



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FELIPE LEON NASCIMENTO DE SOUSA

**ELETROSSÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE CALCOGENETOS (S, Se E Te) DE  
PRATA ÍNDIO: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**

Recife  
2021

FELIPE LEON NASCIMENTO DE SOUSA

**ELETROSSÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE CALCOGENETOS (S, Se E Te) DE  
PRATA ÍNDIO: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química  
Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro

Coorientador: Dr. Denilson Vasconcelos

Recife

2021

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB15-861

S725e Sousa, Felipe Leon Nascimento de  
Eletrossíntese de nanocristais de calcogenetos (S, Se e Te) de prata índio:  
caracterização e aplicação / Felipe Leon Nascimento de Sousa. – 2021.  
178 f.: il., fig., tab.

Orientador: Marcelo Navarro.  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN,  
Química, Recife, 2021.  
Inclui referências.

1. Química inorgânica. 2. Pontos quânticos. 3. Semicondutores ternários. 4.  
Eletrossíntese. I. Navarro, Marcelo (orientador). II. Título.

546

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2021 - 160

**FELIPE LEON NASCIMENTO DE SOUSA**

**ELETROSSÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE CALCOGENETOS (S, Se E Te) DE PRATA ÍNDIO: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovada em: 24/09/2021

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Marcelo Navarro (Orientador)**  
Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof. Severino Alves Júnior**  
Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof. Adriana Santos Ribeiro**  
Universidade Federal de Alagoas

---

**Prof. Marco Antônio Schiavon**  
Universidade Federal de São João del Rei

---

**Prof. Ricardo Luiz Longo**  
Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof. Walter Mendes de Azevedo**  
Universidade Federal de Pernambuco

---

**Profa. Lizeth Carolina Mojica Sanchez**  
Centro Acadêmico do Agreste da Universidade Federal de Pernambuco

À minha família, especialmente ao meu filho, Benjamin.

## AGRADECIMENTOS

Sou grato a Deus pelas imensas bênçãos e amigos que chegaram a minha vida e por todas as maravilhosas oportunidades que tive.

Agradeço ao Professor Marcelo pelo aprendizado, pela dedicação nos trabalhos, pela visão em planejamento e pelas valorosas oportunidades no meio acadêmico-científico (e pelas pizzas! Teremos mais).

Agradeço ao Dr. Denilson Vasconcelos pela amizade sincera, pela dedicação, imensurável determinação, por nunca desistir de nós, pela orientação e por ampliar as possibilidades de atuação científica.

Ao Prof Walter M Azevedo, pela amizade, pelos puxões de orelha na compreensão físico-química dos fenômenos e suporte científico.

A minha família: Benjamin, meu filho e Ingrid, minha esposa, pelos quais mudei minha vida e tenho para sempre como razão.

Aos amigos: Carolina, Stteferson e Jeisy, pela fiel amizade, conversas, estudos, cafés e companheirismo em todos os momentos.

Aos amigos que sempre me acompanham: Rebeca, Altierre, Ignes, Bruno Trajano, Thiago e Rafael.

Aos meus pais, Izabel e Carlos, por me apoiarem em todas as decisões e pelo constante incentivo a pesquisa e estudos. À vó Carminha pelo apoio e amizade. À minha sogra, Ryelma, pelo imenso apoio. À Tia Guida pela sabedoria.

Aos amigos do LES: Brenand, Iago, Richardson, Sergio, Ewerton, Martin, Bianca, Brenda, Maynara, Dayane, Jadielson.

Aos amigos do DQF: Fátima, Arison, Sueli, Renato e Arnaldo.

Aos professores que durante o doutoramento foram determinantes para meu crescimento: Prof Flamarion B Diniz e Prof Ricardo Longo.

Aos professores que compõe a banca examinadora: Prof Ricardo Longo (UFPE), Prof<sup>a</sup> Adriana S Ribeiro (UFAL), Prof Marco Schiavon (UFSJ) e ao Prof. Severino Alves Jr. (UFPE), pela dedicação e valorosas contribuições.

Ao CETENE, LAC-DEQ, Central Analítica-DQF, CEMENE, SEM-DF, Centro de microscopias da UFMG e SENAI-MG (Dr. Anderson Caires) pelas caracterizações. Aos professores Celso P Melo (DF-UFPE), Eduardo Padron (DF-UFPE) e Prof André Galembeck (DQF-UFPE) pelas oportunidades para caracterização dos materiais. Agradeço a Horiba do Brasil (especialmente a Milriam)

a Tescan do Brasil (especialmente a Rui e Daniel Richter) pelas oportunidades de caracterização dos materiais e que ajudaram nesses caminhos.

Ao CNPq pela bolsa de Doutorado (CNPq-164652/2017-5) e as agências de fomento CAPES, FINEP e FACEPE por darem suporte ao desenvolvimento das pesquisas e avanços tecnológicos e sociais no Brasil.

Ele será o firme fundamento nos tempos a que você pertence, uma grande riqueza de salvação, sabedoria e conhecimento (Ciência); o temor do Senhor é a chave desse tesouro. (BIBLIA, 2009, p. 735, Is, 33:6)

## RESUMO

A modulação das propriedades ópticas dos semicondutores por meio da modificação da composição química, modulação de escala de tamanho e morfologia permite avançar em diferentes campos de aplicação tecnológica. Alinhado a isso, os princípios de sustentabilidade conduzem ao desenvolvimento de novos materiais, tais como os semicondutores, com composição livre de cádmio, chumbo e mercúrio, e que tenham propriedades semelhantes ou superiores. Sendo assim, o trabalho apresentado nesta tese reporta a eletrossíntese e determinação das propriedades ópticas, fototérmicas e nanoteranósticas de nanocristais coloidais de calcogenetos de prata e índio ( $\text{AgIn}_5\text{X}_8$ , onde X: S, Se ou Te). A estratégia eletrossintética e design das condições de síntese permitiram a obtenção dos três sistemas de calcogenetos, sendo reportado pela primeira vez na literatura específica, a síntese aquosa dos pontos quânticos de telureto de prata e índio. Em função do balanço entre defeitos cristalinos pontuais e composição química, pode-se modular a janela óptica de emissão dos semicondutores e obter materiais candidatos a aplicações ópticas, fototérmicas e nanoteranósticas. Nanocristais de  $\text{AgIn}_5\text{X}_8$  (X: S, Se ou Te) e suas ligas com ZnS e ZnSe estabilizados por L-glutationa (GSH) foram eletrossintetizados em experimentos cronopotenciométricos controlados por carga em célula eletroquímica de cavidade. Permitindo o desenvolvimento de novos sistemas opticamente eficientes, com luminescência regida e modulada de modo combinado pelo fato de escala de tamanho e estados doadores e aceptadores de carga.

**Palavras-chave:** pontos quânticos; semicondutores ternários; estados doadores e aceptadores; eletrossíntese.

## ABSTRACT

The modulation of the optical properties of semiconductors by modifying the chemical composition, modulating the size scale and morphology allows progress in different fields of technological application. In line with this, sustainability principles lead to the development of new materials, such as semiconductors, with a composition free of cadmium, lead, and mercury, and which have similar or superior properties. Therefore, the work presented in this thesis reports the electrosynthesis and determination of optical, photothermal, and nanotherapeutic properties of colloidal nanocrystals of silver and indium chalcogenides ( $\text{AgIn}_5\text{X}_8$ , where X: S, Se or Te). The electrosynthetic strategy and design of the synthesis conditions allowed to obtain the three chalcogenide systems, being reported for the first time in the specific literature, the aqueous synthesis of quantum dots of silver and indium telluride. Due to the balance between specific crystalline defects and chemical composition, it is possible to modulate the semiconductor optical emission window and obtain candidate materials for optical, photothermal, and nanotherapeutic applications. Nanocrystals of  $\text{AgIn}_5\text{X}_8$  (X: S, Se or Te) and their alloys with ZnS and ZnSe stabilized by L-glutathione (GSH) were electrosynthesized in charge-controlled chronopotentiometry experiments in an electrochemical cavity cell. Allowing the development of new optically efficient systems, with regulated and modulated luminescence in a combined way due to the fact of size scale and charge donor and acceptor states.

**Keywords:** quantum dots; ternary semiconductor; donor and acceptor states; electrosynthesis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Ondas de inovação tecnológica de Kondratieff .....	19
Figura 2 -	Avanços tecnológicos e problemas socioambientais do Cd-, Hg- e Pb- .....	20
Figura 3 -	Modulação das propriedades ópticas do sistema de calcogenetos de cádmio .....	22
Figura 4 -	Modulação das propriedades ópticas dos pontos quânticos ternários .....	23
Figura 5 -	Diagramas de bandas para materiais isolantes, semicondutores e condutores .....	27
Figura 6 -	Esquema da evolução da estrutura eletrônica do semicondutor em três dimensões utilizando o modelo de combinações de orbitais moleculares .....	31
Figura 7 -	Esquema de absorção para semicondutores de gap direto e indireto .....	34
Figura 8 -	Diagrama de interdifusão de cátions e ânions para produção da espinela de aluminato de magnésio, $MgAl_2O_4$ .....	36
Figura 9 -	Formação de estados doadores e aceitadores via dopagem .....	37
Figura 10 -	(a) Diagrama de fases do sistema de sulfetos ( $Ag_2S-In_2S_3$ ). (b) Mecanismos de recombinação operantes na luminescência do sulfeto de prata e índio .....	39
Figura 11 -	Voltamogramas obtidos para pontos quânticos de CdS-TOPO e CdSe-TOPO utilizados para obtenção do posicionamento das bandas BC e BV e valor de bandgap .....	41
Figura 12 -	Nanocristais de CdSe estabilizados por TOPO com diferentes tamanhos e seus respectivos espectros de absorção .....	43
Figura 13 -	Evolução dos semicondutores nanocristalinos a partir da substituição de cátions (a) e efeito da modulação da composição nas propriedades ópticas .....	45
Figura 14 -	Esquema da célula eletroquímica de cavidade .....	48
Figura 15 -	Diagrama potencial-pH para o sistema enxofre-água, a 25 °C .....	50
Figura 16 -	Diagrama potencial-pH para o sistema selênio-água, a 25 °C .....	52
Figura 17 -	Diagrama potencial-pH para o sistema telúrio-água, a 25 °C .....	54
Figura 18 -	Esquema de composições dos calcogenetos de prata e índio eletrossíntetizados e suas propriedades ópticas e fototérmicas ...	58
Figura 19 -	Célula eletroquímica de cavidade utilizada nos experimentos .....	60
Figura 20 -	Estrutura do tripeptídeo L-glutathiona .....	69
Figura 21 -	Comparação da eletrossíntese de $AgIn_5S_8$ 0,5 partindo do precursor de $In(NO_3)_3$ e $InBr_3$ .....	72
Figura 22 -	Acompanhamento por espectroscopia UV-vis da nucleação e crescimento do sistema AIS [ $Ag^+/In^{3+}$ : 0,5] .....	77

Figura 23 -	Espectros de absorção (a), emissão normalizados (b), emissão não normalizados (c) e nanocristais AIS sob excitação em 365 nm (d) .....	79
Figura 24 -	Espectros de absorção (a), emissão (b) e nanocristais ZAIS sob excitação em 365 nm (c) .....	81
Figura 25 -	Curvas de Tauc para determinação do bandgap dos sistemas AIS e ZAIS .....	82
Figura 26 -	Espectros de absorção e emissão do $\text{In}_2\text{S}_3$ , $\text{Ag}_2\text{S}$ e $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ com diferentes razões de $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$ .....	85
Figura 27 -	Espectros de emissão resolvidos no tempo de amostras de AIS com diferentes razões de $\text{Ag}/\text{In}$ e ZAIS ( $\lambda_{\text{exc}}$ : 339 nm) .....	87
Figura 28 -	Caracterização estrutural por HRTEM-EDX: nanopartículas de (a) AIS e (b) ZAIS com $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$ para razão 0,14 (Detalhe: distância interplanar dos NCs). Distribuição normal de tamanho de partículas para (c) AIS e (e) ZAIS NCs. Espectros de EDX para os nanocristais de (d) AIS e (f) ZAIS .....	90
Figura 29 -	Difratogramas de Raios-X das amostras de AIS e ZAIS ( $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$ 0,14) (a) amostra preparada como filme e (b) amostra como pó, e (c) ZAIS .....	91
Figura 30 -	Espectros de XPS das amostras de AIS focadas nos elementos Ag (a), In (b) e S (c), e as etapas de desbaste iônico do nanocristal quaternário ZAIS (d) .....	94
Figura 31 -	Espectro de FTIR da glutatona, $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ -GSH e $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ -ZnS-GSH ( $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$ : 0,14), com pH 9 .....	95
Figura 32 -	Acompanhamento da etapa de nucleação por espectroscopia UV-vis para o sistema AIS (t = 0 s até 350 s) .....	98
Figura 33 -	Mecanismo proposto para nucleação e crescimento das partículas .....	100
Figura 34 -	LEDs brancos modificados com AIS e ZAIS .....	101
Figura 35 -	LEDs brancos modificados com AIS e ZAIS após 2 anos .....	102
Figura 36 -	Acompanhamento das etapas de nucleação e crescimento dos nanocristais de AISe-GSH por espectroscopia no UV-vis .....	105
Figura 37 -	Curvas de Tauc para determinação da evolução do bandgap óptico dos nanocristais de AISe durante a etapa de crescimento (100 °C) .....	107
Figura 38 -	Espectros de absorção (a), emissão (b) e amostras de AISe-GSH sob excitação em 365 nm .....	109
Figura 39 -	Espectros de absorção e emissão de nanocristais de seleneto de prata(I) ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ -GSH) e seleneto de índio(III) ( $\text{In}_2\text{Se}_3$ -GSH) (a) e amostras sob excitação sob $\lambda_{\text{exc}}$ : 365 nm .....	110
Figura 40 -	Espectros de absorção (a), emissão (b) e amostras de AISe@ZnS sob excitação em 365 nm .....	111
Figura 41 -	Espectros de emissão resolvidos no tempo de AISe 0,50 .....	113

Figura 42 -	Difratogramas de Raios-X de pó das amostras de AlSe e AlSe@ZnS ( $Ag^+/In^{3+}$ : 0,50, 0,28 e 0,18) em comparação com as estruturas de AlSe cúbica e ZnS tetragonal .....	117
Figura 43 -	Caracterização estrutural por HRTEM-EDX: nanopartículas de (a) AlSe e (d) AlSe@ZnS com $Ag^+/In^{3+}$ para razão 0,28 (Detalhe: distância interplanar dos NCs) .....	119
Figura 44 -	Espectro de FTIR da glutatona, $AgIn_5Se_8$ -GSH e $AgIn_5Se_8@ZnS$ -GSH ( $Ag^+/In^{3+}$ : 0,28), sob pH 9 .....	122
Figura 45 -	Temperatura vs. Tempo de resposta para nanocristais de AlSe (a) e AlSe/ZnS (b) NCs ( $Ag^+/In^{3+} = 0,28$ e $\lambda_{exc}$ : 785 nm) sob irradiação em densidades de potência de 400, 600, 800 e 1000 $mWcm^{-2}$ . (c) Máximo de resposta térmica dos nanocristais de AlSe e AlSe/ZnS .....	125
Figura 46 -	Esquema dos experimentos conduzidos para modulação das bandas de emissão do Sistema Ag-In-Te obtido por eletrólise em água AlTe/GSH e ligas de AlTe-ZnX/GSH (X = S, Se) .....	129
Figura 47 -	Acompanhamento das etapas de nucleação e crescimento dos nanocristais de AlTe-GSH/CA por espectroscopia no UV-vis .....	132
Figura 48 -	Curvas de Tauc para determinação da evolução do bandgap óptico dos nanocristais de AlTe-GSH/CA durante a etapa de crescimento (100 °C) .....	133
Figura 49 -	Espectros de absorção no UV-Vis-NIR das amostras de AlTe preparadas com diferentes proporções entre $M/Te^{2-}$ : (a) 1:0,1, (b) 1:0,2, (c) 1:0,5, e (d) 1:0,75. Todas as amostras preparadas após 5 minutos de aquecimento (e) .....	137
Figura 50 -	(a) Curvas de Tauc obtidas a partir dos espectros de absorção dos nanocristais de AlTe com proporção $M/Te^{2-} = 1:0,75$ e (b) bandgap óptico vs. tempo de aquecimento .....	139
Figura 51 -	Difratogramas de raios-X para os nanocristais de AlTe e recobertos com ZnS e ZnSe .....	141
Figura 52 -	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para amostras de AlTe (a), detalhamento apresentando o plano (204) (b), AlTe sob menor ampliação (c), nanocristais de AlTe/ZnS (d) e nanocristais de AlTe/ZnSe (e) .....	142
Figura 53 -	Histogramas de distribuição média de tamanho de nanocristais de AlTe, AlTe-ZnS e AlTe-ZnSe (a) e espectros de raios-X por dispersão de energia (b) .....	143
Figura 54 -	Espectros de absorção (a) e emissão (b) dos nanocristais de AlTe, AlTe-ZnS e AlTe-ZnSe, com razão $ZnX/Te = 1:1$ (X = S, Se) .....	144
Figura 55 -	Espectros de emissão dos coloides de AlTe e as ligas com ZnS (razão $S^{2-}/Te^{2-} = 0,25, 0,50, 1,00$ e $1,50$ ) (razão $M/Te^{2-} = 1:0,75$ ) .....	145

Figura 56 -	Espectros de emissão dos coloides de AlTe e as ligas com ZnSe (razão $\text{Se}^{2-}/\text{Te}^{2-} = 0,25, 0,50, 1,00$ e $1,50$ ) (razão $\text{M}/\text{Te}^{2-} = 1:0,75$ ) .....	145
Figura 57 -	Curvas de decaimento de fotoluminescência para os nanocristais coloidais de AlTe e AlTe/ZnS (a) e AlTe/ZnSe (b) para as razões entre $\text{S}^{2-}/\text{Te}^{2-}$ e $\text{Se}^{2-}/\text{Te}^{2-}$ (0,50 e 1,00) .....	147
Figura 58 -	Resposta fototérmica dos nanocristais de AlTe, AlTe/ZnS e AlTe/ZnSe sob irradiação com laser de 785 nm com potência de laser de $1000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a) como pós e (b) como coloides. ....	150
Figura 59 -	Influência da densidade de potência (400, 600, 800, $1000 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) do laser $\lambda_{\text{exc}} 785 \text{ nm}$ , para os pós e coloides dos nanocristais de AlTe, AlTe-ZnS e AlTe-ZnSe ( $\text{M}/\text{Te}^{2-}$ - razão = $1:0,75$ ; $\text{X}^{2-}/\text{Te}^{2-} = 1,00$ ) .....	151
Figura 60 -	Ciclos fototérmicos das amostras no estado sólido (ES) e como coloides (CS) dos nanocristais de AlTe (a e b), AlTe-ZnS (c e d), and AlTe-ZnSe (e e f) irradiadas com laser $\lambda_{\text{exc}} 785 \text{ nm}$ e densidade de potência $1000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ .....	152
Figura 61 -	Espectros de absorção e valores de carga elétrica de superfície das amostras coloidais dos nanocristais de AlTe, AlTe-ZnS, e AlTe-ZnSe após 30 minutos de irradiação contínua 785 nm, com potência de laser de $1,0 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ .....	153
Figura 62 -	Ajuste das curvas de arrefecimento como função do tempo após a irradiação sob $\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$ e potência de laser de $1000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ para os nanocristais de (a) AlTe, (b) AlTe/ZnS, e (c) AlTe/ZnSe .....	154

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação de ácidos e bases segundo a teoria HSAB de Pearson .....	56
Tabela 2 -	Propriedades ópticas dos sistemas AIS e ZAIS: Eg, comprimento de onda máximo de emissão ( $\lambda_{em}$ ), largura a meia altura (FWHM) e rendimento quântico (QY) .....	83
Tabela 3 -	Comparação dos rendimentos quânticos de nanocristais de AIS e ZAIS para diferentes estratégias sintéticas .....	84
Tabela 4 -	Ajustes das curvas de fotoluminescência resolvida no tempo: amplitudes ( $A_1$ , $A_2$ e $A_3$ ), constantes de tempo ( $\tau_1$ , $\tau_2$ e $\tau_3$ ) e tempo de vida médio $\tau_{med}$ para AIS NCs .....	87
Tabela 5 -	Ajustes das curvas de fotoluminescência resolvida no tempo: amplitudes ( $A_1$ , $A_2$ e $A_3$ ), constantes de tempo ( $\tau_1$ , $\tau_2$ e $\tau_3$ ) e tempo de vida médio $\tau_{med}$ para ZAIS NCs .....	88
Tabela 6 -	Valores de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e Potencial Zeta (ZP) para AIS e ZAIS NC para as razões $Ag^+/In^{3+}$ 0.28, 0.18 e 0.14 .....	95
Tabela 7 -	Mudanças nos comprimentos de onda de absorção no UV-vis-NIR ( $\lambda_{abs}$ : nm) dos sistemas de selenetos durante etapa de eletrólise e refluxo .....	106
Tabela 8 -	Propriedades ópticas dos sistemas AISe e AISe@ZnS: Eg, comprimento de onda máximo de emissão ( $\lambda_{em}$ ), largura a meia altura (FWHM) e rendimento quântico (QY) .....	112
Tabela 9 -	Comparação dos rendimentos quânticos de nanocristais de AISe e AISe@ZnS para diferentes estratégias sintéticas .....	113
Tabela 10 -	Raio hidrodinâmico determinado por DLS e carga associada a partícula por ZP para as razões 0.5, 0.28 e 0.18, para AISe e AISe@ZnS .....	120
Tabela 11 -	Comparação dos parâmetros sintéticos e ópticos dos nanocristais de AISe obtidos via diferentes abordagens sintéticas .....	123
Tabela 12 -	Propriedades ópticas dos nanocristais de AITe ( $M/Te^{2-} = 1/0.75$ ) e AITe/ZnX (X: S, Se): Eg, comprimento de emissão máximo ( $\lambda_{em}$ ), largura a meia altura (FWHM), e rendimento quântico (QY) utilizando R6G como padrão ( $\lambda_{exc}$ 488 nm) .....	146
Tabela 13 -	Dados dos espectros resolvidos no tempo: amplitudes ( $A_1$ , $A_2$ , e $A_3$ ), constantes de tempo ( $\tau_1$ , $\tau_2$ e $\tau_3$ ) e tempo de vida médio ( $\tau_{méd}$ ) para AITe e AITe-ZnX (X = S, Se) .....	147

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIS	Sulfeto de prata e índio ( $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ )
AISe	Seleneto de prata e índio ( $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ )
AI <sub>Te</sub>	Telureto de prata e índio ( $\text{AgIn}_5\text{Te}_8$ )
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CV	Voltametria cíclica ( <i>Cyclic voltammetry - CV</i> )
DAP	Estados doadores e aceitadores de carga ( <i>Donnor acceptor pair - DAP</i> )
DPV	Voltametria de pulso diferencial ( <i>Differential pulse voltammetry – DPV</i> )
DRX	Difração de raios-X
EDX	Energia dispersiva por raios-X
E <sub>g</sub>	Energia de gap
EMA	Modelo da aproximação da massa efetiva ( <i>Effective mass approximation EMA</i> )
ER <sub>y</sub>	Energia de Rydberg
FWHM	Largura a meia altura ( <i>Full width at half maximum - FWHM</i> )
GSH	L-glutathiona
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução ( <i>High resolution transmission electron microscopy - HRTEM</i> )
HSAB	Teoria de ácidos e bases duros e macios ( <i>Hard soft Acid base theory - HSAB</i> )
K <sub>ps</sub>	Constante do produto de solubilidade
LCAO	Teoria da combinação linear de orbitais atômicos ( <i>Linear combination of atomic orbitals – LCAO</i> )
LED	Diodo emissor de luz ( <i>Light emission diode - LED</i> )
UV-vis	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta ao visível
pH	Potencial hidrogeniônico
QY	Rendimento quântico ( <i>Quantum yield - QY</i> )
NCs	Nanocristais
NIR	Infravermelho próximo ( <i>Near infrared - NIR</i> )

NPs	Nanopartículas
PQs	Pontos quânticos
ZP	Potencial zeta ( <i>Zeta potential</i> - <i>ZP</i> )

## SUMÁRIO

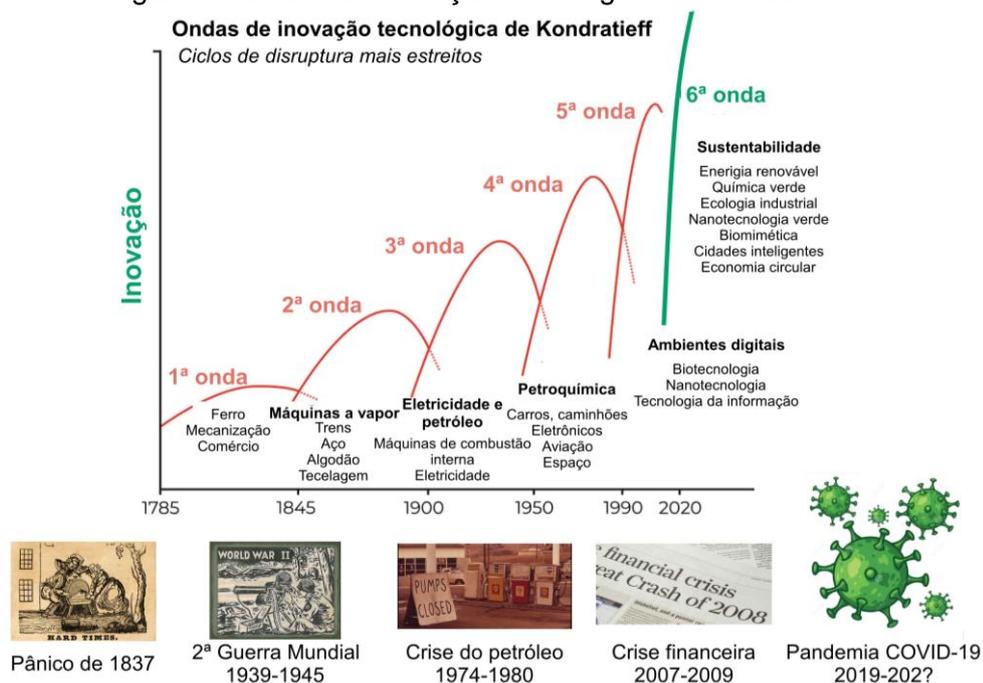
1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	19
2	<b>OBJETIVO</b> .....	25
2.1	ESPECÍFICOS .....	25
3	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	26
3.1	SEMICONDUCTORES .....	26
3.2	CONFINAMENTO QUÂNTICO E BANDGAP .....	28
3.2.1	<b>Modelo da aproximação da massa efetiva</b> .....	30
3.2.2	<b>Teoria da combinação linear de orbitais atômicos – Teoria dos orbitais moleculares</b> .....	31
3.3	LUMINESCÊNCIA .....	35
3.4	ESTADOS ACEITADORES E DOADORES .....	35
3.5	MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DO BANDGAP .....	40
3.6	PONTOS QUÂNTICOS BINÁRIOS CLÁSSICOS E OS TERNÁRIOS .....	42
3.7	SÍNTESE ELETROQUÍMICA .....	47
3.7.1	<b>Eletroquímica do enxofre</b> .....	50
3.7.2	<b>Eletroquímica do selênio</b> .....	51
3.7.3	<b>Eletroquímica do telúrio</b> .....	53
3.8	TEORIAS DE ÁCIDOS E BASES DE LEWIS E PEARSON E TEOREMA DE KOOPMAN .....	55
4	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	59
4.1	MATERIAIS .....	59
4.2	ELETROSSÍNTESE .....	59
4.2.1	<b>Eletrossíntese dos sistemas ternários</b> .....	59
4.2.1.1	Sistemas de sulfetos e selenetos de prata e índio e recobrimento <i>in situ</i> com ZnS .....	61
4.2.1.2	Sistema de teluretos de prata e índio e recobrimento com ZnS ou ZnSe pós síntese .....	62
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS .....	64
4.3.1	<b>Caracterização morfológica e estrutural</b> .....	64
4.3.2	<b>Caracterização óptica</b> .....	66

4.3.3	Resposta fototérmica .....	67
5	<b>RESULTADOS</b> .....	68
5.1	QUÍMICA DE COORDENAÇÃO .....	68
5.2	DIFERENÇAS NA SÉRIE DOS CALCOGÊNIOS .....	72
5.3	SULFETO DE PRATA E ÍNDIO .....	74
5.3.1	<b>Etapas de nucleação durante a eletrólise e crescimento das partículas durante o aquecimento</b> .....	75
5.3.2	<b>Modulação das propriedades ópticas do sistema de sulfetos – Ag<sup>+</sup>/In<sup>3+</sup></b> .....	78
5.3.3	<b>Caracterização estrutural dos sistemas AIS e ZAIS</b> .....	89
5.3.4	<b>Proposta de mecanismo de crescimento dos nanocristais</b> ....	96
5.3.5	<b>Modulação da emissão de cor do LED branco</b> .....	101
5.4	SELENETO DE PRATA E ÍNDIO .....	103
5.4.1	<b>Estudo sobre nucleação e crescimento do sistema AISe</b> .....	104
5.4.2	<b>Modulação das propriedades ópticas do sistema de selenetos – Ag<sup>+</sup>/In<sup>3+</sup></b> .....	108
5.4.3	<b>Estrutura e morfologia dos nanocristais de AISe e AISe@ZnS</b> .....	114
5.4.4	<b>Medidas fototérmicas</b> .....	124
5.5	TELURETO DE PRATA E ÍNDIO .....	127
5.5.1	<b>Estudo sobre nucleação e crescimento do sistema AITe</b> .....	131
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	156
6.1	PERSPECTIVAS .....	158
6.2	PRODUÇÃO DURANTE O PERÍODO .....	159
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	161

# 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento humano, tem inerente ao seu conceito, a melhoria da qualidade de vida das pessoas e isto está intimamente ligado ao desenvolvimento tecnológico. Com o avanço sobre o conhecimento sobre os elementos químicos, suas fontes naturais e beneficiamento, novas tecnologias e produtos surgiram; marcando revoluções tecnológicas em sua época histórica. Entretanto, a dualística relação é fortemente influenciada pelas demandas sociais e problemas mundiais de cada época. A teoria macroeconômica de Nikolai D Kondratieff ( 1935) reporta que os ciclos de inovação tecnológica estão intimamente ligados ao tripé das demandas sociais, demandas ambientais e político-econômicas. Ou seja, as inovações tecnológicas estão associadas a determinados momentos históricos que a humanidade vive e que conduzem a uma inovação disruptiva em relação ao conceito produtivo (GARVY, 1943). A Figura 1 as ondas de inovação de Kondratieff, onde apresenta-se a sequência história desde 1785 até a atualidade, evidenciando o progressivo aumento da capacidade de inovação tecnológica em função dos eventos históricos mundiais e suas consequências no comportamento coletivo (economia, sociedade e cultura) (FERASSO; BERGAMASCHI, 2020; UNCTAD, 2019).

Figura 1 - Ondas de inovação tecnológica de Kondratieff



Fonte: O autor (2021)

Na atualidade, a pandemia do coronavírus (COVID-19) desde o ano de 2019 motivou o desenvolvimento tecnologias disruptivas aplicadas ao controle sanitário e desenvolvimento de vacinas, tendo também acelerado o movimento de exclusão dos combustíveis fósseis e promoção de sistemas eletrificados (WEN *et al.*, 2021).

O paradigma da 6ª onda de inovação dentro do ciclo de tecnologias disruptivas de Kontratieff é a sustentabilidade. A sustentabilidade pode ser compreendida a partir da tríade Equidade social – Viabilidade econômica – Proteção ambiental. A região de intersecção dessas três variáveis leva a uma condição de sustentabilidade, movimentando a economia, permitindo o desenvolvimento social e protegendo o meio ambiente (FREDERICK, 2018). Dessa forma, o desenvolvimento tecnológico e científico tem que estar alinhado com a perspectiva da sustentabilidade, que é uma demanda social e econômica (FERASSO; BERGAMASCHI, 2020).

Num contexto mais específico, alguns dos mais proeminentes desenvolvimentos tecnológicos e científicos que impactaram diretamente na vida das pessoas está associado a três elementos químicos: cádmio (Cd, Z = 48), mercúrio (Hg, Z = 80) e chumbo (Pb, Z = 82). A Figura 2 apresenta algumas das grandes aplicações destes elementos químicos.

Figura 2 - Avanços tecnológicos e problemas socioambientais do Cd-, Hg- e Pb-.



Fonte: O autor (2021)

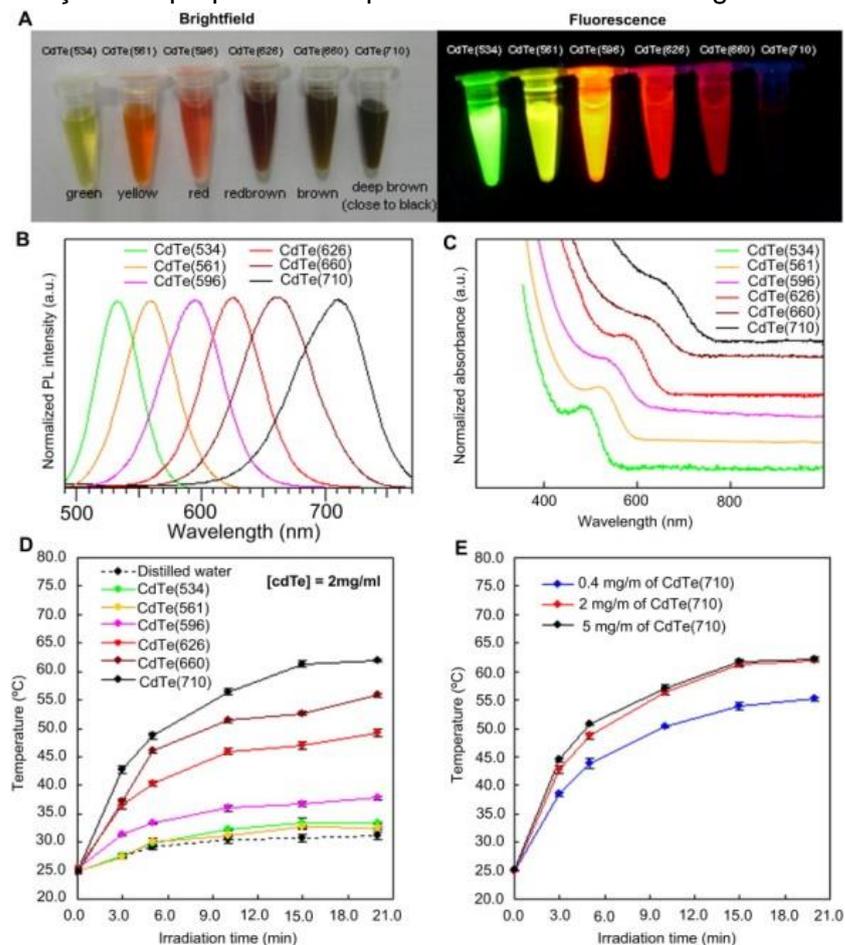
O cádmio é utilizado como corante em tintas, tal como as utilizadas por Cândido Portinari (artista plástico brasileiro, 1903-1962), sendo também fundamental para o desenvolvimento de tecnologias móveis para comunicação, por meio das células de bateria de íons Ni-Cd. O mercúrio foi utilizado na padronização da escala termométrica por Daniel Gabriel Fahrenheit (1686-1736), componente ativo nas lâmpadas fluorescentes e nas amálgamas utilizadas para reconstituição dos dentes. Já o chumbo é largamente utilizado nas baterias de automóveis e nobreaks. Sendo essenciais na cadeia produtiva e em várias atividades individuais.

