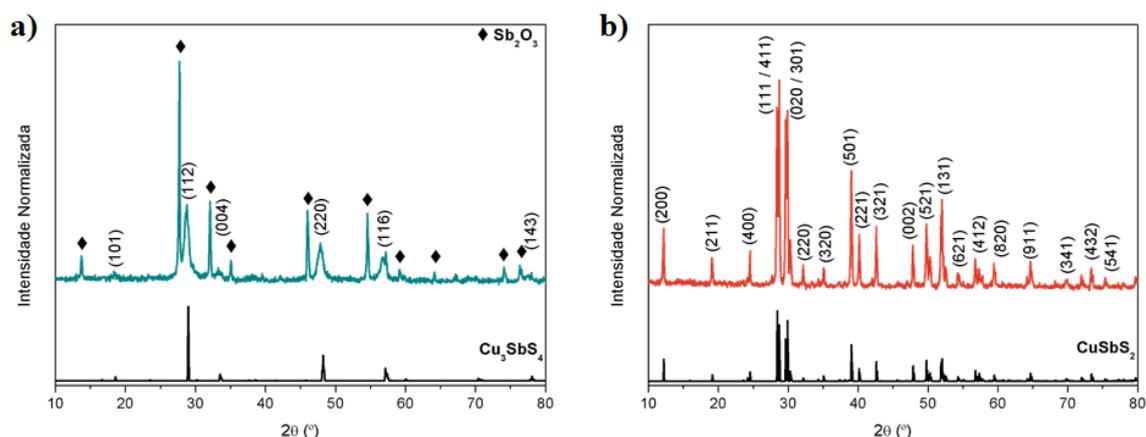


Figura 9: Difratogramas das amostras 7 e 8, que resultaram, respectivamente, em a) Cu_3SbS_4 e b) CuSbS_2 , com os planos e padrões de difração identificados.

As amostras 1, 5, 6 e 7, e suas replicatas são formadas pela fase Cu_3SbS_4 , e seus difratogramas podem ser observados nas Figuras 10 - a e b. As amostras 2, 9 e 13 apresentaram divergência nas fases formadas entre amostra e replicata e são apresentadas na Figura 10 - c. Nas Figuras 10 - d, e, f são mostrados os perfis de difração das amostras e replicatas, que tiveram a formação da fase CuSbS_2 . Todos os difratogramas apresentados estão concordantes com os picos descritos acima e os planos apresentados na Figura 8. Como discutido anteriormente, o composto Sb_2O_3 é um intermediário de reação, sendo necessário para a transformação do Cu_3SbS_4 em CuSbS_2 . A presença do óxido foi observada em todas as amostras sintetizadas, com exceção das amostras A4 e A14, que apresentam apenas a fase CuSbS_2 . Pode-se inferir que nessas amostras, toda a quantidade de óxido formada já foi utilizada para a conversão da fase de sulfeto em CuSbS_2 . Algumas amostras como 2, 9 e 13 apresentam ambas as fases de sulfeto de cobre e antimônio e do óxido de antimônio ou então, divergem entre o que foi formado na primeira e segunda replicatas. Nesses casos, a conversão das fases entre os sulfetos não foi completa, mostrando a presença tanto do intermediário de reação (Sb_2O_3) quanto do precursor Cu_3SbS_4 .

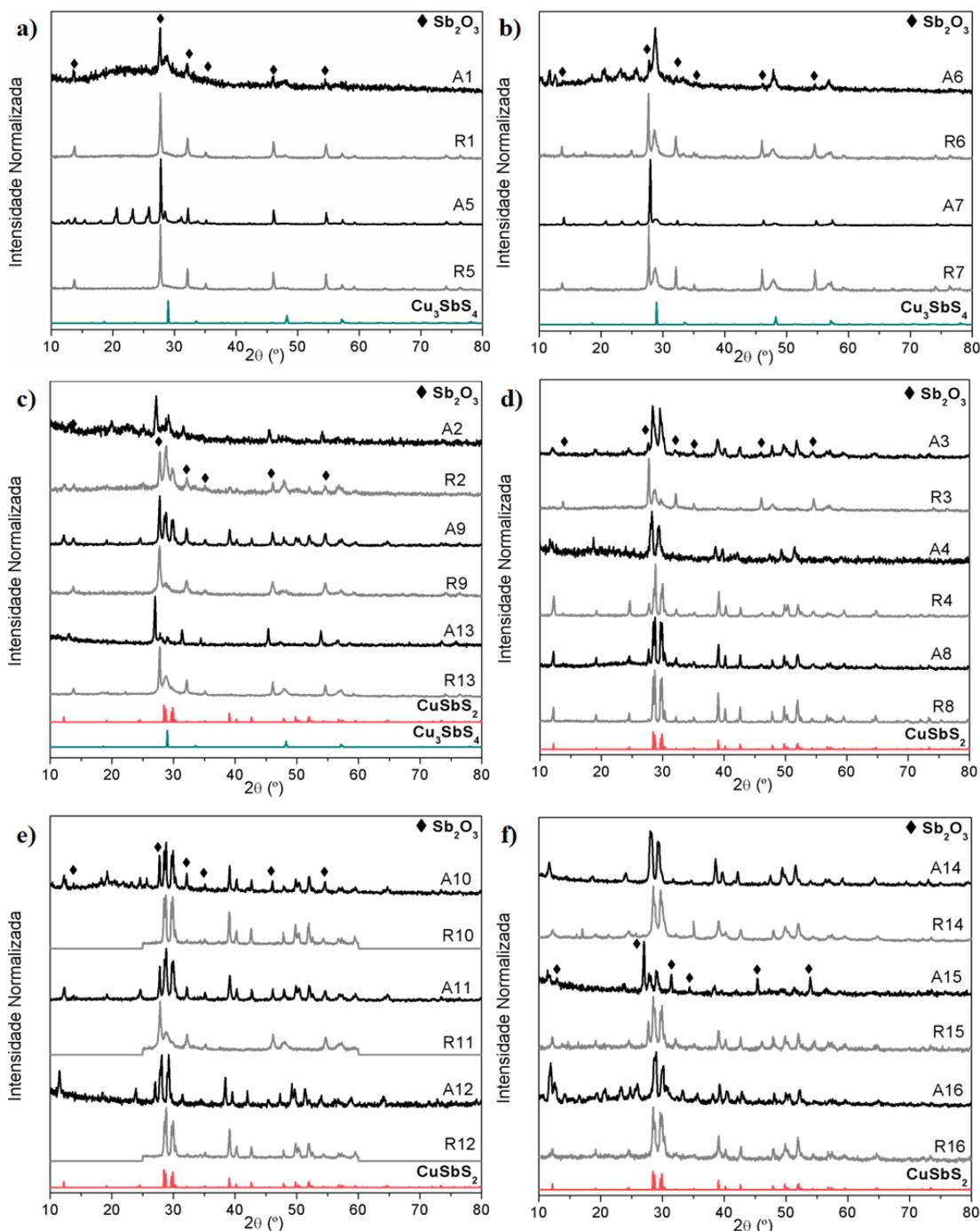


Figura 10: Difratomogramas de raios-X referente às amostras e suas duplicatas. Amostras 1 e 5 em a) e 6 e 7 em b), as quais apresentaram apenas a fase Cu_3SbS_4 . Em c), amostras 2, 9 e 13, as quais apresentaram misturas das fases Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 . As amostras, e suas duplicatas, que resultaram apenas na fase CuSbS_2 , estão apresentadas em d) referem-se às amostras 3, 4, 8, em e) 10, 11 e 12 e em f) 14, 15 e 16, que resultaram apenas em CuSbS_2 . As curvas em preto se referem às amostras, enquanto as em cinza, às duplicatas. O padrão de difração de Cu_3SbS_4 está em azul e o padrão de CuSbS_2 , em vermelho.

Com os difratogramas das amostras, as condições preferenciais de formação das fases e suas interações foram calculadas. Como as respostas observadas são variáveis qualitativas (fases), foi necessário atribuir números correspondentes a cada fase formada: o número 0 corresponde à fase Cu_3SbS_4 e o número 1, à fase CuSbS_2 . O gráfico de Pareto

gerado pode ser observado na Figura 11, onde efeito positivo é relacionado à formação da fase CuSbS_2 , enquanto o efeito negativo, à fase Cu_3SbS_4 . Na Figura 11, pode ser observado que a síntese pelo método de aquecimento leva à formação preferencial de CuSbS_2 , assim como maior temperatura de reação (efeitos positivos). Esse resultado é esperado, se for levado em consideração o mecanismo proposto discutido anteriormente (Esquema 1), para a formação desses sulfetos de cobre. [40] O mecanismo foi descrito para o método de injeção à quente, mas podemos extrapolá-lo para o método de aquecimento, já que ambos compartilham muitas semelhanças e pode-se prever o que as diferenças entre eles provocam no crescimento e formação dos compostos, teoricamente. Como discutido anteriormente, o Sb^{3+} é oxidado a Sb^{5+} na presença de enxofre em excesso, gerando Cu_3SbS_4 . No método de injeção a quente, o enxofre fica em excesso apenas quando é injetado. Essa etapa não ocorre no método por aquecimento, pois, como já foi dito, nesse método todos os precursores estão juntos desde o início da reação. [97] Então, o enxofre já está disponível no início do processo de aquecimento. Assim, o meio reacional tem as condições necessárias para oxidação do Sb^{3+} a Sb^{5+} desde o início da síntese, formando Cu_3SbS_4 antes do que seria observado na síntese por injeção à quente. Dessa forma, uma formação precoce de Cu_3SbS_4 leva a formação, também precoce, de CuSbS_2 , quando comparada à quando seria formado no método por injeção à quente.

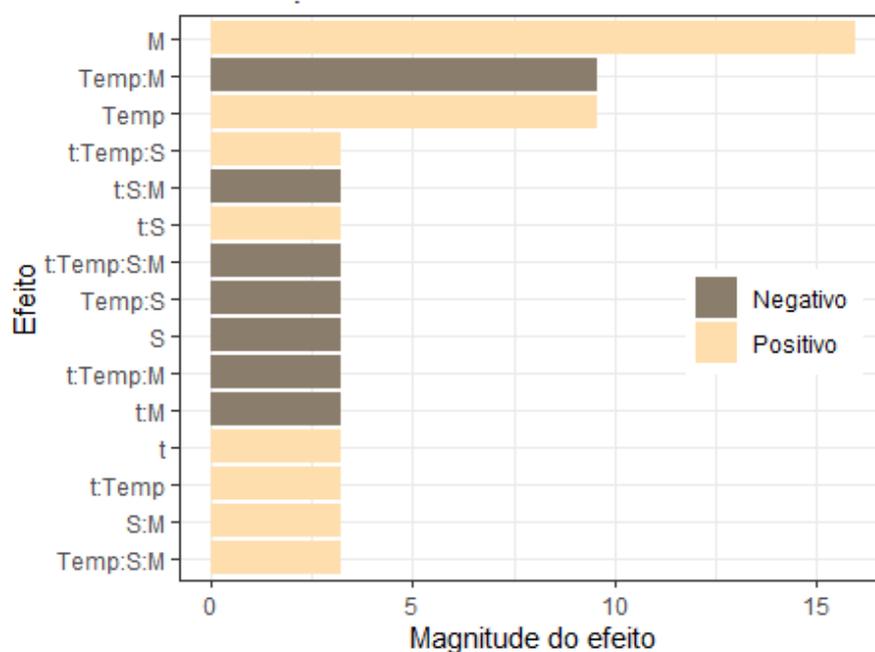


Figura 11: Efeitos do DRX calculados, onde o efeito positivo é relacionado à formação de CuSbS_2 e o efeito negativo, de Cu_3SbS_4 .

Outro efeito que pode ser observado na Figura 11, é a interação negativa entre temperatura e método de reação (Temp:M). Nesse caso, a formação de CuSbS_2 se dá, preferencialmente, pelo uso de menor temperatura (negativo) e método de aquecimento (positivo) ou maior temperatura (positivo) e método de injeção à quente (negativo), ou seja, quando as variáveis estão em níveis distintos (+- ou -+). Já a formação preferencial de Cu_3SbS_4 se dá quando as variáveis estão no mesmo nível (++ ou --), assim: maior temperatura e método de aquecimento ou menor temperatura e método de injeção à quente. É esperado que a fase Cu_3SbS_4 se forme antes do que CuSbS_2 e em baixas temperaturas, de acordo com o mecanismo discutido previamente; ^[40] ainda, o método de injeção à quente contribui para a formação prévia dessa fase, ao invés de CuSbS_2 . A interação inesperada aqui, é a formação de Cu_3SbS_4 pela combinação de alta temperatura e método de aquecimento. Esse resultado pode ser entendido como um abrandamento da formação da fase CuSbS_2 , como se houvesse um distúrbio ou algum impedimento na transição da fase Cu_3SbS_4 a CuSbS_2 . ^[102]

Uma tendência de formação das fases foi calculada a partir dos difratogramas das amostras e de suas replicatas. Para isso, foi feita uma relação das fases obtidas em cada uma das 32 análises e uma regra de três foi montada, relacionando o total de amostras com cada parâmetro avaliado: tempo, temperatura, método de síntese e solvente. Nesse caso, não foi calculada interação entre os fatores. Os resultados estão dispostos na Figura 12. Uma vez que algumas amostras apresentam a mistura de ambas as fases, a porcentagem do gráfico pode ultrapassar os 100%. As tendências encontradas estão de acordo com os efeitos calculados na Figura 11: maior temperatura e método de aquecimento favorecem a formação da fase CuSbS_2 . Além dessas similaridades, na Figura 12 pode ser observada uma tendência de formação da fase CuSbS_2 com maior tempo de reação ou com o uso da mistura de solventes OLA/DFE, o que vem de encontro ao que foi observado nas interações calculadas a partir do tamanho das partículas, na Figura 8.

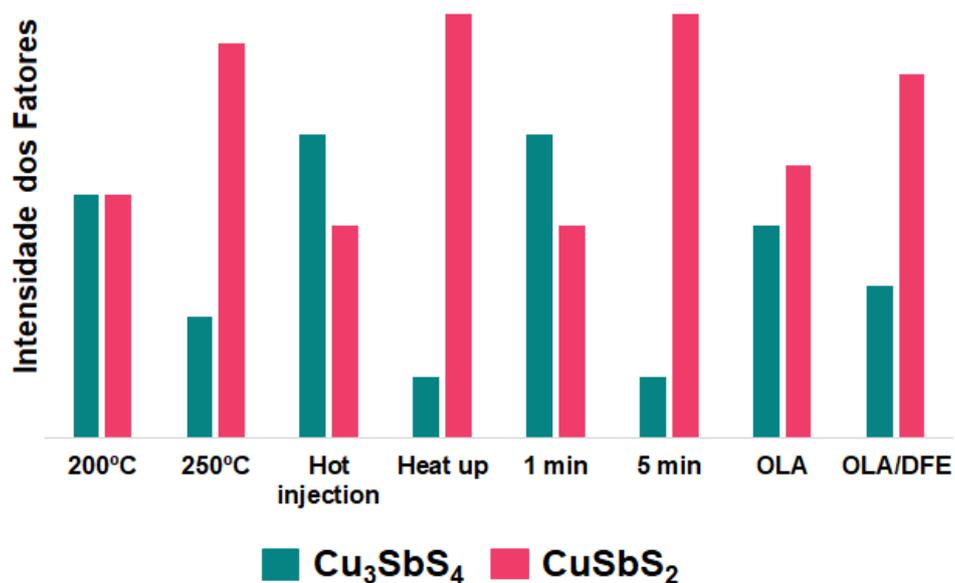


Figura 12: Efeitos observados para os difratogramas analisados das 32 amostras.

5.3 Caracterização estrutural por espectroscopia Raman

Os espectros Raman de duas amostras com as fases CuSbS_2 e Cu_3SbS_4 estão apresentados na Figura 13. A formação da fase Cu_3SbS_4 é caracterizada por um pico intenso em 321 cm^{-1} , e dois picos menores em 260 cm^{-1} e 351 cm^{-1} ; enquanto a formação de CuSbS_2 é caracterizada pelos modos vibracionais em 335 cm^{-1} . Esses picos estão de acordo com os padrões da database RUFF, nas referências: R110021 para Cu_3SbS_4 e R060262 para CuSbS_2 .

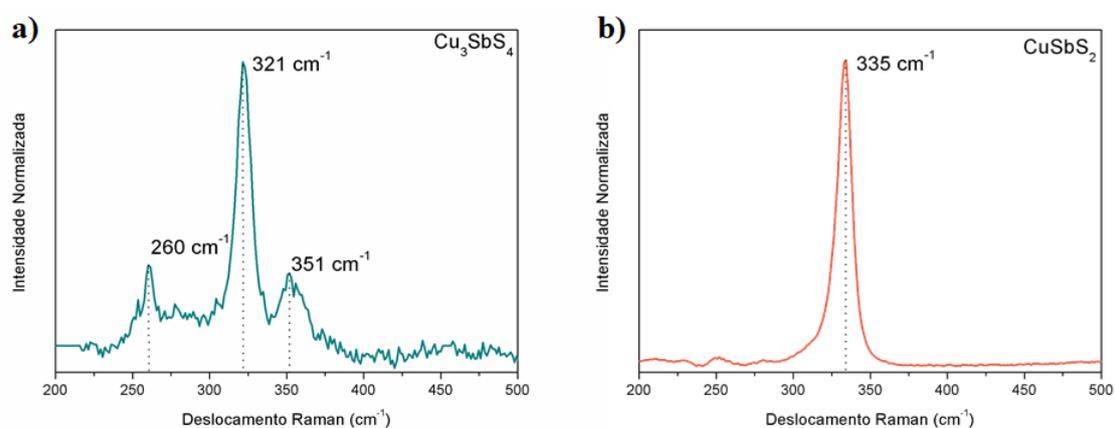


Figura 13: Espectros Raman de amostras resultantes em a) Cu_3SbS_4 e b) CuSbS_2 com os picos identificados.

Na Figura 14 - a e b, estão as amostras 1, 2, 6 e 7, juntamente com suas replicatas, que mostraram a formação da fase Cu_3SbS_4 . As amostras 4, 10, 12, 14 e 16, e suas replicatas, apresentaram a formação da fase CuSbS_2 e podem ser observadas na Figura 14 - c e d; enquanto na Figura 14 - e e f, as amostras 3, 5, 8, 9, 11, 13 e 15, e suas replicatas, apresentam a formação de ambas as fases: Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 . Todos os espectros analisados estão de acordo com os picos citados acima.

Ao comparar os 32 espectros Raman com os 32 difratogramas anteriores (Figura 10) podemos observar algumas divergências entre 8 amostras: 2, 3, 8, 9, 11, 13 e 15. A diferença entre as análises não foi entre as duas sequências de 16 sínteses, apenas entre os resultados das técnicas de uma mesma síntese. Para melhor elucidação, tais diferenças estão destacadas na Tabela 6. O que ocorreu nessas discordâncias foi o aparecimento das duas fases na espectroscopia Raman, enquanto apenas uma fase foi observada na difração de Raios-X. Isso ocorre porque a espectroscopia Raman é uma técnica mais sensível para observação dessas fases. ^[103, 104] Segundo, N. Prieto-Taboada et al. ^[103] o Raman é tão sensível para as mudanças estruturais, que as vezes é difícil determinar quando houve mudança de fase. Para observar essas mudanças, então, é indicada a análise por DRX. Por outro lado, a presença de poucos cristalitos na orientação necessária, pode fazer com que compostos não apareçam nos difratogramas. ^[105] Assim, a divergência entre os resultados das análises pode ser devido às técnicas em si, e não apenas das amostras.

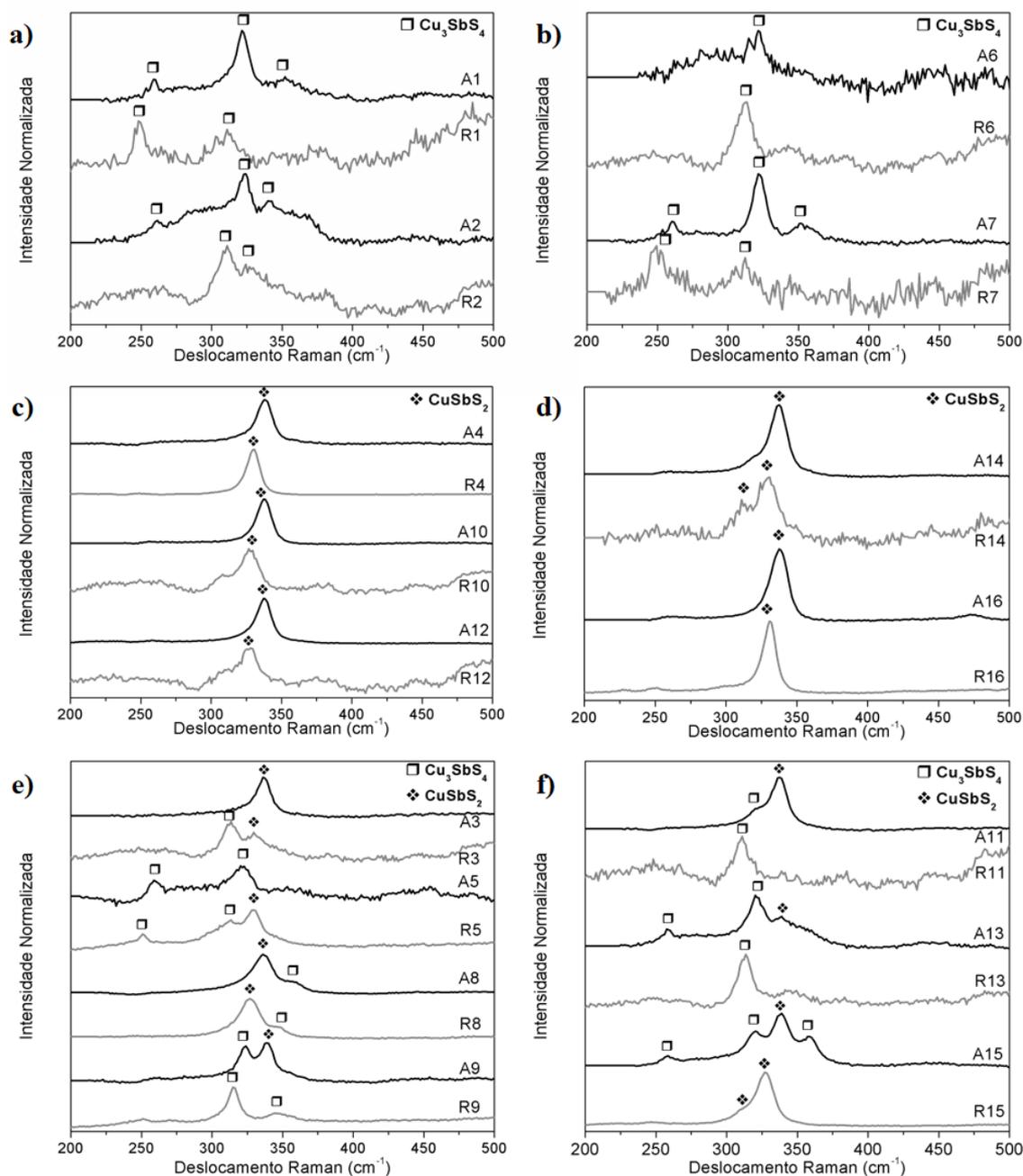


Figura 14: Espectros Raman referente as amostras e suas duplicatas. Amostras 1 e 2 em a) e 6 e 7 em b), apresentaram apenas a fase Cu_3SbS_4 . Em c), amostras 4, 10 e 12 e em d) 14 e 16, as quais apresentaram apenas a fase CuSbS_2 . As amostras 3, 5, 8 e 9 estão em e) e em f) 11, 13 e 15, que resultaram em misturas das fases CuSbS_2 e Cu_3SbS_4 . As curvas em preto se referem às amostras, enquanto as em cinza, às duplicatas.

Para os espectros Raman também foram calculadas tendências de formação das fases obtidas, a partir das amostras e suas replicatas. Separando os 32 resultados dos espectros entre as categorias: tempo, temperatura, método de síntese e solvente; uma regra de três foi montada, relacionando o total de amostras com cada parâmetro avaliado. Assim como na Figura 11, aqui também não foi calculada a interação entre os fatores. Os

resultados estão dispostos na Figura 15. Assim como no DRX, os efeitos dos espectros Raman podem ultrapassar a porcentagem do gráfico pode ultrapassar 100%, devido a mistura de fases em algumas amostras.

Tabela 6: Comparação entre os resultados de DRX e espectroscopia Raman das 32 amostras sintetizadas, onde estão destacadas as amostras que apresentaram divergência entre os resultados do DRX e do Raman.