Entretanto, estes elementos trazem problemas de saúde por apresentarem alta toxicidade e poder complexar com sítios ativos de biomoléculas. Tendo como consequências baixa biocompatibilidade, bioacumulação, efeitos teratogênicos, levando também a má formação fetal, problemas respiratórios e outros (Fig. 2b). O cádmio(II) presente em algumas tintas e componentes eletrônicos são associados diretamente danos neurais em bebês durante a gestação (DICKERSON *et al.*, 2015). O mercúrio possui elevada toxicidade e a contaminação leva a efeitos teratogênicos, tendo a população de Minamata (Japão, 1954) como grande caso de contaminação com íons de mercúrio. Fábricas locais despejavam nos mananciais da população local, resíduos de mercúrio. Milhares de pessoas morreram por conta da grave intoxicação com mercúrio e os efeitos nas descendências são verificáveis. A convenção de Minamata (2013) estabeleceu metas mundiais para restrição do uso de mercúrio apenas a determinados setores produtivos e estabeleceu limites máximos de mercúrio em água (UN, 2021). Casos recentes no Brasil como o rompimento das barragens de mineradoras nas cidades de Brumadinho e Mariana (2015) que lançam grandes quantidades de resíduos de mineração no meio ambiente, destruiu várias cidades e levou a óbito várias pessoas, devem ter seus danos estudados ao longo prazo. Mas em 1970 outro caso de contaminação por metais aconteceu. Na cidade de Santo Amaro da Bahia, uma mineradora dispôs resíduos de chumbo de forma não controlada, contaminando mananciais e desenvolvendo inúmeros casos de saturnismo (AVCC, 2012; FERNANDES; BERTOLINO; EGLER, 2012). Os efeitos nas populações de Minamata e Santo Amaro da Bahia ainda são verificáveis por conta da bioacumulação e problemas genéticos consequentes.

Materiais baseados em seus íons de cádmio, mercúrio e chumbo, tais como semicondutores macro- e nanocristalinos (pontos quânticos) apesar de oferecerem grandes plataformas tecnológicas, possuem o inerente problema de toxicidade

inerente a composição química. O uso das propriedades dos pontos quânticos requer o controle durante a síntese, pois propriedades intrínsecas são determinadas por fatores como tamanho, forma, defeitos, impurezas e cristalinidade (BERA *et al.*, 2010). Sendo extensamente estudados para aplicações fotônicas, as composições baseadas em calcogenetos ( $X = S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$  e  $Te^{2-}$ ) de cádmio(II), mercúrio(II) e chumbo(II) foram aplicadas com sucesso. Entretanto, com o advento da Química Verde e sustentabilidade, a substituição dos cátions metálicos de reconhecida toxicidade e capacidade de bioacumulação, por cátions menos tóxicos ou até mesmo biocompatíveis é não apenas desejável, mas foco das atuais pesquisas: obter materiais com eficiência e desempenho comparável ou superior aos clássicos. (FRONTANA-URIBE *et al.*, 2010)

Figura 3 - Modulação das propriedades ópticas do sistema de calcogenetos de cádmio.



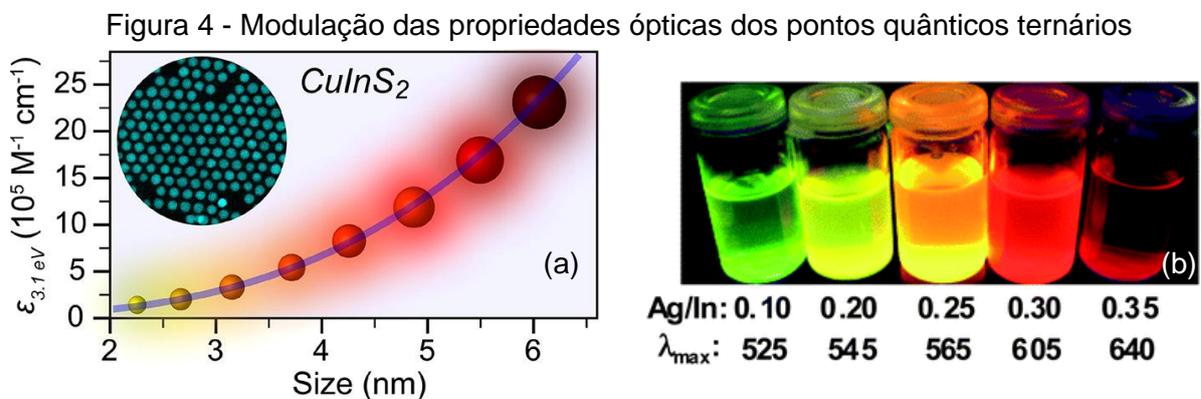
Fonte: Adaptado de Chu *et al.*, (2012)

Os pontos quânticos de calcogenetos de cádmio(II) (CdS, CdSe e CdTe) possuem uma ampla modulação espectral, trabalhando numa janela que estende se

desde o verde (aproximadamente, 550 nm) até o infravermelho próximo (900 nm) (Fig. 3a – 3d). E essa modulação permite o uso próspero destes semicondutores desde aplicações óptico-eletrônicas, até aplicações fototérmicas (Fig. 3d e 3e) (GEURTSSEN, 2002). Pontos quânticos de CdTe e CdSe foram estudados para aplicações biológicas e demonstraram eficiência para marcação celular e fototermia, para tratamento de câncer, sendo um potencial candidato para nanoteranóstica (CHU *et al.*, 2012). Entretanto o fator toxicidade inviabiliza o material para aplicações *in vivo*.

E no sentido de obter novos materiais livres de Cd-, Hg- e Pb-, com propriedades semelhantes e dispositivos com performances comparáveis aos já bem estabelecidos, a multicomposição química dos semicondutores é uma possibilidade.

Os pontos quânticos ternários e quaternários, baseados em calcogenetos de cátions monovalentes e trivalentes, têm sua separação de energia entre as bandas de valência e de condução moduladas pelo tamanho, composição, e estados doadores e aceitadores de carga (CHEVALLIER; LE BLEVENNEC; CHANDEZON, 2016). A figura 4a mostra o efeito combinado do crescimento de nanocristais de sulfeto de cobre e índio ( $\text{CuInS}_2$ ) e aumento do coeficiente de absorção molar, que é similar aos verificados aos sistemas baseados em cádmio (XIA *et al.*, 2018). Os desafios sintéticos dos semicondutores I-III-VI são relacionados ao controle da composição e estrutura cristalina, visto que toleram muitas proporções não-estequiométricas previstas nos diagramas de fases (ALDAKOV; LEFRANÇOIS; REISS, 2013a).



Fonte: Adaptado de (a) Xia et al., (2018) e (b) Regulacio et al., (2013)

Os sistemas de calcogenetos de Ag-In-X e Cu-Ga-X (X = S, Se ou Te) atraem grande atenção das pesquisas, devido a facilidade de síntese em meios aquosos e orgânicos, modulação de propriedades ópticas em função da composição e baixa citotoxicidade (REGULACIO *et al.*, 2013). A partir da combinação de elementos a partir de um diagrama ternário de fases, observa-se a influência das composições fora da estequiometria para as fases cristalinas termodinamicamente previstas. Incluindo assim a influência dos defeitos cristalinos, e por consequência eletrônicos na estrutura de bandas dos semicondutores.

Os sistemas baseados em sulfetos de prata e índio ( $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ ) podem formar três fases cristalinas termodinamicamente verificáveis nos diagramas de fases (t-AgInS<sub>2</sub>, o-AgInS<sub>2</sub>, c-AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>) e são promissores por possuírem grande estabilidade quanto ao número de oxidação dos metais e elevada estabilidade coloidal. Os desafios sintéticos estão relacionados a modulação das propriedades ópticas destes materiais em meio aquoso, visto que por conta da constante do produto de solubilidade dos calcogenetos de prata e de índio (da ordem de  $10^{-50}$ - $10^{-106}$ ) estes materiais tem baixa solubilidade em água. Dessa forma, o controle do crescimento e estabilidade coloidal por meio dos estabilizantes é fundamental.

Inserido no alinhamento do Laboratório de Eletrossíntese com os princípios da Química Verde e Sustentabilidade, o presente trabalho descreve a eletrossíntese de pontos quânticos de calcogenetos de prata e índio, além de sua caracterização. As sínteses foram conduzidas em meio aquoso, tendo como estabilizante das nanopartículas o tripeptídeo, L-glutationa (GSH). Em função do calcogeneto utilizado ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$  ou  $\text{Te}^{2-}$ ) obteve-se diferentes regimes de modulação da região de absorção e emissão. E consequentemente diferentes aplicações: desde óptico-eletrônicas (AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>), fototérmicas (AgIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>), até as teranósticas com sistemas de AgIn<sub>5</sub>Te<sub>8</sub>. Sendo este último, sintetizadas pela primeira vez em meio aquoso. Também avaliou-se a formação de estruturas do tipo núcleo@casca por meio da deposição de sulfetos e selenetos de zinco sobre dos pontos quânticos ternários.

## 2 OBJETIVO

Apesar do grande sucesso sintético e da aplicação dos nanocristais semicondutores binários como CdTe e PbS, tais materiais trazem consigo alta toxicidade e baixa tolerância à modificação química via substituição de íons, tendo como consequência pouca susceptibilidade a modulação de propriedades ópticas. Estando também em desalinho com os princípios da Química Verde. Dessa forma, os semicondutores ternários baseados em calcogenetos de prata e índio apresentam-se como versáteis plataformas para o desenvolvimento desde sondas espectroscópicas para aplicações analíticas, optoeletrônica até nanoteranóstica. Sendo assim, o trabalho objetivou o estudo das propriedades ópticas e estruturais dos sistemas ternários eletrossintetizados de pontos quânticos baseados em calcogenetos de prata e índio ( $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $Te^{2-}$ ) estabilizados por L-Glutationa em meio aquoso. O trabalho também foi investigou a estabilidade e viabilidade dos nanocristais para aplicações específicas, em função dos calcogenetos selecionados e suas propriedades.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Determinar as melhores condições para síntese dos nanocristais semicondutores em água usando L-Glutationa como agente estabilizante;
- ✓ Investigar a modulação dos estados aceitadores e doadores de carga nos semicondutores ternários por meio da mudança na razão  $Ag^+:In^{3+}$ ;
- ✓ Apresentar propostas de mecanismos de complexação, nucleação e crescimento das partículas baseados nos diagramas de fases, equilíbrio de solubilidade, constante dielétrica da água e ácidos e bases de Pearson-Klopman;
- ✓ Estudar as propriedades ópticas dos pontos quânticos por espectroscopias de UV-vis-NIR, Emissão, QY.
- ✓ Estudar as características estruturais por HRTEM, EDX, SAED, DRX, DLS, ZP,
- ✓ Verificar a viabilidade dos nanocristais sintetizados em diferentes aplicações como óptico-eletrônica e nanoteranóstica.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

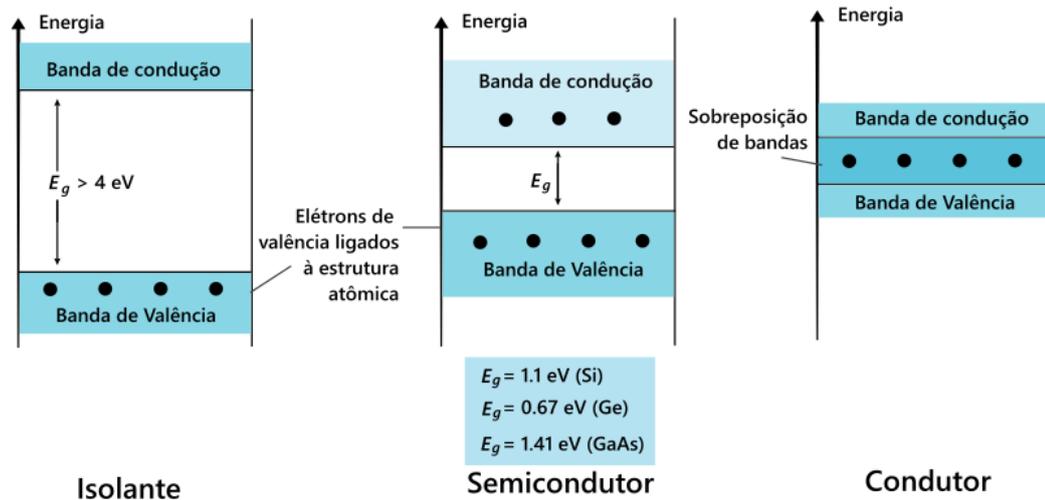
A teoria de bandas para semicondutores é amplamente aceita e exaustivamente testada para sistemas macroscópicos onde há simetria translacional, e por consequência as células unitárias do espaço recíproco definem a primeira zona de Brillouin. A teoria é válida para sistemas macroscópicos. Para nanocristais de materiais semicondutores- pontos quânticos, é necessário condições de contorno e suporte de outras teorias para definição de regime de confinamento quântico. A ‘tecnologia teórica’ para abordar a estrutura eletrônica de pontos quânticos incorporou o acoplamento de multibandas, razão de aspecto das nanopartículas, efeitos de superfície e interface com outras fases (ZUNGER, 2001). Entretanto são negligenciados fatores como posicionamento exato dos átomos, as interfaces, e os determinantes de Slater utilizados negligenciam a contribuição de estados contínuos para correlação da energia. Os sistemas em nanoescala se apropriaram de uma fundamentação teórica validada para sistemas macrométricos, no entanto conseguem, considerando certas aproximações explicar os fenômenos de quânticos (MIELNIK-PYSZCZORSKI; GAWARECKI; MACHNIKOWSKI, 2018). A seguir serão detalhados as teorias que dão suporte a interpretação dada aos fenômenos e propriedades dos pontos quânticos estudados.

#### 3.1 SEMICONDUTORES

Materiais semicondutores podem ser caracterizados por algumas características marcantes. Fazem parte de uma classe intermediária de sólidos cristalinos ou amorfos, em que a condutividade elétrica  $\sigma$  (inverso da resistividade  $\rho$ ) encontra-se entre os materiais isolantes ( $10^{-18}$  a  $10^{-10}$  Scm<sup>-1</sup>) e condutores ( $10^4$  a  $10^6$  Scm<sup>-1</sup>). A condutividade dos semicondutores varia com a temperatura, iluminação, campo magnético, e com a adição de impurezas nas redes cristalinas. (AUGUSTYN *et al.*, 2019). Uma das principais características dos semicondutores é que sua condutividade está relacionada com a concentração de portadores de carga, fundamentalmente elétrons ( $e$ ) e buracos de elétrons ( $h$ ). Sendo que sua condutividade aumenta com o aumento da temperatura, diferente do observado para os metais. De modo complementar, pode-se classificar os materiais de acordo com o seu *bandgap*,  $E_g$ , que podemos descrever inicialmente como a energia mínima

necessária para promover uma transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução. A Fig. 5 apresenta a estrutura simplificada de bandas de materiais isolantes, semicondutores, condutores e seus respectivos valores limitantes.

Figura 5 - Diagramas de bandas para materiais isolantes, semicondutores e condutores



Fonte: Adaptado de Klingshrin ( 2001)

Para os materiais semicondutores um importante parâmetro é o nível de Fermi,  $E_f$ , que pode ser descrito como o maior estado de energia ocupado a 0 K, e para os semicondutores possui um valor que usualmente permite a promoção entre estados (CLARK, 2019).

Ao modular a razão de aspecto (razão área/volume) de material bulk até o nano, num sistema *top-down*, os efeitos de confinamento quântico tornam-se mais evidentes. Os pontos quânticos (PQ) (do inglês: *quantum dots*) são materiais semicondutores nanocristalinos, que possuem um sistema de confinamento de energia, que é sensível à escala. Tipicamente, para a distribuição de tamanhos entre 1-20 nm, os semicondutores nanocristalinos apresentam propriedades ópticas, eletrônicas e mecânicas diferentes dos seus correspondentes materiais em escala macroscópica (TRINDADE; O'BRIEN; PICKETT, 2001). Os pontos quânticos reúnem propriedades ópticas como largo espectro de absorção, coeficiente de absorção molar da ordem de  $10^5$ - $10^6$   $M^{-1}cm^{-1}$ , espectros de emissão simétricos e com perfil Gaussiano, largos deslocamentos de Stokes da ordem de 50 nm, rendimentos quânticos entre 10% a 80% (região do visível) e tempos de vida da ordem de

centenas de nanosegundos (RESCH-GENGER *et al.*, 2008). Estas propriedades fazem com que esse grupo de nanomateriais seja extensamente aplicado em fotônica, células fotovoltaicas, LEDs, geração de hidrogênio, marcação celular e outras. (BANSAL *et al.*, 2016; SPERLING; PARAK, 2010; TOMCZAK *et al.*, 2009).

A seguir serão discutidos como os efeitos de escala, temperatura, portadores de carga e dopantes podem interferir no processo de confinamento quântico do material semiconductor. Discutindo também suas influências nas propriedades ópticas.

### 3.2 CONFINAMENTO QUÂNTICO E BANDGAP

O confinamento quântico geralmente é interpretado como o aumento do valor de *bandgap* ( $E_g$ ) do PQ com a diminuição do tamanho da nanopartícula. O bandgap, ou banda proibida, é a energia necessária para criar um elétron ( $e$ ) -na banda de condução, BC -, e buraco de elétron ( $h$ ) - com energia cinética zero, na banda de valência, BV -, a uma distância grande o suficiente para que a atração coulômbica seja desprezível, evitando recombinação de carga (BERA *et al.*, 2010). Se um portador de carga se aproxima do buraco, eles podem formar um par de elétron-buraco, definindo um *éxciton*, cuja energia é um pouco menor que a do bandgap. O éxciton tem comportamento similar ao átomo de hidrogênio, exceto pela diferença entre a massa efetiva do próton e a do buraco de elétron, que altera a massa do elétron e as soluções para a equação de onda de Schrödinger. A distância entre o elétron e o buraco é chamada de raio do éxciton de Bohr ( $a_{ex}$ ). Considerando a massa efetiva do elétron,  $m_e^*$ , e do buraco de elétron,  $m_h^*$ , o raio de Bohr pode ser descrito pela Eq. 1 (BERA *et al.*, 2010).

$$a_{ex} = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{e^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (1)$$

Em que o  $\hbar$  é a constante de Plank reduzida ( $h/(2\pi)$ ),  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do material semiconductor e  $e$  a carga elementar. Ou seja, o éxciton (e-h) é tratado como um sistema de duas partículas efetivas em que o meio – outros elétrons e núcleos -, é descrito pela constante dielétrica.

As massas efetivas do par elétron-buraco em um semiconductor podem ser determinadas por meio de técnicas espectroeletróquímicas, acompanhando o efeito

combinado entre potencial elétrico aplicado e resposta óptica (absorção ou emissão) (ENRIGHT; FITZMAURICE, 1996). O procedimento é baseado no deslocamento Moss-Burstein ( $\Delta E_{g,MB}$ ) (Moss-Burstein shift) que está associado ao aumento do valor do  $E_g$  para o azul (deslocamentos hipsocrômicos) de um semicondutor fortemente dopado (tipo n ou tipo p) ( $E_{g,aparente} = E_g + \Delta E_{g,MB}$ ). Sendo resultado da mudança da energia de Fermi para energias mais altas nas bandas permitidas em função de um estímulo que altere a concentração de portadores de carga (SAW *et al.*, 2015). Este efeito independente da energia de gap ( $E_g$ ) ser por mecanismos diretos ou indiretos. Entretanto, o deslocamento ( $\Delta E_{g,MB}$ ) é observado, pois a transição eletrônica entre as bordas das bandas de valência e condução só ocorre quando os portadores de carga possuírem um valor maior que a energia de separação das bandas. Experimentalmente trabalha-se na região em regime pseudo-capacitivo para que durante os processos difusionais (Mott-Schottky) possa observar-se a concentração de portadores de carga.

Se o raio do PQ ( $R$ ) se aproxima do valor do raio do éxciton de Bohr,  $a_{ex}$ , ou seja  $R \approx a_{ex}$ , ou  $R < a_{ex}$ , o movimento do par elétron-buraco é confinado espacialmente nas dimensões do PQ, causando aumento de energia para transição excitônica. O éxciton é um valor limiar e o efeito do confinamento quântico é importante quando o raio PQ é menor. Duas relações podem ser descritas:

- ✓ Se o valor da razão  $\frac{R}{a_{ex}} \gg 1$  implica-se num fraco regime de confinamento quântico, sendo a interação elétron-buraco de elétron ( $e - h$ ) fortemente correlacionada por interações coulômbicas, ocorrendo recombinação do par;
- ✓ Se o valor da razão  $\frac{R}{a_{ex}} \ll 1$  implica-se em um forte regime de confinamento quântico, em que a energia potencial de confinamento é muito maior que a interação coulômbica entre  $e - h$ . Dessa forma os elétrons fotoexcitados e buracos formados podem ser tratados como partículas independentes (HAMANAKA *et al.*, 2011).

Sendo esta última condição fundamental para descrição dos modelos para formação dos pares  $e - h$ , em sistemas sob forte regime de confinamento quântico. Para descrição das propriedades do éxciton são utilizadas duas abordagens: o modelo de aproximação de massa efetiva (*effective mass approximation*, EMA) e a

teoria da combinação linear de orbitais atômicos (*model and linear combination of atomic orbital*, LCAO).

### 3.2.1 Modelo da aproximação da massa efetiva

O modelo da aproximação da massa efetiva (EMA, *Effective Mass Approximation Model*) é baseado no modelo de "partículas da caixa", sendo largamente utilizado para interpretação do fenômeno de confinamento quântico. Sendo inicialmente proposto por Efros e Efros (1982) e modificado por Brus (1983). Parte-se do princípio de que a partícula está confinada em todas as direções por uma barreira potencial infinita, fornecendo a seguinte a relação entre a energia ( $E$ ) e vetor de onda ( $k$ ):

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2)$$

No modelo EMA assume-se que o confinamento (Eq 2) é válido apenas para um elétron ou buraco de elétron presente no semiconductor, em que a energia de banda é parabólica próxima à borda da banda. A Eq. 2 pode ser reescrita, para descrever o deslocamento do bandgap, considerando em termos do diâmetro  $R$ , relativo ao PQ,  $m$  é a massa reduzida dos portadores de carga e  $E_{Ry}^*$  é a *energia de Rydberg*, que é específica para cada composição química:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} - 0.248 E_{Ry}^* \quad (3)$$

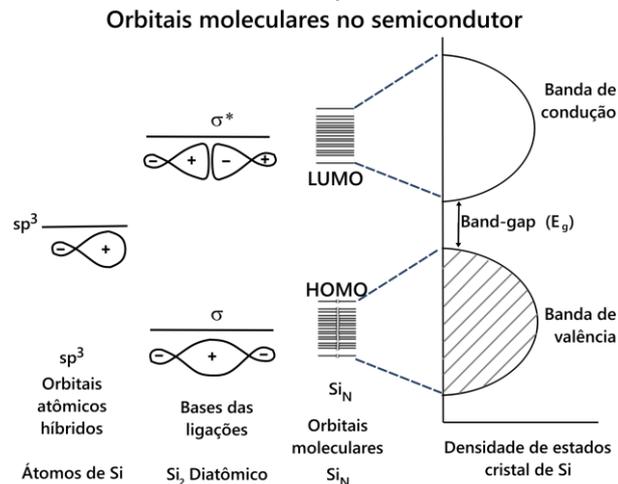
(i)                      (ii)                      (iii)

O primeiro termo da Eq. 3 representa a relação entre a energia de confinamento quântico e o raio do PQ ( $R$ ). O segundo termo é relativo à energia de interação eletrostática, sendo inversamente proporcional ao  $R$ . O termo da energia de Rydberg, é independente do tamanho do PQ, mas é dependente da composição. Geralmente este termo é negligenciável, exceto para semicondutores de baixos valores de constante dielétrica (BERA *et al.*, 2010; STEIGERWALD *et al.*, 1988).

### 3.2.2 Teoria da combinação linear de orbitais atômicos – Teoria dos orbitais moleculares

O uso da abordagem da teoria dos orbitais moleculares fornece uma descrição mais detalhada da evolução da estrutura eletrônica a partir dos clusters de átomos ou moléculas chegando aos PQ e ao material bulk. A combinação linear de orbitais atômicos (*linear combination of atomic orbitals–molecular orbitals*, LCAO-MO) permite descrever a dependência do bandgap do material em função do tamanho dos cristais. A Fig. 6 apresenta a evolução dos estados discretos de energia e estruturas de bandas, para um sistema tridimensional:

Figura 6 - Esquema da evolução da estrutura eletrônica do semiconductor em três dimensões utilizando o modelo de combinações de orbitais moleculares.



Fonte: Adaptado de Steigerwald et al. ( 1988)

Na molécula diatômica de silício, os orbitais atômicos (OA) de dois átomos são combinados linearmente, produzindo orbitais moleculares, um ligante e outro antiligante. Considerando que os PQs são moléculas grandes, com o aumento do número de átomos, os estados discretos de energia mudam formando uma banda de energia contínua. Os estados ocupados nos orbitais moleculares ligantes, que equivalem à banda de valência, são chamadas de orbitais moleculares ocupados com energia mais alta (*highest occupied molecular orbital (HOMO) levels*). Os orbitais anti-ligantes não-ocupados, que equivalem à banda de condução, são chamados de orbitais moleculares não-ocupados com maior energia (*lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) levels*). A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO definirá o valor do bandgap.

A Fig. 6 apresenta ao final do processo de combinação dos orbitais atômicos, gerando novos orbitais moleculares ligantes e anti-ligantes, que geram ao final, densidade de estados. Pode-se chegar a definição de que o bandgap ( $E_g$ ) - banda proibida, é a diferença entre a energia do menor ponto da banda de condução e o maior ponto da banda de valência. O processo descrito é uma aproximação. Na teoria de bandas, a diferença de energia está na primeira zona de Brillouin. O que não é verdade para os pontos quânticos ou nanopartículas pois não há simetria translacional, tal como requerido na teoria de bandas.

A condutividade intrínseca e a concentração de portadores intrínsecos ( $e$  e  $h$ ) são controlados por  $E_g/k_bT$ , em que  $k_b$  é a constante de Boltzmann, a razão entre o bandgap e a temperatura seguindo uma distribuição de Boltzmann, em ordem de  $-3K_bT$  (KITTEL, 1986). Quando esta razão é alta, a concentração dos portadores tende a ser baixa e também será baixa sua condutividade. Sendo a função de Fermi-Dirac mais correta para descrição estatística que a distribuição de Boltzmann, visto que os elétrons são férmions.

A distribuição de elétrons na banda de condução é obtida pela multiplicação da função densidade de estados, pela função probabilidade de ocupação dos estados. De similar modo, a distribuição de lacunas na banda de valência pode ser calculada pela multiplicação da função densidade de estados, pela função probabilidade de desocupação dos estados. Gerando assim três possíveis posicionamentos aproximados do nível de Fermi em relação as bordas das bandas de valência e condução:

- i. Dentro da metade superior da banda proibida, definindo um semicondutor do tipo n-, pois o número de elétrons é muito maior que o número de lacunas
- ii. Dentro da metade inferior da banda proibida, definindo um semicondutor do tipo p-, onde o número de lacunas é muito maior que o número de elétrons.
- iii. Na metade da banda proibida, condição onde o número de elétrons e lacunas é o mesmo, correspondendo ao semicondutor intrínseco.

Sendo este último uma aproximação, pois a diferença das massas efetivas dos elétrons e buracos de elétrons, definiriam diferentes valores às funções densidades de estados.

Para descrição do fenômeno de promoção dos elétrons da banda de valência para condução, pode-se observar mecanismos de transição direta ou indiretas, onde haverá ou não, a energia necessária para transição também poderá ser gerada por fônons de rede. O limiar entre a absorção óptica contínua e a frequência  $\omega_g$  determina o bandgap:  $E_g = \hbar\omega_g$ , como descrito na Fig. 3a. No processo de *absorção direta* um fóton é absorvido pelo cristal com a criação de um par elétron-buraco.

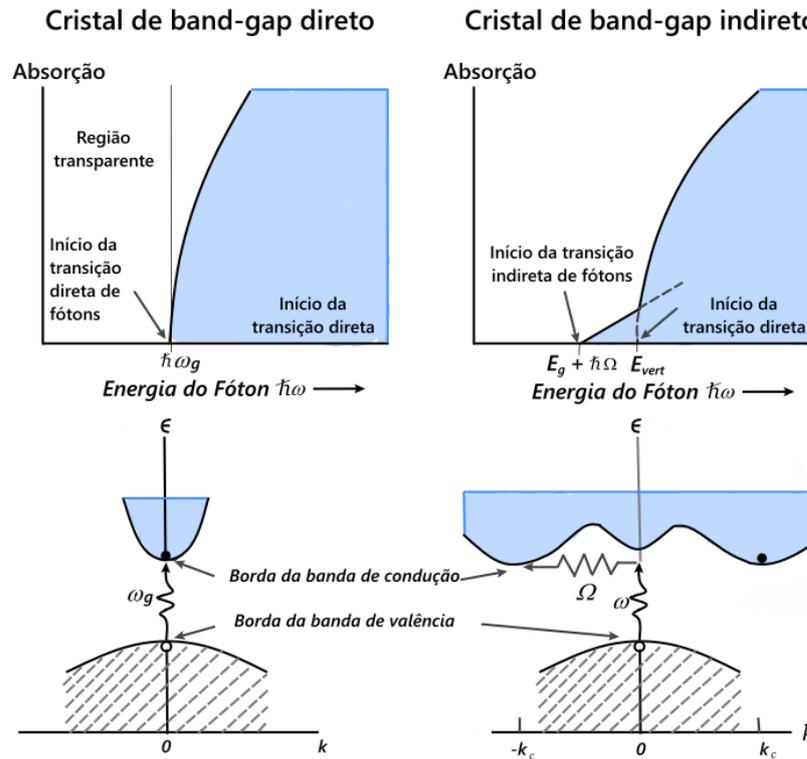
No processo de *absorção indireta*, Fig. 3b, a distância do mínimo de energia da estrutura de bandas envolve a separação dos carreadores ( $e$  e  $h$ ) por um vetor de onda  $k_c$ . Neste processo a transição direta de um fóton da energia mínima de separação não satisfaz a conservação do vetor de onda, porque os vetores de onda dos fótons são negligenciáveis para a faixa energética de interesse. No entanto, se for criado um vetor de onda de fônon,  $K$ , com frequência,  $\Omega$ , tem-se o seguinte processo, que considera as leis de conservação, Eq. 4:

$$k_{\text{fóton}} = k_c + K \cong 0 ; \quad \hbar\omega = E_g + \hbar\Omega \quad (4)$$

A energia do fônon ( $\hbar\Omega$ ) será gerada em valores menores que o  $E_g$ . A transição indireta envolve fótons e fônons, pois as bordas das bandas de condução e valência estão separadas no espaço  $k$ . A Fig. 7 também exemplifica o modelo de bandas parabólicas.

Fônon, em física da matéria-condensada, é uma unidade discreta (quantizada) de energia mecânica vibracional, referente ao movimento dos átomos na rede cristalina. As ligações químicas em um sólido podem ser tratadas como transportadores de calor e som através das redes cristalinas.

Figura 7 - Esquema de absorção para semicondutores de gap direto e indireto.



Fonte: Adaptado de Kittel ( 1986)

Um pacote dessas ondas pode propagar-se através do cristal com energia e momento definidos, portanto, em termos da mecânica quântica, as ondas podem ser tratadas como uma partícula, chamada fônon (PERKOWITZ; THORLAND, 1975). Para os semicondutores de bandgap indireto o acoplamento elétron-fônon (descrito pelo operador hamiltoniano de Fröhlich) é determinante para a transição interbandas (HEID, 2017; MAKSIMOV, 1976). Elétrons e fônons são os dois principais tipos de partículas elementares em sólidos, sendo o primeiro relacionado as propriedades elétricas e o segundo a velocidade de propagação do som em um material e quanto calor é necessário para mudar sua temperatura.

O valor de bandgap pode ser obtido classicamente por duas rotas, uma eletroquímica, por meio de estudos de voltametria cíclica, outra por absorção óptica, (GHOBADI, 2013; GMUCOVÁ *et al.*, 2015) permitindo assim a classificação dos gaps como diretos ou indiretos.

### 3.3 LUMINESCÊNCIA

De modo similar aos processos de transição eletrônica observados em moléculas, a promoção dos elétrons da banda de valência (estado fundamental) ao estado excitado (banda de condução) só ocorre ao excitar os elétrons com uma energia maior que a separação entre os níveis. Após excitados por uma fonte externa, os elétrons ( $e$ ) e buracos de elétrons ( $h$ ) possuem alta energia devido a transição eletrônica. A energia associada a absorção óptica é determinada pela estrutura eletrônica do material. Após a recombinação do par elétron-buraco e relaxamento para o estado fundamental, o excesso de energia pode ser emitido de forma radiativa (emissão de fótons) ou por processos não-radiativos (propagação de fônons) (BERA *et al.*, 2010; FU *et al.*, 2009; OMOGO; ALDANA; HEYES, 2013).

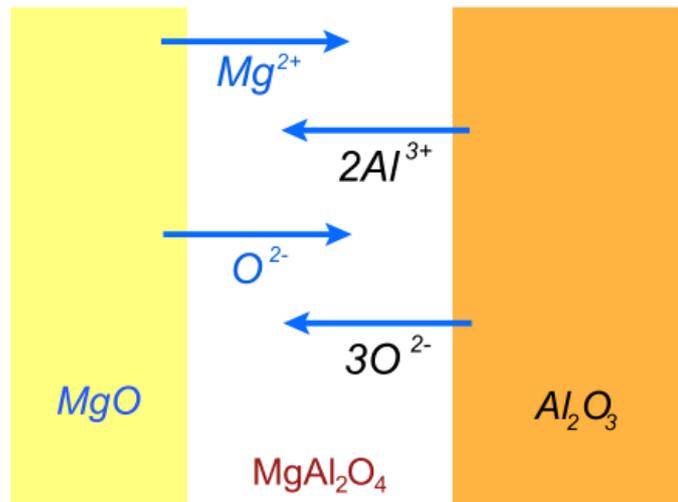
O processo de recombinação de um elétron excitado com um buraco de elétron na banda de valência é chamado de emissão pela borda da banda. Entretanto a dependência da possível transição interbandas com o raio de Bohr aparece na composição e escala de tamanho do material. A luminescência pode ser intencionalmente induzida num sistema por meio da adição de impurezas, dopantes, dando origem a luminescência extrínseca. Os mecanismos predominantemente radiativos na luminescência extrínseca pela recombinação do par elétron-buraco podem ocorrer devido às transições a partir da banda de condução para um estado aceitador, estado doador para banda de valência, ou de estado doador para estado aceitador (BERA *et al.*, 2010).

### 3.4 ESTADOS ACEITADORES E DOADORES

A formação da estrutura cristalina dos materiais semicondutores e de outros materiais, podem ocorrer via química de defeitos cristalinos. Onde um uma célula unitária pode propagar-se nas três direções por meio de processos difusionais levando à troca de íons, formação de lacunas de íons, ocupação de interstícios, e outros defeitos pontuais que podem por si introduzir defeitos eletrônicos na estrutura do semicondutor. A química de defeitos dos semicondutores é uma abordagem bem estabelecida para reações no estado sólido, tipicamente sob altas temperaturas ( $T > 500$  °C), onde por difusão sem troca de fase física, ou seja, apenas na fase sólido, as dopagens são promovidas para alterar a estrutura de bandas ou completa

modificação química. Sendo uma abordagem comum para síntese de espinelas de aluminato de magnésio,  $MgAl_2O_4$ , em processo sintético de sinterização, governado por interdifusão de cátions (Fig. 8) (ANGAPPAN; JOHN BERCHMANS; AUGUSTIN, 2004; FRADE, 2012; SIEBER *et al.*, 1996).

Figura 8 – Diagrama de interdifusão de cátions e ânions para produção da espinela de aluminato de magnésio,  $MgAl_2O_4$



Fonte: O autor (2021)

O crescimento do material e dopagem é governado por substituições de posições de íons com diferentes cargas e raios, o que acarreta defeitos cristalinos pontuais. Omkaram e Buddhudu (2009) propuseram via reação no estado sólido a dopagem da espinela de aluminato de magnésio com  $Dy^{3+}$ , em que preferencialmente os cátions  $Dy^{3+}$  assumem posições cristalinas de  $Al^{3+}$ , respeitando os critérios de Zachariasen para óxidos. De modo similar ao processo em estado sólido, em coloides processo para crescimento de nanocristais é regido por etapas de nucleação e crescimento descritas pela curva de Lamer e de envelhecimento de Ostwald.

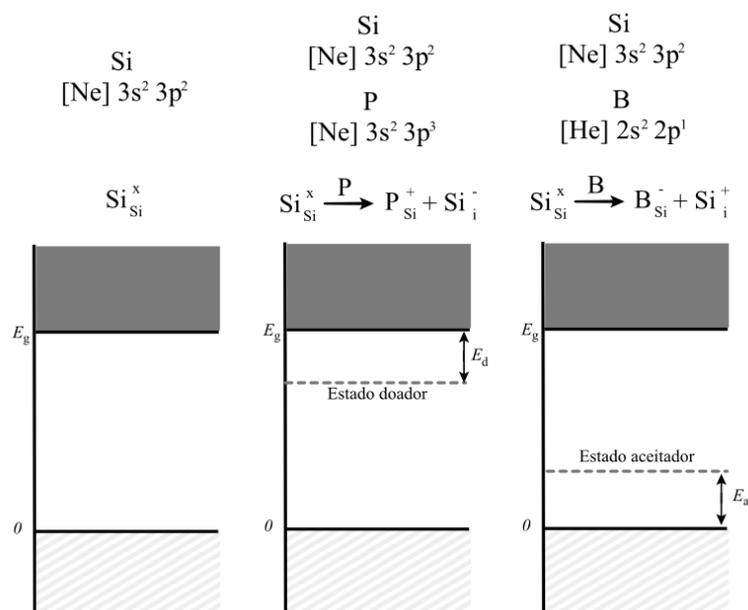
Entretanto, os semicondutores nanocristalinos em suspensão, os pontos quânticos, apresentam diferenças em seu crescimento, em relação aos materiais cerâmicos, vidros e outros semicondutores, visto que o controle microscópico do processo de precipitação, ou seja, crescimento mediado por difusão controlada na interface sólido-líquido (EFROS e BRUS 2021). O meio reacional e estabilizantes são parâmetros importantes para garantia de amostras com adequadas

características, visto que podem oferecer o controle da precipitação do material (via constante do produto de solubidade) e passivação da superfície externa do nanocristal.

Para os *pontos quânticos* clássicos, como os CdTe, defeitos cristalinos na interface dos nanocristais pode levar a formação de defeitos eletrônicos que podem influenciar nos processos de recombinação energética. Tais defeitos cristalinos/eletrônicos podem inserir estados virtuais dentro das bandas, atuando como estados doadores ( $E_d$ ) – estados próximos a condução que podem fornecer elétrons – e aceitadores ( $E_a$ ) – estados próximos a valência deficientes em elétrons.

A introdução desse tipo de defeito está relacionada com o tipo de dopagem que se faz no material. Se considerarmos processos de substituição de posições dos átomos na rede cristalina do silício, via defeitos de Frenkel, podemos considerar a introdução de dois defeitos eletrônicos distintos, que conduzem à formação dos estados aceitadores e doadores (KITTEL, 1986). O primeiro pela adição de um átomo de maior número de elétrons de valência, tal como o fósforo, pentavalente. O elétron do fósforo que não participa de ligação é inserido na banda de condução,  $Si_i^-$ , equação de Kröger-Vink (Fig. 9) (NORBY, 2010).

Figura 9 - Formação de estados doadores e aceitadores via dopagem.



Fonte: O autor (2021)

Ao substituir uma posição de Si por B, um átomo trivalente, para garantir a preservação da coordenação tetraédrica, o átomo de B aceita um elétron do nível de valência, inserindo buracos de elétron na banda ( $Si_i^+$ ), onde,  $E_d$  e  $E_a$  são as energias para ionizar os estados doadores e aceitadores de elétrons, respectivamente.

De modo geral, pode-se controlar a concentração desses estados por meio do controle de defeitos cristalinos, por abordagens como: a fração molar entre cátions ou ânions formadores da rede – considerando uma estrutura com alta tolerância composicional – e controle difusional de íons por tratamento térmico.

Mesmo para um ponto quântico binário, como o CdTe, existe a possibilidade da formação de defeitos cristalinos que influenciam diretamente a estrutura de bandas. É comum associar aos semicondutores binários, em espectroscopia resolvida no tempo, ajustes das curvas de decaimento por duas componentes exponenciais ( $\tau_1$  e  $\tau_2$ , constantes de tempo). Sendo associadas ao tempo de vida de emissão via excitônica (menor valor) e em defeitos de superfície (maior valor) (YUAN *et al.*, 2012). Entretanto pode ocorrer a formação de defeitos cristalinos internos, geralmente associado à constante dielétrica do meio reacional. Dessa forma, uma terceira constante de vida, de valor intermediário, define os processos de emissão associados aos pares de estados doadores e aceitadores de carga (DAP) (IAGATTI *et al.*, 2015).

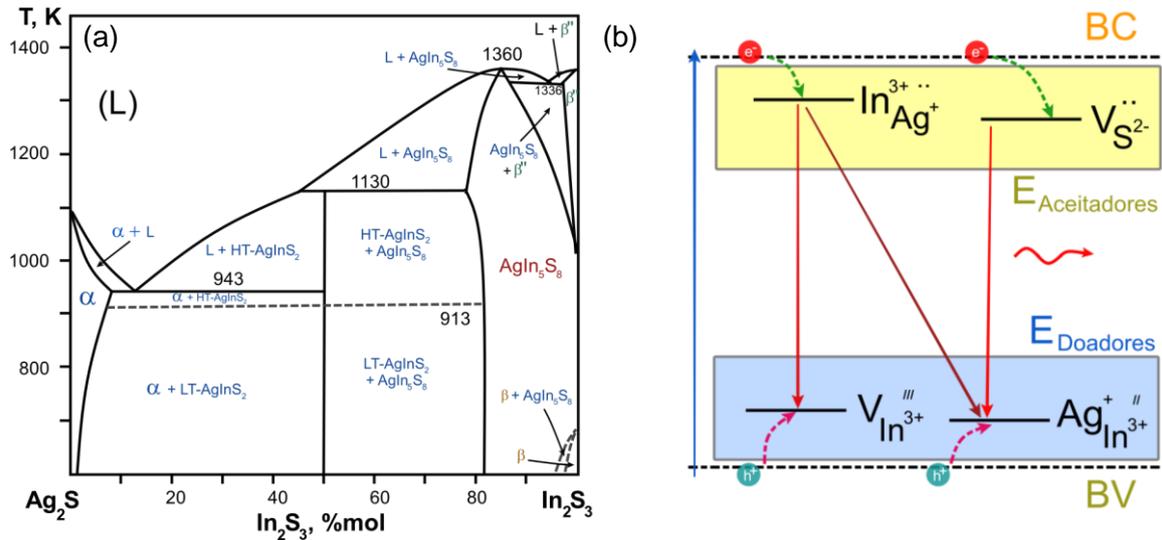
Chevallier, Le Blevenec e Chandezon (2016), evidenciaram a presença dos três mecanismos governantes na fotoluminescência dos semicondutores ternários, para o caso específico do sulfeto de prata índio (fase cristalina  $AgInS_2$ ):

- $\tau_1$ : constantes de tempo com menores valores, associados aos processos excitônicos, associado ao tamanho dos nanocristais;
- $\tau_2$ : constantes de tempo com valores intermediários, associados aos processos DAP externos;
- $\tau_3$ : constantes de tempo com maiores valores, associados aos processos DAP internos.

Essas contribuições na luminescência dos pontos quânticos ternários estão intimamente ligadas as suas composições químicas. Os ternários permitem uma grande modificação de composição química previstas nos diagramas de fases (Fig.

10a). Em função da razão entre cátions mono- e trivalentes pode-se obter diferentes fases cristalinas, como a  $\text{AgInS}_2$  ( $\text{Ag}/\text{In}$ : 1, que possui fusão incongruente) para razões ricas em prata ocorre a mistura de fases entre  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  e  $\text{AgInS}_2$ .

Figura 10 – (a) Diagrama de fases do sistema de sulfetos ( $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ ). (b) Mecanismos de recombinação operantes na luminescência do sulfeto de prata e índio.



Fonte: (a) Adaptado de Schanyuk et al. (2008) e (b) O autor (2021)

Para razões ricas em índio(III) tem-se dois possíveis cenários: Para frações molares de  $\text{In}_2\text{S}_3$  %mol entre  $51\% < x < 80\%$ , ocorre a formação da solução sólida de  $\text{AgInS}_2$  (calcopirita) e  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  (fase cúbica). Para maiores frações molares de  $\text{In}_2\text{S}_3$  %mol ( $> 80\%$ ) ocorre a formação da fase única  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ , via reação eutética (Fig. 6a) (SACHANYUK *et al.*, 2008). Na Fig. 10a, HT e LT (high temperature XRD) e (low temperature XRD) são associados às técnicas de caracterização por difração de raios-x.

A partir da combinação de diferentes composições previstas para o diagrama de fases do  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$  (Fig. 10a) é possível obter sistemas do tipo, favoreceram a presença de estados doadores ou aceitadores (DAP), em função da disponibilidade de posições/defeitos de cada íon que forma a estrutura (ALDAKOV; LEFRANÇOIS; REISS, 2013a).

Em função da concentração dos estados doadores e aceitadores, pode-se modular as propriedades ópticas dos semicondutores. Para a estrutura de sulfeto de prata e índio, alguns dos defeitos pontuais possíveis são promovidos por lacunas de íons, como  $V_{\text{Ag}}^*$  e  $V_{\text{In}}^{3-}$ , e substituição de cátions,  $\text{In}_{\text{Ag}^+}^{3+ \cdot\cdot}$  e  $\text{Ag}_{\text{In}^{3+}}^{\text{II}}$ . Esses defeitos

crystalinos pontuais e seus efeitos nas estruturas de bandas podem ser controlados por várias abordagens, como a razão molar entre cátions mono- e trivalentes  $[Ag^+/In^{3+}]$ , razão molar entre cátions e ânions, e estratégias sintéticas de substituição de íons (LIU, Y. *et al.*, 2021).

Esta última condição, é associada a abordagem de nucleação e substituição de cátions. Como por exemplo, considerando a inicial nucleação do sulfeto de índio(III)  $In_2S_3$  e sucessiva substituição de íons  $In^{3+}$  por  $Ag^+$ , formam-se os defeitos cristalinos pontuais  $Ag_{In^{3+}}^{+''}$ . Inserindo dois elétrons no sistema semiconductor e conseqüentemente a formação de um estado doador de carga próximo da banda de valência, capturando os buracos de elétron (Fig. 10b). O mesmo efeito ocorre ao ter na estrutura lacunas de índio(III) ( $V_{In^{3+}}^{'''}$ ).

Ao considerar a substituição de íons  $Ag^+$  por  $In^{3+}$ , na estrutura do  $Ag_2S$ , ocorre a formação do defeito pontual  $In_{Ag^+}^{3+**}$  que torna pontualmente o semiconductor deficiente em elétrons, aceitando carga da banda de condução.

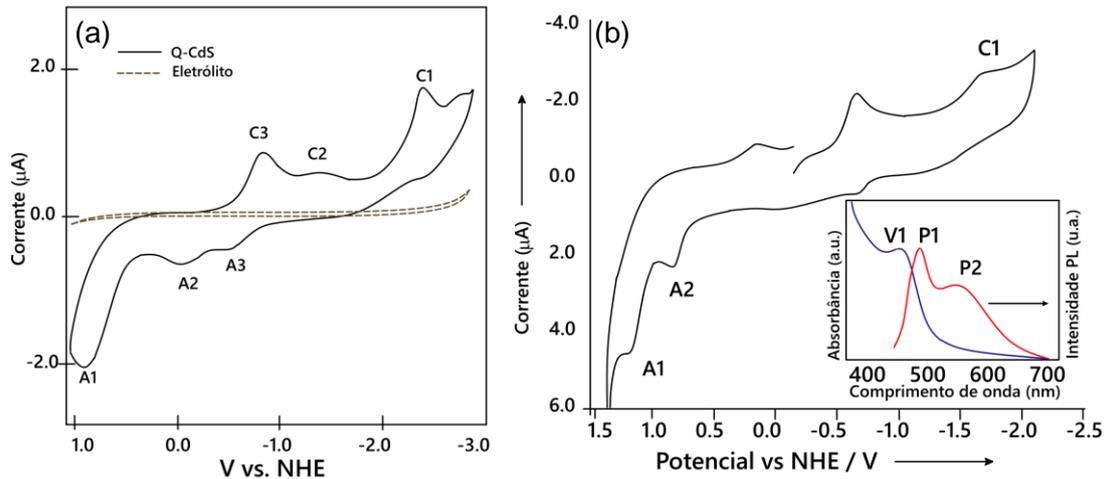
O efeito da razão entre cátions metálicos e ânions calcogenetos evidencia-se na formação dos estados DAP, por meio das lacunas de calcogenetos, no caso lacunas de sulfeto  $V_{S^{2-}}^{*-}$ , defeito pontual deficiente em elétrons. Formando um estado aceitador de carga próximo a banda de condução (Fig. 10b). Todos os defeitos cristalinos pontuais têm seu efeito nos processos de recombinação dentro da região de energia proibida, e o design composicional e de estratégias de substituição de íons influencia diretamente nas propriedades ópticas observadas.

### 3.5 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DO BANDGAP

Métodos eletroquímicos, especialmente voltametria cíclica (CV, *cyclic voltammetry*) e voltametria de pulso diferencial (DPV, *differential pulse voltammetry*) podem ser empregadas para determinação do posicionamento das bandas de condução e valência dos nanocristais por meio dos potenciais de redução e oxidação, em relação a uma referência. (ALDAKOV; LEFRANÇOIS; REISS, 2013a; BOUROUSHIAN, 2010; HARAM; QUINN; BARD, 2001; INAMDAR; INGOLLE; HARAM, 2008). A utilização de ferramentas voltamétricas para determinação do posicionamento de bandas e valor de bandgap de pontos quânticos, seja como filmes sobre eletrodos ou no sistema coloidal, ainda são ferramentas pouco

exploradas. A Fig. 11 apresenta os voltamogramas obtidos para sistemas coloidais de CdS (Fig. 11a) e CdSe (Fig. 11b) estabilizados por TOPO, óxido de tri-*n*-octilfosfina.

Figura 11 - Voltamogramas obtidos para pontos quânticos de CdS-TOPO e CdSe-TOPO utilizados para obtenção do posicionamento das bandas BC e BV e valor de bandgap



Fonte: Adaptado de (a) Haram et al. ( 2001) e (b) Inamdar et al. ( 2008)

A partir dos valores de descritos como C1 e A1 obtêm-se os potenciais de redução e oxidação, respectivamente. Estes picos de oxidação e redução podem ser correlacionados diretamente tal como uma transferência eletrônica entre o HOMO e LUMO, respectivamente. Onde por analogia representam a banda de valência e condução. Dessa forma os picos anódicos e catódicos mais externos são diretamente correlacionados com a banda de valência e de condução, respectivamente. Os picos intermediários A2, A3, C2 e C3 são relacionados aos estados *intragap* (HARAM; QUINN; BARD, 2001).

Outras estratégias para determinação do bandgap podem ser realizadas através da fotoeletroquímica e via óptica, utilizando espectros de absorção. Também é possível obter o posicionamento da banda de condução por XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) e o posicionamento da banda de valência por espectroscopia de impedância (SURAM; NEWHOUSE; GREGOIRE, 2016).

A determinação do bandgap, sem definir o posicionamento relativo das bandas ao vácuo ou outro meio potencial, é possível utilizando espectroscopia de absorção do UV-vis-NIR. A partir do ajuste físico-matemático de dados experimentais dos espectros do Ge e Si, Jan Tauc, propôs um método de conversão

de absorção para energia de transição intra-bandas (TAUC, 1968). A energia do bandgap é, tipicamente, determinada pela inspeção do gráfico  $(\alpha hv)^{1/n}$  vs  $hv$  (curva de Tauc):

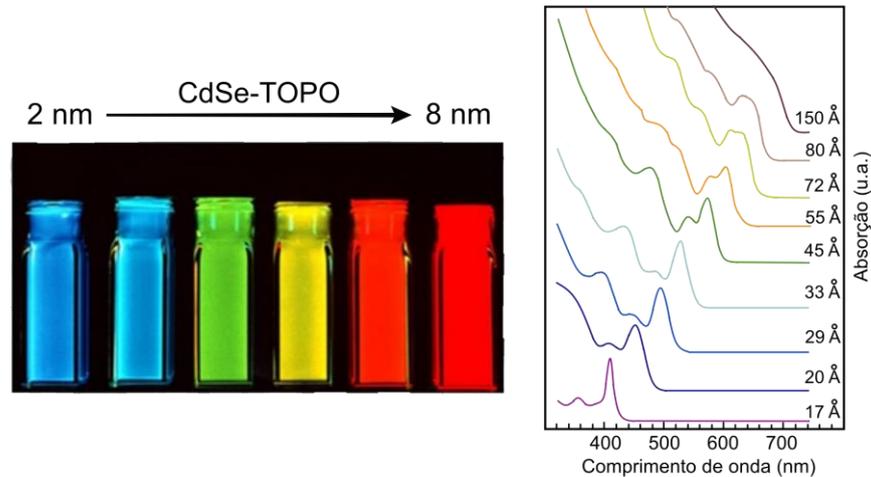
$$\alpha hv \propto (hv - E_g)^n \quad (5)$$

Em que  $h$  é a constante de Plank,  $\nu$  é a frequência da radiação, e  $E_g$  é a energia do bandgap. O valor do expoente  $n$  é relacionado a natureza do bandgap (suas regras de seleção), com valores de 3, 2, 3/2 e 1/2, correspondendo a mecanismos de bandgap indireto proibido, indireto permitido, direto proibido e direto permitido, respectivamente. Com isso faz-se a relação entre a energia do fóton e a absorção, sendo especialmente relevante quando o valor de  $\alpha$ , o coeficiente de absorção ou coeficiente de extinção molar, excede  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Esta condição define um material bom absorvedor. O coeficiente de extinção molar é dependente da relação entre intensidade de radiação absorvida e incidente, e do caminho óptico ( $\alpha = A_{Abs}/Inc/c \cdot l$ ). O valor do bandgap pode ser obtido a partir de uma reta tangente, que extrapola a curva de Tauc, próximo a uma região linear de máximo declive (SURAM; NEWHOUSE; GREGOIRE, 2016; TAUC, 1968). O método de Tauc pode ser aplicado para semicondutores de gap direto ou indireto e necessariamente o limite de valores em  $(\alpha hv)^{1/n}$  precisa respeitar a lei de Beer-Lambert.

### 3.6 PONTOS QUÂNTICOS BINÁRIOS CLÁSSICOS E OS TERNÁRIOS

Os pontos quânticos clássicos, especialmente os baseados em calcogenetos de Cd-, Pb- e Hg-, permitem uma total modulação na janela óptica do infravermelho-visível-ultravioleta, permitindo aplicações diversas desde a óptico-eletrônica até marcações de tecidos biológicos. (TRINDADE; O'BRIEN; PICKETT, 2001) A Fig. 12, apresenta os espectros de absorção e amostras sob excitação no UV de nanocristais de seleneto de cádmio, CdSe, estabilizados por óxido de *n*-triocetilfosfina. As bandas de absorção observadas são diretamente correlacionadas com a formação do par elétron-buraco, indicando forte regime de confinamento quântico.

Figura 12 - Nanocristais de CdSe estabilizados por TOPO com diferentes tamanhos e seus respectivos espectros de absorção



Fonte: Adaptado de Bawendi Group – *online* (201x)

A modulação das bandas via ajuste de tamanho dos nanocristais é geralmente controlado por etapas de nucleação e crescimento das nanopartículas, sendo o primeiro fenômeno fortemente regido por uma etapa de química de coordenação e a segunda por constante de solubilidade/ácidos e bases de Pearson-Klopman. O crescimento dos nanocristais é geralmente por meio da temperatura e tempo de tratamento térmico (THANH; MACLEAN; MAHIDDINE, 2014; XU *et al.*, 2016). Elenca-se também como vantagens das sínteses de pontos quânticos clássicos a versatilidade de meios reacionais e estabilidade em diversas condições de pH (TRINDADE; O'BRIEN; PICKETT, 2001).

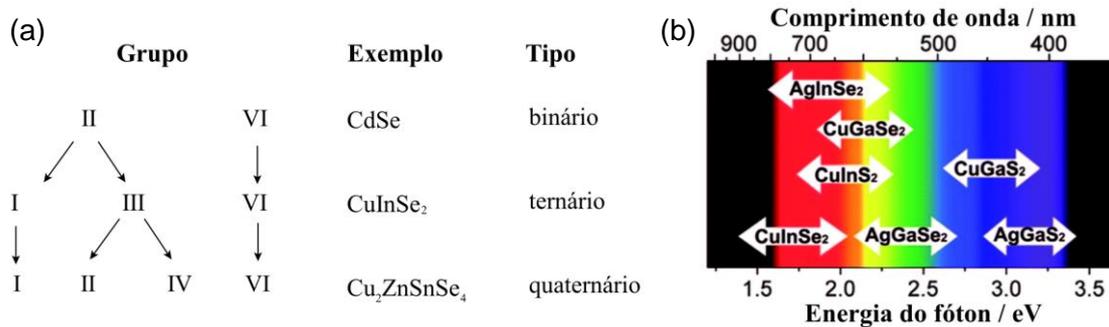
Um importante componente dos pontos quânticos são os estabilizantes, ou passivadores de superfície. Eles possuem dupla função: a primeira como formadores de compostos de coordenação com os metais precursores e a segunda relacionada com a passivação da interface nanocristal-meio externo. O primeiro parâmetro é relacionado com a estabilidade e disponibilidade dos cátions metálicos em solução, para reação. A segunda função está relacionada com a finalização de ligações incompletas na superfície do nanocristal, diminuindo o número de armadilhas eletrônicas (*traps*), e também como barreira física à aproximação de espécies reativas (EVANS *et al.*, 2012; THANH; MACLEAN; MAHIDDINE, 2014). O estabilizante também influenciará o crescimento do nanocristal, visto que participa de etapas de equilíbrio químico (SONG *et al.*, 2016).

O problema dos pontos quânticos clássicos é a utilização de metais pesados reconhecidamente tóxicos e teratogênicos. Um dos desafios atuais é o desenvolvimento de rotas sintéticas para síntese e aplicação de pontos quânticos livres de cátions metálicos tóxicos que possuam propriedades ópticas semelhantes aos clássicos.

Tomando o modelo de reações no estado sólido, ao substituir uma posição de um cátion divalente por outro de maior, ou menor valência, seguindo tendências previstas nos diagramas de fases é possível desenvolver novos pontos quânticos, livres de cátions metálicos tóxicos. A Fig. 13a apresenta a evolução dos grupos de pontos quânticos a partir da substituição do  $\text{Cd}^{2+}$  por  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{In}^{3+}$ , formando estruturas ternárias e quaternárias. Esta flexibilidade no dimensionamento de composição permite um maior controle na sintonização das bandas de emissão, controlar o deslocamento de Stokes e o rendimento quântico (OMATA; NOSE; OTSUKA-YAO-MATSUO, 2009).

Quando comparados com os semicondutores clássicos, os ternários e quaternários possuem diversas vantagens: biocompatibilidade, estruturas livres de cátions metálicos tóxicos (Cd-, Hg- e Pb-), permitem escalonamento, podem ser aplicados em ensaios analíticos, e sua luminescência depende do tamanho do nanocristal e dos estados doadores e aceitadores via mudança na composição das ligas. (XU *et al.*, 2016; YAREMA; YAREMA; WOOD, 2018) Sendo estes estados doadores e aceitadores, inseridos via defeitos eletrônicos. Entre as propriedades ópticas, a janela de sintonização das bandas, em função do tamanho ou composição é ampla, tal como apresentado na Fig. 9b. Entre os exemplos mais estudados estão os calcogenetos ternários dos cátions monovalentes do grupo I B (Cu, Ag, Au) e os trivalentes do grupo III A (Al, Ga, In, Tl). Sendo estes estáveis como composições não-estequiométricas, tendo suas propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais dependentes da composição (YAREMA; YAREMA; WOOD, 2018).

Figura 13 - Evolução dos semicondutores nanocristalinos a partir da substituição de cátions (a) e efeito da modulação da composição nas propriedades ópticas



Fonte: Adaptado de (a) Aladakov; Lefrançois; Reiss ( 2013a) e (a) Omata et al. ( 2009)

Dentro da classe dos nanocristais semicondutores ternários o grupo dos calcogenetos de prata e índio ( $\text{AgIn}_5\text{X}_8$ , X:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$  ou  $\text{Te}^{2-}$ ) mostra-se um promissor candidato não apenas para aplicações nos mais variados campos, mas também ao nível de compreensão dos fenômenos básicos, tais como crescimento das partículas e fenômenos de luminescência. (HAMANAKA *et al.*, 2013)

Os sistemas baseados em AgIn são promissores, pois com base na razão Ag/In utilizada pode-se simular as propriedades do  $\text{Cd}^{2+}$ , por serem adjacentes na tabela periódica dos elementos: Ag (Z = 47), Cd (Z = 48) e In (Z = 49).

AgInX<sub>2</sub> PQ podem ser obtidos em duas fases cristalinas: calcopirita e ortorrômbica. A fase calcopirita possui uma célula unitária tetragonal e seu bulk é termodinamicamente mais estável abaixo de 620 °C, enquanto a fase ortorrômbica é estável em altas temperaturas. Sendo esta última, por vezes, classificada com metaestável. O sistema AIX (calcogenetos de prata e índio, com acrônimos A: Ag, I: In e X: S, Se ou Te) é um classificado como de gap direto (HAMANAKA *et al.*, 2011). A região de emissão pode ser modulada pela razão  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$  e pela substituição do calcogeneto, tal como apresentado na Fig. 13b. Os sulfetos possuem uma janela de emissão entre os NIR e verde, selenetos entre NIR e laranja e os teluretos possuem emissões restritas a região do NIR (XU *et al.*, 2016). Os rendimentos quânticos são interessantes tendo máximos reportados de 81% AgInS<sub>2</sub>, (DAI *et al.*, 2012) usando esfera de integração, 24% AgInSe<sub>2</sub> (YAREMA *et al.*, 2015) utilizando como padrão a rodamina 6G (R6G), e 18% AgInTe<sub>2</sub> (KAMEYAMA *et al.*, 2016) utilizando como padrão a indocianina verde (ICG). Sendo o sistema de teluretos de prata e índio um desafio sintético, pois não é reportada a síntese dessa nanoestrutura em meio aquoso, e poucos são os relatos de nanocristais com esta composição.

Do ponto de vista sintético há vantagens como o uso de cátions de valência fixa – sob determinadas condições reacionais, visto que os potenciais padrão de redução indicam a estabilidade dos estados de oxidação Ag(I) e In(III), como apresentado na Tabela 1 e nos diagramas de Pourbaix da prata e índio (PETR VANÝSEK, 2010).

Uma das partes fundamentais para o sucesso da caracterização dos nanocristais semicondutores é o estabelecimento de rotas sintéticas eficientes, que permitam a reprodutibilidade, uniformidade de tamanho das nanopartículas e propriedades ópticas, além da eficiência sintética.

Diversas rotas sintéticas foram desenvolvidas desde a injeção à quente (STEIGERWALD *et al.*, 1988; TRINDADE; O'BRIEN; PICKETT, 2001) em sistemas de solventes orgânicos, até as sínteses em condições fora das condições padrão dos diagramas de fases dos solventes como, ultrassom, solvo- e hidrotermais (CUI *et al.*, 2001; KANG *et al.*, 2015b; LEE *et al.*, 2014). Entretanto as rotas tradicionais possuem problemas quanto a reprodutibilidade e perigo ao operador/meio ambiente pelas rotas de geração dos calcogenetos, visto que geralmente utiliza-se agentes redutores tóxicos e pirofóricos.

Os calcogenetos de prata e índio foram preparados por diversas rotas e aplicados nas mais diferentes áreas. Os sulfetos foram sintetizados com sucesso por injeção a quente (TORIMOTO *et al.*, 2016), método solvotermal (CUI *et al.*, 2001), método hidrotermal (SONG *et al.*, 2015a) e aplicados em óptico-eletrônica (REGULACIO *et al.*, 2013) e marcação celular (CHETTY *et al.*, 2016). Os selenetos de prata e índio adicionalmente aos processos de injeção a quente e solvotermiais (BAI *et al.*, 2014) foram preparados em vias de escalonamento em painéis de pressão elétricas (KANG *et al.*, 2015a) e aplicados em marcação celular, visto sua janela de emissão estendida até o infravermelho próximo (DENG; GU, 2014). Os teluretos de prata e índio foram sintetizados apenas em meio orgânico, via injeção a quente (LANGEVIN, M. A. *et al.*, 2015), sendo a síntese em meio aquoso um desafio experimental. Os teluretos foram aplicados em marcação celular utilizando a resposta no NIR (KAMEYAMA *et al.*, 2018).

Dentre as estratégias não convencionais, a eletroquímica traz significativos ganhos quanto a reprodutibilidade e eficiência para controle da nucleação e crescimento das nanopartículas. Sendo explorada durante a realização do trabalho. A rota eletrossintética permite o uso de solventes de alta constante dielétrica, como

a água, e orgânicos de menor constante dielétrica, como o dimetilsulfóxido, que foi utilizado para eletrossíntese de CdS estabilizado por óleo de babaçu (SOUZA *et al.*, 2019).

### 3.7 SÍNTESE ELETROQUÍMICA

Quando comparada com métodos tradicionais de síntese, em meio orgânico ou aquoso, o método eletroquímico oferece interessantes vantagens para síntese de nanocristais semicondutores. A eletrossíntese oferece o controle da corrente e potencial elétricos aplicada e da geração *in situ* de ânions calcogenetos no meio reacional, que permitem a nucleação das nanopartículas com menor interferência do operador (erros sistemáticos) e maior reprodutibilidade. Reações eletroquímicas podem ser realizadas em um aparato experimental simples, associado aos parâmetros de química verde (FRONTANA-URIBE *et al.*, 2010).

A rota eletrossintética foi aplicada com sucesso em trabalhos anteriores do Laboratório de Eletrossíntese para produção *in situ* de calcogenetos a partir da eletrorredução dos precursores calcogênios, usando uma célula eletroquímica de cavidade (AREIAS *et al.*, 2008; PASSOS *et al.*, 2016; RIBEIRO *et al.*, 2013).

O uso da célula eletroquímica de cavidade permite a redução direta do calcogênio controlada por corrente elétrica, evitando assim, o uso de agentes redutores tóxicos e aumentando a acurácia no processo de injeção do ânion no meio reacional, permitindo maior controle sobre as etapas de nucleação e crescimento dos nanocristais. Com o arranjo da célula, as eletrólises podem ser conduzidas em potencial constante (método cronoamperométrico), ou sob corrente constante (método cronopotenciométrico).

O esquema da célula eletroquímica de cavidade utilizada é apresentada na Fig. 14. O fato dos calcogênios aplicados serem sólidos e estáveis na temperatura ambiente auxilia na produção de macroeletrodos contendo grafite em pó e os pós dos calcogênios (S, Se ou Te). Que são utilizados como cátodos na eletrólise. Para o fechamento do ciclo de eletrólise, pode-se utilizar como ânodo, um ânodo metálico de sacrifício, gerando cátions, além de utilizar uma membrana semi-permeável para balanceamento de íons em solução. Tendo assim ciclos emparelhados convergentes, quando as reações anódicas e catódicas são utilizadas para geração dos produtos, e divergentes, quando apenas um dos ciclos oxidorreduzíveis é

utilizado para produção dos produtos (IBANEZ; FRONTANA-URIBE; VASQUEZ-MEDRANO, 2016).

Figura 14 - Esquema da célula eletroquímica de cavidade.



Fonte: Adaptado de Freitas ( 2017)

As células eletroquímicas de cavidades utilizadas neste trabalho são detalhadas na sessão experimental, Fig. 19.

No atual trabalho o grupo de ânions de interesse provêm do grupo 16 (VI) da tabela periódica, os calcogênios. Eles apresentam essencialmente caráter não-metálico, podendo completar a configuração de gás nobre com a formação dos íons calcogenetos:  $S^{2-}$  ( $Z = 16$ ),  $Se^{2-}$  ( $Z = 34$ ) e  $Te^{2-}$  ( $Z = 52$ ). Em adição às espécies divalentes, os elementos do grupo possuem múltiplos estados de oxidação, podendo participar de numerosas reações de acoplamento ácido-base, oxidação-redução, precipitação e equilíbrio de complexação (BOUROUSHIAN, 2010; COTTON; WILKINSON, 1972).

As graduais mudanças do O, S, Se, Te até o Po, em relação a estabilidade e reatividade, podem ser correlacionadas com a diminuição da eletronegatividade e aumento do raio (COTTON; WILKINSON, 1972; HUHEEY; KEITER; KEITER, 1997):

A primeira tendência está associada a diminuição da estabilidade térmica dos compostos  $H_2X$ , tendo a formação do  $H_2Te$  consideravelmente endotérmica. Dessa forma, em meio aquoso a estabilidade dos hidrogeno calcogenetos é favorecida (MAY *et al.*, 2018). A segunda tendência está associada ao aumento do caráter metálico dos calcogênios em função do número atômico: resistividade específica,

em  $\mu\Omega\text{cm} = \text{S}$  ( $2 \times 10^{23}$ ), Se ( $2 \times 10^{11}$ ) e Te ( $2 \times 10^5$ ). A terceira tendência está associada a formação de complexos aniônicos  $\text{SeBr}_6^{2-}$ ,  $\text{TeBr}_6^{2-}$  e  $\text{Po}_6^{2-}$ . Outra tendência dos elementos do grupo é a diminuição da estabilidade dos compostos com altos estados de oxidação.

Com o aumento no número atômico, aumenta-se a capacidade de promover hibridização de orbitais d com orbitais s e p, para formar mais que quatro ligações  $\sigma$  com outros átomos. Em específico, o selênio frequentemente utiliza orbitais d para formar múltiplas ligações (COTTON; WILKINSON, 1972).