Síntese	DRX		Raman	
	Primeira	Replicata	Primeira	Replicata
1	Cu ₃ SbS ₄	Cu ₃ SbS ₄	Cu ₃ SbS ₄	Cu ₃ SbS ₄
2	Cu ₃ SbS ₄	Cu ₃ SbS ₄ e CuSbS ₂	Cu ₃ SbS ₄	Cu ₃ SbS ₄
3	CuSbS ₂	CuSbS ₂	CuSbS ₂	Cu ₃ SbS ₄ e CuSbS ₂
4	CuSbS ₂	CuSbS ₂	CuSbS ₂	CuSbS ₂
5	Cu ₃ SbS ₄	Cu ₃ SbS ₄	Cu ₃ SbS ₄	Cu ₃ SbS ₄ e CuSbS ₂
6	Cu ₃ SbS ₄	Cu ₃ SbS ₄	Cu ₃ SbS ₄	Cu ₃ SbS ₄
7	Cu ₃ SbS ₄	Cu ₃ SbS ₄	Cu ₃ SbS ₄	Cu ₃ SbS ₄
8	CuSbS ₂	CuSbS ₂	CuSbS ₂ e Cu ₃ SbS ₄	CuSbS ₂ e Cu ₃ SbS ₄
9	CuSbS ₂	Cu ₃ SbS ₄	Cu ₃ SbS ₄ e CuSbS ₂	Cu ₃ SbS ₄
10	CuSbS ₂	CuSbS ₂	CuSbS ₂	CuSbS ₂
11	CuSbS ₂	Cu ₃ SbS ₄	Cu ₃ SbS ₄ e CuSbS ₂	Cu ₃ SbS ₄
12	CuSbS ₂	CuSbS ₂	CuSbS ₂	CuSbS ₂
13	CuSbS ₂	Cu ₃ SbS ₄	Cu ₃ SbS ₄ e CuSbS ₂	Cu ₃ SbS ₄
14	CuSbS ₂	CuSbS ₂	CuSbS ₂	CuSbS ₂
15	CuSbS ₂	CuSbS ₂	Cu ₃ SbS ₄ e CuSbS ₂	CuSbS ₂
16	CuSbS ₂	CuSbS ₂	CuSbS ₂	CuSbS ₂

Os efeitos dos parâmetros que influenciam a formação das diferentes fases estão apresentados na Figura 15. As tendências corroboram com os cálculos anteriores, tanto para o DRX quanto para os efeitos obtidos por análises das imagens de TEM: níveis mais altos de temperatura, tempo de reação e quantidade de OLA resultam em uma formação preferencial de CuSbS_2 . Além disso, os espectros Raman das amostras sintetizadas pelo método de injeção à quente vão de encontro ao já citado trabalho, ^[40] mostrando que a formação de Cu_3SbS_4 se dá nos estágios iniciais da reação. Para o método de aquecimento, depois de 1 minuto de reação, uma mistura das fases Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 foi obtida, mostrando uma transformação rápida de Cu_3SbS_4 a CuSbS_2 . O contato entre todos os reagentes desde o início da reação resulta na formação de Cu_3SbS_4 em temperaturas mais baixas do que a temperatura de reação. Assim, Cu_3SbS_4 pode ser transformado em CuSbS_2 antes do que quando comparado ao método de injeção à quente. Além disso, a transformação de fase completa nessas condições ocorre a 250°C .^[40]

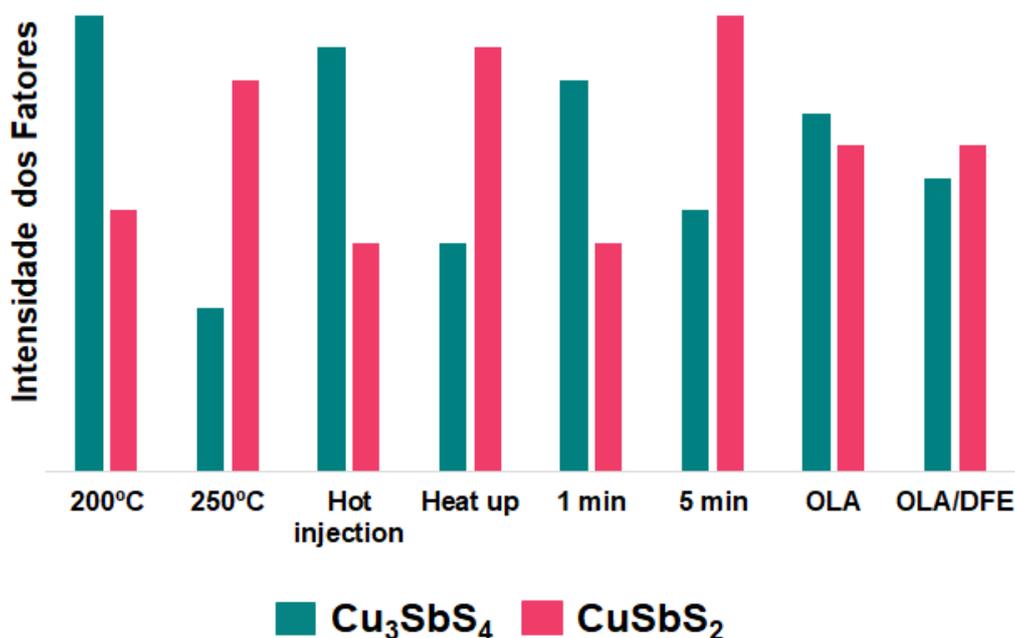


Figura 15: Efeitos observados para os espectros Raman analisados das 32 amostras.

5.4 Caracterização óptica por UV-vis NIR

Os espectros de absorção foram dispostos de acordo com as fases obtidas, observadas pelas difrações de raios-X. Na Figura 16 - a são mostrados os espectros de

absorção das amostras, e suas replicatas com fase Cu_3SbS_4 , enquanto na Figura 16 - b e c são mostrados os espectros das amostras que apresentaram misturas das fases Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 . Na Figura 16 - d e e, são apresentados os espectros das amostras que resultaram na fase CuSbS_2 . Algumas amostras apresentam uma intensa banda de absorção entre 700 e 2000 nm, o que pode indicar a presença de ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR). Esse comportamento já foi observado em sulfetos de cobre [40, 106, 107] em bandas de absorção no infravermelho, tendo origem no excesso de carga livre gerada por vacâncias de Cu^+ na rede cristalina. [107-109] A maior quantidade de Cu^+ na rede, gera maior presença de LSPR. [107]

A partir dos espectros de absorção apresentados (Figura 16), os *band gaps* ópticos foram calculados usando o método de Tauc. Nesse método, a partir da equação de Tauc, são gerados gráficos de energia da luz incidente ($h\nu$) por $(\alpha h\nu)^{1/m}$; onde: α é o coeficiente de absorção e m é $1/2$ e 2 , para transições diretas e indiretas, respectivamente. [110-111] Nesse gráfico, são traçadas linhas retas e extrapoladas até a intersecção com o eixo x. [110-111] O menor valor energético obtido dentre os dois gráficos indicará se o *band gap* é direto ou indireto. Os gráficos de Tauc obtidos podem ser visualizados nas Figuras 22-25, no Anexo II.

O valor médio dos *band gaps* obtidos para o Cu_3SbS_4 foi de $1,78 \pm 0,39$ eV e de $1,35 \pm 0,53$ eV para o CuSbS_2 (Tabela 7) valores que seguem o esperado. [12, 13] Houve grandes divergências entre os valores com relação às amostras e suas replicatas. Além disso, em algumas amostras (8, 12 e 14), o caráter do *band gap* também apresentou mudança. A literatura dos sulfetos de cobre e antimônio diverge quanto ao tipo de *band gap* do material, vários artigos dizem que é direto e vários dizem que é indireto. [33] Devido à similaridade entre as energias das transições diretas e indiretas, as energias às vezes se sobrepõem, causando as diferenças dos tipos de *band gap*, [39] o que pode ser causado pela presença ou falta de defeitos na estrutura do material. [27]

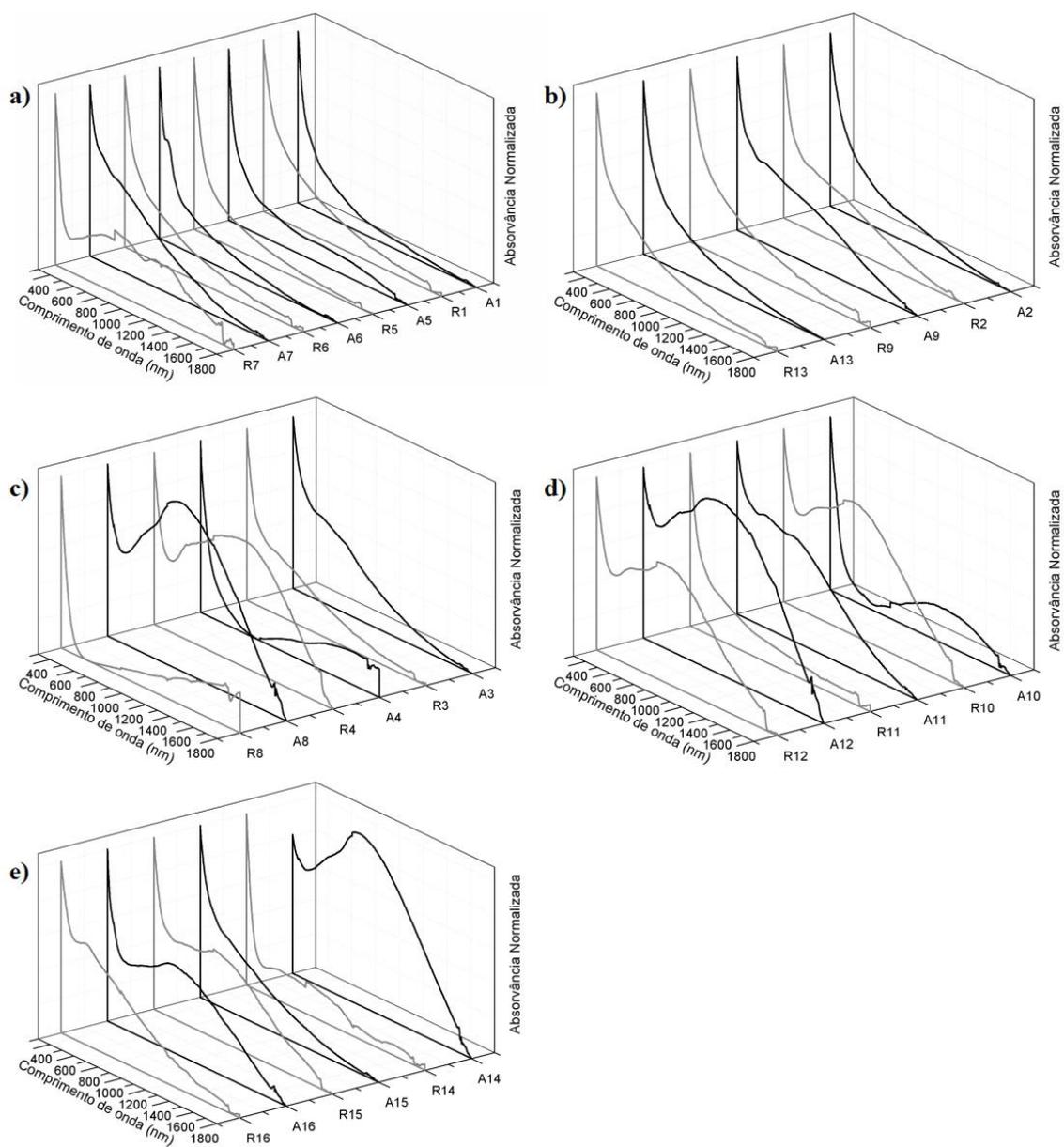


Figura 16: Espectros de absorção UV-Vis-NIR de nanopartículas de sulfetos de cobre e antimônio. Em a) amostras e duplicatas 1, 5, 6 e 7, referentes a fase Cu_3SbS_4 . Amostras 2, 9 e 13 em b), referentes às fases obtidas Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 . As amostras em c) 3, 4 e 8, em d) 10 - 12 e em e) 14 - 16, são referentes a fase CuSbS_2 . As curvas em preto se referem às amostras, enquanto as em cinza, às replicatas.

Tabela 7: Valores (em eV) e tipos de *band gaps* calculados para as 16 amostras e suas replicatas.