Para a utilização dos calcogenetos de interesse para síntese de pontos quânticos em meio aquoso faz-se necessário conhecer o comportamento redox de cada calcogênio frente a possíveis competidores por elétrons, como a água, oxigênio e hidrogênio. Cada equilíbrio pode ser descrito por meio da equação de Nernst, Eq. 6:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (6)$$

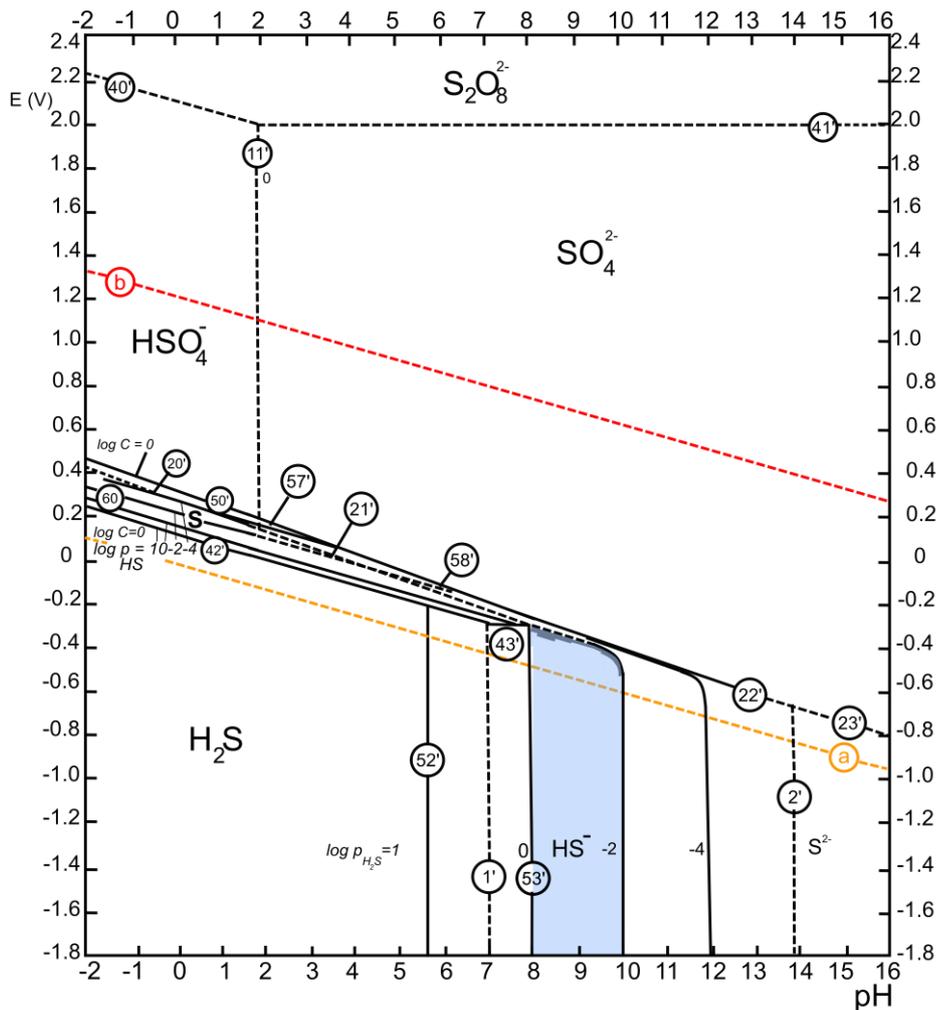
Em que o potencial da célula E pode ser expresso em função do potencial padrão  $E^0$  e pelo logaritmo natural do quociente de reação Q, expressando a lei de ação das massas. Sendo R a constante dos gases ( $8,315 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ), T a temperatura em K e F a constante de Faraday ( $96,485 \text{ Cmol}^{-1}$ ).

Ao operar a equação de Nernst numa ação potencial elétrico-pH, sob temperatura constante, é possível construir o diagrama termodinâmico de Pourbaix, descrevendo de forma comparativa as regiões de estabilidade de determinadas espécies eletroquímicas em relação aos potenciais de redução do oxigênio. Estes diagramas são fundamentais para definição de condições experimentais para processos eletroquímicos. (BOUROUSHIAN, 2010) A seguir serão apresentadas algumas tendências eletroquímicas dos calcogênios de interesse e apresentados seus respectivos diagramas de Pourbaix.

### 3.7.1 Eletroquímica do enxofre

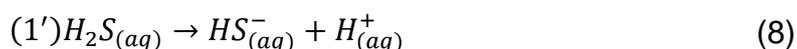
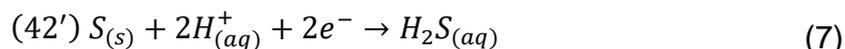
O enxofre ( $Z = 32$ ) possui propriedades estruturais únicas, possuindo uma das mais extensas e complexas formas alotrópicas (EARNSHAW; GREENWOOD, 1997). Isto é consequência da alta tendência a catenação, formação de ligações entre átomos iguais, tal como no caso do carbono, formando ligações -S-S-. Tendo classes de alótropos como os (i) ciclo-octaenxofre ( $S_8$ ) ortorrômbico, monoclinico e romboédrico; (ii) ciclo-hexaenxofre ( $S_6$ ), (iii) sulfanas e (iv) catenaenxofre (HARDING; JANES; JOHNSON, 2002). Para as eletrossínteses utilizou-se o alótropo  $S_8$  ortorrômbico, enxofre amarelo. A Fig. 15 apresenta o diagrama de Pourbaix para o sistema enxofre-água (POURBAIX, 1974). As linhas tracejadas *a* e *b* são, respectivamente, a linha de redução do hidrogênio e do oxigênio.

Figura 15 - Diagrama potencial-pH para o sistema enxofre-água, a 25 °C.



Fonte: Adaptado de Pourbaix (1974)

O segmento 42' descreve o equilíbrio redox heterogêneo (sólido/líquido) da formação do  $H_2S_{(aq)}$ , Eq. 7. A partir da eletrogeração do  $H_2S_{(aq)}$  podem ocorrer diversos caminhos para a produção de espécies ainda mais reativas como o  $HS^-_{(aq)}$  e  $S^{2-}_{(aq)}$ , apresentados nos segmentos 1' e 2', respectivamente Equações 8 e 9. Sendo estas duas últimas importantes para definir o limite do domínio relativo entre as substâncias dissolvidas no meio. (BOUROUSHIAN, 2010)



Com base nessas informações é possível definir uma primeira condição para o processo de eletrorredução: em qualquer faixa de pH ácido, abaixo da linha de redução do hidrogênio haverá a formação do  $H_2S_{(aq)}$  e que ao aumentar o pH a partir do valor 7, descola-se o equilíbrio no sentido da formação do  $S^{2-}$  ( $S^0 + 2e^- \xrightarrow{+2H^+} H_2S \xrightarrow{-H^+} HS^- \xrightarrow{-H^+} S^{2-}$ ). Dessa forma pH alcalinos são os indicados para a obtenção de espécies geradoras de  $HS^-_{(aq)}$  e  $S^{2-}_{(aq)}$  em solução. Os íons  $S^{2-}$  em solução não são observados, visto que são convertidos a hidrogenosulfetos por equilíbrio químico.

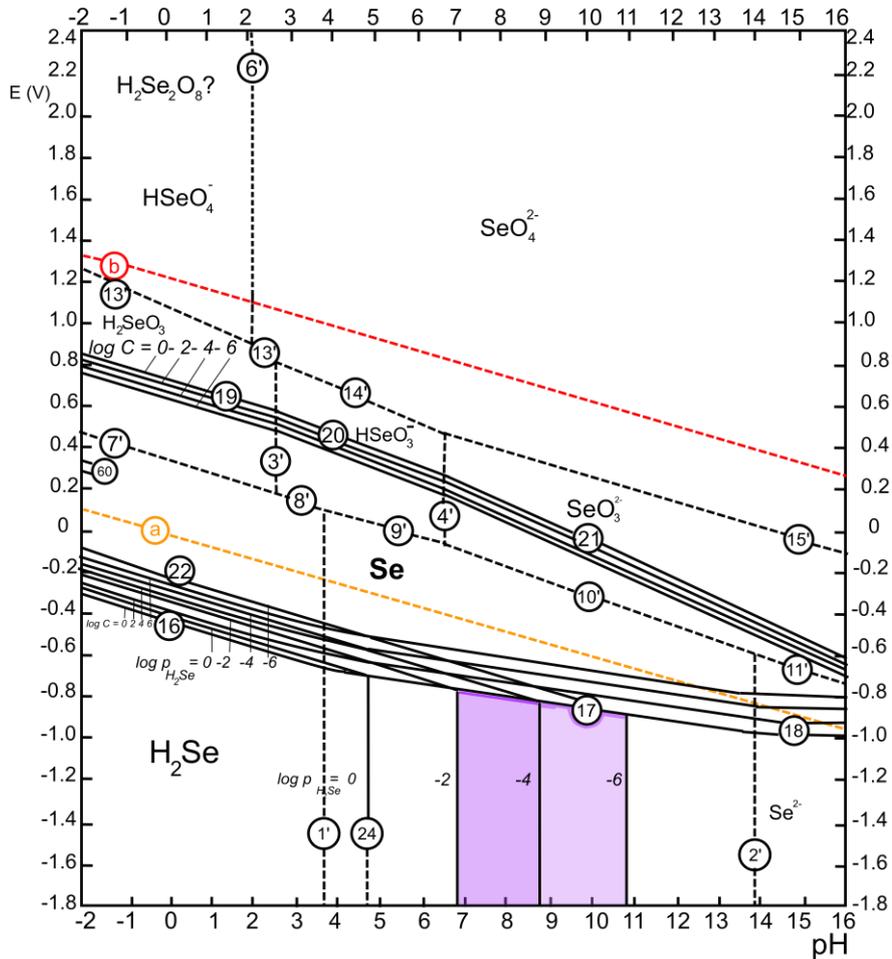
### 3.7.2 Eletroquímica de selênio

O selênio ( $Z = 34$ ), assim como o enxofre é um elemento químico classificado como não-metal, que possui diversos alótropos. Tendo também tendência a catenação. Possui estruturas monoclinicas com três polimorfos ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) com anéis  $Se_8$ , e os alótropos ciclo- $Se_6$  e ciclo- $Se_7$ . O selênio como pó ou grãos de cor cinza, metálico, são cristais hexagonais formados a partir da estrutura monoclinica. (EARNSHAW; GREENWOOD, 1997)

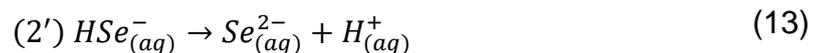
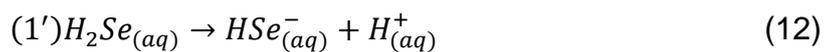
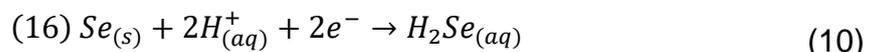
Para as eletrossínteses utilizou-se o Se trigonal, cinza. A Fig. 16 apresenta o diagrama de Pourbaix para o sistema selênio-água. As linhas tracejadas *a* e *b* são, respectivamente, a linha de redução do hidrogênio e do oxigênio. Os segmentos 16 e 17 descrevem dois diferentes equilíbrios redox heterogêneos, o primeiro formando  $H_2Se_{(aq)}$  e o segundo  $HSe^-_{(aq)}$ , Eq. 10 e 11, respectivamente. Diferente do enxofre, o

selênio possui uma zona de estabilidade que se estende para toda a faixa de pH, permitindo termodinamicamente, dois diferentes processos de eletrorredução. (BOUROUSHIAN, 2010)

Figura 16 - Diagrama potencial-pH para o sistema selênio-água, a 25 °C.



Fonte: Adaptado de Pourbaix (1974)



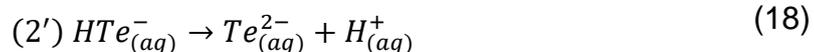
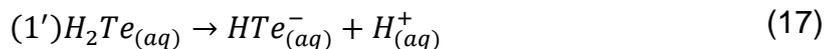
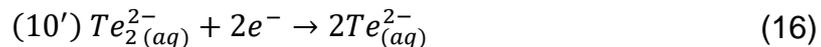
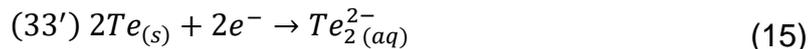
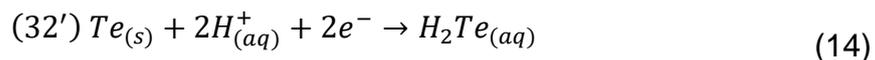
As espécies químicas  $\text{HSe}_{(aq)}^-$  e  $\text{Se}_{(aq)}^{2-}$  podem ser geradas tal como apresentado nos segmentos 1' e 2', respectivamente Equações 12 e 13. Sobre o processo de eletrorredução do selênio, tem-se que para toda faixa de pH pode-se eletrorreduzir o selênio e as etapas de deslocamento de equilíbrio químico para

geração de  $\text{HSe}^-$  e  $\text{Se}^{2-}$  são iniciadas a pH próximo a 5 promovendo o progresso das reações ( $\text{Se} + 2e^- \xrightarrow{+2\text{H}^+} \text{H}_2\text{Se} \xrightarrow{-\text{H}^+} \text{HSe}^- \xrightarrow{-\text{H}^+} \text{Se}^{2-}$ ). Dessa forma, o pH para a obtenção de espécies geradoras de  $\text{HSe}^-_{(\text{aq})}$  e  $\text{Se}^{2-}_{(\text{aq})}$  em solução pode ser realizada na faixa de pH entre 5 e 16.

### 3.7.3 Eletroquímica de telúrio

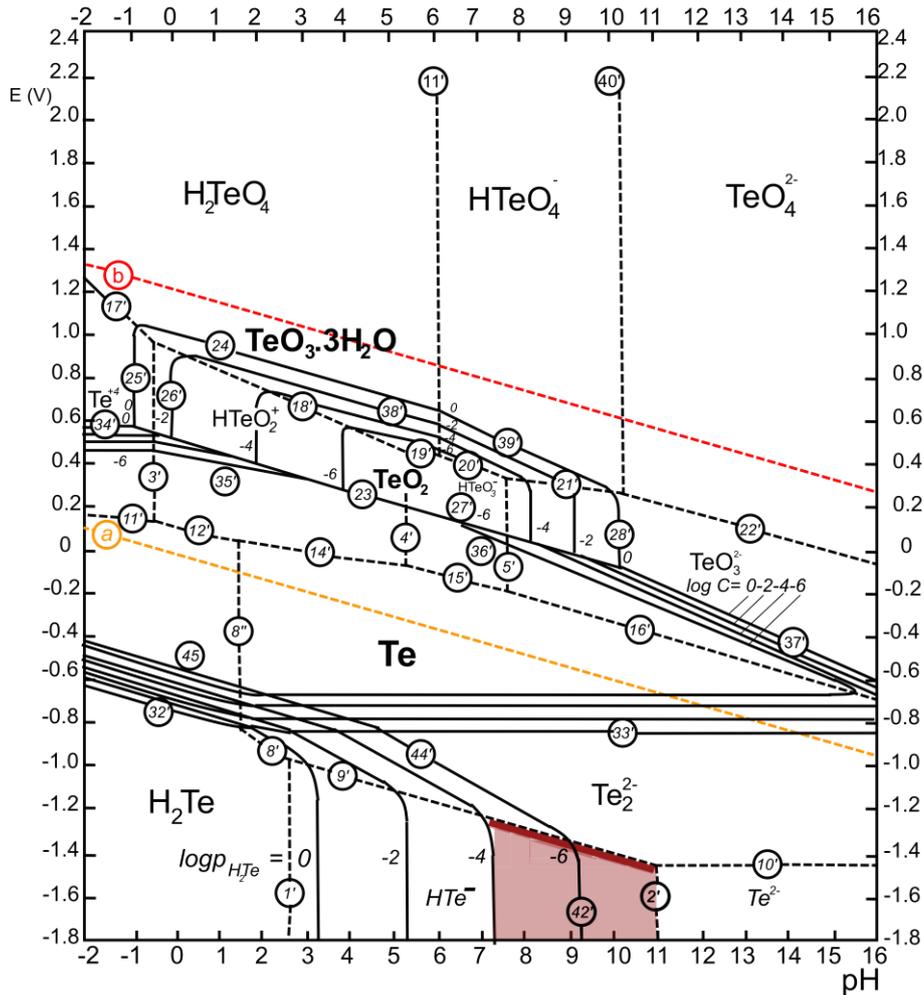
O telúrio ( $Z = 52$ ) é classificado como semimetal e possui uma única forma cristalina, composta por unidades hexagonais, similares às observadas para o selênio. A rápida diminuição da complexidade alotrópica do enxofre, selênio até o telúrio é notável, sendo correlacionada com o aumento do caráter metálico do grupo, com o aumento do número atômico (EARNSHAW; GREENWOOD, 1997).

Similar ao selênio, o telúrio possui uma zona de estabilidade que se estende para toda a faixa de pH, chegando a estender-se acima da linha de redução do hidrogênio. Os segmentos 32' e 33' (Fig. 17) descrevem dois diferentes equilíbrios redox heterogêneos, o primeiro formando  $\text{H}_2\text{Te}_{(\text{aq})}$  e o segundo  $\text{Te}_2^{2-}_{(\text{aq})}$ , Eq. 14 e 15, respectivamente. A região de estabilidade do ânion ditelureto  $\text{Te}_2^{2-}_{(\text{aq})}$  é relativamente larga. (BOUROUSHIAN, 2010)



Via etapa de redução o ânion ditelureto pode formar, diretamente, ânions  $\text{Te}^{2-}_{(\text{aq})}$ , seguindo a Eq. 16. O telúrio possui uma faixa de estabilidade das espécies  $\text{HTe}^-_{(\text{aq})}$  e  $\text{Te}^{2-}_{(\text{aq})}$  mais estreita, limitada pelo equilíbrio químico para formação de diteluretos ( $\text{Te}_2^{2-}$ , linhas 9' e 10') abaixo da linha de redução do hidrogênio (Fig. 13).

Figura 17 - Diagrama potencial-pH para o sistema telúrio-água, a 25 °C.



Fonte: Adaptado de Pourbaix (1974)

As espécies químicas  $\text{HTe}^-_{(\text{aq})}$  e  $\text{Te}^{2-}_{(\text{aq})}$  podem ser geradas tal como apresentado nos segmentos 1' e 2', respectivamente Equações 17 e 18. Sobre o processo de eletrorredução do telúrio, tem-se que para toda faixa de pH pode-se eletrorreduzi-lo e por deslocamento de equilíbrio químico para gerar de  $\text{HTe}^-$  e  $\text{Te}^{2-}$  desde condições ácidas, extendendo-se até as alcalinas. Entretanto, o limitante é a estreita zona de estabilidade dos ânions, em relação aos potenciais elétricos, o que indica que a presença de substâncias com mais altos potenciais de redução influenciarão no equilíbrio dos ânions de telúrio em solução.

### 3.8 TEORIAS DE ÁCIDOS E BASES DE LEWIS E PEARSON E TEOREMA DE KOOPMAN

A formação dos *pontos quânticos* pode ser observada sob a perspectiva das constantes dos produtos de solubilidade das espécies envolvidas, estando diretamente relacionadas com o conceito de ácidos e bases de G. Lewis. Onde classifica-se os cátions como aceitadores de pares de elétrons e ânions como doadores de pares de elétrons. Porém a descrição de Lewis não quantifica a força relativa dos ácidos e bases, nem generaliza específicas tendências reacionais (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1997).

Como uma teoria complementar, a teoria de ácidos e bases duros e macios de R. G. Pearson (*hard and soft acids and bases*, HSAB) permite quantificar os ácidos e bases, em função de suas durezas absolutas, tomando como parâmetros a *eletronegatividade absoluta* (termo *a*) e o inverso da capacidade de carga de um átomo ou grupo (*dureza absoluta*, termo *b*), obtidas a partir das curvas de energia de ionização vs. eletro afinidade de Mulliken-Jaffé ( $\chi_{MJ}$ ) e seus índices *a* e *b*, sendo inclinações das retas (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1997; PEARSON, 1968).

A teoria HSAB, também está relacionada com os orbitais de fronteira: HOMO e LUMO. O Teorema de Koopmans define que a energia do HOMO representa a energia de ionização e o LUMO a afinidade eletrônica, para uma espécie de camada fechada. Estes orbitais estão envolvidos na eletronegatividade e as relações da teoria HSAB são justificadas: espécies duras possuem uma grande diferença de energia entre o HOMO-LUMO, enquanto espécies macias possuem uma pequena separação. A presença de orbitais moleculares desocupados e energeticamente próximos ao estado fundamental (HOMO e HOMO-1), faz com que eles possam se misturar, justificando a polarizabilidade das espécies moles. (KLOPMAN, 1968) (POLITZER, 2002) determinou a correlação entre a *polarizabilidade* e o parâmetro *b*, a dureza absoluta. A polarização mútua permite a distorção de nuvens de elétrons para reduzir a repulsão. E para espécies polarizáveis, a doação  $\sigma$  e a retrodoação  $\pi$  serão aumentadas.

De modo semelhante a teoria de Lewis, o conceito HSAB permite classificar os reagentes como ácidos (aceitadores de elétrons) e bases (doadores de elétrons), porém permite justificar tendências reacionais por meio do argumento da polarizabilidade, seguindo o modelo apresentado na Eq. 19:



A interação entre um ácido e uma base pode ser expressa pela equação de Klopman-Salem (Eq. 21), que descreve a troca de energia entre ácido-base:

$$\Delta E = -q_r q_s \frac{\Gamma}{\varepsilon} + \Delta_{solv.} + \sum_{\substack{m \\ \text{ocup}}} \sum_{\substack{n \\ \text{não-ocup}}} \left[ \frac{2(c_r^m)^2 (c_s^n)^2 \beta^2}{E_m^* - E_n^*} \right] \quad (21)$$

interação eletrostática      interações orbital

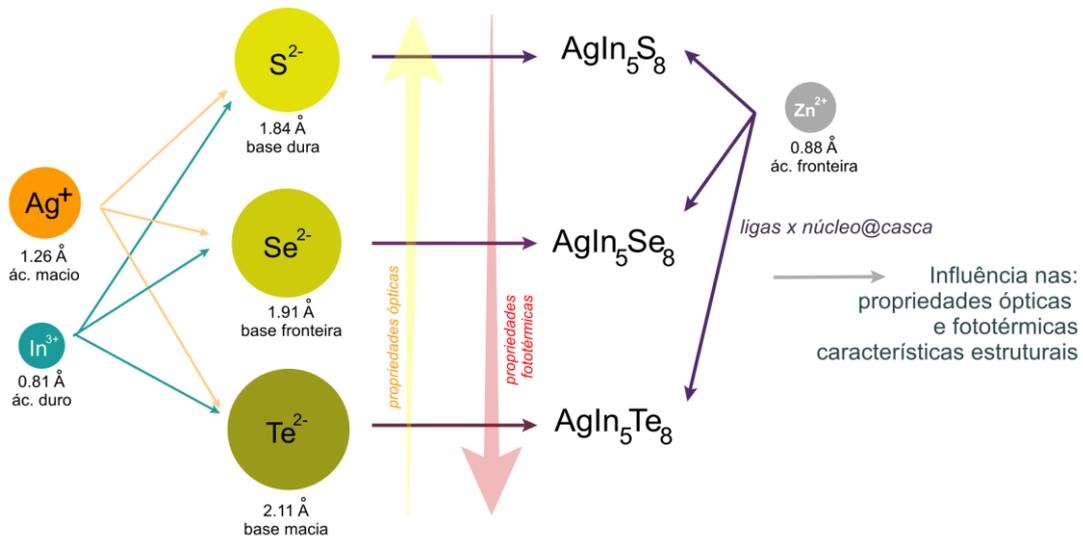
Em que  $\Delta E$  é a energia de estabilização entre as espécies  $r$  e  $s$ ,  $q$  é a carga inicial total,  $\Gamma$  é o termo de repulsão coulômbica,  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do meio,  $\Delta_{solv.}$  é a solvatação e desolvatação,  $c_r$  é o coeficiente de orbitais  $r$ ,  $\beta$  é a integral de ressonância,  $E_m$  é a energia do orbital molecular  $m$  de fronteira ocupado. Uma consequência é que as interações entre ácido-base duro-duro são dominadas por processos eletrostáticos, e macio-macio por interação orbital.

Experimentalmente, a influência do ambiente químico (solvente) e sua constante dielétrica tem influência na nucleação e crescimento das partículas. A força iônica do meio também um parâmetro que influenciará nessa dinâmica. Quanto menor a constante dielétrica – valor que dará a medida do quanto o meio consegue separar cargas e influenciar em processos de equilíbrio entre solubilidade e precipitação -, maior é a tendência que processos eletrostáticos garantam a formação dos núcleos e crescimento da partícula minimizando defeitos cristalinos pontuais, que podem ser associados ao processo de equilíbrio de solubilidade. A Eq. 21 fornece indicativos para a diferença entre reações conduzidas em meios orgânicos apolares, como octadeceno,  $C_{18}H_{36}$  (BERENDS *et al.*, 2017; YAREMA *et al.*, 2015), das conduzidas em água (KANG *et al.*, 2015a). As reações conduzidas em meios de baixa constante dielétrica possuem indicativos de maior controle das etapas de nucleação e crescimento, além de maior grau de cristalinidade e menor polidispersividade de tamanhos, quando comparadas com reações em água. Podendo ser evidenciados pelos menores valores de largura a meia altura nos difratogramas de raios-X e espectros de emissão. Entretanto, o desafio sintético encontra-se em obter nanocristais semicondutores que apresentem propriedades similares aos reportados em meio orgânico, por meio de estratégias mais brandas e ambientalmente corretas. O que também diminui a exposição dos operadores a condições e reagentes que ofereçam risco à saúde e integridade. Essa perspectiva

leva ao design e planejamento reacional em meio aquoso com vistas às aplicações finais, considerando estabilidade das partículas, modulação das propriedades ópticas e características estruturais.

Neste trabalho, propomos a formação das estruturas de calcogeneto de prata e índio, que têm seus mecanismos de nucleação e crescimento em meio aquoso regidos, fundamentalmente, por equilíbrio de solubilidade e pelo argumento da polarizabilidade. A Fig. 18 apresenta um esquema de composições dos PQs avaliados no trabalho, tendo os valores de raio iônico para coordenação (4) (SHANNON, 1976). Com o progressivo aumento da polarizabilidade das bases ( $S^{2-} < Se^{2-} < Te^{2-}$ ), partindo da estrutura do  $In_2X_3$ , o  $In^{3+}$  (ácido duro) será trocado mais facilmente pelo  $Ag^+$  (ácido macio). Esta troca será mais eficiente para  $X = Te$  comparado ao Se e S. Sistemas baseados em sulfetos foram explorados em sua maior propriedade a luminescência, os selenetos nas propriedades fototérmicas e os teluretos em nanoteranóstica. Em função da composição e da dinâmica entre formação de ligas ou estruturas núcleo@casca, com ZnS ou ZnSe, tem-se a modulação das propriedades dos nanomateriais.

Figura 18 – Esquema de composições dos calcogenetos de prata e índio eletrossíntetizados e suas propriedades ópticas e fototérmicas



Fonte: O autor (2021)

A seguir serão apresentados os procedimentos experimentais e resultados dos experimentos realizados. Os resultados foram organizados de forma a apresentar separadamente cada sistema de calcogenetos de prata e índio, e suas aplicações ópticas e fototérmicas.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Foram utilizados sem tratamento prévio:  $\text{AgNO}_3$  ( $\geq 99\%$ ),  $\text{NaClO}_4$  ( $\geq 98\%$ ),  $\text{S}^0$  (pó, 99,9 %, 100 mesh),  $\text{Se}^0$  (pó, 99,9 %, 100 mesh),  $\text{Te}^0$  (pó, 99,8 %, 200 mesh),  $\text{InBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99,99\%$ ),  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99,99\%$ ), L-glutaciona (reduzida,  $\geq 99,8\%$ ), ácido cítrico (98 %), grafite (tamanho de partícula  $< 20\ \mu\text{m}$ ), e  $\text{HNO}_3$  (p.a., 65% ( $\text{Hg} \leq 0.0000005\%$ ),  $\geq 65\%$  (T)) obtidos pela Sigma Aldrich.  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  ( $\geq 99,99\%$ ) obtido pela Alpha Aesar.  $\text{NaNO}_3$  ( $\geq 98\%$ ) e  $\text{NaOH}$  ( $> 98\%$ ) obtidos pela Vetec. Zn (barra, 99,99%) Goodfellow. Água deionizada ( $17,3\ \Omega\text{cm}$ ).

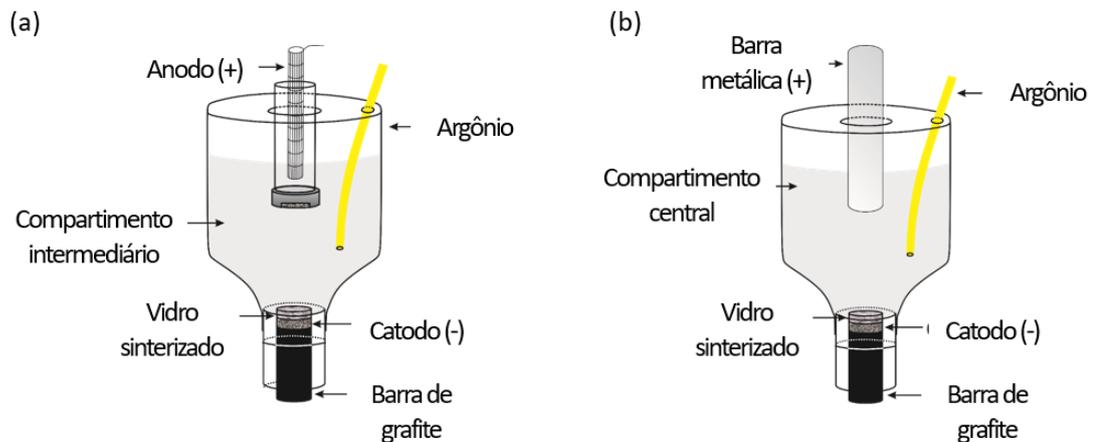
### 4.2 ELETROSSÍNTESES

As eletrorreduções dos calcogênios e eletro-oxidação do zinco foram realizadas no potenciostato/galvanostato modelo PCSTAT 30 (Metrohm Autolab), operando com o software Nova 2.2. Utilizou-se um experimento cronopotenciométrico, sob corrente constante, onde o processo de redução dos calcogênios sob a forma elementar foi controlado por corrente/carga.

#### 4.2.1 Eletrossíntese dos sistemas ternários

A síntese eletroquímica foi conduzida em uma célula de cavidade seguindo o protocolo desenvolvido no grupo (AREIAS *et al.*, 2008; PASSOS *et al.*, 2016). A Fig. 19 mostra os sistemas para eletrólise emparelhada divergente (Fig. 19a) onde apenas uma das reações eletroquímicas é utilizada para obtenção do composto de interesse, no caso reação catódica de redução dos calcogênios e formação dos ternários. Já a Fig. 19b mostra a eletrólise emparelhada convergente, utilizada para oxidação do zinco e redução dos calcogênios, onde ambas as reações são utilizadas para formação dos calcogenetos binários de zinco(II) (IBANEZ; FRONTANA-URIBE; VASQUEZ-MEDRANO, 2016).

Figura 19 - Célula eletroquímica de cavidade utilizada nos experimentos



Fonte: O autor (2021)

As duas células compartilham o mesmo design, Fig. 19:

- ✓ *Compartimento catódico*: consiste de um macroeletrodo de carbono vítreo, atuando como suporte e acima uma mistura de pó de carbono com o calcogênio elementar. Sendo separada da solução por um disco de vidro sinterizado, tratado em ultrassom com solução eletrolítica. Com isso possibilita-se a redução direta dos calcogênios por elétron na interface com o pó de grafite e liberação controlada por difusão para o compartimento central;
- ✓ *Compartimento central*: consistindo em uma solução eletrolítica aquosa, contendo os estabilizantes dos pontos quânticos, com pH ajustado de forma a garantir desprotonação dos grupos quelantes. Para síntese divergente (Fig. 19a), os cátions metálicos estão presentes na solução sob a forma de complexos com os estabilizantes. Ao compartimento central é injetado argônio, a fim de promover a diminuição da concentração de oxigênio na solução e promover convecção na solução;
- ✓ *Compartimento anódico*: fechando o ciclo oxirredutivo, para síntese divergente, proposta para a síntese dos pontos quânticos ternários, utilizou-se um eletrodo de aço inoxidável permitindo a oxidação de grupos  $-OH^-$ . O eletrodo de aço foi separado do compartimento central por meio de uma membrana de Nafion<sup>®</sup>, atuando no balanço de carga e massa, como uma ponte salina. Para as eletrólises convergentes (Fig. 19b), utilizou-se uma barra de zinco metálico,

fechando o ciclo eletroquímico, injetando íons  $Zn^{2+}$  na solução para formação dos PQs binários de  $ZnX$  (X: S, Se ou Te).

#### 4.2.1.1 Sistemas de sulfetos e selenetos de prata e índio e recobrimento *in situ* com ZnS

Foi avaliado o efeito das diferentes proporções entre  $Ag^+/In^{3+}$ , nas propriedades ópticas dos sistemas de sulfetos e selenetos de prata e índio, denominados pelas iniciais dos elementos AIS e AISe, respectivamente. Utilizou-se razões entre  $Ag^+/In^{3+}$  no intervalo de 0,5, 0,28, 0,18 e 0,14, foram obtidas por meio da preparação de soluções contendo a estequiometria desejada, utilizando soluções estoque de (0,03 até 0,002 mmol) de  $AgNO_3$  ( $0,25 \text{ molL}^{-1}$ ) e de 0,06 mmol da solução etanoica de  $InBr_3 \cdot 3H_2O$  ( $0,25 \text{ molL}^{-1}$ ) e L-glutationa (0,25 mmol) em 20 mL de água e pH corrigido para 9 com NaOH ( $1 \text{ molL}^{-1}$ ).

No compartimento catódico (-) foi preparou-se junto a interface do eletrodo de grafite uma pastilha contendo 5 mmol de grafite e 0,06 mmol de calcogênio (X: S ou Se) elementar, prensados por 10 minutos a uma pressão de  $3,2 \text{ kgcm}^{-2}$ . A cavidade foi recoberta por um vidro sinterizado de poros entre 170-220  $\mu\text{m}$ , previamente sonicado em solução aquosa de  $NaClO_4$  ( $0,2 \text{ molL}^{-1}$ ) a fim de diminuir o efeito do potencial de junção líquida nas interfaces da cavidade e permitir um caminho iônico para expulsão das espécies eletrogeradas.

O esquema da célula eletroquímica utilizada é apresentado na Fig. 19a.

Ao compartimento anódico (+) foi inserida uma solução  $1,0 \text{ molL}^{-1}$  NaOH a fim de fechar o ciclo oxirredutivo, separado do meio reacional por uma membrana de Nafion<sup>®</sup>. O processo eletroquímico foi conduzido por 386 s a corrente constante de 30 mA, 12 V, totalizando 11,58 C, com inserção de argônio no sistema a fim de promover a agitação do sistema e promovendo convecção na solução. Como o processo de redução para todos os calcogênios testados envolvem, fundamentalmente, dois elétrons, a previsão de carga, seguindo a lei de Faraday foi calculada para  $2e^-$ .