Síntese	Amostra	Tipo	Replicata	Tipo
1	2,22	Indireto	1,39	Indireto
2	0,69	Indireto	1,68	Indireto
3	0,98	Indireto	1,8	Indireto
4	2,24	Indireto	0,33	Indireto
5	1,59	Indireto	1,93	Indireto
6	2,13	Indireto	1,72	Indireto
7	1,14	Indireto	1,05	Indireto
8	2,14	Direto	1,75	Indireto
9	1,56	Indireto	1,32	Indireto
10	0,46	Indireto	0,46	Indireto
11	0,98	Indireto	2,12	Indireto
12	1,84	Direto	0,5	Indireto
13	1,85	Indireto	1,73	Indireto
14	1,87	Direto	1,98	Indireto
15	0,90	Indireto	1,14	Indireto
16	0,58	Indireto	0,68	Indireto

A partir dos valores de *band gaps* e das intensidades das bandas plasmônicas (somente das replicatas), foram calculados os efeitos dos parâmetros avaliados, sobre essas respostas (Figura 17). Na Figura 17 – a, é possível observar que os fatores combinados de temperatura e solvente contribuem positivamente para o aumento do *band gap*, ou seja, quando os níveis T:S são iguais (++ ou --), o valor de *band gap* tende a aumentar; enquanto a temperatura contribui de maneira negativa, aumentando o valor do *band gap* quando a temperatura está no nível negativo (200°C).

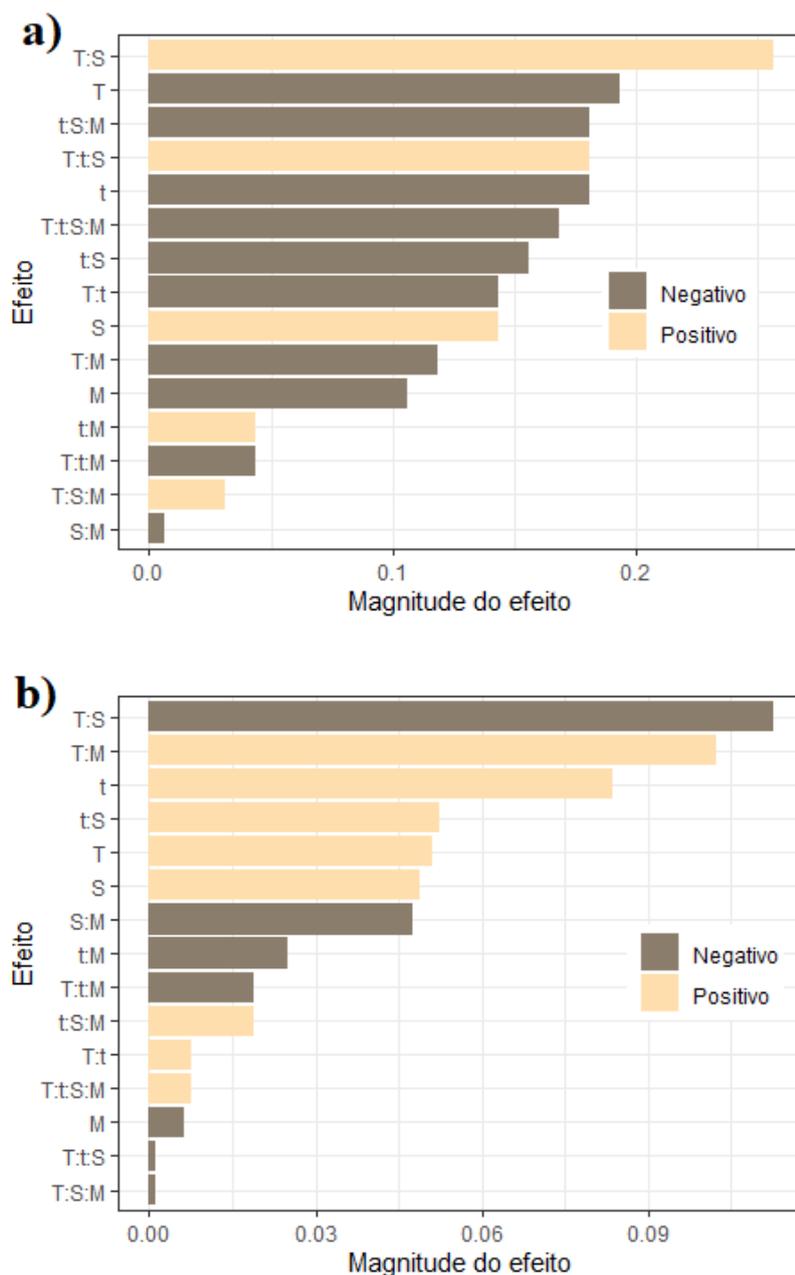


Figura 17: Efeitos dos fatores avaliados nas sínteses para os a) *band gaps* ópticos e b) efeitos plasmônicos obtidos pelos espectros de UV-Vis NIR.

5.5 Caracterização óptica por espectrometria de fluorescência

Os espectros de fluorescência de duas amostras que apresentaram formação de Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 podem ser observados na Figura 18. Os picos atribuídos à emissão de fluorescência das nanopartículas foram entre 410 e 430 nm. Os espectros das amostras que geraram apenas a fase Cu_3SbS_4 podem ser analisados na Figura 19 - a, enquanto na Figura 19 - b, estão os espectros onde as amostras apresentaram mistura entre essas duas fases. Na Figura 19 - c, d e e, estão os espectros de fluorescência das amostras que

formaram CuSbS_2 . A fluorescência nesses materiais pode ser explicada pelas transições eletrônicas que ocorrem entre os orbitais d ocupados e o nível de Fermi, ou então, transições entre o último orbital ocupado (HOMO) e o último orbital desocupado (LUMO).^[112] Em sulfetos de cobre e índio e em sulfetos de cobre, a fluorescência se dá pelas vacâncias de cobre na estrutura.^[107, 113]

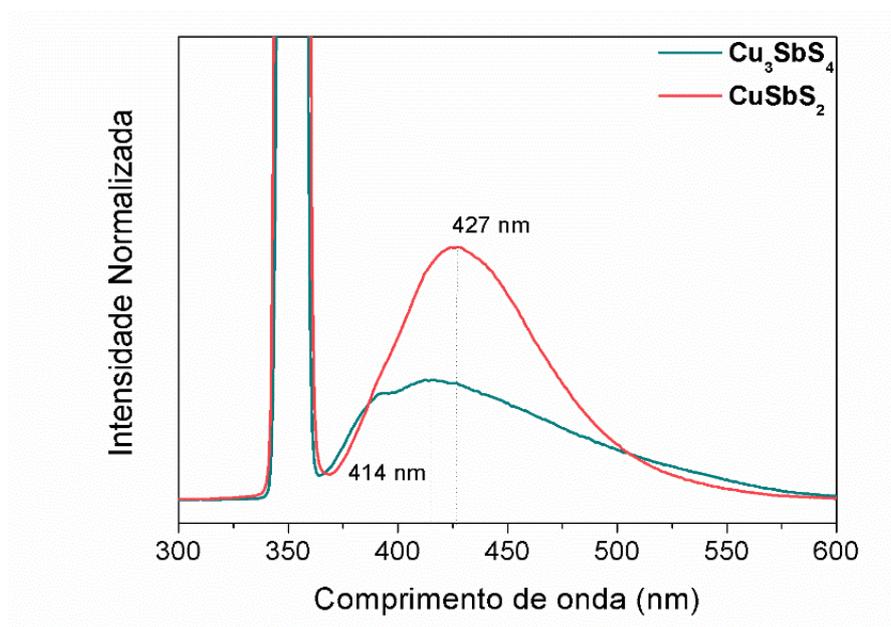


Figura 18: Espectros de fluorescência de amostras que resultaram em Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 , com as bandas identificadas.

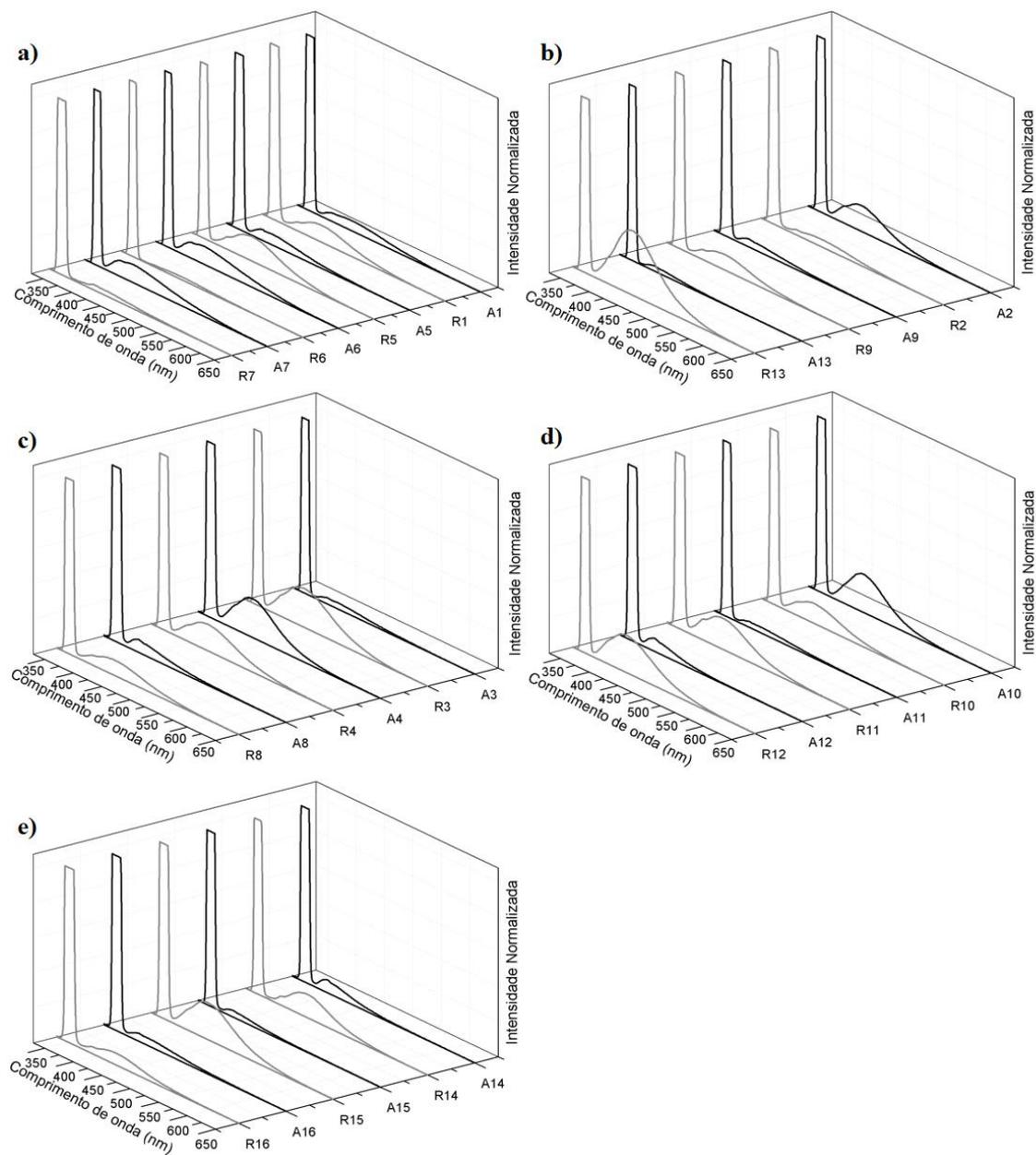


Figura 19: Espectros de fluorescência de nanopartículas de sulfetos de cobre e antimônio. Em a) amostras e duplicatas 1, 5, 6 e 7, referentes a fase Cu_3SbS_4 . Amostras 2, 9 e 13 em b), referentes às fases obtidas Cu_3SbS_4 e CuSbS_2 . As amostras em c) 3, 4 e 8, em d) 10 - 12 e em e) 14 - 16, são referentes a fase CuSbS_2 . As curvas em preto se referem às amostras, enquanto as em cinza, às replicatas.

Assim como para as outras análises, foram calculados os efeitos dos parâmetros na intensidade de fluorescência (Figura 20). Pode-se observar que a temperatura influencia positivamente na intensidade de fluorescência, ou seja, a temperatura de 250 °C favorece o aumento da fluorescência no material. Por outro lado, o efeito é negativo quando ocorre a interação da temperatura com o solvente. Nesse caso, quando os níveis são distintos (+- ou -+), ocorre o aumento da intensidade de fluorescência. Considerando a origem da luminescência nos sulfetos de cobre, pode-se sugerir uma explicação para os

efeitos encontrados para a fluorescência dos sulfetos de cobre e antimônio (Figura 20). Sabe-se que o ambiente com mais oleilamina (nível negativo), fica mais redutor, bem como o ambiente com maior temperatura de reação (nível +) e isso favorece a redução do Sb^{5+} para o Sb^{3+} . [40] O que se observa na Figura 20, é que esse ambiente favorece o aumento de fluorescência do material. Assim, pode-se sugerir que a redução do antimônio nesse ambiente, gera mais vacâncias de cobre do que nos outros meios (com difenil éter e menor temperatura), o que melhora a fluorescência do material. [114]

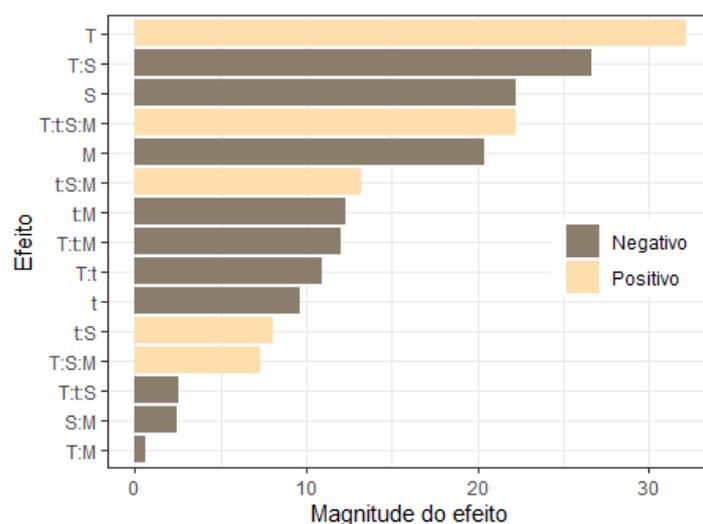


Figura 20: Efeitos dos fatores avaliados nas sínteses para as intensidades de fluorescência.

Uma amostra de Cu_3SbS_4 foi submetida à microscopia confocal, com os lasers nos seguintes comprimentos de onda: 405 nm (violeta-azulado), 473 nm (azul) e 559 nm (amarelo-esverdeado). As imagens obtidas estão dispostas na Figura 21. Pode-se observar que a amostra possui fluorescência nos comprimentos de onda testados. A intensidade de emissão nos três comprimentos de onda de excitação mostra o potencial de aplicação do material em LEDs e marcadores fluorescentes.

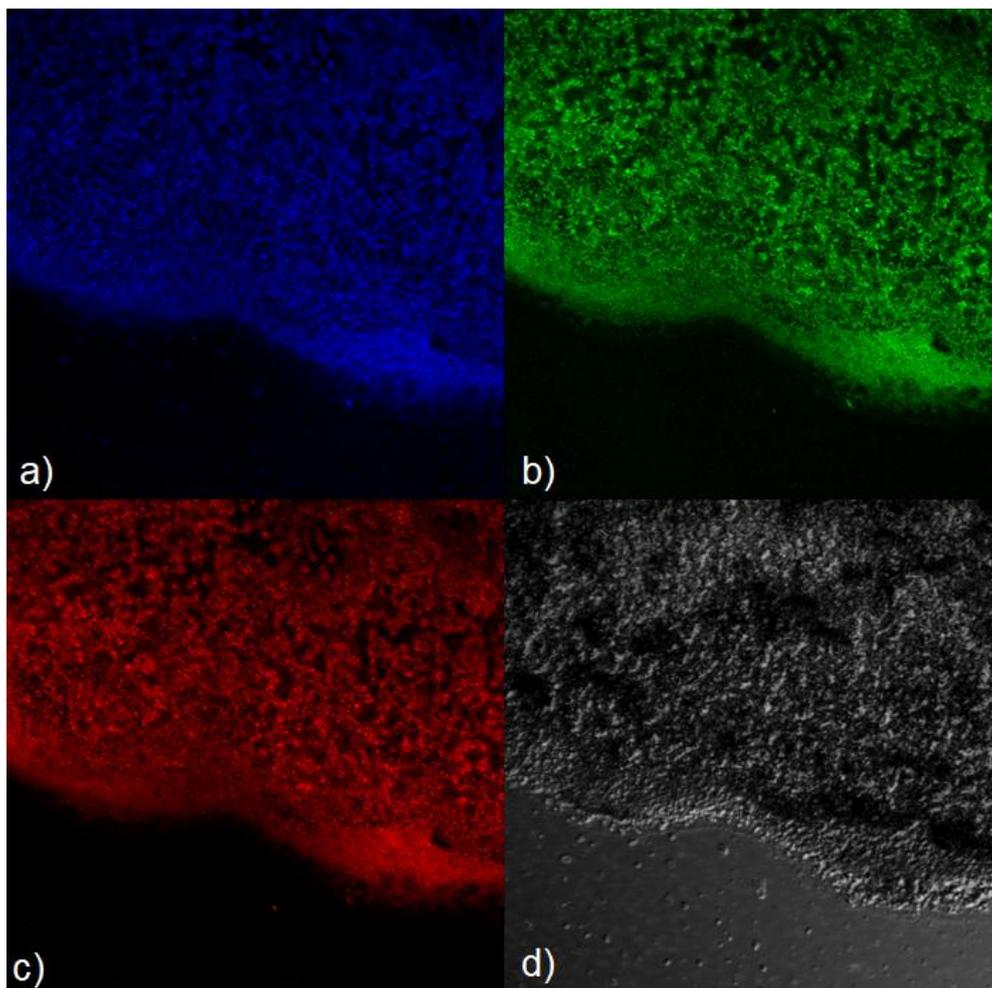


Figura 21: Imagem em microscópio confocal de Cu_3SbS_4 com feixes de excitação em a) 405 nm, b) 473 nm, c) 559 nm e d) sem excitação.

6 CONCLUSÕES

Através do uso do planejamento experimental, foi possível observar quais parâmetros de síntese interagem e interferem no controle de fases dos sulfetos de cobre e antimônio. Dentre as quatro variáveis estudadas, o método de aquecimento, maior temperatura (250 °C) e maior tempo de síntese (5 minutos) se mostraram, de forma isolada, parâmetros preferenciais para a formação da fase CuSbS_2 , enquanto a fase Cu_3SbS_4 é favorecida com temperaturas mais baixas e método de injeção à quente. Também foi possível observar que maior tempo de reação e método de aquecimento, favorecem a formação de partículas maiores, o que, devido aos mecanismos de formação de partícula, pode ser relacionado a formação da fase CuSbS_2 . Os resultados obtidos pelo UV-Vis NIR foram incertos, devido a divergência encontrada nos valores de *band gap* entre as duplicatas. As análises de espectroscopia de fluorescência mostraram que, em ambas as fases, o material é fluorescente, também confirmado por microscopia confocal. Além disso, o ambiente redutor (maior temperatura e oleilamina) favorece o aumento da fluorescência, o que foi atribuído ao aumento dos defeitos de cobre na rede cristalina

7 REFERÊNCIAS

1. Global Semiconductor Sales Increase 6 Percent Year-to-Year in October; Annual Sales Projected to Increase 5.1 Percent in 2020. Semiconductor Industry Association, disponível em <https://www.semiconductors.org/global-semiconductor-sales-increase-6-percent-year-to-year-in-october-annual-sales-projected-to-increase-5-1-percent-in-2020/> (acesso em 16/12/2020).
2. 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*. **2014**, *515*(1), 96 – 99.
3. Hong, Z.-H., Lv, C., Liu, A.-A., Liu, S.-L., Sun, E.-Z., Zhang, Z.-L., Lei, A.-W., Pang, D.-W. Clicking Hydrazine and Aldehyde: The Way to Labeling of Viruses with Quantum Dots. *ACS Nano*. **2015**, *9* (12), 11750-11760.
4. Park, K., Lee, J., Kim, D., Seo, J., Lee, J. A., Kwak, I. H., Kwon, I. S., Ahn, J. P., Park, J.; GaAsSe Ternary Alloy Nanowires for Enhanced Photoconductivity. *J. Phys. Chem. C*. **2019**, *123* (6), 3908-3915.
5. Hu, P., Wang, L., Yoon, M., Zhang, J., Feng, W., Wang, X., Wen, Z., Idrobo, J. C., Miyamoto, Y., Geohegan, D. B., Xiao, K.; Highly Responsive Ultrathin GaS Nanosheet Photodetectors on Rigid and Flexible Substrates. *Nano Lett.* **2013**, *13* (4), 1649–1654.
6. Kanga, L., Zhao, L., Jiang, L., Yan, C., Sun, K., Ng, B. K., Gao, C., Liu, F.; In situ growth of CuSbS₂ thin films by reactive co-sputtering for solar cells. *Mater. Sci. Semicond. Proces.* **2018**, *84*, 101-106.
7. Song, W.-S., Yang, H.; Efficient White-Light-Emitting Diodes Fabricated from Highly Fluorescent Copper Indium Sulfide Core/Shell Quantum Dot. *Chem. Mat.*, **2012**, *24* (10), 1961 – 1967.

8. 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), 7017 – 7023.
9. Kairdolf, B. A., Smith, A. M., Stokes, T. H., Wang, M. D., Young, A. N., Nie, S.; Semiconductor quantum dots for bioimaging and biodiagnostic applications. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2013**, *6* (1), 143-162.
10. Peng, M., Wang, Y., Shen, Q., Xie, X., Zheng, H., Ma, W., Wen, Z., Sun, X.; High-performance flexible and broadband photodetectors based on PbS quantum dots/ZnO nanoparticles heterostructure. *Sci. China Mater.*, **2019**, *62*, 225-235.
11. Sukhovatkin, V., Hinds, S., Brzozowski, L., Sargent, E. H., Colloidal Quantum-Dot Photodetectors Exploiting Multiexciton Generation. *Science*. **2009**, *324* (5934), 1542-1544.
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, *Chem. Mater.* **2014**, *26* (9), 2891–2899.
13. Crespo, C. T. Microscopic Optical Absorption, Analysis, and Applications of Famatinite Cu_3SbS_4 , *J. Phys. Chem. C.* **2016**, *120* (15), 7959–7965.
14. Ikeda, S; Sogawa, S.; Tokai, Y.; Septina, W.; Harada, T. Selective Production of CuSbS_2 , Cu_3SbS_3 , and Cu_3SbS_4 Nanoparticles Using a Hot Injection Protocol. *RSC Advances.* **2014**, *4* (77), 40969 - 40972.
15. Silva, F. O., Viol, L. C. de S., Ferreira, D. L., Alves, J. L. A., Schiavon, M. A. O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. *Quim. Nova.* **2010**, *33* (9), 1933-1939.
16. Neto, B. de B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na Ciência e na indústria*; Unicamp: Campinas, **2001**, 412 p.

17. Montgomery, D. C. *Design and Analysis of Experiments*; John Wiley and Sons: Danvers, **2012**, 752 p.
18. Wolf, M.; Fischer, N.; Claeys, M. Surfactant-free synthesis of monodisperse cobalt oxide nanoparticles of tunable size and oxidation state developed by factorial design. *Mater Chem Phys.* **2018**, *213*, 305 – 312.
19. Fernandes, R. S.; Raimundo Jr, I. M.; Pimentel, M. F. Revising the synthesis of Stöber silica nanoparticles: A multivariate assessment study on the effects of reaction parameters on the particle size. *Colloid Surface A.* **2019**, *577*, 1 – 7.
20. Cun, D., Jensen, D. K., Maltesen, M. J., Bunker, M., Whiteside, P., Scurr, D., Foged, C., Nielsen, H. M.; High loading efficiency and sustained release of siRNA encapsulated in PLGA nanoparticles: quality by design optimization and characterization. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2011**, *77 (1)*, 26 – 35.
21. Elazazy, M. S. ; Issa, A. A.; Al-Mashreky, M.; Al-Sulaiti, M.; Al-Saad, K. Application of fractional factorial design for green synthesis of cyano-modified silica nanoparticles: Chemometrics and multifarious response optimization. *Adv Powder Technol.* **2018**, *29 (5)*, 1204 – 1215.
22. Shah, M.; Pathak, K. Development and Statistical Optimization of Solid Lipid Nanoparticles of Simvastatin by Using 2³ Full-Factorial Design. *AAPS PharmSciTech*, **2010**, *11 (2)*, 489 – 496.
23. Núñez, R. N.; Veglia, A. V.; Pacioni, N. L. Improving reproducibility between batches of silver nanoparticles using an experimental design approach. *Microchem J.* **2018**, *141*, 110-117.
24. Lima, M. M.; Macuvele, D. L. P.; Nones, J.; Silva, L. L.; Riella, H. G.; Fiori, M. A.; Soares, C. Synthesis of Fe₃O₄-Fe₂O₃@C Core-Shell Nanoparticles: Effect of Reactional Parameters on Structural and Magnetics Properties. *J Inorg Organomet P*, **2019**, *29 (6)*, 1848-1861.