No interior da célula de cavidade, no compartimento central, onde ocorre a liberação *in situ* de espécies  $X^{2-}$  ocorre a formação do  $AgIn_5X_8$  (X: S, Se ou Te) que é acompanhado pela mudança da coloração da solução, tornando-se de tom amarelado a castanho, a depender da proporção  $Ag^+/In^{3+}$  e calcogeneto. As sínteses

de sulfetos e selenetos geram partículas que apresentam luminescência. Após a etapa eletroquímica faz-se o aquecimento a 100 °C, sob refluxo por 10 minutos e armazenadas em refrigerador a 4 °C. As nanopartículas eletrossintetizadas com diferentes razões foram aquecidas até 60 minutos para acompanhamento do crescimento.

O recobrimento com ZnS foi promovido em uma segunda célula de cavidade utilizando uma barra de Zn metálico como anodo de sacrifício, Fig. 19b. Ao compartimento central foi adicionada a solução coloidal. A preparação do compartimento catódico ocorreu de forma similar ao descrito para a formação dos PQs de  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ , utilizando nesse caso 0,04 mmol de  $\text{S}^0$  na eletrólise. O anodo utilizado foi um eletrodo de sacrifício de Zn. O interior da cavidade foi preenchido com 25 mL do AIX coloidal preparado. A eletrólise emparelhada ocorreu sob corrente constante de -30 mA durante um tempo total de 515 s. Os PQs produzidos foram tratados termicamente sob refluxo por um período de 30 minutos para caracterização óptica e estrutural.

#### 4.2.1.2 Sistema de teluretos de prata e índio e recobrimento com ZnS ou ZnSe pós síntese

Para a eletrossíntese dos pontos quânticos de telureto de prata e índio (AlTe) em meio aquoso foi utilizado aparato experimental similar ao usado para síntese de sulfetos e selenetos de prata e índio, mas outros parâmetros precisaram ser avaliados para obtenção do êxito experimental. Sendo detalhado na sessão de resultados e discussão.

Os nanocristais de telureto de prata e índio foram avaliados em dois aspectos que possuem grande influência nas propriedades ópticas do semiconductor: (i) proporção entre metais e calcogeneto e (ii) proporção entre cátions mono- e trivalentes.

A avaliação na proporção entre  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$  foi realizada atendendo as proporções molares 1:2 ( $V_{\text{Ag}^+}$ : 66,5  $\mu\text{L}$  e  $V_{\text{In}^{3+}}$ : 133  $\mu\text{L}$ ), 1:1 ( $V_{\text{Ag}^+}$ : 99,75  $\mu\text{L}$  e  $V_{\text{In}^{3+}}$ : 99,75  $\mu\text{L}$ ) e 2:1 ( $V_{\text{Ag}^+}$ : 133  $\mu\text{L}$  e  $V_{\text{In}^{3+}}$ : 66,5  $\mu\text{L}$ ). Foram utilizados 0,25 mmol de GSH e 0,25 mmol de ácido cítrico, co-estabilizantes. O volume final totalizou 25 mL, tendo pH acertado para 8 com solução de NaOH 3,0 molL<sup>-1</sup> e concentração do eletrólito perclorato de 0,5 molL<sup>-1</sup>.

A avaliação da proporção entre metais/calcoeneto foi realizada variando o número de mol de telúrio elementar inserido no macroeletrodo de grafite: por meio da mistura física entre 6,0 mmol de grafite em pó e diferentes proporções de telúrio elementar (0,0050, 0,0125, 0,0250, 0,0375, ou 0,050 mmol) e a mistura foi prensada sob  $P = 3,2 \text{ kgcm}^{-2}$  por 10 min. O fechamento do eletrodo com o vidro sinterizado foi realizado da mesma forma que relatado anteriormente. A avaliação foi realizada com base na proporção  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$ : 2, foram preparadas as soluções reacionais ( $\text{Ag}^+$ : 0,03325 mmol e  $\text{In}^{3+}$ : 0,01675 mmol, total: 0,050 mmol). A eletrólise divergente foi conduzida sob corrente constante de 30 mA, de forma a completar a carga elétrica necessária para reduzir o montante de calcogênio adicionado, sob fluxo de argônio: 0,0050 mmol Te: 40 s, 1,2 C, 0,0125 mmol Te: 97 s, 2,9 C, 0,0250 mmol Te: 193 s, 5,8 C, mmol Te 0,0375 mmol 286 s, 8,6 C, e 0,050 mmol Te: 353 s, 10,6 C. As sementes de  $\text{AgIn}_5\text{Te}_8$  foram aquecidas (100 °C) por 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20 e 30 min, e guardado sob 4 °C.

A abordagem para inserção dos binários de ZnS e ZnSe foi diferente da utilizada para sulfetos e selenetos de prata e índio, utilizando uma estratégia pós-síntese, misturando em proporções adequadas as soluções de  $\text{AgIn}_5\text{Te}_8$  e ZnS ou ZnSe.

Para adição do ZnS e ZnSe sobre os nanocristais utilizou-se o procedimento reportado por SILVA *et. al* (2021), onde utilizou-se uma solução concentrada de ZnS ou ZnSe para modular a proporção entre calcogênios do núcleo e casca. A eletrólise para obtenção do ZnS ou ZnSe seguiu procedimento o procedimento idêntico ao reportado anteriormente. No entanto, para a preparação do macroeletrodo de grafite, fez-se a mistura física entre 38,3 mg (3,2 mmol) e 0,25 mmol do precursor do calcogeneto (8,1 mg de  $\text{S}^0$  ou 19,7 mg de  $\text{Se}^0$ ). Sendo prensados na cavidade catódica e prensado  $P: 3,2 \text{ kgcm}^{-2}$  por 10 min. A solução do compartimento central da cavidade foi composta por 153,7 mg (0,51 mmol) de GSH e 150,0 mg (2,6 mmol) de  $\text{NaClO}_4$  dissolvidos em 25 mL de água deionizada, e pH ajustado para 7 por gotejamento pela adição de  $1,0 \text{ molL}^{-1}$  NaOH. Uma barra de  $\text{Zn}^0$  foi utilizada como ânodo de sacrifício. A eletrólise emparelhada foi conduzida a corrente constante a 30 mA até a carga elétrica de 50 C, sob injeção de argônio. Após a eletrólise o pH do ZnX (X: S ou Se) foi ajustado para 7, sem posterior tratamento térmico, e guardado a 4 °C.

Os nanocristais de  $\text{AgIn}_5\text{Te}_8/\text{ZnX}$  (X: S ou Se) foram quimicamente preparados pela mistura das soluções de  $\text{AgIn}_5\text{Te}_8$  e ZnX, em proporções apropriadas, e

aquecidas a 100 °C, sob refluxo por 5 min. As razões foram determinadas, considerando o número de mol equivalente dos respectivos íons calcogenetos  $X^{2-}/Te^{2-}$ , tendo as proporções: 0,25, 0,50, 1,00, 1,50. Esta etapa permitiu determinar as condições ideais para promover o deslocamento da banda de emissão da região do infravermelho próximo para o visível. Em ambos os casos, as concentrações dos nanocristais de  $AgIn_5Te_8/ZnS$  e  $AgIn_5Te_8/ZnSe$  foram determinadas assumindo o rendimento eletroquímico de 100 %. Ao final, as soluções foram guardadas a 4 °C, sem luz.

#### 4.2.2 Modulação da cor de emissão de LEDs brancos

Os nanocristais AIS e ZAIS foram precipitados a partir de 1 mL das respectivas soluções coloidais por meio da adição de 1 mL de acetona. Os nanocristais foram separados por centrifugação (6000 rpm) e o sobrenadante extraído com uma pipeta de Pasteur. Os nanocristais isolados foram redispersados em 21  $\mu$ L e água deionizada, obtendo uma solução de alta viscosidade. Um volume de 7 mL de AIS e ZAIS, das redispersões, foram diretamente depositados gota-a-gota sobre LEDs branco (WLED, CTB® BFL-3528, operando com 12 V, 20 mA) e seco sob pressão reduzida, durante 30 min. Os LEDs brancos modificados foram preparados com nanocristais AIS de razão  $[Ag^+/In^{3+}]$  0,28 e 0,18, e a partir dos ZAIS 0,14, para assim obter as emissões na região do vermelho, amarelo e verde, respectivamente. O procedimento foi reportado por Kang et al. e foi utilizado como referência (KANG *et al.*, 2015a).

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS

#### 4.3.1 Caracterização morfológica e estrutural

A caracterização morfológica e estrutural dos pontos quânticos foi realizada através das imagens de transmissão, espectro de energia de dispersão de raios X (EDX) e difração de elétrons em área selecionada (SAED) usando o microscópio eletrônico de transmissão (TEM) Tecnai G2-20-FEI (FEI Company, USA) com potencial de aceleração de 200 kV, usando como suporte para as nanopartículas as

telas de carbono recobertas por cobre (Electron Microscopy Sciences, USA), seguido pela completa secagem a baixa pressão por 24 h. A distribuição de tamanhos das nanopartículas foi obtida com base nas imagens de TEM, selecionando aleatoriamente 200 nanopartículas usando o programa de processamento de imagens (ImageJ, versão 1.50, domínio público, National Institutes of Health).

A estrutura cristalina dos nanocristais foi elucidada por meio da técnica de difratometria de raios-X de pós (PXRD – powder X-ray diffractometry), usando o difratômetro Rigaku, equipado com tubo de raios-x, usando a linha Cu K $\alpha$ :  $\lambda$ : 1,540 Å, 40 kV, 40 mA, com intervalo angular de 10 – 80°, passo de 0,03 °/min e tempo de 4 s. 20 mL dos coloides foram precipitados utilizando a proporção 1:1 de acetona:coloide, submetidos a centrifugação (10 min, 3000 rpm, Hermle Z206A). Em última etapa, os precipitados foram lavados com etanol P.A., secos em forno horizontal (100 °C por 30 min) e macerados em almofariz e pistilo de ágata. A fim de comparar o método de preparação das amostras, os pontos quânticos foram (i) depositados em lâminas de silício e secos sob pressão reduzida e (ii) depositados como pó sobre o porta amostras, após serem macerados em almofariz e pistilo de ágata.

O tamanho das partículas em estado coloidal foi avaliado por espalhamento dinâmico de luz (DLS) e potencial Zeta (ZP) usando o equipamento ZetaPlus (Brookhaven Instruments Corporation, 35 mW red diode laser light, wavelength  $\lambda$  = 660 nm) a partir de 25 pontos. As medidas de ZP foram realizadas a  $25 \pm 2$  °C pelo método de aproximação de Smoluchowski com um conjunto de 25 replicatas. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos com o espectrômetro Bruker ISF66.

Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) foi realizada usando como fonte de excitação a linha K $\alpha$ -Mg (Espectrômetro Amicus, Shimadzu, Japão). As amostras foram concentradas e depositadas gota-a-gota sobre porta amostras de cobre e secos a vácuo. Todos os picos foram corrigidos pela energia de ligação do C (1s) (284,6 eV). As etapas de etching foram realizadas com bombardeamento com íons de argônio (Ag $^+$ , 2 ciclos, 3s/cada, corrente de 50 mA, e potencial elétrico de 0,5 kV).

### 4.3.2 Caracterização óptica

Os espectros de absorção foram obtidos em cubetas de quartzo em um espectrofotômetro UV-visível Agilent 8453 e as curvas de Tauc foram utilizadas para determinar o bandgap óptico. Os espectros de emissão foram obtidos no espectrofluorímetro Fluorog3 Horiba Jobin Yvon (com fenda de excitação e emissão 3 nm) com  $\lambda_{exc}$ : 488 nm. O rendimento quântico para a fotoluminescência foi determinado a temperatura ambiente pela comparação da intensidade de emissão integrada dos  $AgInX_2$  e  $AgInX_2/ZnS$  ( $X: S^{2-}$  e  $Se^{2-}$ ) PQs em solução em comparação com o padrão de Rodamina 6G em etanol anidro, QY: 95%, com idênticas densidades ópticas (considerando a absorptividade molar como sendo a absorção molar, as amostras foram preparadas com absorbâncias entre 0,1 e 0,01), com excitação em 488 nm e mesmas configurações de fendas (BROUWER, 2011). Os espectros de emissão dos nanocristais de telureto de prata e índio ( $AgIn_5Te_8$ , AlTe) sob a forma de coloide foram registrados no espectrofluorímetro Duetta (Horiba) com fendas de excitação 5 nm e de emissão 10 nm. Os espectros de emissão para as ligas de AlTe com ZnS ou ZnSe foram registradas no espectrofluorímetro Fluorolog-3 Horiba Jobin Yvon com fendas de excitação e emissão 3 nm, com  $\lambda_{exc}$ : 488 nm.

Foram construídas curvas de calibração de absorção e emissão, com 5 pontos cada, para o padrão de Rodamina 6G e de cada amostra de pontos quânticos, com valores de absorbância entre 0,01 e 0,1, a fim de evitar processos de reabsorção de fótons. As amostras dos coloides foram diluídas com água deionizada. As faixas de absorbância entre 0,01 e 0,1 no comprimento de onda de excitação de 488 nm, garante a diminuição dos efeitos de espalhamento.

A Eq. 22 foi utilizada para calcular o rendimento quântico dos pontos quânticos.

$$\Phi_f^{QD} = \Phi_f^{st} \cdot \frac{1 - 10^{-A_{st}}}{1 - 10^{-A}} \times \frac{\eta^2}{\eta_{st}^2} \times \frac{I}{I_{st}} \quad (22)$$

Em que  $\Phi_f^{QD}$  e  $\Phi_f^{st}$  são os rendimentos quânticos do ponto quântico e do padrão, respectivamente.  $\eta$  e  $\eta_{st}$  são os índices de refração da amostra e da solução de referência.  $I$  e  $I_{st}$  são as áreas integradas dos picos de emissão da amostra e do padrão, com  $\lambda_{exc}$  específico para o padrão. Os parâmetros  $A$  e  $A_{st}$  são as absorbâncias da amostra e do padrão, respectivamente. Os espectros de emissão dos LEDs modificados também foram registrados utilizando o detector do Fluorog3.

As medidas de espectroscopia de emissão resolvida no tempo foram realizadas no Fluorolog3, usando como fonte de excitação o Nanoled – Horiba, com  $\lambda_{exc}$ : 339 nm, observando o máximo de emissão para cada amostra, com contagem de 1000, sob temperatura de aproximadamente 25 °C.

#### 4.3.3 Resposta fototérmica

Para avaliar o desempenho fototérmico dos nanocristais de AlSe, AlSe/ZnS, AlTe, AlTe/ZnS e AlTe/ZnSe, como pós e coloides, foi utilizado o laser com emissão no infravermelho próximo Ocean Optics ( $\lambda_{exc} = 785$  nm). Utilizando a fibra óptica, com diâmetro do núcleo da fibra de 1000  $\mu$ m. Nas medições da resposta fototérmica dos pós dos nanocristais (30 mg em placa de porcelana, das amostras de AlSe e AlSe/ZnS, 5 mg para amostras do sistema AlTe), uma câmera infravermelha FLIR E5 foi posicionada a 10 cm da amostra (inclinação de 45 °), e a distância entre a sonda e a amostra foi de 5 cm. As amostras sólidas foram irradiadas durante 10 min, e a densidade de potência variou entre 400  $mWcm^{-2}$  e 1.000  $mWcm^{-2}$ . Para as amostras de Teluretos de prata e índio foram utilizados 5 mg dos pós, sendo irradiadas durante 1 min. A placa de porcelana descoberta foi usada como controle negativo.

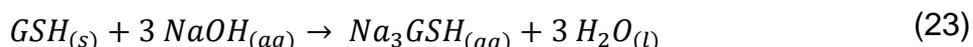
Para a fotorresposta das nanopartículas coloidais, todas as amostras foram padronizadas pela banda de absorção ( $A: 0,2$ ) em  $\lambda_{exc} = 785$  nm. 250  $\mu$ L das soluções coloidais foram dispostos em tubos eppendorf e a distância entre a sonda e a amostra foi de 5 cm. A câmera FLIR E5 foi posicionada a 10 cm da amostra (inclinação de 90°). Eles foram registrados 5 ciclos ligado-desligado. As amostras coloidais foram irradiadas durante 10 min, e a densidade de potência variou entre 400  $mWcm^{-2}$  e 1.000  $mWcm^{-2}$ . O mesmo volume de água destilada foi usado como controle negativo.

## 5 RESULTADOS

Os resultados das sínteses e caracterizações dos sistemas de calcogenetos ( $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$  e  $Te^{2-}$ ) serão apresentados separadamente, a fim de evidenciar a influência da polarizabilidade e dos ânions.

### 5.1 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

A primeira etapa da síntese do sistema ternário consiste em um sistema de química de coordenação, para garantir a disponibilidade dos íons  $Ag^+$  e  $In^{3+}$  em solução. A preparação dos complexos é realizada em água, entretanto o precursor de  $In^{3+}$ , seja  $InBr_3$  ou  $In(NO_3)_3$  são preparados como solução etanoica, para evitar a formação de hidróxido de índio. Inicialmente ocorre a desprotonação do estabilizante GSH em meio alcalino, pH 9, seguindo a Eq. 23.

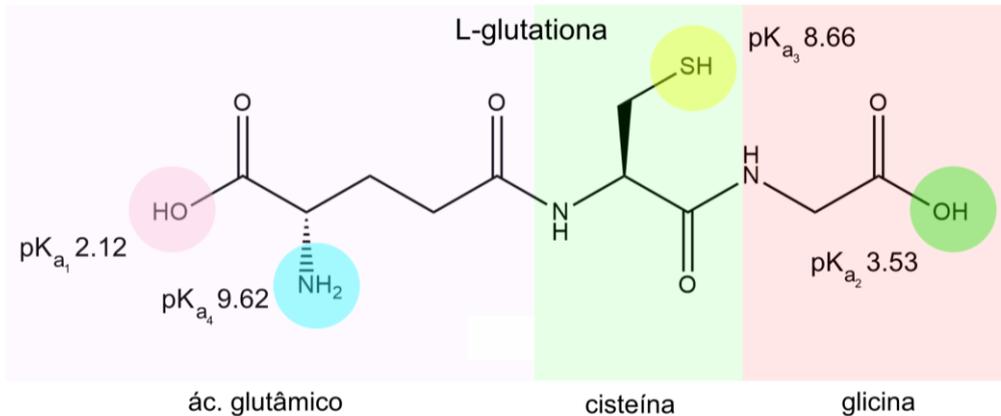


A reação é conduzida em pH 8 (AlTe) e pH 9 (AIS e AISe) para garantir a desprotonação dos hidrogênios ácidos da L-glutationa e também é uma região de estabilidade dos íons  $Ag^+$ ,  $In^{3+}$  e calcogenetos nos respectivos diagramas de Pourbaix (MILLIS; WEAVER; RABENSTEIN, 1993; SADLER; SUN; LI, 1996; THOMPSON *et al.*, 2011).

A Fig. 20 mostra a estrutura molecular do tripeptídeo L-glutationa (GSH), utilizado como agente estabilizante dos pontos quânticos (TUMMANAPELLI; VASUDEVAN, 2015). A glutationa foi selecionada por ser um tripeptídeo de ocorrência natural no fígado dos seres humanos e fundamental para o controle de processos oxidativos, metabolismo de nutrientes e regulação de eventos celulares (FORMAN; ZHANG; RINNA, 2009; WU *et al.*, 2004). Outro fator importante é o fato de ser uma molécula caracterizada como um ligante polidentado, permitindo seu uso como agente complexante e estabilizante dos nanocristais, conferindo também carga negativa para a partículas. A GSH é também conhecida como molécula da juventude, pois ela diminui de concentração no fígado em função da idade e problemas de saúde.

Os grupos funcionais presentes na GSH permitem a atuação durante a síntese dos pontos quânticos de duas formas: inicialmente na coordenação com íons metálicos e na estabilização dos nanocristais, limitando o crescimento e minimizando defeitos cristalinos associados a ligações químicas incompletas na superfície.

Figura 20 – Estrutura do tripeptídeo L-glutationa



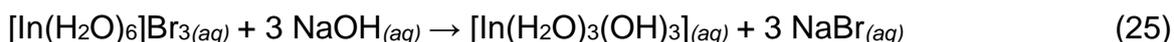
Fonte: Adaptado de Tummanapelli e Vasudevan (2015)

Evidencia-se na estrutura da GSH grupos ionizáveis, que podem participar dos processos de coordenação com íons metálicos:  $-\dot{N}H_2$ ,  $-COOH$  e  $-SH$ , caracterizando um ligante polidentado. Entretanto, para a estabilização dos nanocristais o grupo tiol ( $-SH$ ) é importante, no sentido que o argumento da polarizabilidade indica que é o grupo prioritário para atuar nas ligações incompletas na superfície da nanopartícula. A constante do produto de solubilidade dos sulfetos binários de prata e índio também indicam a prioridade.

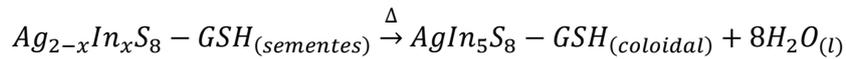
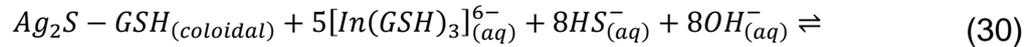
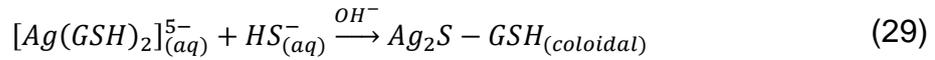
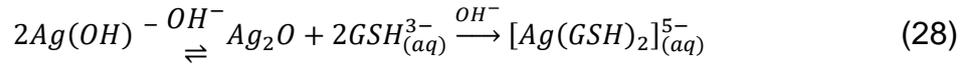
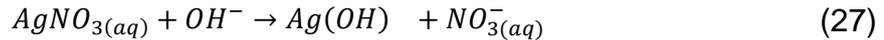
O trabalho foi desenvolvido para síntese dos nanocristais em pH 9 (AIS e AISe) e pH 8 (AITe). Seguindo os experimentos de especiação da GSH em solução de  $Cu^{2+}$ , reportado por Königsberger (2015), na faixa de pH entre 8-10 ocorre a formação majoritária do  $[Cu(GSH)_2]^{4-}$  (para pH 9) e  $[Cu(GSH)_2]^{3-}$  (para pH 8). Sendo assim possível obter complexos estáveis nessa faixa de pH. Outro importante ponto é que para os dois valores de pH o grupo tiol (pK<sub>a3</sub>: 8,66) apresenta-se desprotonado ( $-S^-$ ).

Inicialmente as sínteses foram desenvolvidas com o precursor de índio(III), brometo de índio(III). Dessa forma, o contra-íon possui importância na dinâmica da formação dos complexos e por consequência a formação dos nanocristais.

Duas outras etapas de estabilização dos precursores de  $\text{Ag}^+$  e  $\text{In}^{3+}$  ocorrem simultaneamente. Uma delas é a etapa para a formação do composto de coordenação tribrometo de hexaquaíndio(III), onde os ligantes  $\text{Br}^-$  são deslocados da primeira esfera de coordenação para a segunda, fato que é justificado pela diminuição do valor de pH de 5 para 3, deslocamento apresentado na Eq. 24, associado a hidrólise (PETROSYANTS; ILYUKHIN, 2011). Ao adicionar  $\text{NaOH}_{(aq)}$  ao sistema em condições estequiométricas para levar a neutralização dos  $\text{Br}^-$  (a fim de evitar a formação de brometo de prata) a solução vai tornando-se branca, indicativo da formação do coloide de  $\text{In}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  (AVIVI; MASTAI; GEDANKEN, 2000; XIONG *et al.*, 2013). Com a adição em excesso de  $\text{NaOH}_{(aq)}$  até elevar o valor de pH a 9, ocorre a formação do complexo  $[\text{In}(\text{GSH})_3]^{6-}_{(aq)}$  (Equações 25 e 26).



O nitrato de prata(I) ao interagir com os íons  $\text{OH}^-_{(aq)}$  formam o hidróxido de prata(I) (Eq. 27), e que por efeito de íon comum proveniente da concentração de  $\text{OH}^-$  permanece em solução, formando via deslocamento de equilíbrio o  $\text{Ag}_2\text{O}$  (Eq. 28), como previsto no diagrama de Pourbaix da prata (THOMPSON *et al.*, 2011). Experimentalmente, observa-se ao acertar o pH a mudança de coloração da solução de transparente para um tom castanho claro. Nas condições finais de pH forma-se o complexo  $[\text{Ag}(\text{GSH})_2]^{5-}_{(aq)}$  (LEUNG *et al.*, 2013). A Eq. 29 mostra a primeira etapa de reação que considera a formação do sulfeto de prata(I), mas que por maior disponibilidade de complexos de índio(III) também poderia haver a formação do  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Com estas etapas justifica-se ter disponíveis em solução íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{In}^{3+}$ , sob a forma de complexos com glutationato, para a etapa de eletrorredução dos calcogênios e formação *in situ* dos calcogenetos, Eq. 30. De modo complementar no diagrama de Pourbaix da prata e índio, para pH 9 e abaixo da linha de redução do oxigênio, temos uma zona de estabilidade de  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$  e  $\text{In}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  (THOMPSON *et al.*, 2011).



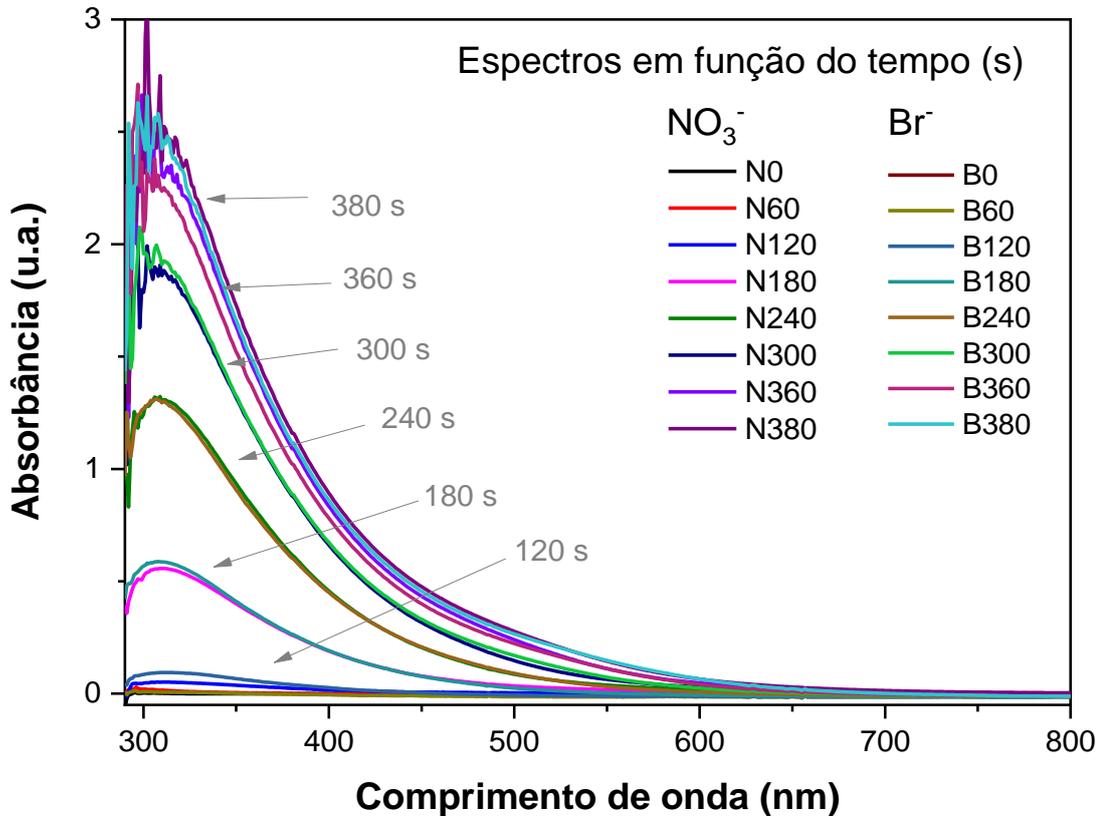
As sementes ilustradas na Eq. 30, fazem menção aos primeiros núcleos de nanocristais a serem formados. Já os compostos assinalados como coloidal encontram-se em escala de 2-7 nm, em média.

A solução etanoica  $InBr_3$  foi a fonte de íons  $In^{3+}$  para as sínteses de sulfetos e selenetos de prata e índio, no início do trabalho experimental. Para a formação dos Teluretos e continuidade dos experimentos com os demais calcogenetos ternários foi utilizada a solução etanoica de  $In(NO_3)_3$ , como solução fonte de íons  $In^{3+}$ . A diferença fundamental entre as duas estratégias está na labilidade dos ânions  $Br^-$  e  $NO_3^-$ . Uma observação experimental é que partindo dos nitratos dos metais de transição, a etapa de complexação entre os cátions  $Ag^+$  e  $In^{3+}$  com os glutationatos ocorre mais rapidamente. Temporalmente, a etapa de preparação dos complexos partindo dos brometos está em escala de minutos (aproximadamente 10 minutos) e partindo dos nitratos está em escala de segundos (aproximadamente 20 segundos).

Este comportamento é justificado pela dureza dos ânions  $NO_3^-$  e  $Br^-$ . O  $NO_3^-$  é uma base dura e o  $Br^-$  é uma base de fronteira, sendo mais polarizável que o  $NO_3^-$ . Os cátions metálicos  $In^{3+}$  e  $Ag^+$  são classificados como duro e macio, respectivamente (ESSINGTON, 2003; PEARSON, 1968). Como as etapas propostas para reação dependem da inicial formação de hidróxidos dos metais, a saída dos brometos ligados diretamente aos cátions  $Ag^+$ , não é favorecida, tendo a formação dos hidróxidos e consequente formação do  $Ag_2O$  por efeito de concentração  $[OH^-]$ .

A fim de evidenciar o efeito do ânion ( $Br^-$  e  $NO_3^-$ ) na formação dos primeiros núcleos do nanocristal ternário e se o uso de uma diferente fonte de  $In^{3+}$  teria influência nas propriedades ópticas, fez-se a eletrorredução do enxofre molecular para obtenção do  $AgIn_5S_8$  NC [ $Ag^+/In^{3+} = 0,5$ ] na presença dos complexos formados por contra-íons  $Br^-$  e  $NO_3^-$ .

Figura 21 - Comparação da eletrossíntese de  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  0,5 partindo do precursor de  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{InBr}_3$



Fonte: O autor (2021)

O experimento foi conduzido com todos os demais parâmetros experimentais fixados, a fim de verificar o efeito exclusivo do contra-íon. A formação das sementes foi acompanhada *in situ* por espectroscopia de absorção na região do UV-vis e o resultado apresentado na Fig. 21.

Observa-se que o contra-íon não interfere na etapa de nucleação, dessa forma, a eletrossíntese dos nanocristais ternários em água, utilizando diferentes sais precursores de  $\text{In}^{3+}$  não influencia nos nanocristais formados. O contra-íon também não apresenta problemas eletrossintéticos em relação a formação de subprodutos, visto que o produto de solubilidade dos brometos ou nitratos dos metais de transição trabalhados possuem maior valor do que os respectivos calcogênios.

## 5.2 DIFERENÇAS NA SÉRIE DOS CALCOGÊNIOS

Ao sintetizar calcogênios de metais, observa-se diferentes tendências reacionais dentro da série dos calcogênios. Considerando os *pontos quânticos* mais



oxidados a forma elementar. Os íons  $O^{2-}$  combinam-se com  $H^{+}_{(aq)}$ , provenientes da autoprotólise da água, formando o ânion  $OH^{-}_{(aq)}$ , notavelmente estável. De forma similar o sulfeto  $S^{2-}_{(aq)}$  forma o  $HS^{-}_{(aq)}$ . Entretanto, os ânions  $Se^{2-}_{(aq)}$  e  $Te^{2-}_{(aq)}$  formam diretamente  $H_2Se$  e  $H_2Te$ , e como visto nos diagramas de Pourbaix, podem gerar poliselenetos e diteluretos (Figs. 15 e 16). Isto é devido ao decréscimo da estabilidade do ânion em solução ( $X^{2-}_{(aq)} \rightarrow HX^{-}_{(aq)} \rightarrow H_2X$ ) (WELLS, 1975).

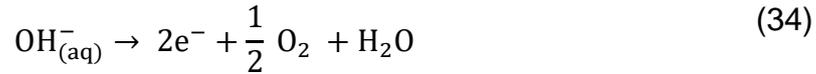
A força dos ácidos fracos formados em ordem crescente:  $H_2Te > H_2Se > H_2S > H_2O$ , tendo os seguintes valores de  $pK_a$ : 2,6, 3,89, 7,04, 14, respectivamente. Esses parâmetros indicam que os ácidos formados pela hidrólise do  $Se^{2-}$  e  $Te^{2-}$  apresentam relativa estabilidade, não tendo intermediários estáveis como o  $HS^{-}$  e  $HO^{-}$ .

### 5.3 SULFETO DE PRATA E ÍNDIO

As eletrossínteses dos nanocristais de ternários de sulfeto de prata e índio e suas ligas com ZnS foram conduzidas em pH 9, na presença dos complexos de  $In^{3+}$  e  $Ag^{+}$  com L-glutationato. O pH foi controlado durante a reação para garantir a máxima estabilidade dos íons  $Ag^{+}_{(aq)}$ ,  $In^{3+}_{(aq)}$  e  $HS^{-}_{(aq)}$ , termodinamicamente previsto pelos respectivos diagramas de Pourbaix (BOUROUSHIAN, 2010; THOMPSON *et al.*, 2011). Inicialmente, os complexos  $[Ag(GSH)_2]^{5-}$  e  $[In(GSH)_3]^{6-}$  em solução eletrolítica de  $NaClO_4$ , presentes no interior do compartimento central da célula de cavidade, foram mantido sob fluxo de argônio, afim de diminuir a disponibilidade de oxigênio na água e promover convecção (Fig. 19a) (DEFERM *et al.*, 2017; LEUNG *et al.*, 2013; SADLER; SUN; LI, 1996). A eletrólise foi iniciada, sob convecção forçada, para preparar os nanocristais de AIS.

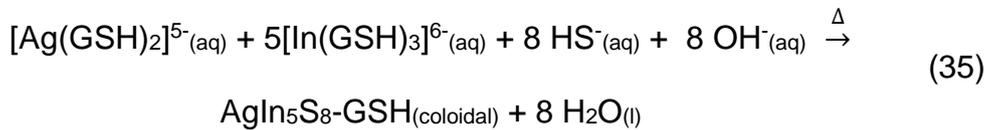
O enxofre elementar ( $S^0$ ) foi misturado com pó de grafite, formando o macro eletrodo; com a passagem de corrente elétrica ocorreu a redução do calcogênio gerando ânions  $S^{2-}_{(aq)}$  (Eq. 32). Devido a repulsão eletrostática, os ânions  $S^{2-}$  foram expelidos do cátodo, migrando para o compartimento central. Em água, os ânions  $S^{2-}_{(aq)}$  reagem com a água e formam o  $HS^{-}_{(aq)}$ , em equilíbrio, Eq. 33. Simultaneamente, grupos  $OH^{-}$  são oxidados (Eq. 34) no compartimento anódico (tela de aço inoxidável) separada pela membrana de Nafion<sup>®</sup>.





Os potenciais eletroquímicos aplicados (VOC: ~ 10 V) são suficientes para atender aos parâmetros termodinâmicos de redução.

O processo de formação das sementes/núcleos dos nanocristais de AIS ocorre durante a eletrólise, com a constante adição de íons de  $\text{HS}^{-}_{(\text{aq})}$ . O crescimento das partículas ocorre durante o tratamento térmico. Os primeiros núcleos, clusters A expressão geral para as etapas de nucleação e crescimento dos nanocristais é apresentado na Eq. 35:



O procedimento proposto para a formação da casca de ZnS sobre a superfície dos nanocristais de AIS foi conduzido durante a eletrólise emparelhada, ou seja, com a redução do enxofre elementar para formação de espécies  $\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$  (Eq. 32) e oxidação do anodo de sacrifício de  $\text{Zn}^0$  a  $\text{Zn}^{2+}$  (Eq. 36). A adição do  $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$  a estrutura do nanocristais ternário promove a formação dos nanocristais de  $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-ZnS}$  (Eq. 37).



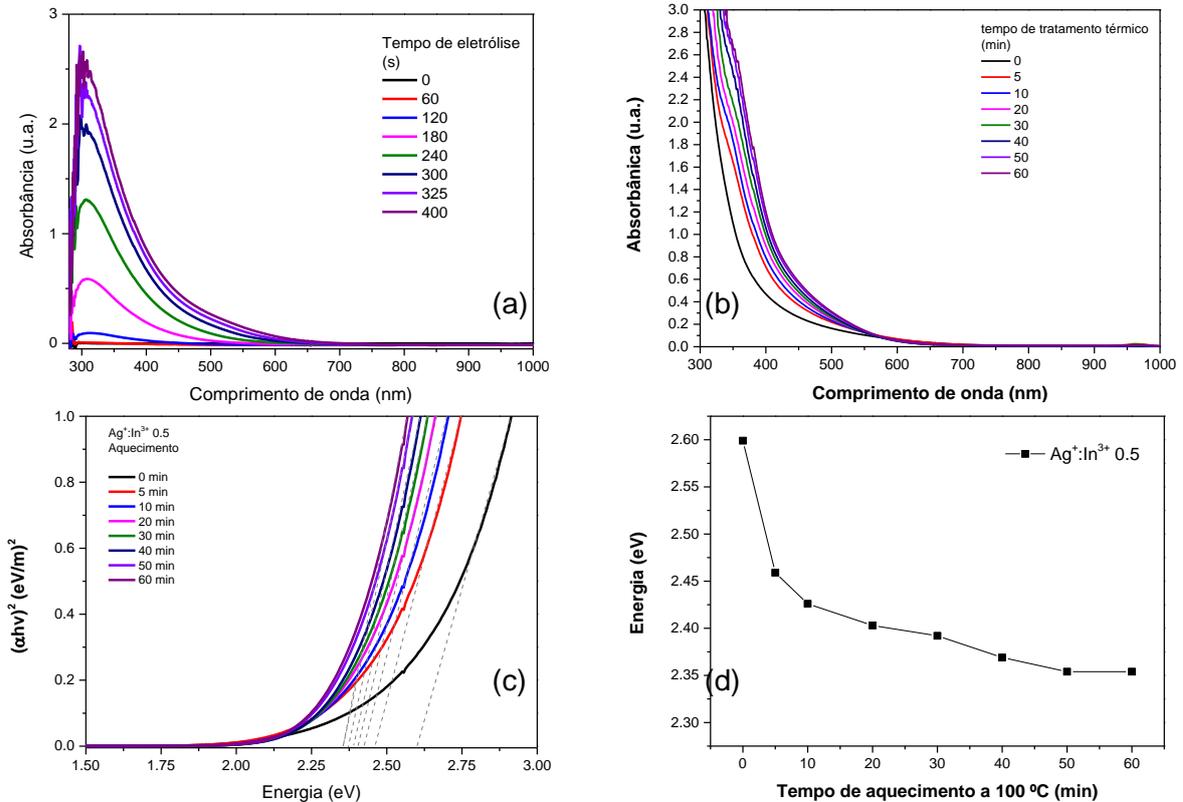
### 5.3.1 Etapas de nucleação durante a eletrólise e crescimento das partículas durante o aquecimento

A nucleação dos nanocristais semicondutores ternários de sulfetos de prata e índio foi avaliada por espectroscopia de absorção na região do UV-vis, durante a eletrólise. Utilizou-se a solução precursora dos complexos metálicos, como branco para as medidas, a fim de observar apenas os efeitos de nucleação do sulfeto metálico. Para as medidas, foram coletadas alíquotas em tempos pré-determinados.

A Fig. 22a apresenta a evolução dos espectros de absorção em função do tempo de eletrólise. O espectro foi obtido utilizando a própria solução contendo os complexos de  $\text{Ag}^+$  e  $\text{In}^{3+}$  com o ânion glutionato, na presença do eletrólito em pH 9. Observa-se que desde o início da reação ocorre a formação de uma banda contínua de absorção, caracterizando um material que possui estados intragap. Durante todos os tempos de eletrólise aferidos, obteve-se bandas de absorção contínuas e que sofreram deslocamento batocrômico, associado ao crescimento dos nanocristais. A Fig. 22b apresenta o efeito do tempo de tratamento térmico no perfil de absorção óptica dos nanocristais semicondutores. Observou-se que com aumento do tempo de tratamento térmico o deslocamento batocrômico tornou-se mais pronunciado, indicando o crescimento dos nanocristais. O fenômeno de luminescência destes nanocristais semicondutores não depende apenas do fator de escala, tal como descrito de forma teórico-experimental para os nanocristais semicondutores bem estabelecidos, como por exemplo, o CdTe (TRINDADE; O'BRIEN; PICKETT, 2001). Os nanocristais semicondutores ternários tem sua emissão como uma função da mistura entre os fatores de confinamento quântico: sendo um relativo à escala e outro aos defeitos cristalinos/eletrônicos na estrutura, que originam estados doadores e aceitadores (ALDAKOV; LEFRANÇOIS; REISS, 2013b).

Esperava-se a observação de bandas de absorção referentes ao  $\text{Ag}_2\text{S}$  (espectro contínuo que estende desde o NIR até o UV) (JIANG; WANG; CHEN, 2015) ou do  $\text{In}_2\text{S}_3$  ( $\lambda_{\text{máx}}$ : 310 nm), (CHEN, J.; LIU; GAO, 2016) tendo a progressiva inserção de um íon frente a outro, porém, possivelmente a escala temporal deste processo é mais curta do que o limite da técnica de absorção. No entanto, a partir da extrapolação das curvas de Tauc pode-se avaliar a evolução do bandgap do nanomaterial em função do tempo de tratamento térmico. Os resultados são apresentados na Fig. 22c.

Figura 22 - Acompanhamento por espectroscopia UV-vis da nucleação e crescimento do sistema AIS [Ag<sup>+</sup>/In<sup>3+</sup>: 0,5]



Fonte: O autor (2021)

Com o aumento do tempo de tratamento térmico observa-se a diminuição do valor de energia do *bandgap* óptico. Entretanto este dado não pode ser correlacionado apenas com o crescimento dos nanocristais, mas também com o aumento dos defeitos cristalinos/eletrônicos que promovem estados intragap. A Fig. 22d apresenta a diminuição da energia do bandgap em função do tempo. Observou-se que após os 10 min de tratamento térmico ocorre a estabilização da energia de bandgap dos nanocristais, tendo variação da ordem de 10<sup>-2</sup> eV. Com base neste resultado optou-se pelo tempo de tratamento térmico de 10 min. As mínimas variações de bandgap óptico estão relacionadas com a geração de novos defeitos eletrônicos, por meio da inserção de defeitos cristalinos.

Após a definição das condições de tratamento térmico, fez-se o estudo sistemático do efeito da modulação da razão molar entre cátions Ag<sup>+</sup>/In<sup>3+</sup>, a fim de modular e sintonizar as bandas de emissão, na janela do NIR até o visível, e determinar o rendimento quântico dos nanocristais eletrossintetizados.

### 5.3.2 Modulação das propriedades ópticas do sistema de sulfetos – Ag<sup>+</sup>/In<sup>3+</sup>

Os nanocristais obtidos com diferentes razões molares entre cátions mono- e trivalentes foram inicialmente caracterizados por espectroscopia de absorção na região do UV-vis. É relatado na literatura específica que o aumento do teor de cátions monovalentes e de maior polarizabilidade promovem o deslocamento batocrômico do sistema, com a introdução de estados doadores e aceitadores (HAMANAKA *et al.*, 2011).

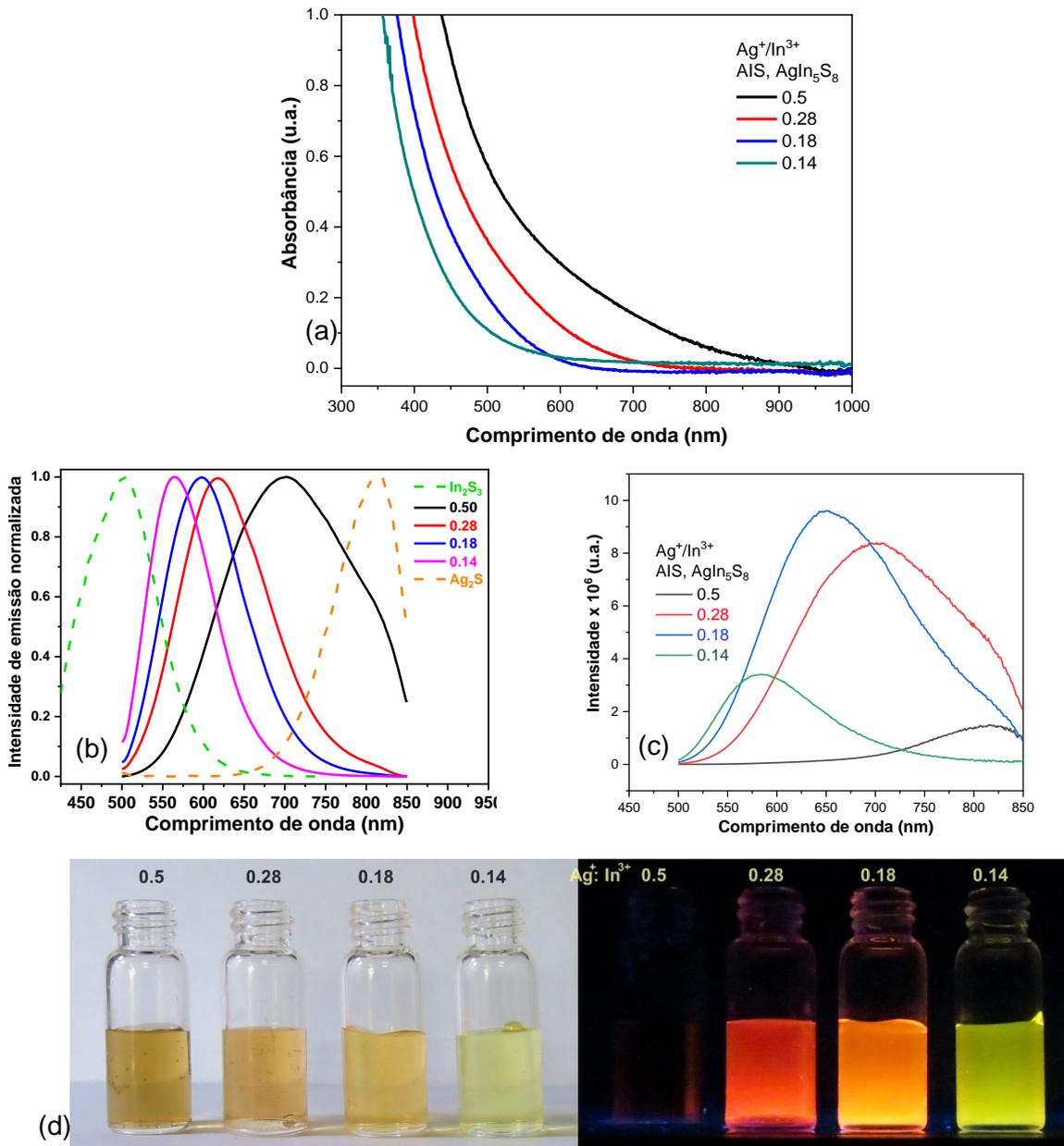
Para o sistema AIS, a razão molar entre Ag<sup>+</sup>/In<sup>3+</sup> foi variada entre 0,5 até 0,14. Os valores de proporção foram baseados nos resultados experimentais reportados por (REGULACIO *et al.*, 2013) para síntese de AIS em meio aquoso via estratégia química. Dessa forma, avaliou-se não apenas o papel do cátion monovalente como formador da estrutura, como também seu papel como dopante. Os espectros de absorção na região do UV-vis são apresentados na Fig. 23a. De forma independente da razão molar, são observadas bandas de absorção discretas, associado ao número de estados aceitadores e doadores (HAMANAKA *et al.*, 2013; MANSUR, A. A. P. P. *et al.*, 2017).

Para composições ricas em Ag<sup>+</sup> ([Ag<sup>+</sup>/In<sup>3+</sup> = 0,5]) os nanocristais de AIS mostraram contínuos de absorção iniciados desde o NIR ( $\lambda_{abs, i} = 800$  nm) até o UV. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento de estados intragap introduzidos por defeitos cristalinos pontuais, ocasionados pela substituição de posições de In<sup>3+</sup> por Ag<sup>+</sup>,  $Ag_{In^{3+}}^{+''}$ , um estado doador de carga, e centro de recombinação de carga.

Com a redução da razão molar de 0,5 até 0,14, observa-se um deslocamento hipsocrômico das bandas contínuas de absorção. Resultados relacionados com a diminuição dos estados intragap presentes nos nanocristais. A diminuição da quantidade de Ag<sup>+</sup> na estrutura dos nanocristais, torna a estrutura mais próxima a estrutura do In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, diminuindo o número de estados aceitadores ( $Ag_i^+$ ) e doadores ( $Ag_{In^{3+}}^{+''}$ ) (HATTORI; AKAMATSU; KAMEGASHIRA, 1992; JAFFE; ZUNGER, 1984; YOU *et al.*, 2001).

De modo complementar aos espectros de absorção na região do UV-vis, os espectros de emissão apresentados na Fig. 23b, mostram que, com a diminuição da razão entre íons prata e índio ocorre o deslocamento hipsocrômico das bandas de emissão.

Figura 23 - Espectros de absorção (a), emissão normalizados (b), emissão não normalizados (c) e nanocristais AIS sob excitação em 365 nm (d).



Fonte: O autor (2021)

Os espectros de emissão, Fig. 23b, mostraram um perfil assimétrico, sendo indicativo de defeitos estruturais ou crescimento dos nanocristais em um eixo preferencial, como observado em outros trabalhos (CHEN, S. *et al.*, 2016; MAO *et al.*, 2011, 2013). A Fig. 23c mostra os espectros de emissão sem normalização, evidenciando que a proporção 0,18 é a de maior intensidade de emissão. A variação da razão molar [Ag<sup>+</sup>/In<sup>3+</sup>] entre 0,5 até 0,14 permitiu a modulação das bandas de emissão, tendo um deslocamento hipsocrômico (701 nm para 564 nm). Os valores

de largura a meia altura (FWHM) das bandas de emissão para essas razões apresentaram a tendência ao estreitamento (213 nm para 96 nm). Os valores foram apresentados em detalhe na Tabela 2, entradas entre 1 - 4. Sendo um indicativo de que o crescimento do nanocristal é relacionado com a quantidade de íons de prata na solução precursora.

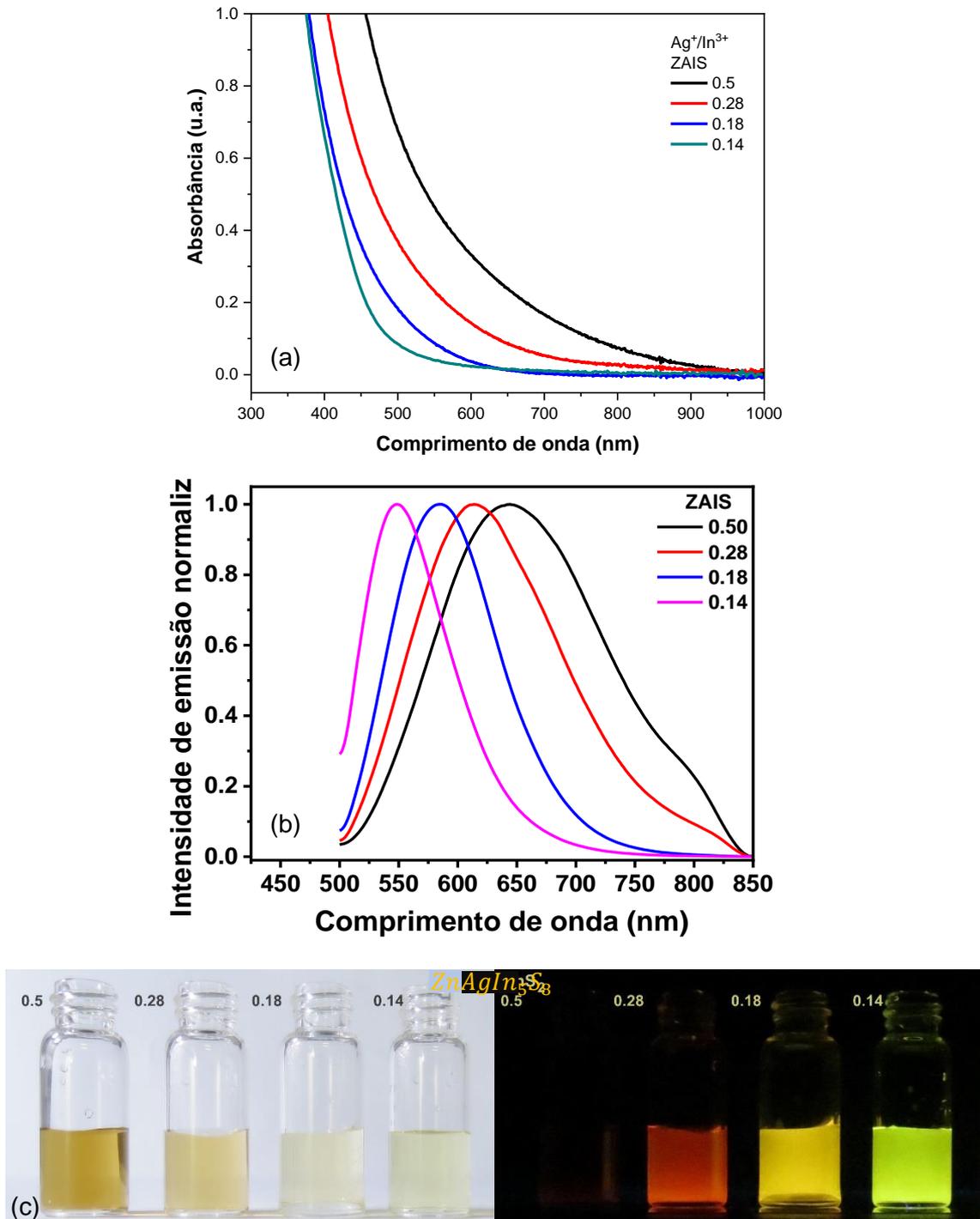
A Fig. 23d apresenta as amostras de AIS, com proporções entre 0,5 – 0,14, sem excitação no UV e sob excitação na região do UV-A (365 nm). Observa-se que com a diminuição da quantidade de prata, a solução torna-se mais amarelada, indicando que há um estreitamento na absorção na região do visível. As amostras sob excitação em 365 nm apresentam luminescência desde o vermelho/NIR (AIS 0,5,  $\lambda_{em}$ : 701 nm), vermelho (AIS 0,28,  $\lambda_{em}$ : 618 nm), alaranjado (AIS 0,18,  $\lambda_{em}$ : 597 nm) até o amarelo (AIS 0,14,  $\lambda_{em}$ : 564 nm).

Ao conduzir a eletrólise do ZnS a fim de obter a estrutura do tipo núcleo@casca, observou-se nos espectros de absorção o mesmo perfil de bandas contínuas de absorção, Fig. 24a. Sendo um indicativo de que a inserção do  $Zn^{2+}$ , não diminuiu o número de defeitos eletrônicos, mas sim inseriu novos que atuam como aceitadores e doadores.

Os espectros de emissão dos nanocristais de sulfeto de prata e índio recobertos por sulfeto de zinco (ZAIS) (Fig. 24b) apresentaram deslocamento hipsocrômico (646 nm até 548 nm), com a diminuição da razão entre  $Ag^+/In^{3+}$ . Os valores de largura a meia altura das bandas de emissão também sofreram diminuição (171 nm até 88 nm), apresentado em detalhes na Tabela 2, entradas 5 até 8.

Ao comparar os sistemas AIS (Tabela 2, entradas 1 até 4) e ZAIS (entradas de 5 até 8), para as respectivas razões  $Ag^+/In^{3+}$ , observa-se que ao inserir o  $Zn^{2+}$  na estrutura do semiconductor ternário ocorrem deslocamentos hipsocrômicos e diminuição dos valores de largura a meia altura das bandas de emissão. Estes resultados são indicativos de que a inserção do  $Zn^{2+}$  ocorre por troca iônica, formando uma liga homogênea (SONG *et al.*, 2016).

Figura 24 - Espectros de absorção (a), emissão (b) e nanocristais ZAIS sob excitação em 365 nm (c).



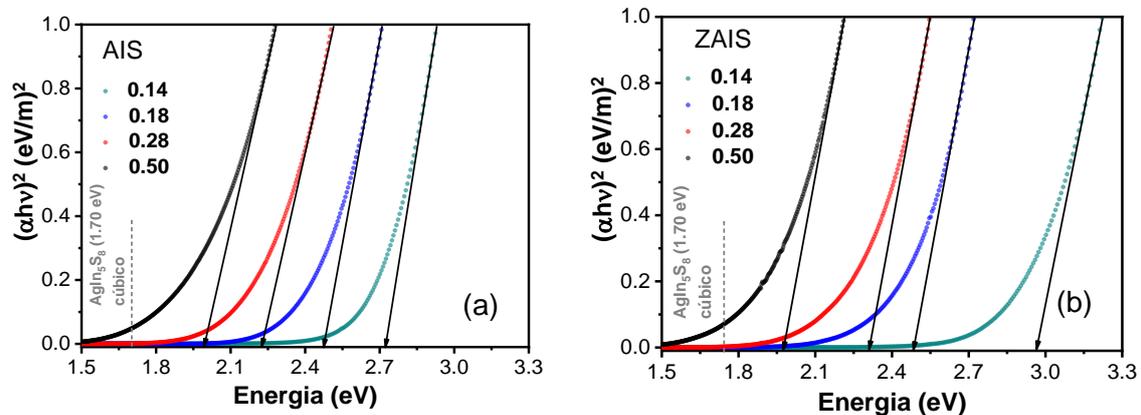
Fonte: O autor (2021)

Entretanto, o a inserção do ZnS não induz a um aumento do rendimento quântico nas amostras de ZAIS, exceto para razão  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$  0,14 (entrada 8). Isto pode ser relacionado a geração de novos estados intragap, onde os íons  $\text{Zn}^{2+}$  são introduzidos na estrutura via defeitos cristalinos de Frenkel, que podem favorecer

processos de reabsorção. Os grupos de Song et al., (2015b) e Mao et al. (2013) mostraram que a adição do ZnS sobre os nanocristais de AIS promove a redução da quantidade de  $\text{Ag}^+$  na estrutura (efeito de troca iônica do  $\text{Ag}^+$  por  $\text{Zn}^{2+}$ ) e o respectivo aumento da quantidade de  $\text{Zn}^{2+}$  sem maiores mudanças no bandgap óptico.

Os valores de bandgap óptico dos nanocristais obtidos pela extrapolação das curvas de Tauc para as amostras de AIS (Fig. 25a) e ZAIS (Fig. 25b), apresentaram valores na faixa a partir de 1,97 até 2,96 eV, dependendo da razão  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$ . A determinação do bandgap foi feita inicialmente considerando que o semiconductor ternário é um semiconductor de bandgap direto (SURAM; NEWHOUSE; GREGOIRE, 2016).

Figura 25 - Curvas de Tauc para determinação do bandgap dos sistemas AIS e ZAIS



Fonte: O autor (2021)

Os nanocristais com altas quantidades de  $\text{Ag}^+$ , apresentaram os menores valores de bandgap, devido ao alto número de defeitos eletrônicos associados aos defeitos pontuais aceitadores ( $\text{Ag}_i^+$ ) e doadores ( $\text{Ag}_{\text{In}^{3+}}^{+''}$ ) de carga (BOSE *et al.*, 2014). O valor do bandgap de 1,97 eV, observado para AIS NC (preparados para razão 0,5) são maiores que o bandgap óptico descrito para a fase cúbica do sulfeto de prata e índio ( $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ ,  $E_g$  : 1,70 eV) prevista no diagrama de fases (Fig. 11), sendo um indicativo de regime de confinamento quântico (JAFFE; ZUNGER, 1984; SHAY *et al.*, 1974) Com a diminuição da razão  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$  os valores de bandgap aumentaram até 2,73 eV, tornando-se mais próximo do bandgap óptico do sulfeto de índio(III) ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $E_g$ : 2 – 3,2 eV) (BOUABID *et al.*, 2004).

Para os nanocristais ZAIS, o deslocamento para maiores valores de bandgap óptico foi observado após a adição do  $\text{Zn}^{2+}$ , ocorrendo devido a diminuição da quantidade de  $\text{Ag}^+$  na estrutura. Para todas as razões  $\text{Ag}^+:\text{In}^{3+}$  testadas, após a

inserção do  $Zn^{2+}$  houve aumento do valor do  $E_g$ , salvo para a razão 0,5. A substituição preferencial – considerando fatores de polarizabilidade dos cátions -, de íons  $Ag^+$  por  $Zn^{2+}$  na estrutura permitiu a modulação do bandgap dos semicondutores, porém para composições ricas em  $Ag^+$  (0,5) a quantidade de  $Zn^{2+}$  não foi suficientemente grande para reduzir/inserir novos defeitos pontuais, com efeitos observáveis nas condições de análise.

É apresentado na Tabela 2 o sumário das propriedades ópticas dos sistemas ternários de sulfeto de prata e índio. Para os nanocristais de AIS, foi possível observar que o rendimento quântico dos nanocristais aumentou progressivamente de 1,3 % para 16,6 % (Tabela 2, entradas 1 até 4) com a diminuição da razão  $Ag^+/In^{3+}$ , tendo como valor máximo o de 16 %, para a razão 0,18  $Ag^+/In^{3+}$  (entrada 3). Estes resultados são maiores que os reportados em outros trabalhos em condições similares, usando sistemas de solventes aquosos (3,0 %) (MANSUR, A. A. P. *et al.*, 2019) e orgânicos (11,0 %) (MAO *et al.*, 2013). Os maiores rendimentos quânticos foram observados para as nanopartículas de ZAIS foram de 12,2 %, também para a razão 0,18 [ $Ag^+/In^{3+}$ ] (Tabela 2, entrada 7).

Tabela 2 - Propriedades ópticas dos sistemas AIS e ZAIS:  $E_g$ , comprimento de onda máximo de emissão ( $\lambda_{em}$ ), largura a meia altura (FWHM) e rendimento quântico (QY)

Entrada	Amostra ( $Ag^+/In^{3+}$ )	$E_g$ (eV)	$\lambda_{em}$ (nm)	FWHM (nm)	QY (%)
1	AIS (0,5)	1,99	701	213	1,3
2	AIS (0,28)	2,22	618	129	12,7
3	AIS (0,18)	2,48	597	116	16,6
4	AIS (0,14)	2,73	564	96	6,7
5	ZAIS (0,5)	1,97	646	171	1,2
6	ZAIS (0,28)	2,31	614	147	6,2
7	ZAIS (0,18)	2,48	584	108	12,2
8	ZAIS (0,14)	2,96	548	88	10,0

Fonte: O autor (2021)

A Tabela 3 mostra uma breve comparação com outros trabalho, em função do meio reacional e os valores de rendimento quântico obtidos. Observa-se que os maiores QY reportados para o sistema AIS são de nanocristais sintetizados em sistemas orgânicos, de constante dielétrica ( $\epsilon \sim 5-10$ ). Para as estratégias em meio aquoso ( $\epsilon$ : 80,1 a 25 °C e 55,3 a 100 °C) os valores são menores, quando comparados com os orgânicos, tendo seus melhores resultados em função da estratégia de nucleação e crescimento das partículas.

Tabela 3 - Comparação dos rendimentos quânticos de nanocristais de AIS e ZAIS para diferentes estratégias sintéticas.

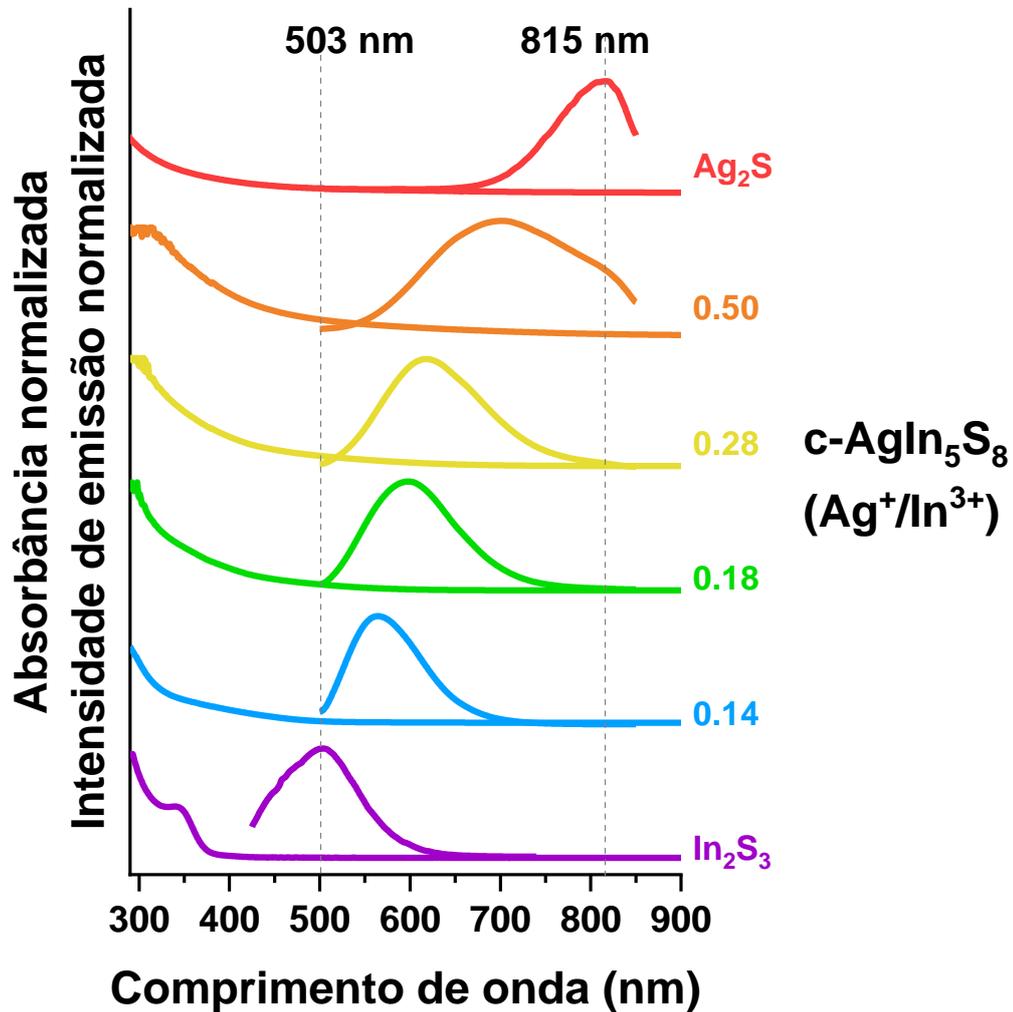
Autor	Estratégia / meio	Estabilizante	QY %	Padrão / $\lambda_{abs}$
(DAI <i>et al.</i> , 2012)	Decomposição térmica / orgânico	octilamina e oleilamina	70 %	-
(TAN <i>et al.</i> , 2015)	Banho térmico / orgânico	MDP, polímero multidentado (-SH e -COOH)	34 %	Indocianina verde
(REGULACIO <i>et al.</i> , 2013)	Banho térmico / aquoso	PAA, ácido poliacrílico / MAA, ácido mercaptacético	20 %	Fluoresceína, 470 nm
(LUO <i>et al.</i> , 2012)	Refluxo / aquoso	GSH	15 %	R6G
(MANSUR, A. A. P. <i>et al.</i> , 2019)	Banho térmico/ aquoso	CMC, carboximetilcelulose	3 %	R6G/ 488 nm
Neste trabalho	Eletroquímica / aquoso	GSH	16,6 %	R6G / 488 nm

Fonte: O autor (2021)

Considerando a teoria de ácidos e bases de Pearson, o íon  $Ag^+$  pode ser considerado como um ácido mole e o  $In^{3+}$  como um ácido duro, como descrito na Tabela 1 (PEARSON, 1968). Estes íons possuem diferenças intrínsecas quanto as suas reatividades, que podem ser relacionadas com a polarizabilidade e fator de covalência da interação com espécies químicas. Sendo esta última afirmação baseada na teoria de Klopman, considerando os orbitais de fronteira (KLOPMAN, 1968). Os cátions de  $Zn^{2+}$  podem ser classificados como ácidos de fronteira, e podem ser facilmente interagir com os ânions  $S^{2-}$ , que podem ser classificados como as bases menos polarizáveis de Pearson para a série dos calcogênios, onde com respeito a polarizabilidade o  $S^{2-} < Se^{2-} < Te^{2-}$  (PEARSON, 1968; YAREMA; YAREMA; WOOD, 2018). Os ânions  $S^{2-}$  e  $HS^-$  podem ser classificados como bases moles de Pearson quando comparado com outros ânions da série, como o  $O^{2-}$ .

Devido a razão carga/raio, os íons  $Zn^{2+}$  possuem maiores coeficientes de difusão e, dessa forma, são hábeis para difundir na rede de AIS e assumir posições de cátions de maior polarizabilidade, como o  $Ag^+$ , sem a formar uma estrutura do tipo núcleo@casca. A hipótese de que a adição dos íons  $Zn^{2+}$  a estrutura cristalina ocorre via uma pseudo-reação no estado sólido, mediada por troca iônica. Onde os íons  $Zn^{2+}$ , por troca iônica, substituem uma posição de  $Ag^+$  via defeitos cristalinos de Frenkel na direção oposta, fazendo os íons  $Ag^+$  migrarem na direção oposta, para a superfície do nanocristal. (MAO *et al.*, 2013).

Figura 26 - Espectros de absorção e emissão do  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  e  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  com diferentes razões de  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$



Fonte: O autor (2021)

A Fig. 26 mostra a modificação das propriedades ópticas dos semicondutores a partir da mistura de composições de  $\text{In}_2\text{S}_3$  e  $\text{Ag}_2\text{S}$  previstas no diagrama de fases ternário. Observa-se o progressivo alargamento das bandas de emissão do  $\text{In}_2\text{S}_3$  até o  $\text{Ag}_2\text{S}$ , e o deslocamento do máximo de emissão para próximo do  $\text{Ag}_2\text{S}$  com o aumento do teor de  $\text{Ag}^+$  na liga ternária de AIS.