25. Rondinone, A. J.; Samia, A. C. S.; Zhang, Z. J.; A Chemometric Approach for Predicting the Size of Magnetic Spinel Ferrite Nanoparticles from the Synthesis Conditions. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (33), 7919–7922.
26. Burrows, N. D., Harvey, S., Idesis, F. A., Murphy, C. J. Understanding the Seed-Mediated Growth of Gold Nanorods through a Fractional Factorial Design of Experiments. *Langmuir*. **2017**, *33* (8), 1891–1907.
27. Coughlan, C., Ibañ, M., Dobrozhan, O., Singh, A., Cabot, A., Ryan, K. M.; Compound Copper Chalcogenide Nanocrystals, *Chem. Rev.* **2017**, *117* (9), 5865–6109.
28. Van der Stam, W., Berends, A. C., Donega, C. M.; Prospects of Colloidal Copper Chalcogenide Nanocrystals, *ChemPhysChem*. **2016**, *17* (5), 559 – 581.
29. Reiss, P., Carriere, M., Lincheneau, C., Vaure, L., Tamang, S.; Synthesis of Semiconductor Nanocrystals, Focusing on Nontoxic and Earth-Abundant Materials, *Chem. Rev.* **2016**, *116* (18), 10731–10819.
30. Moëlo, Y., Makovicky, E., Mozgova, N. N., Jambor, J. L., Cook, N., Pring, A., Paar, W., Nickel, E. H., Graeser, S., Karup-Møller, S., Balic-Žunic, T., Mumme, W. G., Vurro, F., Topa, D., Bindi, L., Bente, K., Shimizu, M.; Sulfosalt systematics: a review, *Eur. J. Mineral.* **2008**, *20* (1), 7–46.
31. Dittrich, H., Bieniok, A., Brendel, U., Grodzicki, M., Topa, D. Sulfosalts — A new class of compound semiconductors for photovoltaic applications, *Thin Solid Films*. **2007**, *515* (15), 5745–5750.
32. Dittrich, H., Stadler, A., Topa, D., Schimper, H.-J., Basch, A. Progress in sulfosalt research, *Phys. Status Solidi A*. **2009**, *206* (5), 1034–1041.
33. 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.* **2014**, *136* (4), 1587–1598.

34. Momma, K., Izumi, F.; VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.*, **2011**, *44* (6), 1272-1276.
35. Temple, D.J., Kehoe, A.B., Allen, J.P., Watson, G.W., Scanlon, D.O.; Geometry, electronic structure, and bonding in CuMCh_2 ($\text{M} = \text{Sb, Bi}$; $\text{Ch} = \text{S, Se}$): alternative solar cell absorber materials? *J Phys. Chem. C*, **2012**, *116* (13), 7334–7340.
36. 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.* **2013**, *135* (31), 11562–11571.
37. Dufton, J.T.R., Walsh, A., Panchmatia, P.M., Peter, L.M., Colombara, D., Islam, M.S.; Structural and electronic properties of CuSbS_2 and CuBiS_2 : potential absorber materials for thin-film solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (20), 7229–7233.
38. Moosakhani, S., Alvani, A. A. S., Mohammadpour, R., Hannula, P.-M., Ge, Y., Hannula, S.-P.; Platelet CuSbS_2 particles with a suitable conduction band position for solar cell applications, *Mater Lett.* **2018**, *215*, 157–160.
39. Maeda, T., Wada, T.; First-principles study of electronic structure of CuSbS_2 and CuSbSe_2 photovoltaic semiconductors. *Thin Solid Films*, **2015**, *582*, 401–407.
40. Baum, F., Preto, T., G. Brolo, A., Santos, M. J. L.; Uncovering the Mechanism for the Formation of Copper Thioantimonate (SbV) Nanoparticles and Its Transition to Thioantimonide (SbIII), *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18* (11), 6521–6527.
41. Choi, W.-S., Cui, H., Park, S.-H., Cho, S. O., Lee, J. K., Kim, T. S., Song, J. H., Jeong, T.; Characterization of flexible InGaN LEDs with various curvatures, *Mater. Lett.* **2016**, *165*, 252–256.
42. Hao, Z., Cui, Y., Wang, G.; Colloidal synthesis of wurtzite CuInS_2 nanocrystals and their photovoltaic application, *Mater. Lett.* **2015**, *146*, 77–80.

43. Zhuang, T.-T., Liu, Y., Sun, M., Jiang, S.-L., Zhang, M.-W., Wang, X.-C., Zhang, Q., Jiang, J., Yu, S.-H.; A Unique ternary semiconductor–(semiconductor/metal) nanoarchitecture for efficient photocatalytic hydrogen evolution, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (39), 11495–11500.
44. Ramasamy, K., Gupta, R. K., Sims, H., Palchoudhury, S., Ivanov, S., Gupta, A.; Layered Ternary Sulfide CuSbS_2 Nanoplates for Flexible Solid-State Supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (25), 13263–13274.
45. Marino, C.; Block, T.; Pöttgen, R.; Villevieille, C.; CuSbS_2 as a Negative Electrode Material for Sodium Ion Batteries, *J. Power Sources*. **2017**, *342*, 616–622.
46. Du, B., Zhang, R., Chen, K., Mahajanb, A., Reece, M. J.; The impact of lone-pair electrons on the lattice thermal conductivity of the thermoelectric compound CuSbS_2 . *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 3249–3259.
47. Tanishita, T., Suekuni, K., Nishiata, H., Lee, C.-H., Ohtaki, M.; A Strategy for Boosting Thermoelectric Performance of Farnatite Cu_3SbS_4 , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, *22*, 2081-2086.
48. Chen, K., Paola, C. D., Du, B., Zhang, R., Laricchia, S., Bonini, N., Weber, C., Abrahams, I., Yan, H., Reece, M.; Enhanced thermoelectric performance of Sn-doped Cu_3SbS_4 , *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, 8546-8552.
49. Shen, M., Lu, S., Zhang, Z., Liu, H., Shen, W., Fang, C., Wang, Q., Chen, L., Zhang, Y., Jia, X.; Bi and Sn co-doping Enhanced Thermoelectric Properties of Cu_3SbS_4 Materials with Excellent Thermal Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2020**, *12* (7), 8271–8279.
50. Shajia, S., Vinayakumara, V., Krishnana, B., Johnya, J., Kanakillama, S. S., Herrera, J. M. F., Guzman, S. S., Avellaneda, D.A., Rodriguez, G.A. C., Martineza, J. A. A.; Copper antimony sulfide nanoparticles by pulsed laser ablation in liquid and their thin film for photovoltaic application. *Appl Surf Sci.* **2019**, *476*, 94–106.

51. 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. *Inorg Chem.* **2015**, *54* (16), 7840 – 7845.
52. Yadav, P., Sharma, N., Patrike, A., Sabri, Y M., Jones, L. A., Shelke, M. V.; Electrochemical evaluation of the stability and capacity of r-GO wrapped Copper Antimony Chalcogenide anode for Li ion battery. *ChemElectroChem*, **2020**, *7*(15), 3291-3300.
53. Song, W.-S.; Yang. H.; Efficient White-Light-Emitting Diodes Fabricated from Highly Fluorescent Copper Indium Sulfide Core/Shell Quantum Dots. *Chem Mater.* **2012**, *24* (10), 1961 – 1967.
54. Ramasamy, K.; Tien, B.; Archana, P.S.; Gupta, A.; Copper antimony sulfide (CuSbS₂) mesocrystals: A potential counter electrode material for dye-sensitized solar cells. *Mater Lett.* **2014**, *124* (1), 227 – 230.
55. Majumdar, D.; Recent progress in copper sulfide based nanomaterials for high energy supercapacitor applications. *J Electroanal Chem*, **2020**, 114825.
56. Kwon, S. G., Hyeon, T.; Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods. *Small*, **2011**, *7* (19), 2685-2702.
57. Rogach, A. L. *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications*; Ed. Austria. SpringerWienNewYork. **2008**. 373 p.
58. Alivisatos, P.; The use of nanocrystals in biological detection. *Nat Biotechnol.* **2004**, *22* (1), 47 – 525.
59. Bruchez, M. J.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P.; Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels. *Science.* **1998**, *281* (5385), 2013 – 2016.

60. Hong, Z.-Y.; Lv, C., Liu, A.-A.; Liu, S.-L.; Sun, E.-Z.; Zhang, Z.-L.; Lei, A.-W.; Pang, D.-W. Clicking Hydrazine and Aldehyde: The Way to Labeling of Viruses with Quantum Dots. *ACS Nano*. **2015**, *9* (12), 11750 – 117650.
61. Yun, B., Zhu, H., Yuan, J., Sun, Q., Li, Z.; Synthesis, modification and bioapplications of nanoscale copper chalcogenides. *J. Mater. Chem. B*. **2020**, *8* (22), 4778 – 4812.
62. Jamkhandea, P. G., Ghuleb, N. W., Bamerc, A. H., Kalaskar, M. G. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *J Drug Deliv Sci Tec*. **2019**, *53*, 101174.
63. Khan, I., Saeed, K., Khan, I.; Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arab J Chem*. **2017**, *12* (7), 908-931.
64. Ealias, A. M., Saravanakumar, M. P.; A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng*. **2017**, *263* (3), 032019.
65. Cho, A., Banu, S., Kim, K., Park, J. H., Yun, J. H., Cho, J.-S., Yoo, J. S.; Selective thin film synthesis of copper-antimony-sulfide using hybrid ink. *Sol Energy*, **2017**, *145*, 42–51.
66. Parashar, M., Shukla, V. K., Singh, R.; Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications. *J Mater Sci- Mater El*. **2020**, *31*, 3729–3749.
67. Mahajan, P., Singh, A., Arya, S.; Improved performance of solution processed organic solar cells with an additive layer of sol-gel synthesized ZnO/CuO core/shell nanoparticles. *J Alloy Compd*, **2020**, *814*, 152292.
68. Elayakumara, K., Manikandanc, A., Dineshd, A., Thanrasud, K., Rajad, K. K., Kumara, R. T., Slimanif, Y., Jaganathang, S.K., Baykal, A.; Enhanced magnetic property

and antibacterial biomedical activity of Ce³⁺ doped CuFe₂O₄ spinel nanoparticles synthesized by sol-gel method. *J Magn Magn Mater*, **2019**, *478*, 140-147.

69. Scano, A., Cabras, V., Pilloni, M., Ennas, G. Microemulsions: the renaissance of ferrite nanoparticle synthesis. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2019**, *19* (8), 4824-4838.

70. Wolf, S., Feldmann, C.; Microemulsions: options to expand the synthesis of inorganic nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15728 – 15752.

71. Ye, N., Yan, T., Jiang, Z., Wu, W., Fang, T.; A review: Conventional and supercritical hydro/solvothermal synthesis of ultrafine particles as cathode in lithium battery. *Ceram Int.* **2018**, *44*, 4521–4537.

72. Murray, C. B., Norris, D. J., Bawendi, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (19), 8706–8715.

73. Kim, D., Shin, K., Kwon, S. G., Hyeon, T. Synthesis and Biomedical Applications of Multifunctional Nanoparticles. *Adv. Mater.* **2018**, 1802309.

74. Van Embden, J., Chesman, A. S. R., Jasieniak, J. J.; The Heat-Up Synthesis of Colloidal Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2246–2285.

75. Achorn, O. B., Franke, D., Bawendi, M. G.; Seedless Continuous Injection Synthesis of Indium Phosphide Quantum Dots as a Route to Large Size and Low Size Dispersity. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (15), 6532–6539.

76. Whitehead, C. B., Zkar, S. Ö, Finke, R. G.; LaMer's 1950 Model for Particle Formation of Instantaneous Nucleation and Diffusion-Controlled Growth: A Historical Look at the Model's Origins, Assumptions, Equations, and Underlying Sulfur Sol Formation Kinetics Data. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 7116–7132.

77. Carey, G. H., Abdelhady, A. L., Ning, Z., Thon, S. M., Bakr, O. M., Sargen, E. H. Colloidal Quantum Dot Solar Cells. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, (23), 12732–12763.

78. LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
79. Lamer, V. K., Dinegar, R. H.; Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (11), 4847 – 4854.
80. Vreeland, E. C., Watt, J., Schober, G. B., Hance, B. G., Austin, M. J., Price, A. D., Fellows, B. D., Monson, T. C., Hudak, N. S., Camargo, L. M., Bohorquez, A. C., Rinaldi, C., Huber, D. L.; Enhanced Nanoparticle Size Control by Extending LaMer's Mechanism, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6059–6066.
81. Park, J., Joo, J., Kwon, S. G., Jang, Y., Hyeon, T. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4630 – 4660.
82. Watzky, M. A., Finke, R. G.; Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: slow, continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10382–10400.
83. Handwerk, D. R., Shipman, P. D., Whitehead, C. B., Özkar, S., Finke, R. G.; Particle Size Distributions via Mechanism-Enabled Population Balance Modeling. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (8), 4852–4880.
84. Abecassis, B., Bouet, C., Garnero, C., Constantin, D., Lequeux, N., Ithurria, S., Dubertret, B., Pauw, B. R., Pontoni, D. Real-Time in Situ Probing of High-Temperature Quantum Dots Solution Synthesis. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 2620–2626.
85. Handwerk, D. R., Shipman, P. D., Whitehead, C. B., Özkar, S., Finke, R. G. Mechanism-Enabled Population Balance Modeling of Particle Formation en Route to Particle Average Size and Size Distribution Understanding and Control, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (40), 15827–15839.

86. Viswanatha, R., Sarma, D. D., in *Nanomaterials Chemistry: Recent Developments and New Directions*, Wiley VCH, Weinheim, Cap 4., 139 – 170.
87. Polte, J.; Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. *Cryst Eng Comm*, **2015**, *17*, 6809.
88. Reiss, H.; The Growth of Uniform Colloidal Dispersions, *J. Chem. Phys.*, **1951**, *19*, 482.
89. Sugimoto, T.; Preparation of monodispersed colloidal particles, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1987**, *28*, 65–108.
90. Peng, X., Wickham, J., Alivisatos, A. P.; Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: “Focusing” of Size Distributions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 5343–5344.
91. G. E. P. Box, J. S. Hunter, W. G. Hunter. *Statistics for Experimenters, Design, Innovation, and Discovery*; John Wiley and Sons: Nova Jersey, **2005**, 655 p.
92. K. Dunn, *Process Improvement Using Data*, 2020, <https://learnche.org/pid/PID.pdf?04388a> (acesso em 22/12/2020).
93. Baum, F. Dinâmica de Crescimento de Nanopartículas de Sulfeto de Cobre e Antimônio. 2016. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
94. Panasenkoa, A. E., Zemnukhovaa, L. A.; Barinov, N. N. Morphology and Optical Properties of Sb_2O_3 . *Inorg Mater.* **2010**, *46* (4), 447-450.
95. Goh, N. T.; Use of dummy values in analyzing incomplete experimental design data. *Qual. Eng.* **1998**, *10*, 397-401.
96. Nisbet, R., Miner, G., Yale, K.; in *Handbook of Statistical Analysis and Data Mining Applications*, Academic Press, 2018, Chapter 18, 727-740.

97. Embden, J. v.; Chesman, A. S. R., Jasieniak, J. J.; The Heat-Up Synthesis of Colloidal Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (7), 2246–2285.
98. P. Reiss, M. Carriere, C. Lincheneau, L. Vaure, S. Tamang, Synthesis of Semiconductor Nanocrystals, Focusing on Nontoxic and Earth-Abundant Materials. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (18), 10731–10819.
99. Mourdikoudis, S., Liz-Marzan, L. M.; Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (9), 1465–1476.
100. Moosakhani, S., Alvani, A. A. S., Mohammadpour, R., Sainio, J., Ge, Y., Hannula, S.-P. *CrystEngComm.* **2018**, *20* (11), 1527-1535.
101. Chen, M., Feng, Y.-G., Wang, X., Li, T.-C., Zhang, J.-Y., Qian, D.-J.; Silver Nanoparticles Capped by Oleylamine: Formation, Growth, and Self-Organization. *Langmuir.* **2007**, *23*, 5296-5304.
102. Pretto, T., Baum, F., Andrade, G. F. S., Santos, M. J. L. Design of experiments a powerful tool to improve the selectivity of copper antimony sulfide nanoparticles synthesis. *CrystEngComm*, **2020**, Advance Article.
103. Taboada, N. P., Larrañaga, A., Laserna, O. G., Arkarazo, I. M., Olazabal, M. A., Madariaga, J. M.; The relevance of the combination of XRD and Raman spectroscopy for the characterization of the CaSO₄-H₂O system compounds. *Microchem J.*, **2015**, *122*, 102–109.
104. Cunha, T.R., Rodrigues, A.D., Rodrigues, J.E., Costa, R.C. da, Toledo, T.A., Pizani, P.S.; Combining XRD and Raman spectroscopy techniques to probe the solid solution and composite forms of Pb_{1-x}CoxTiO₃ systems. *Mater Res Bull*, **2018**, *107*, 462-467.
105. Holder, C. F., Schaak, R. E.; Tutorial on powder X-ray diffraction for characterizing nanoscale materials. *ACS Nano*, **2019**, *13*, 7359–7365.

106. Coughlan, C., Ibáñez, M., Dobrozhan, O., Singh, A., Cabot, A., Ryan, K. M.; *Chem. Rev.* **2017**, *117* (9), 5865 – 6109.
107. Stam, W. v. d., Gudjonsdottir, S., Evers, W. H., Houtepen, A., J.; Switching between Plasmonic and Fluorescent Copper Sulfide Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (37), 13208–13217.
108. Liu, Y., Liu, M., Swihart, M. T.; Plasmonic Copper Sulfide-Based Materials: A Brief Introduction to Their Synthesis, Doping, Alloying, and Applications. *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121* (25), 13435–13447.
109. Chen, L., Sakamoto, M., Haruta, M., Nemoto, T., Sato, R., Kurata, H., Teranishi, T.; Tin Ion Directed Morphology Evolution of Copper Sulfide Nanoparticles and Tuning of Their Plasmonic Properties via Phase Conversion. *Langmuir*, **2016**, *32* (30), 7582–7587.
110. Makuła, P., Pacia, M., Macyk, W.; How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. *J Phys Chem Lett.* **2018**, *9* (23), 6814–6817.
111. Jubu, P.R., Yam, F.K., Igba, V.M., Beh, K.P.; Tauc-plot scale and extrapolation effect on bandgap estimation from UV–vis–NIR data – A case study of β -Ga₂O₃. *J. Solid State Chem.* **2020**, *290*, 121576.
112. Guo, Y., Cao, F., Lei, X., Mang, L., Cheng, S., Song, J.; Fluorescent copper nanoparticles: recent advances in synthesis and applications for sensing metal ions. *Nanoscale.* **2016**, *8* (9), 4852-4863.
113. Fuhr, A., Yun, H. J. Crooker, S. A., Klimov, V. I.; Spectroscopic and Magneto-Optical Signatures of Cu¹⁺ and Cu²⁺ Defects in Copper Indium Sulfide Quantum Dots. *ACS Nano.* **2020**, *14*, 2212–2223.
114. Lucas, F. W. de S., Peng, H., Johnston, S., Diplo, P. C., L., Stephan, Mascarob, L. H., Zakutayev, A.; Characterization of defects in copper antimony disulfide. *J Mater Chem A.* **2017**, *5*, 21986–21993.

ANEXOS

Anexo I – neste exemplo referindo-se à análise de fluorescência

```
T <- c(-1,+1,-1,+1,-1,+1,-1,+1,-1,+1,-1,+1,-1,+1)
t <- c(-1,-1,+1,+1,-1,-1,+1,+1,-1,-1,+1,+1,-1,-1,+1)
S <- c(-1,-1,-1,-1,+1,+1,+1,+1,-1,-1,-1,-1,+1,+1,+1)
M <- c(-1,-1,-1,-1,-1,-1,-1,-1,+1,+1,+1,+1,+1,+1,+1)
y1 <- c(70.9,152.4,34.8,220,59.9,105,102.2,52.35,33.3,220.4,32.1,48.6,19.4,50.4,24.6,42.4)
#install.packages("pid") # Only required once, if you've not installed "pid" already
library(pid)
# fluorescence
model.y1 <- lm(y1 ~ T*t*S*M) # fluorescence
summary(model.y1)
paretoPlot(model.y1)
model.y1$coefficients[1]
graf <- model.y1$coefficients[-1]
graf <- as.data.frame(graf)
graf$Effect <- rownames(graf)
rownames(graf) <- NULL
names(graf) <- c("Magnitude of Effect", "Effect Name")
graf$`Effect Name` <- factor(graf$`Effect Name`, levels = graf$`Effect Name`[order(abs(graf$`Magnitude of
Effect`), decreasing = FALSE)])
custom.col <- c("#C3D7A4", "#52854C")
library(ggplot2)
library(ggthemes)
ggplot(graf, aes(`Effect Name`, abs(`Magnitude of Effect`),
  fill = `Magnitude of Effect` > 0)) +
  geom_col() + coord_flip() + ylab("Magnitude of Effect") +
  guides(fill = FALSE) + scale_fill_manual(values=custom.col) + theme_base()
```

Anexo II - Gráficos de Tauc para todas as sínteses

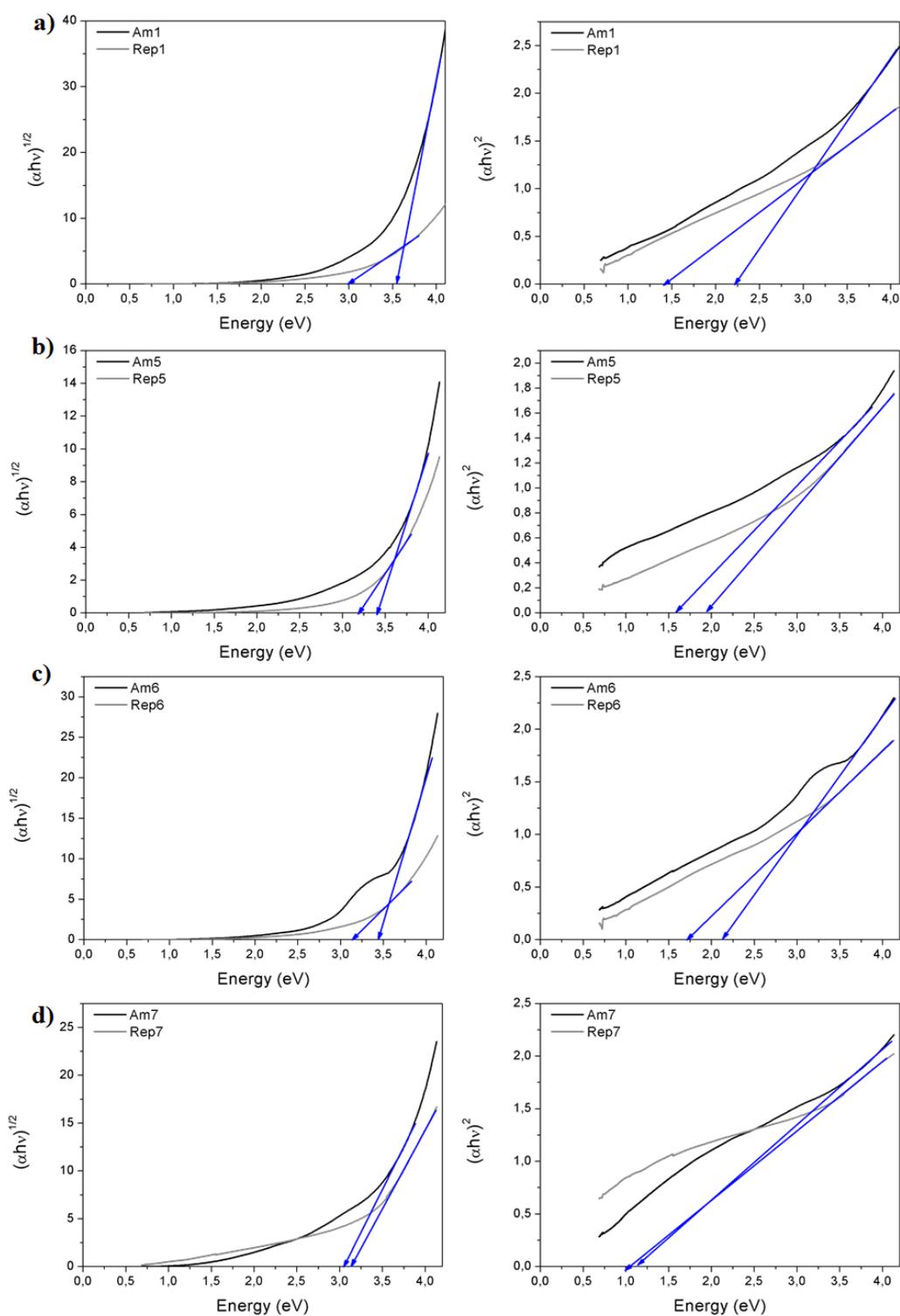


Figura 22: Gráficos de Tauc das amostras: 1, 5, 6 e 7, onde a fase Cu_3SbS_4 foi obtida. À esquerda para o cálculo de transição indireta e à direita, para transição direta. As curvas em preto se referem às amostras, enquanto as em cinza, às replicatas. Em azul, estão as retas que indicam o valor de *band gap*.