A espectroscopia de emissão resolvida no tempo foi utilizada para compreender a influência da quantidade de íons  $\text{Ag}^+$  e a progressiva inserção de  $\text{Zn}^{2+}$  na estrutura do semicondutor ternário AIS. O método permite identificar processos de emissão associados a recombinação e a processos de transferência de carreadores de carga fotogerados. As curvas de decaimento foram simuladas para os nanocristais de AIS

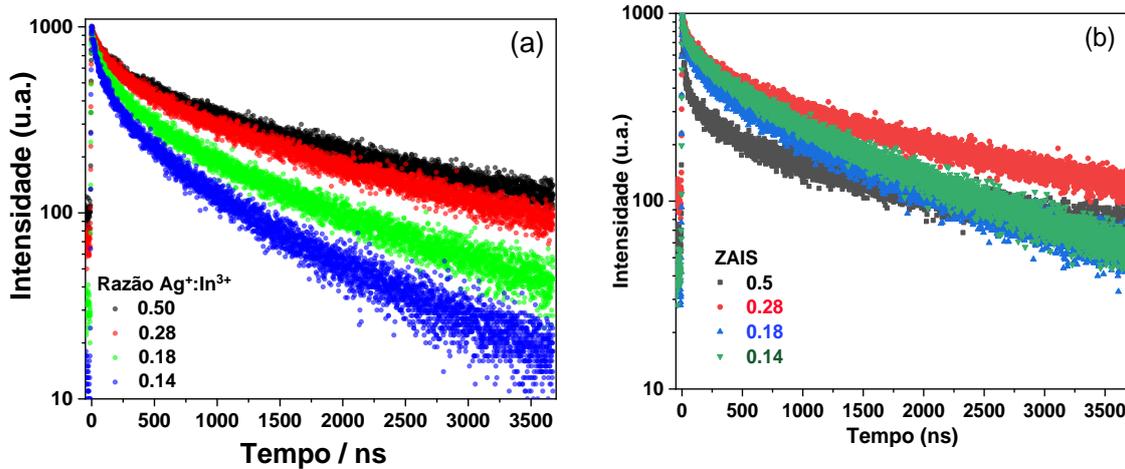
usando ajustes tri-exponenciais, como apresentado na Fig. 27a. O tempo de vida médio é descrito pela expressão 38:

$$\tau_{m\u00e9dio} = (\tau_1 A_1 + \tau_2 A_2 + \tau_3 A_3) / (A_1 + A_2 + A_3) \quad (38)$$

Onde  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ , e  $\tau_3$  s\u00e3o constantes de tempo, e  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$  s\u00e3o as abund\u00e2ncias relativas de cada constante de tempo. O primeiro termo,  $\tau_1$ , \u00e9 relacionado a processos puramente excit\u00f4nicos (tamb\u00e9m chamado de tempo de vida curto) os termos  $\tau_2$  e  $\tau_3$ , s\u00e3o termos associados a processos de recombina\u00e7\u00e3o entre estados doadores e aceitadores (MAO *et al.*, 2014). Os termos  $\tau_2$  e  $\tau_3$  s\u00e3o associados a dois diferentes processos:  $\tau_2$  \u00e9 associado a recombina\u00e7\u00f5es na superf\u00edcie dos nanocristais semicondutores (tempo de vida m\u00e9dio), j\u00e1 o  $\tau_3$  \u00e9 associado a processos de emiss\u00e3o mediados por estados intra gap, associados a defeitos cristalinos internos da nanop\u00e1rticula (tempo de vida longo) (CHEVALLIER; LE BLEVENNEC; CHANDEZON, 2016).

Os resultados para a influ\u00eancia do aumento do quantitativo de prata (raz\u00e3o  $Ag^+/In^{3+}$ : 0,50, 0,28, 0,18, 0,14) s\u00e3o apresentados na Tabela 4. Observa-se que com a diminui\u00e7\u00e3o do teor de prata do 0,5 at\u00e9 0,14, ocorre a diminui\u00e7\u00e3o da constante de tempo  $\tau_3$  e sua abund\u00e2ncia relativa  $A_3$ , 334,31 ns (92,80%) at\u00e9 229,39 ns (77,78%). Estando associado a menor concentra\u00e7\u00e3o de pontos para recombina\u00e7\u00e3o como s\u00edlios intersticiais ou substitui\u00e7\u00f5es de c\u00e1tions pela prata(I). De forma arranjada, ocorre o progressivo aumento da abund\u00e2ncia relativa  $A_1$  (de 0,53% para 2,97%) e discreto aumento da constante de tempo  $\tau_1$ , associada aos processos de luminesc\u00eancia puramente associados ao tamanho, excit\u00f4nicos.

Figura 27 - Espectros de emissão resolvidos no tempo de amostras de AIS com diferentes razões de Ag/In e ZAIS ( $\lambda_{exc}$ : 339 nm).



Fonte: O autor (2021)

E os termos associados aos tempos de vida médios ( $\tau_2$ ), a princípio não sofrem grandes alterações na constante de tempo (para  $Ag^+/In^{3+}$  0,5: 43,76 ns chegando em 0,14 em 44,46 ns), porém experimentam um grande aumento da abundância relativa de 6,67% para 19,25%. Dessa forma, evidencia-se a direta relação entre o quantitativo de prata e defeitos estruturais/eletrônicos, e sua influência na luminescência de pontos quânticos dessa classe (MAO *et al.*, 2011).

Tabela 4 - Ajustes das curvas de fotoluminescência resolvida no tempo: amplitudes ( $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$ ), constantes de tempo ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$  e  $\tau_3$ ) e tempo de vida médio  $\tau_{med}$  para AIS NCs.

Entrada	$Ag^+/In^{3+}$	$\tau_1$ (ns)	$A_1$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$A_2$ (%)	$\tau_3$ (ns)	$A_3$ (%)	$\tau_{med}$ (ns)
1	0,5	4,63	0,53	43,76	6,67	334,31	92,80	313,18
2	0,28	3,46	0,58	45,26	8,98	318,15	90,44	291,81
3	0,18	6,13	1,63	49,24	14,84	285,85	83,53	246,17
4	0,14	5,05	2,97	44,46	19,25	229,39	77,78	187,13

Fonte: O autor (2021)

Outro importante parâmetro é o tempo de vida médio ( $\tau_{med}$ ), onde a medida que a razão de prata de índio diminui, ocorre a diminuição do valor de  $\tau_{med}$  em quase

metade (de 313,18 ns para Ag/In 0,5 chegando a 187,13 ns para Ag<sup>+</sup>/In<sup>3+</sup> 0,14) (Tabela 4).

O efeito da adição nas propriedades ópticas do ternário também foi investigada por espectroscopia de emissão resolvida no tempo e as curvas são apresentadas na Fig. 27b. O primeiro efeito é associado diretamente ao aumento do tempo de vida médio após a adição do Zn<sup>2+</sup>. Estruturalmente os íons Zn<sup>2+</sup> poderão ocupar posições de cátions Ag<sup>+</sup> e In<sup>3+</sup>, introduzindo diferentes níveis de energia dentro da bandgap. O único ponto onde não se observa o aumento do tempo de vida médio com a adição de Zn<sup>2+</sup> é para ZAIS 0,5 ( $\tau_{med}$  280,39 ns, Tabela 5) e na condição inicial do AIS 0,5 ( $\tau_{med}$  313,18 ns, Tabela 4) que está correlacionado a substituição preferencial de posições de prata(I) adicionando o defeito cristalino/eletrônico  $Zn_{Ag}^{2+}$  (estado aceitador de carga próximo a banda de valência) (GONG *et al.*, 2017; RAO *et al.*, 2014; XIONG *et al.*, 2013).

Tabela 5 - Ajustes das curvas de fotoluminescência resolvida no tempo: amplitudes (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> e A<sub>3</sub>), constantes de tempo ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$  e  $\tau_3$ ) e tempo de vida médio  $\tau_{med}$  para ZAIS NCs.

Entrada	Ag <sup>+</sup> /In <sup>3+</sup>	$\tau_1$ (ns)	A <sub>1</sub> (%)	$\tau_2$ (ns)	A <sub>2</sub> (%)	$\tau_3$ (ns)	A <sub>3</sub> (%)	$\tau_{med}$ (ns)
1	0,5	1,62	2,62	30,42	8,36	312,11	89,01	280,39
2	0,28	2,91	0,74	41,59	7,53	329,95	91,73	305,81
3	0,18	0,86	0,92	37,34	8,66	275,98	90,09	251,87
4	0,14	1,24	0,65	42,26	7,62	276,31	91,74	256,71

Fonte: O autor (2021)

Dentro da série de variação da razão entre íons Ag<sup>+</sup>/In<sup>3+</sup>, após a adição de Zn<sup>2+</sup> observou-se a tendência à uma pequena variação nos valores das abundâncias relativas das constantes de tempo  $\tau_1$  (A<sub>1</sub>, 0,65% a 2,62%),  $\tau_2$  (A<sub>2</sub>, 7,53% a 8,66%) e  $\tau_3$  (A<sub>3</sub>, 89,01% a 91,73%). A quantidade de Zn<sup>2+</sup> adicionada foi a mesma para todas as razões Ag<sup>+</sup>/In<sup>3+</sup>, o que pode justificar a tendência observada.

Um ponto importante é o aumento da abundância relativa às constantes de tempo  $\tau_3$  (tempos de vida longos, associados aos defeitos cristalinos mais internos

nas partículas) após a adição de  $Zn^{2+}$ . O aumento de  $A_3$  implica no aumento dos estados intragap via substituição de cations. Entretanto a interface nanocristal/solução mostrou-se mais afetada pela adição de  $Zn^{2+}$ . Visto é a primeira região de difusão do íon divalente na estrutura cristalina do semiconductor ternário, obedecendo a lei de Fick para difusão.

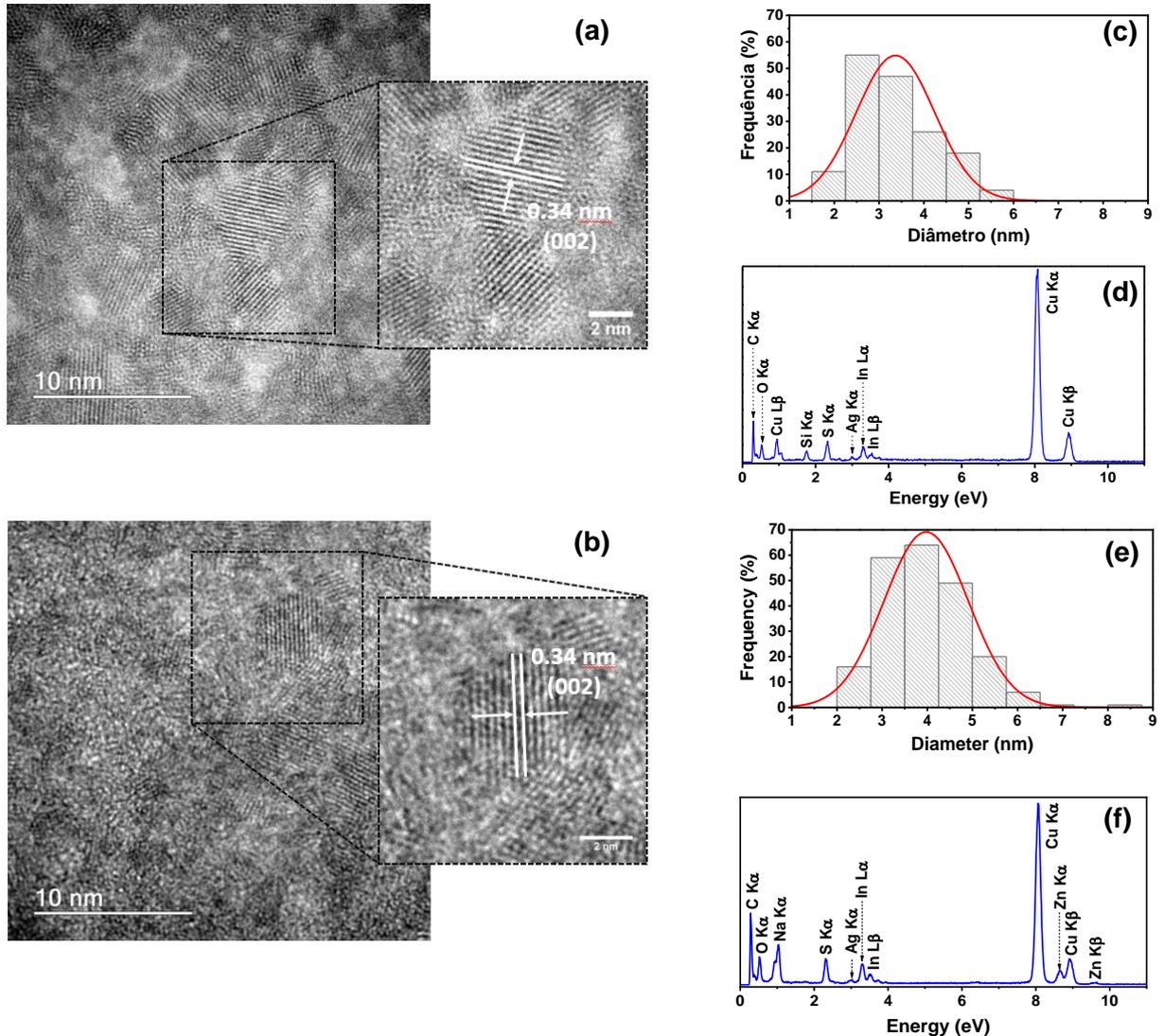
Essa interpretação vinda dos espectros resolvidos no tempo, permitem inferir que com a adição de sementes ZnS ocorre a difusão dos íons  $Zn^{2+}$  no semiconductor ternário e conseqüentemente, ocorre a troca de cations. Inserindo novos defeitos cristalinos/eletrônicos. As modificações estruturais provocadas pela razão  $Ag^+/In^{3+}$  e adição de  $Zn^{2+}$  foi estudada por difração de raios-x de pós, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. Permitindo correlacionar as propriedades ópticas observadas com as características estruturais.

### 5.3.3 Caracterização estrutural dos sistemas AIS e ZAIS

O tamanho médio, morfologia e composição dos nanocristais de AIS e ZAIS foram determinados por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) acoplado com detector de energia dispersiva de raios-X (EDX). A Fig. 28 apresenta as imagens de HRTEM dos sistemas AIS NCs (Fig. 28a) e do sistema quaternário ZAIS NCs (Fig. 28b), para a razão 0,14 [ $Ag^+/In^{3+}$ ].

Após a adição dos íons  $Zn^{2+}$  na estrutura de AIS, observou-se o aumento do tamanho das nanopartículas, de  $3,4 \pm 0,9$  nm (AIS, Fig. 28c) para  $4,0 \pm 0,9$  nm (ZAIS, Fig. 28e). Em detalhe, as Figs. 28a e 28b mostram as mesmas distâncias interplanares para os nanocristais de AIS e ZAIS, de 0,34 nm, associadas ao plano (002) da estrutura cúbica  $AgIn_5S_8$ . As nanopartículas indicam crescimento anisotrópico e geometria aproximada a elipses em ambos os casos. Ao analisar o contraste das imagens observa-se a não uniformidade das posições cristalográficas dos nanocristais de ZAIS (Fig. 28b), quando comparado com as imagens de AIS. Isto é um indicativo de que os planos cristalinos são formados por íons de diferentes números atômicos:  $Ag^+$  (Z:47),  $Zn^{2+}$  (Z:30) e  $In^{3+}$  (Z:49), caracterizando a formação de uma liga homogênea via processo de troca iônica (SONG *et al.*, 2016).

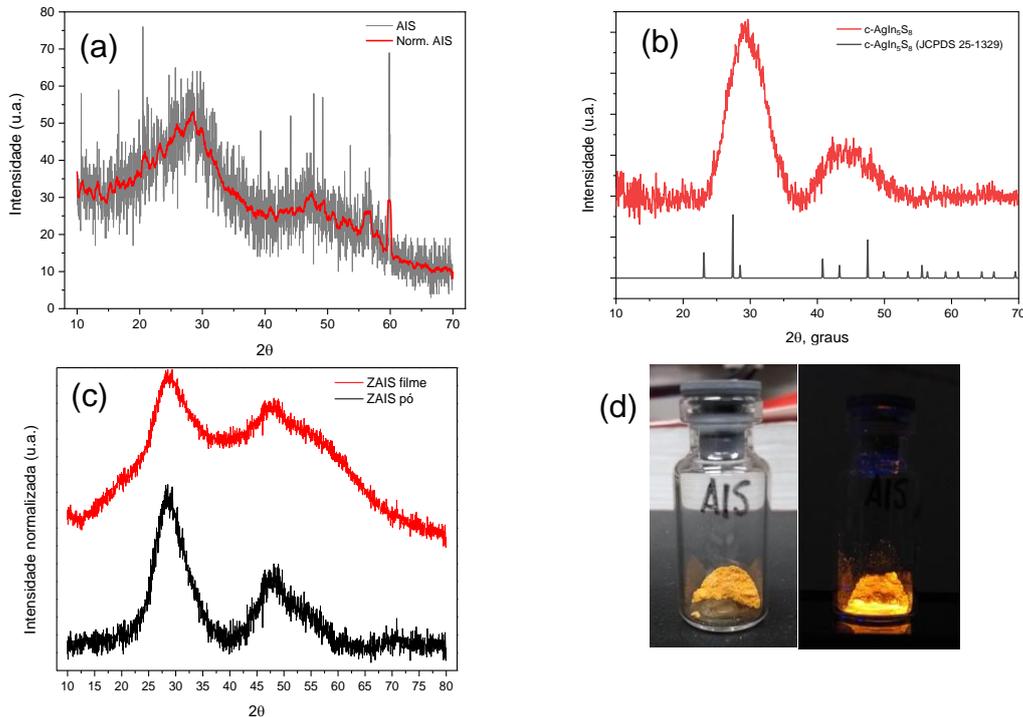
Figura 28 - Caracterização estrutural por HRTEM-EDX: nanopartículas de (a) AIS e (b) ZAIS com  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$  para razão 0,14 (Detalhe: distância interplanar dos NCs). Distribuição normal de tamanho de partículas para (c) AIS e (e) ZAIS NCs. Espectros de EDX para os nanocristais de (d) AIS e (f) ZAIS.



Fonte: O autor (2021)

A análise dos espectros de EDX mostrou que para os nanocristais de AIS, observa-se os sinais referentes aos elementos: Ag, In e S (Fig. 28d): Ag  $L\alpha_1$  (2,983 eV), In  $L\alpha_1$  (3,286 eV) e  $L\beta_1$  (3,487 eV) e S  $k\alpha_1$  (2,309 eV). O elemento Zn  $k\alpha_1$  (8,673 eV) foi adicionalmente identificado e corresponde as amostras de ZAIS (Fig. 28f), confirmando a inserção dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  na estrutura do ternário formando o ZAIS quaternário.

Figura 29 - Difratomogramas de Raios-X das amostras de AIS e ZAIS ( $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$  0,14) (a) amostra preparada como filme e (b) amostra como pó, e (c) ZAIS.

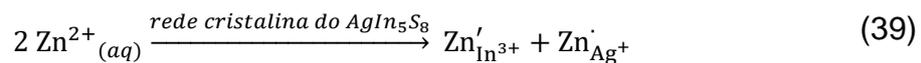


Fonte: O autor (2021)

A Fig. 29 apresenta os padrões de difração para os nanocristais de AIS e ZAIS, para a razão 0,14 [ $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$ ]. Inicialmente as amostras foram preparadas por gotejamento e secagem, obtendo apenas os difratogramas dos filmes (Fig. 29a). Não foram observados indícios suficientes para classificar a estrutura como calcopirita ou ortorrômbica (estruturas mais recorrentes na literatura) visto que picos se apresentaram muito largos. Para as amostras de AIS preparadas por precipitação, usando a diferença de constante dielétrica dos solventes (água e acetona) pode-se confirmar a estrutura cristalina. Os difratogramas apresentados são para a razão 0,14 [ $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$ ] e apresentam o padrão de difração de raios x semelhante a  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  (Fig. 29b) reportado por (SONG *et al.*, 2015a; WEI *et al.*, 2019), referente a fase cúbica prevista no diagrama de fases. Tendo os ângulos de difração em  $27,5^\circ$ ,  $45,9^\circ$  e  $53,5^\circ$  associados aos planos (311), (203) e (620). Para as amostras de ZAIS, Fig. 29c é notável a diferença entre os difratogramas obtidos para os pós e filmes. Comparativamente, o ZAIS em relação ao AIS observa-se o deslocamento dos máximos de difração para menores valores de  $2\theta$ , associado a introdução de  $\text{Zn}^{2+}$  ( $0,74 \text{ \AA}$ ), íon de menor raio iônico que o  $\text{Ag}^+$  ( $1,15 \text{ \AA}$ ) e  $\text{In}^{3+}$

(0,80 Å). Valores para íons em coordenação octaédrica.<sup>1</sup> A Fig. 29d mostra o aspecto das amostras de pontos quânticos de  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  ( $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$ : 0,14) sob a forma de pós, sob luz e sob excitação em 365 nm, sendo estas amostras utilizadas para a aquisição dos difratogramas.

Baseado nas evidências experimentais das caracterizações ópticas e estruturais dos nanocristais de AIS e ZAIS, foi possível sugerir um mecanismo de introdução dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  na estrutura ternária de AIS, por meio da formação de novos defeitos cristalinos. Como uma função da razão  $[\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}]$ , obteve-se uma preferencial substituição e formação de defeitos cristalinos, pela substituição de íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{In}^{3+}$ , Eq. 39. Para altas razões  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$ , os cátions  $\text{Zn}^{2+}$  ocupam preferencialmente posições de  $\text{Ag}^+$ . Para baixas razões  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$ , os cations  $\text{Zn}^{2+}$  também podem ocupar posições de  $\text{In}^{3+}$ , a substituição insere elétrons livres, por meio dos defeito cristalino, criando um novo defeito eletrônico (SONG *et al.*, 2016).



Dessa forma, a diminuição do rendimento quântico da estrutura de liga ZAIS (Tabela 2) pode ser justificada pela Eq. 39. A difusão dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  na estrutura do AIS, inserindo novos defeitos cristalinos/eletrônicos. Esta abordagem também pode ser justificada pela ausência de uma região bem definida de uma região de casca de ZnS nas imagens HRTEM, indicando a formação de uma liga homogênea. Entretanto como a difusão seguirá a lei de Fick, provavelmente haverá a formação de uma fina camada de ZnS.

A fim de compreender a liga ZAIS e a possibilidade da heterojunção AIS/ZnS, utilizou-se a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) por ser sensível a composição química e ambiente químico. Os espectros de XPS foram obtidos diretamente a partir da superfície dos nanocristais de AIS, para obter a distribuição elementar na superfície da camada observada. Antes de cada leitura, a superfície dos nanocristais foi bombardeada com íons  $\text{Ar}^+$ . Os espectros típicos dos nanocristais de sulfeto de prata e índio são apresentados na Fig. 30. Não foram observadas diferenças significativas entre as superfícies analisadas após o desbaste

---

<sup>1</sup> R.D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Cryst.* A32 751-767 (1976).

iônico. Inicialmente, observa-se os sinais relativos apenas aos elementos químicos que compõe a liga ternária Ag-In-S, como esperado.

A Fig. 30a, mostra o duplete na região do Ag 3d (Ag 3d<sub>5/2</sub> e Ag 3d<sub>3/2</sub>), onde permite-se a verificação dos dois picos gaussianos. O valor da energia de ligação de 3d<sub>5/2</sub> igual a 368,5 eV foi compatível com Ag nas ligas, e o sinal em 369,1 eV pode ser associado a espécies Ag interagindo com carboxilatos do estabilizador GSH (RAEVSKAYA *et al.*, 2017). Cada grupo de componentes (Ag 3d<sub>5/2</sub> and Ag 3d<sub>3/2</sub>) foi separado por um intervalo de energia de ligação de aproximadamente 6,0 eV, característico da prata.

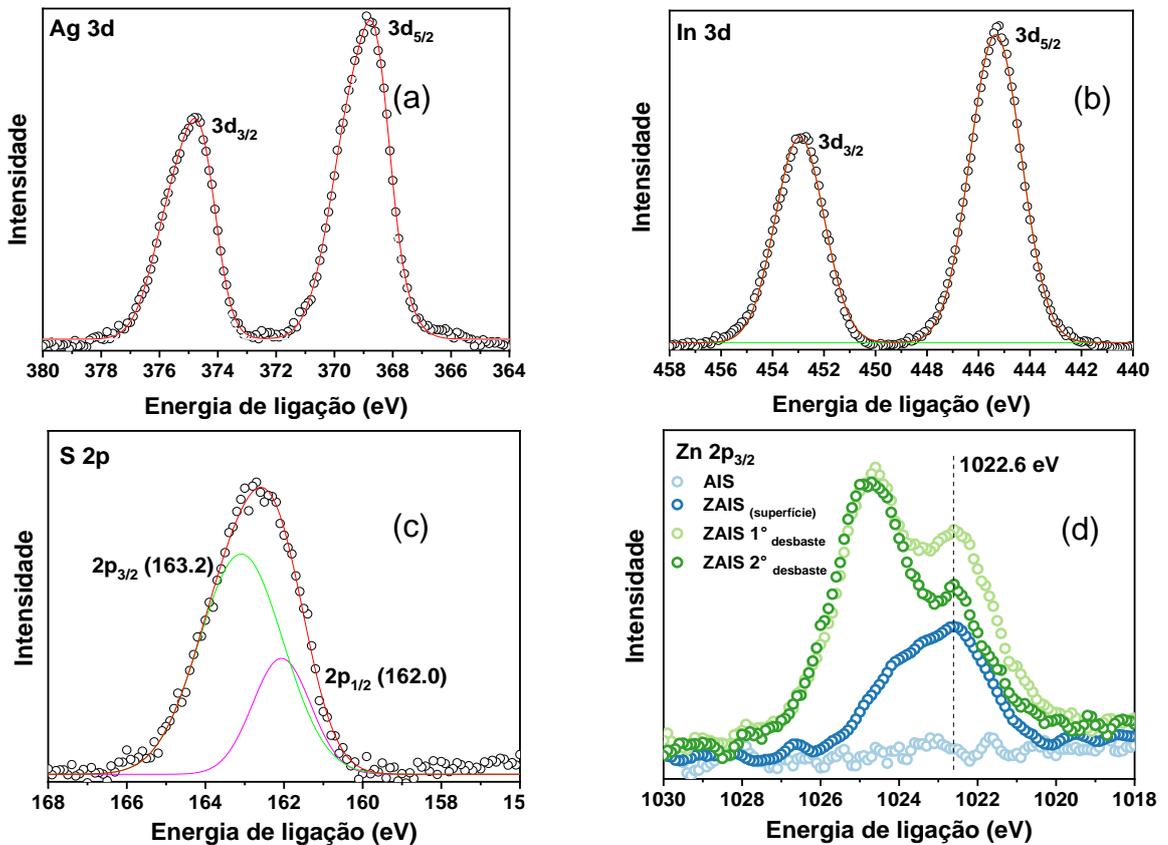
Os picos apresentados na Fig. 30b, em 445,3 eV e 425,9 eV foram associados aos termos do elemento índio, respectivamente, In 3d<sub>5/2</sub> e In 3d<sub>3/2</sub> (RAEVSKAYA *et al.*, 2017). A diferença entre as energias de ligação do 3d<sub>5/2</sub> e In 3d<sub>3/2</sub> foi de 7,6 eV, em concordância com o apresentado por (RAEVSKAYA *et al.*, 2017). Os picos do enxofre foram obtidos via deconvolução do pico alargado entre 168,0 e 178,0 eV. Os picos S 2p<sub>3/2</sub> e S 2p<sub>1/2</sub> (Fig. 30c) foram observados em 162,0 eV e 163,1 eV, respectivamente, fornecendo uma diferença de energia de ligação ( $\Delta = 1,1$  eV), que pode ser assinalada ao enxofre em sulfetos metálicos (M-S) (RAEVSKAYA *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2019).

Os espectros de XPS da superfície dos nanocristais recobertos com ZnS, ZAIS, são apresentados na Fig. 30d. Observa-se que após progressivos desbastes iônicos ainda observa-se o sinal do Zn na amostra, no pico em 1022,6 eV assinalado para Zn 2p<sub>3/2</sub> (RAEVSKAYA *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2019). Após o desbaste iônico, o sinal 2p<sub>3/2</sub> manteve-se presente (nas curvas do 1º e 2º desbastes) com o deslocamento do valor da máxima energia de ligação para 1024,6 eV.

Esse deslocamento é associado ao processo de formação de ligas no nanocristal ternário, formando um nanosistema quaternário. Sendo associado as modificações de ambiente químico ao redor do Zn, seja por processos de formação de ligas, defeitos pontuais, contrações na rede cristalina, ou outros processos (YANG *et al.*, 2019).

Esses resultados de XPS reforçam os dados observados nos difratogramas e no comportamento óptico dos nanocristais sintetizados. Sendo melhor apresentado a proposta de crescimento dos cristais na sessão (5.2.4)

Figura 30 - Espectros de XPS das amostras de AIS focadas nos elementos Ag (a), In (b) e S (c), e as etapas de desbaste iônico do nanocrystal quaternário ZAIS (d)

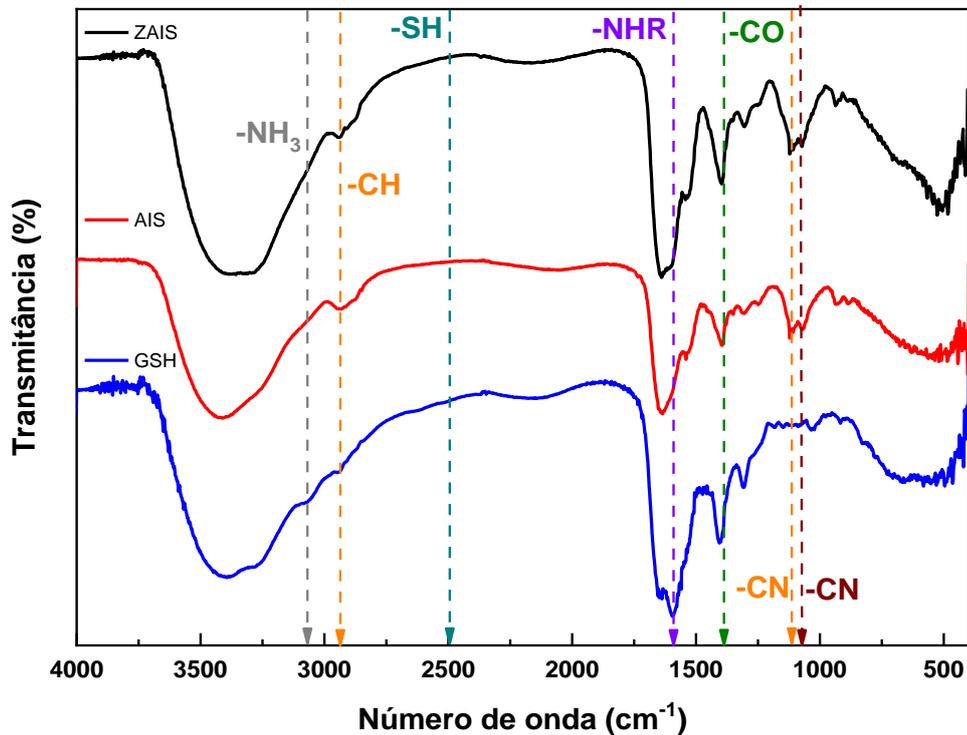


Fonte: O autor (2021)

A interface dos pontos quânticos foi caracterizada por FTIR e ZP, para investigar os modos de coordenação da GSH com as nanopartículas e determinar o potencial elétrico de superfície, indicando a relativa estabilidade das suspensões coloidais.

Na Fig. 31 são apresentados os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), mostrando a performance do GSH como estabilizante das nanopartículas e seus modos de coordenação com os íons presentes na interface nanopartícula/solução. Os espectros de FTIR para os nanocristais de AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>-GSH e ZnAgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>-GSH e GSH forma obtidos para as mesmas proporções de Ag<sup>+</sup>/In<sup>3+</sup> e em pH de síntese, pH 9. Para todas as amostras, o sinal de estiramento em 2524 cm<sup>-1</sup>, relativo ao grupo S-H foi ausente, indicando a desprotonamento do grupo e sua coordenação na superfície do nanocrystal. Os estiramentos dos grupos -NHR em 1584 cm<sup>-1</sup> foram presentes na amostra de GSH, porém ausente nas amostras de AIS e ZAIS. Sugerindo a coordenação o grupo -NHR na superfície do nanocrystal (PICQUART *et al.*, 1999; QIAN; KRIMM, 1994; XIONG *et al.*, 2013).

Figura 31 - Espectro de FTIR da glutatona, AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>-GSH e AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>-ZnS-GSH (Ag<sup>+</sup>/In<sup>3+</sup>: 0,14), com pH 9



Fonte: O autor (2021)

As medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e Potencial Zeta (ZP) foram realizadas com os coloides dos nanocristais que apresentaram os melhores rendimentos quânticos, sendo as razões Ag<sup>+</sup>/In<sup>3+</sup> 0,28, 0,18 e 0,14, Tabela 2. Os resultados de DLS e ZP são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e Potencial Zeta (ZP) para AIS e ZAIS NC para as razões Ag<sup>+</sup>/In<sup>3+</sup> 0,28, 0,18 e 0,14

Entrada	Amostra (Ag <sup>+</sup> /In <sup>3+</sup> )	DLS (nm)	ZP (mV)
1	AIS (0,28)	35,2 ± 1,8	-27,5 ± 2,7
2	AIS (0,18)	26,5 ± 2,4	-22,0 ± 1,2
3	AIS (0,14)	23,4 ± 1,5	-18,3 ± 2,5
4	ZAIS (0,28)	27,3 ± 2,5	-30,2 ± 4,5
5	ZAIS (0,18)	24,4 ± 0,3	-23,6 ± 2,9
6	ZAIS (0,14)	20,5 ± 1,7	-24,3 ± 3,4

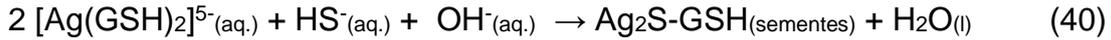
Fonte: O autor (2021)

A diminuição dos valores de raios hidrodinâmicos foi observada com o decréscimo na razão  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$ , Tabela 6, entradas 1 a 3. De modo complementar, ocorre a contração do raio hidrodinâmico para as amostras de ZAIS, após adição de  $\text{Zn}^{2+}$  a estrutura dos nanocristais AIS (entradas 4 a 6), quando comparados com os valores de DLS dos nanocristais AIS. A contração do raio hidrodinâmico dos nanocristais pode ser justificada pela criação de lacunas de cátions, promovidas pela inserção de íons  $\text{Zn}^{2+}$  à estrutura dos nanocristais ternários, em acordo com o mecanismo proposto e o modo de coordenação entre  $\text{Zn}^{2+}$  e GSH. Os íons  $\text{Zn}^{2+}$  de configuração  $d^{10}$ , não são bons aceitadores de carga doada pelos ligantes. Liu et al. 2014 determinaram por cálculos DFT que a coordenação entre Zn-GSH ocorre preferencialmente pelos grupos  $-\text{COO}^-$  e  $-\text{NH}$ , que apresentam caráter retirador.