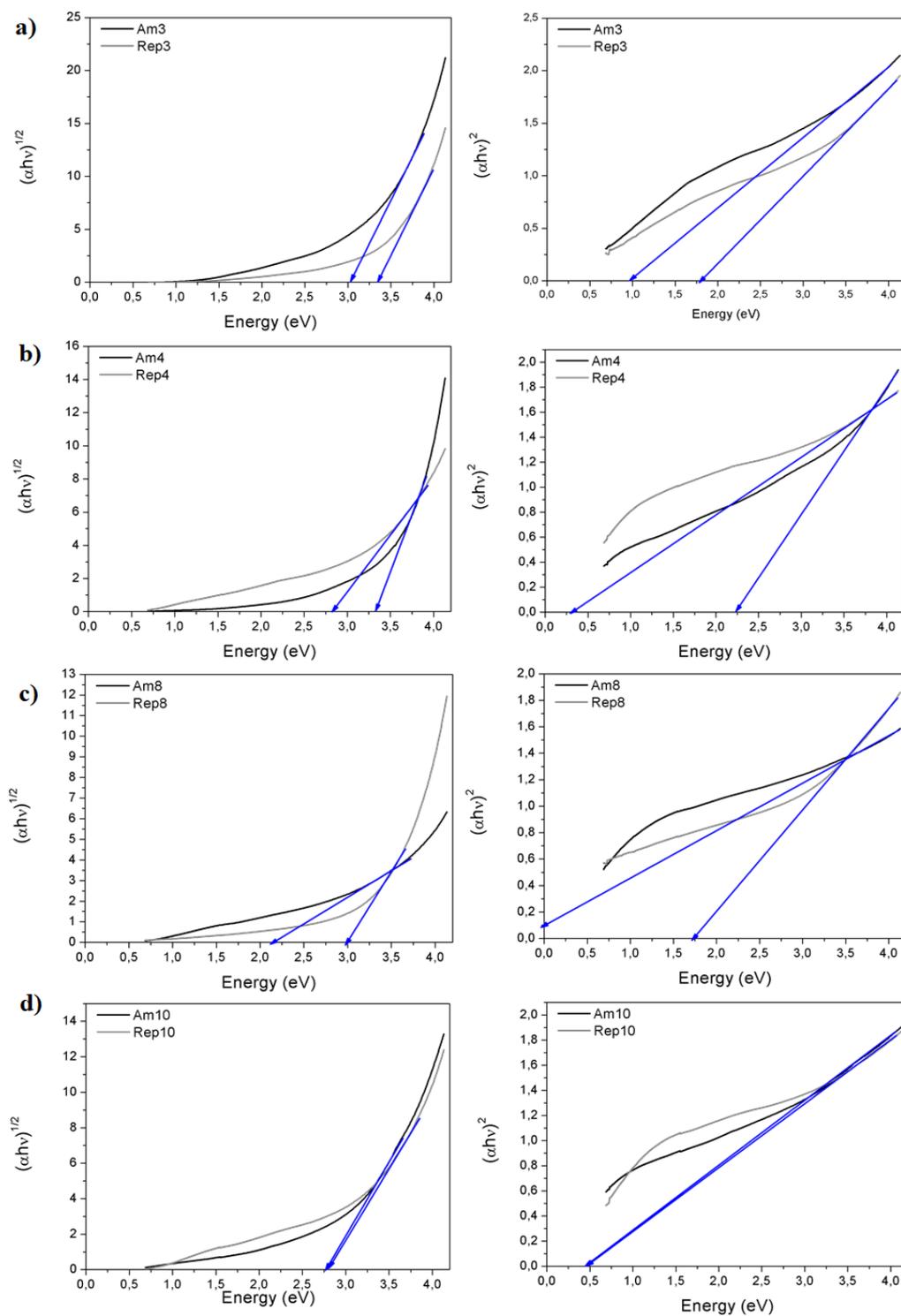


Figura 23: Gráficos de Tauc das amostras: 3, 4, 8 e 10, onde a fase CuSbS_2 foi obtida. À esquerda para o cálculo de transição indireta e à direita, para transição direta. As curvas em preto se referem às amostras, enquanto as em cinza, às replicatas. Em azul, estão as retas que indicam o valor de *band gap*.

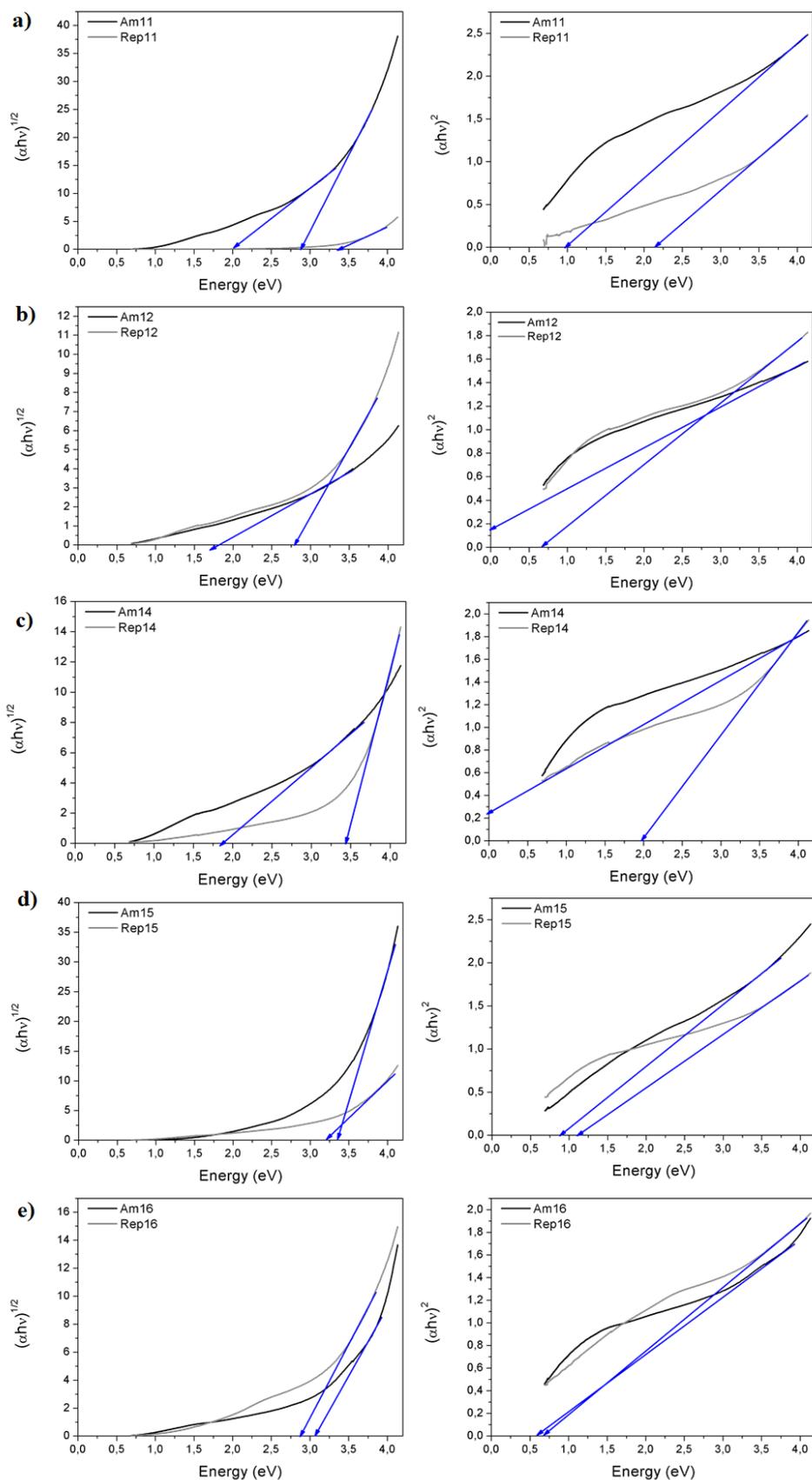


Figura 24: Gráficos de Tauc das amostras: 11, 12, 14 e 15, onde a fase CuSbS_2 foi obtida. À esquerda para o cálculo de transição indireta e à direita, para transição direta. As curvas em preto se referem às amostras, enquanto as em cinza, às replicatas. Em azul, estão as retas que indicam o valor de *band gap*.

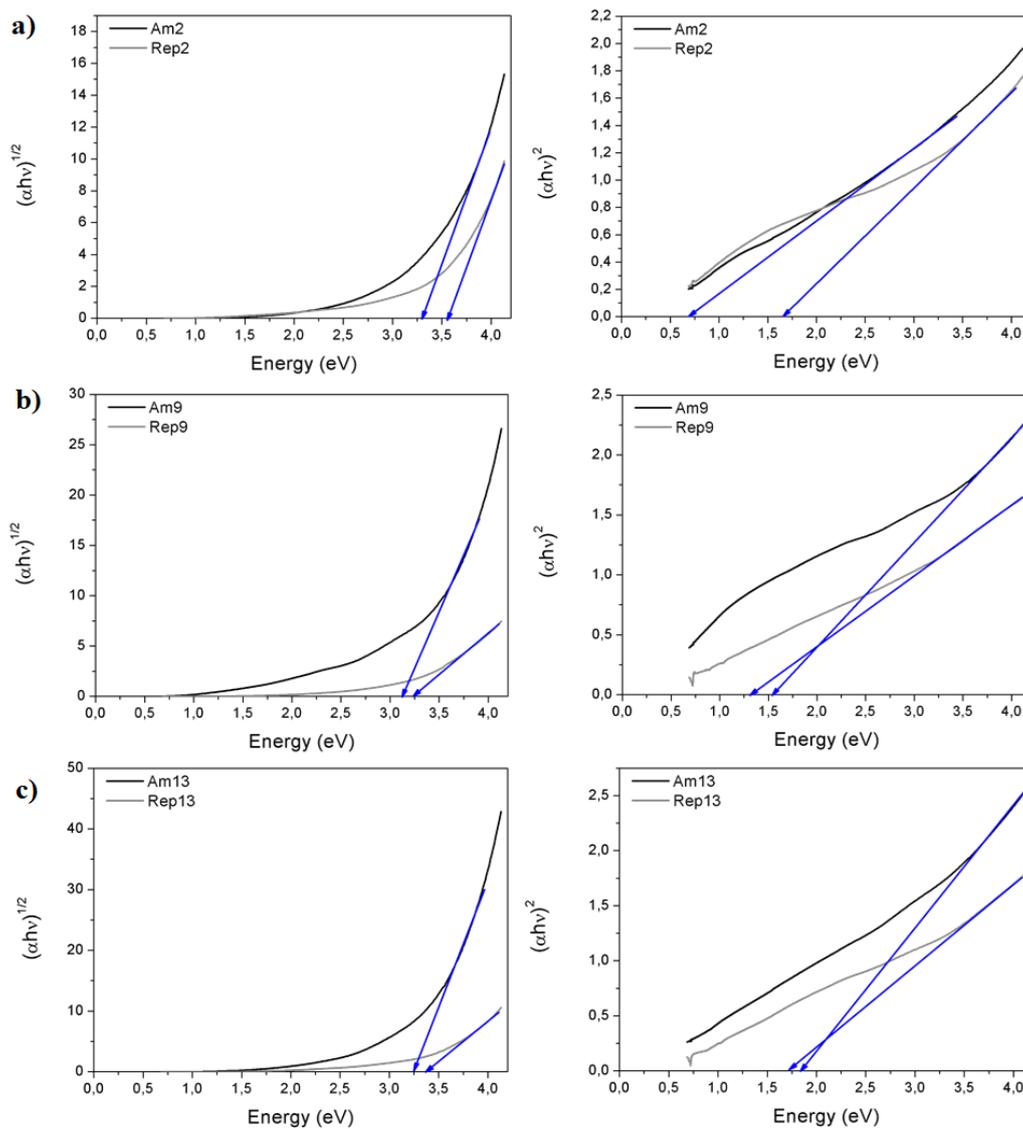


Figura 25: Gráficos de Tauc das amostras: 2, 9 e 13, onde houve mistura de ambas as fases (Cu_3SbS_4 e CuSbS_2). À esquerda para o cálculo de transição indireta e à direita, para transição direta. As curvas em preto se referem às amostras, enquanto as em cinza, às replicatas. Em azul, estão as retas que indicam o valor de *band gap*.