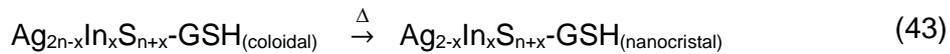
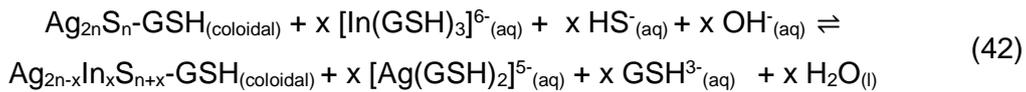
As medidas de potencial zeta apresentaram valores entre -13 mV e -29 mV, indicando que as cargas associadas às nanopartículas é negativa. Isso garante a passivação da superfície, prevenindo processos de degradação na interface com a solução. Este fenômeno é relacionado com o balanço entre processos eletrostáticos e atrativos de Van der Waals. (BHATTACHARJEE, 2016)

#### 5.3.4 Proposta de mecanismo de crescimento dos nanocristais

O mecanismo proposto para a nucleação e crescimento dos nanocristais é baseado nos parâmetros de polarizabilidade dos íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{In}^{3+}$  e pelo produto de solubilidade dos sulfetos. O  $\text{HS}^-_{(\text{aq})}$  é uma base polarizável (macia) de Pearson e possui a tendência a formar compostos estáveis com ácidos polarizáveis (macios) de Pearson, como os íons  $\text{Ag}^+$  (PEARSON, 1968). As constantes do produto de solubilidade do sulfeto de índio ( $\text{In}_2\text{S}_3$   $k_{\text{sp}} = 7,0 \times 10^{-73}$ ) é menor que o respectivo valor para o sulfeto de prata ( $\text{Ag}_2\text{S}$   $k_{\text{sp}} = 7,0 \times 10^{-50}$ ). Entretanto a solubilidade dos íons  $\text{In}^{3+}$  ( $s = 3,4 \times 10^{-15} \text{ molL}^{-1}$ ) é maior que para os íons  $\text{Ag}^+$  ( $s = 2,7 \times 10^{-17} \text{ molL}^{-1}$ ), na presença de íons  $\text{S}^{2-}$  (JEONG *et al.*, 2018; LIN; WU; LEE, 2007; REX GOATES; GORDON; FAUX, 1952; XX, [s. d.]; ZHOU *et al.*, 2014). A Eq. 40 apresenta a etapa de nucleação para formação das sementes de  $\text{Ag}_2\text{S}$ -GSH e seguido da formação dos coloides (Eq. 41):

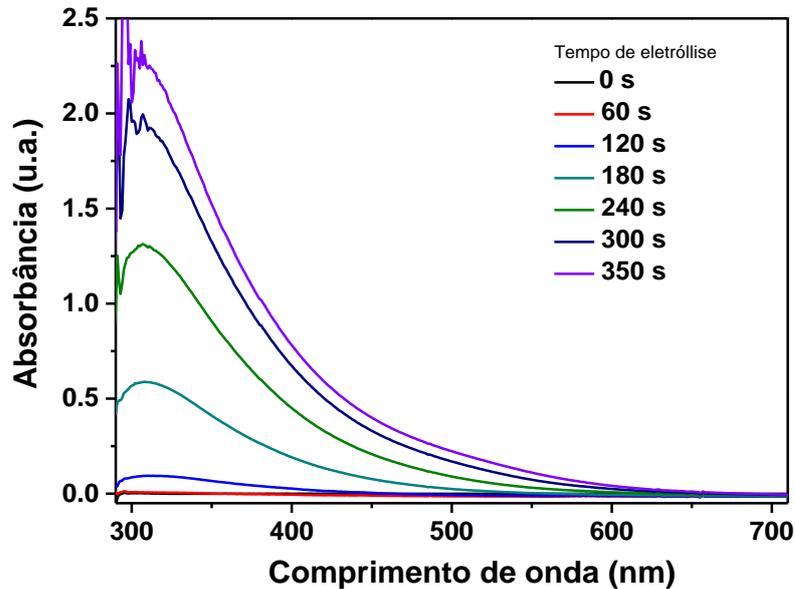


A adição de íons  $\text{In}^{3+}$  ao núcleos de  $\text{Ag}_{2n}\text{S}_n\text{-GSH}_{(\text{coloidal})}$  ocorre por defeitos de Frenkel, ocupando posições de  $\text{Ag}^+$  na rede cristalina e gerando defeitos eletrônicos  $\text{In}_{\text{Ag}}^{++}$ , Eq. 42. O crescimento das nanopartículas ocorre de acordo com estimativas teóricas, onde a formação dos defeitos cristalinos ( $V_{\text{Ag}}^-$ ) é energeticamente favorável (SONG *et al.*, 2016; ZHANG, S. *et al.*, 1998). Os íons  $\text{Ag}^+$  que saem das posições na estrutura cristalina podem propagar a célula unitária ou formar novos monômeros de  $\text{Ag}_2\text{S-GSH}$ , onde o GSH atua como ligante para complexação e estabilizante dos nanocristais (TORIMOTO *et al.*, 2016). Dessa forma, as sementes de  $\text{Ag}_{2n-x}\text{In}_x\text{S}_{n+x}$  são formadas, que sob refluxo produzem os nanocristais  $\text{Ag}_{2n-x}\text{In}_x\text{S}_{n+x}$  (AIS), Eq. 43.



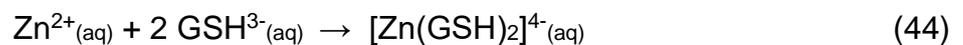
Na Fig. 32 apresentam-se os espectros de absorção adquiridos durante a etapa de eletrólise, utilizando como branco a solução precursora dos complexos metálicos com GSH, pH 9 e eletrólito. O perfil de bandas contínuas de absorção, relativos aos estados doadores e aceitadores, tipicamente observados podem ser diretamente relacionados a um processo de crescimento relacionado a substituição de cátions e formação de defeitos eletrônicos. A nucleação das nanopartículas é mediada pela troca de cátions, seguindo o modelo de reações no estado sólido. Permitindo a proposição que a formação do sistema ternário é mediada pela formação do  $\text{Ag}_2\text{S}$  e seguido pela inserção do  $\text{In}^{3+}$  à estrutura. Estes resultados conjugados com os difratogramas de raios-X (Fig. 29) e emissão (Fig. 26) indicam a formação da fase cristalina cúbica  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  para a razão  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+} = 0,14$ .

Figura 32 - Acompanhamento da etapa de nucleação por espectroscopia UV-vis para o sistema AIS (t = 0 s até 350 s)

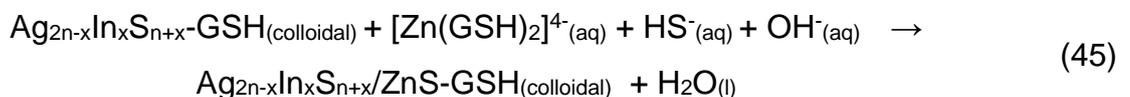


Fonte: O autor (2021)

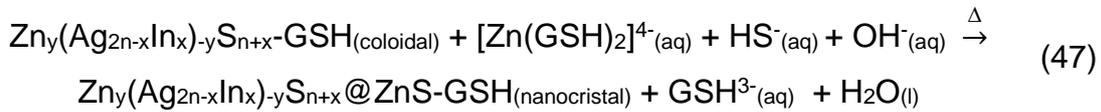
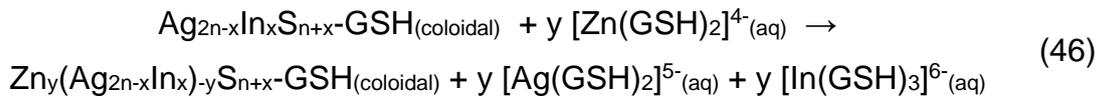
Após a preparação dos nanocristais de  $Ag_{2n-x}In_xS_{n+x}$ -GSH, um novo procedimento eletroquímico foi conduzido, proposto para promover a formação *in situ* de uma casca de ZnS sobre a superfície dos AIS NCs. Em eletrólise emparelhada, o enxofre foi reduzido no compartimento catódico da célula de cavidade (Fig. 19) produzindo os precursores  $HS^-_{(aq)}$ . Enquanto o ânodo de sacrifício de Zn foi oxidado para produzir íons  $Zn^{2+}$  no compartimento intermediário (Eq. 36), formando o complexo  $[Zn(GSH)_2]^{4-}$  (Eq. 42), na presença do coloide aquoso de AIS-GSH.



Como o ZnS ( $k_{ps ZnS}: 1,8 \times 10^{-25}$ ) apresenta uma menor constante do produto de solubilidade quando comparado com o  $Ag_2S$  ( $k_{ps Ag_2S}: 7 \times 10^{-50}$ ) e  $In_2S_3$  ( $k_{ps In_2S_3}: 7 \times 10^{-73}$ ), seria possível a formação do casca de ZnS, formando a estrutura do tipo núcleo@casca  $Ag_{2n-x}In_xS_{n+x}/ZnS$ -GSH<sub>(coloidal)</sub> (AIS@ZnS), Eq. 45.



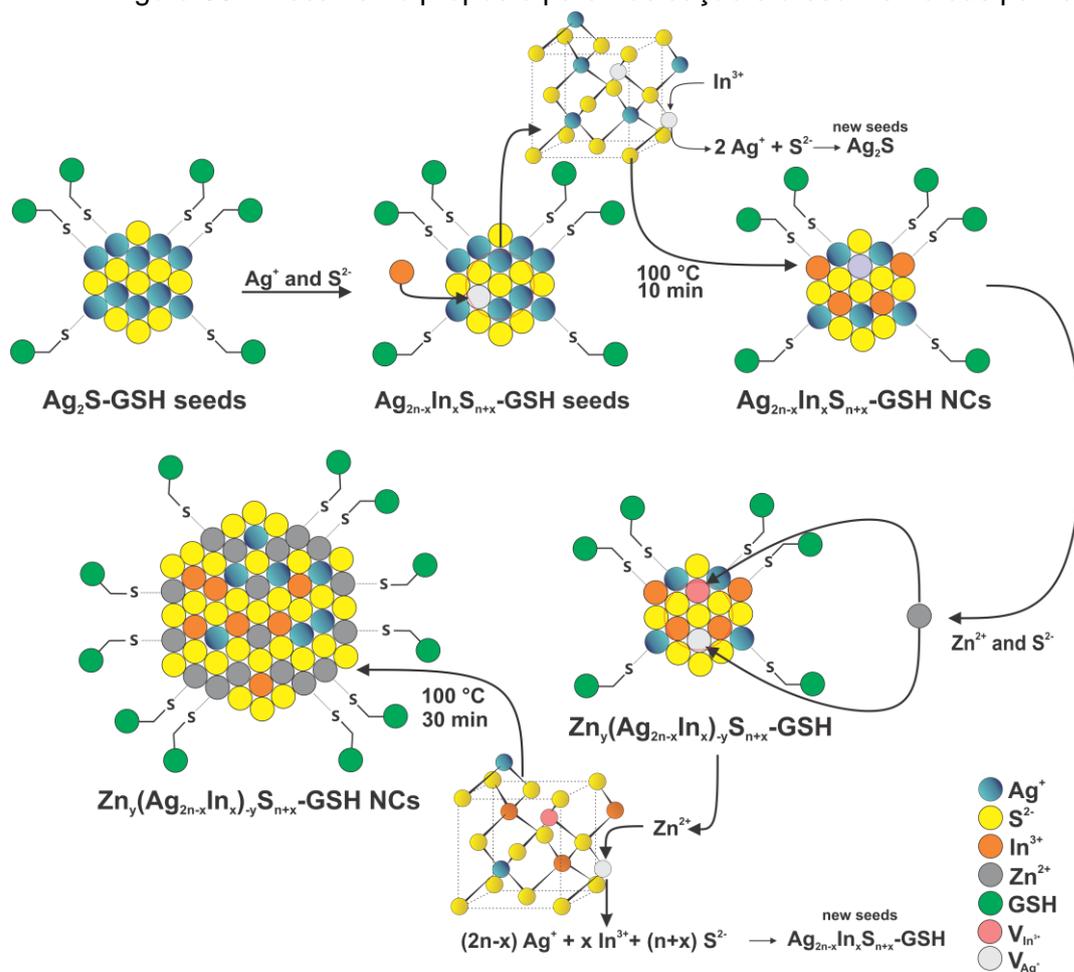
Entretanto, foi observada a difusão dos íons  $Zn^{2+}$  na estrutura cristalina de AIS, de acordo com os espectros de XPS (Fig. 30). A substituição de posições de  $Ag^+$  e  $In^{3+}$  causa defeitos cristalinos na rede e conduz à formação de novos estados intragap, ou seja, novos estados doadores e aceitadores (Eq. 46) (SONG *et al.*, 2016). Dessa forma, obtendo a liga  $ZnAgIn_5S_8$ , e adicionalmente uma fina casca de ZnS, gerando uma estrutura do tipo núcleo@casca:  $Zn_y(Ag_{2n-x}In_x)_{-y}S_{n+x}@ZnS-GSH_{(colloidal)}$  (ZAIS), Eq. 47.



A preparação das estruturas núcleo@casca ou ligas seguem mecanismos associados a troca de íons na interface e fenômenos de difusão, respectivamente. Sob condições de reação aquosa, é natural a tendência a difusão do  $Zn^{2+}$  na rede cristalina do AIS NCs, formando ligas homogêneas (levando a deslocamentos hipsocrômicos na emissão). Sob altas concentrações de  $Zn^{2+}$ , mecanismos de troca de íons podem acontecer na interface, promovendo a formação de estruturas núcleo@casca (HAMANAKA; YUKITOKI; KUZUYA, 2015; JEONG *et al.*, 2018; SONG *et al.*, 2016).

A Fig. 33 apresenta em detalhes um esquema do mecanismo proposto para nucleação e crescimento dos nanocristais AIS e ZAIS, tendo como base os resultados experimentais. A formação *in situ* de espécies em meio aquoso, em condições controladas, é um diferencial da estratégia eletroquímica de síntese, que garante reprodutibilidade e eficiência ao procedimento sintético.

Figura 33 - Mecanismo proposto para nucleação e crescimento das partículas



Fonte: O autor (2021)

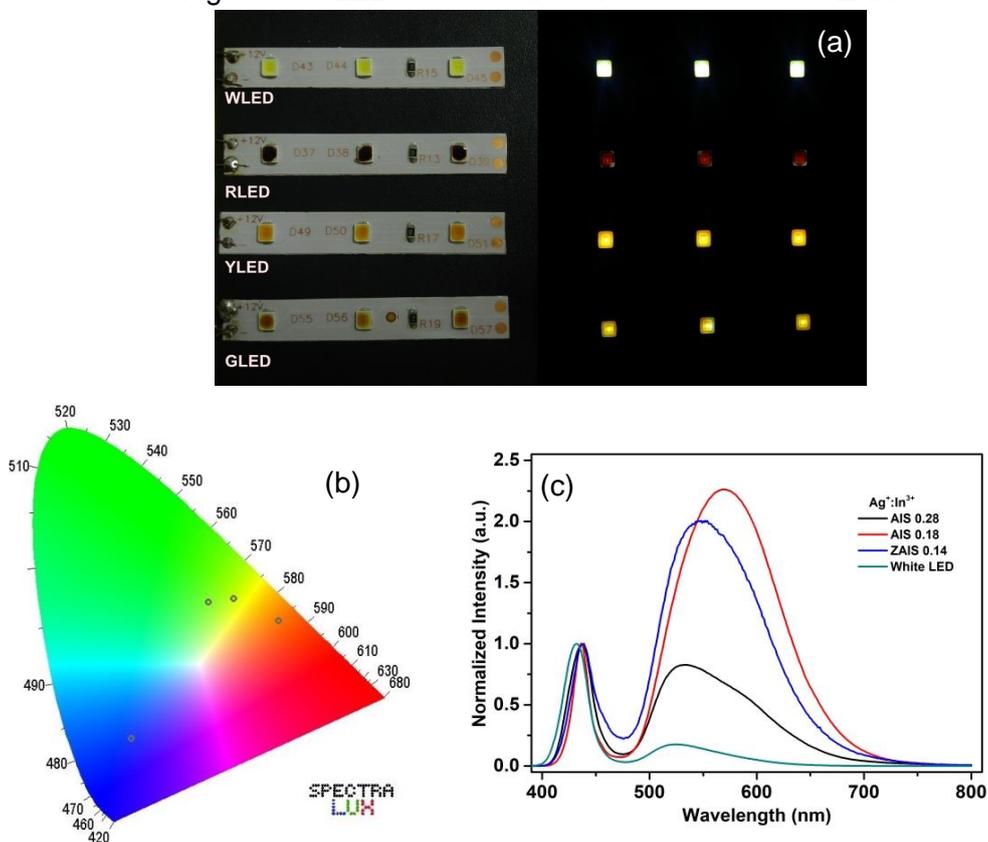
A constante dielétrica do solvente é uma etapa fundamental para a cristalização do material, pois, fenomenologicamente descreve a separação de cargas e conduz ao controle de fases para o crescimento de nanocristais. De modo complementar à Teoria de Pearson para ácidos e bases, Klopman quantificou a dureza e maciez das espécies químicas e mostrou a importância da constante dielétrica do meio na interação entre os íons (KLOPMAN, 1968). Com isso, as reações em meio aquoso para formação de nanocristais semicondutores, dentro de condições normais do diagrama de fases da água, não favorecem a cristalização, pois nestas condições a constante dielétrica da água ( $\epsilon = 80,1$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  e  $\epsilon = 55,3$  a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) é alta o suficiente para promover a separação de cargas e permitir que ocorra equilíbrio entre a formação dos cristais e a solubilização de seus íons.

### 5.3.5 Modulação da emissão de cor do LED branco

A modificação da percepção de cor emitida é uma aplicação interessante para os nanocristais, sendo aplicados sobre a superfície de LEDs brancos (WLEDs) comerciais sem revestimento de resinas (KANG *et al.*, 2015c, 2015a). Para a obtenção dos LEDs RGB, foram depositados os nanocristais sobre os LEDs brancos. A emissão dos LEDs promoveu a excitação dos nanocristais e o incremento de intensidade de emissão, em regiões específicas, promoveu a mudança da coordenada de cor, como apresentado na Fig. 34.

A Fig. 34a mostra os WLED comerciais recobertos com os nanocristais sob a aplicação de potencial elétrico e corrente constante de 20 mA. As coordenadas de cor foram obtidas utilizando o software SpectraLux 2.0, parametrizado de acordo com a *Commission Internationale de l'Éclairage CIE 1931* (SANTA-CRUZ; TELES, 2003). A Fig. 34b apresentam a coordenada de cor do WLED a (0,2084, 0,1787). Quando recoberto com o AIS 0,28 suas coordenadas de cor são deslocadas para (0,5129, 0,4256) formando o dispositivo RLED, com a percepção de cor vermelha.

Figura 34 - LEDs brancos modificados com AIS e ZAIS



Fonte: O autor (2021)

Quando realizado o mesmo procedimento, recobrendo a superfície do WLED com o AIS 0,18 e ZAIS 0,14, as coordenadas de cor são deslocadas para (0,4198, 0,4721) e (0,3675, 0,4645), respectivamente, tornando os dispositivos YLED e GLED com a percepção das cores amarela e verde. A Fig. 34c mostra os espectros de emissão do WLED e os WLED modificados: RLED, YLED e GLED. A banda centrada em 430 nm foi relacionada com a emissão no azul do WLED, região que foi utilizada para excitar os nanocristais. As mudanças observadas nas coordenadas de cor foram associadas aos máximos de emissão em  $\lambda_{em, \text{máx}}$  em 544 nm para GLED, 572 nm para YLED, 532/594 nm para RLED. Os nanocristais semicondutores eletrossintetizados apresentam-se como potenciais partículas para formação das partes opticamente ativas de LED, tendo também viabilidade econômica por modulação de cor e eficiência.

Figura 35 - LEDs brancos modificados com AIS e ZAIS após 2 anos



Fonte: O autor (2021)

A Fig. 35 mostra os LEDs recobertos com os pontos quânticos de AIS e ZAIS após 2 anos de deposição, mostrando a viabilidade do uso dos nanocristais em dispositivos práticos. O aspecto visual das amostras é semelhante ao recém-fabricado. Mais testes de viabilidade e operacionalidade são necessários para posicionar o dispositivo em TRLs (grau de maturidade tecnológica) mais elevados.

Todos os resultados apresentados revelam o potencial uso dos pontos quânticos de sulfeto de prata e índio em aplicações ópticas, apresentando estabilidade coloidal e como pós/sólidos. Permitindo vislumbrar aplicações como sondas espectroscópicas em química analítica, marcadores celulares em ensaios biológicos e em dispositivos óptico-eletrônicos.

## 5.4 SELENETO DE PRATA E ÍNDIO

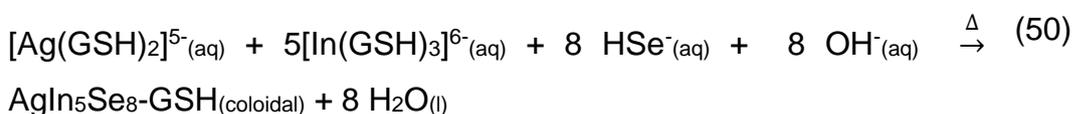
Os selenetos de prata e índio possuem uma interessante tendência de nucleação e crescimento das nanopartículas que provêm do aumento da polarizabilidade dos íons  $\text{Se}^{2-}$ , quando comparado com os sulfetos ternários.

A eletrólise foi realizada para a geração *in situ* de ânions  $\text{Se}^{2-}$  e formação do sistema ternário Ag-In-Se com várias proporções previstas no diagrama de fases  $\text{Ag}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ , modulando as propriedades ópticas na janela do NIR-vis. A eletrossíntese dos nanocristais de  $\text{AlSe}$  e  $\text{AlSe@ZnS}$  foi conduzida em pH 9, sob convecção forçada, na presença dos complexos de  $\text{In}^{3+}$  e  $\text{Ag}^+$  com L-glutationato, de modo idêntico ao sistema de sulfetos. O pH foi controlado durante a reação para garantir a máxima estabilidade dos íons  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{In}^{3+}_{(\text{aq})}$  e  $\text{HSe}^-_{(\text{aq})}$ , termodinamicamente previsto pelos respectivos diagramas de Pourbaix (BOUROUSHIAN, 2010). As eletrólises foram controladas pela carga elétrica necessária para reduzir todo selênio elementar.

No compartimento central da célula de cavidade foram condicionados os complexos de  $\text{Ag}^+$  e  $\text{In}^{3+}$  coordenam com a glutatona desprotonada, formando complexos  $[\text{Ag}(\text{GSH})_2]^{5-}$  e  $[\text{In}(\text{GSH})_3]^{6-}$  (DEFERM *et al.*, 2017; LEUNG *et al.*, 2013). A partir da eletrorredução do selênio no macroeletrodo de grafite ocorre a formação de íons  $\text{Se}^{2-}$  (Eq. 48). Sendo estes, eletrostaticamente expelidos para o compartimento intermediário da célula. Toda reação foi conduzida em pH 9, pois permite a total desprotonação do GSH, (CIGALA *et al.*, 2012) tornando-o livre para formação dos complexos e é o intermédio da zona de estabilidade do  $\text{NaHSe}_{(\text{aq})}$ , a 25 °C (Eq. 49), seguindo o diagrama de Pourbaix do selênio (BOUROUSHIAN, 2010).



Tendo a nucleação do seleneto de prata e índio descrita genericamente pela Eq. 50:

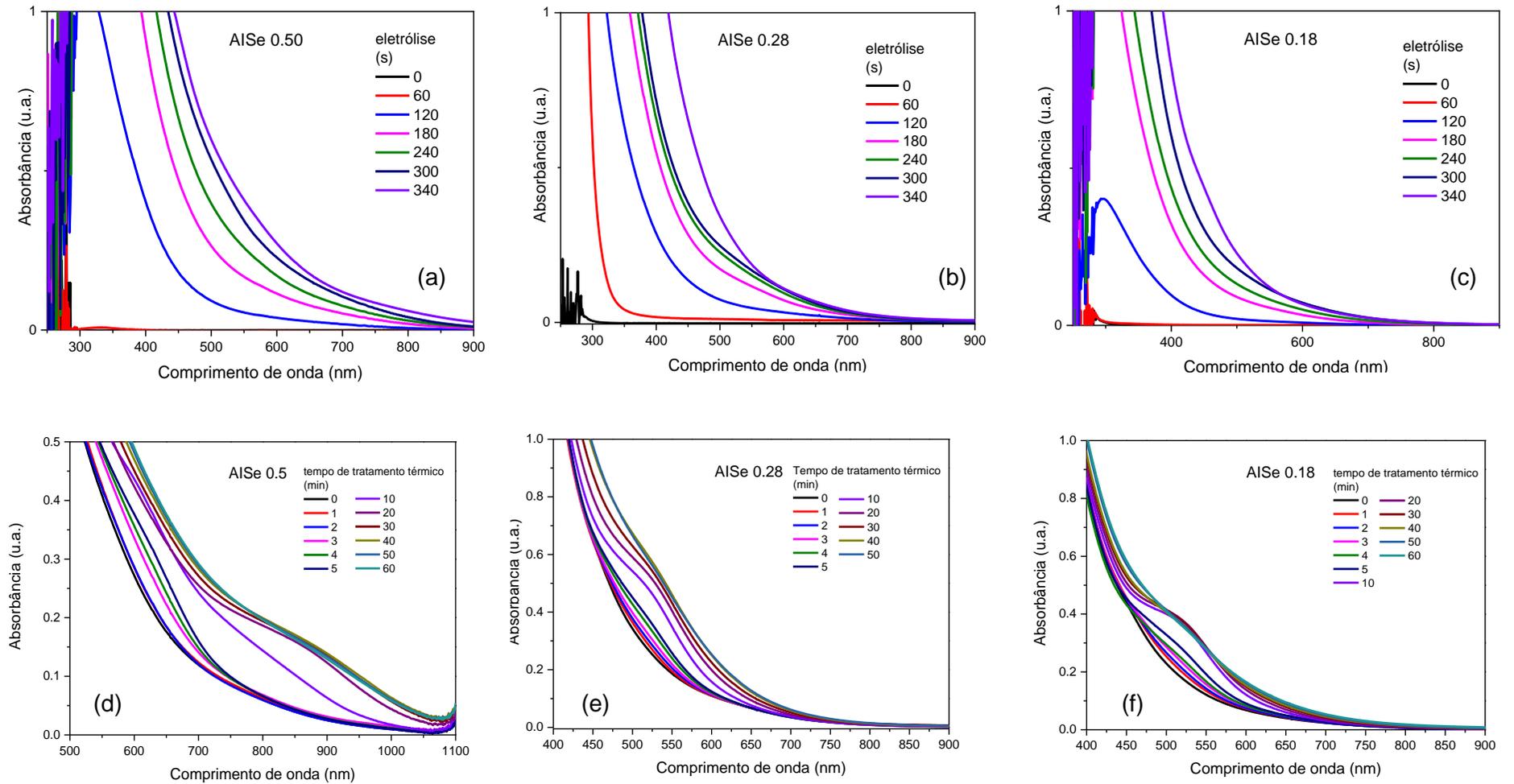


#### 5.4.1 Estudo sobre nucleação e crescimento do sistema AISe

A Fig. 36 apresenta os espectros de absorção na região do UV-vis-NIR para as três composições testadas,  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$ : 0,50, 0,28 e 0,18, durante a eletrólise e refluxo. Observa-se para as três razões testadas o mesmo perfil de linhas contínuas de absorção, durante os primeiros segundos de reação, aproximadamente até 120 s (Figs. 36a, 36b e 36c). Após esse tempo de eletrólise inicia-se a formação de bandas em torno dos 690 nm, 513 nm e 495 nm, respectivamente para as razões  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$ : 0,50, 0,28 e 0,18. De forma concordante, com a diminuição do teor de prata na nanoestrutura dos semicondutores, as bandas de absorção sofrem deslocamento hipsocrômico (YAREMA *et al.*, 2015). O progressivo aumento da região de absorção e intensidade absorvida é dependente do processo de nucleação.

As Figs. 36d, 36e e 36f apresentam os espectros de absorção UV-vis-NIR para as razões  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$  0,50, 0,28 e 0,18, respectivamente, durante aquecimentos entre 0-60 minutos sob refluxo. Observa-se um comportamento comum a todos os três sistemas de que entre 10 e 30 minutos de aquecimento ocorre a intensificação da banda de absorção dos nanocristais e ao prosseguir com o aquecimento as bandas de absorção tornam-se linhas contínuas de absorção. Essa tendência pode estar associada ao crescimento dos nanocristais, pois as bandas de absorção bem definidas podem ser diretamente correlacionadas com processos excitônicos. Ao tornarem-se linhas contínuas de absorção, tem-se o indicativo da formação de defeitos cristalinos e por consequência defeitos eletrônicos. Os deslocamentos das bandas de absorção, comparando as etapas de eletrólise e aquecimento são apresentados na Tabela 7. O aquecimento promoveu o deslocamento batocrômico, relacionado ao crescimento das nanopartículas.

Figura 36 - Acompanhamento das etapas de nucleação e crescimento dos nanocristais de AlSe-GSH por espectroscopia no UV-vis



Fonte: O autor (2021)

Tabela 7 - Mudanças nos comprimentos de onda de absorção no UV-vis-NIR ( $\lambda_{\text{abs}}$ : nm) dos sistemas de selenetos durante etapa de eletrólise e refluxo

Razão $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$	Eletrólise	Refluxo a 100 °C		
		10 min	20 min	30 min
0,50	690	835	868	872
0,28	513	528	533	534
0,18	495	520	524	524

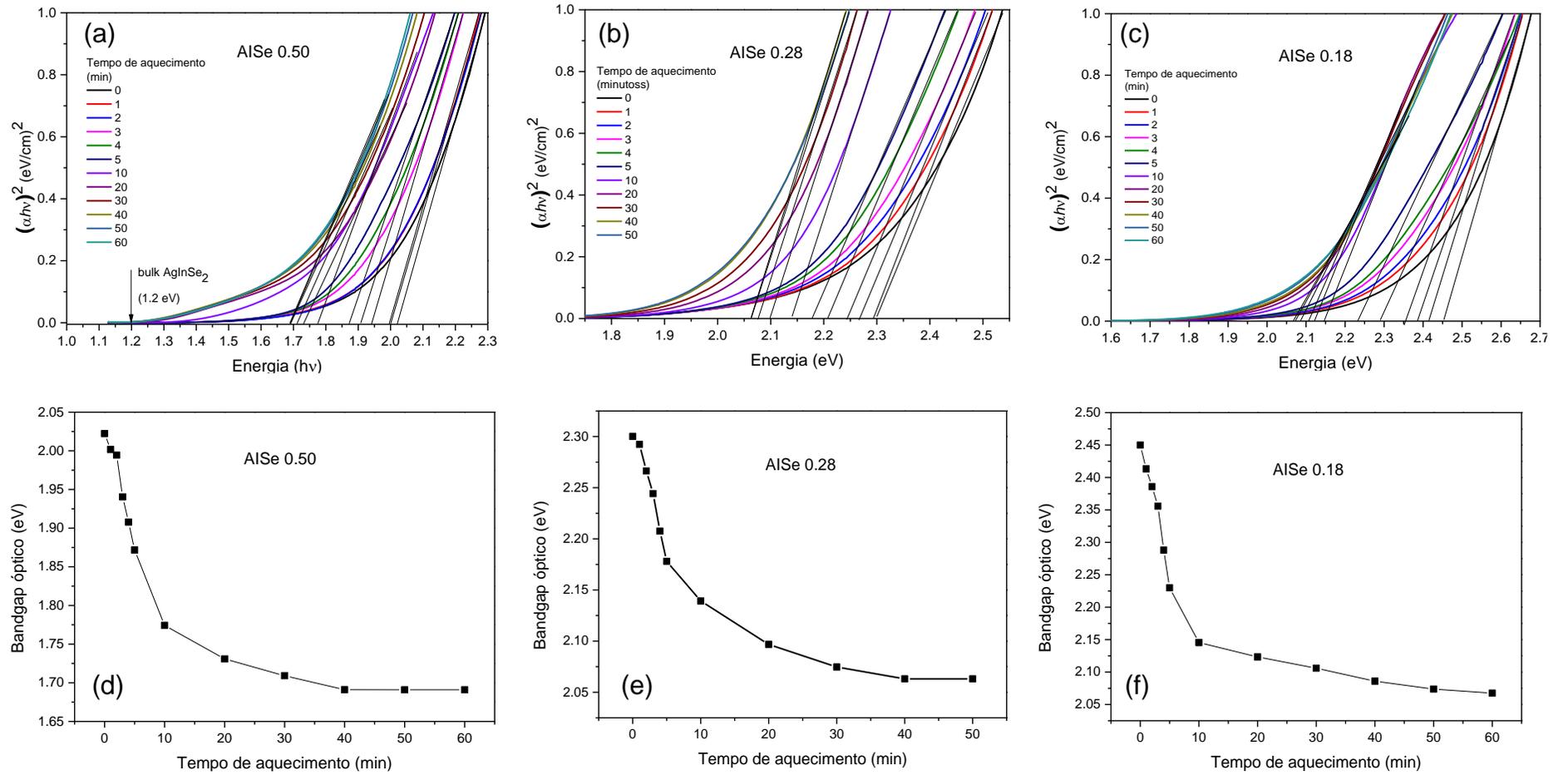
Fonte: O autor (2021)

Os nanocristais de selenetos de prata e índio obtidos são semicondutores de bandgap direto pode-se utilizar a expressão teórico-experimental de  $T_{\text{auc}}$  para por meio da extrapolação das curvas encontrar o valor do bandgap óptico (YAREMA; YAREMA; WOOD, 2018).

As Figs. 37a, 37a e 37c apresentam as curvas de  $T_{\text{auc}}$  para as razões  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$  0,50, 0,28 e 0,18 obtidas a partir dos espectros de absorção apresentados nas Figs. 37d, 37e e 37f. Para extrapolação das retas e estimação do valor do bandgap óptico, ajustou-se as curvas de  $T_{\text{auc}}$  para 1 (uma unidade) na escala de energia  $(\alpha h\nu)^2$ , para respeitar a Lei de Beer-Lambert e diminuir os erros associados a medida (GHOBADI, 2013). Observa-se para todas as amostras a tendência de que com o aumento do tempo de refluxo o valor do bandgap dos nanocristais diminui até quase estabilizar. Esse comportamento pode ser relacionado com a dinâmica do crescimento das nanopartículas.

Entretanto ao aquecer as amostras além de 30 min, obtêm-se valores constantes para o bandgap óptico, Figs. 33d, 33e e 33f. Tal fato pode ser relacionado a uma relativa estabilização dos processos de crescimento dos nanocristais. Entretanto, observou-se que amostras aquecidas por mais de 30 min, precipitam em poucos dias, aproximadamente 3 dias em média. Porém os melhores resultados foram obtidos para os nanocristais aquecidos por 10 min, onde permaneceram estáveis e sem alterações nos perfis de absorção e emissão por 8 meses. Dessa forma, a partir do experimento de evolução de nucleação durante a eletrólise e crescimento durante o refluxo, optou-se por utilizar como procedimento padrão de síntese o aquecimento sob refluxo por 10 minutos.

Figura 37 - Curvas de Tauc para determinação da evolução do bandgap óptico dos nanocristais de AlSe durante a etapa de crescimento (100 °C)



Fonte: O autor (2021)

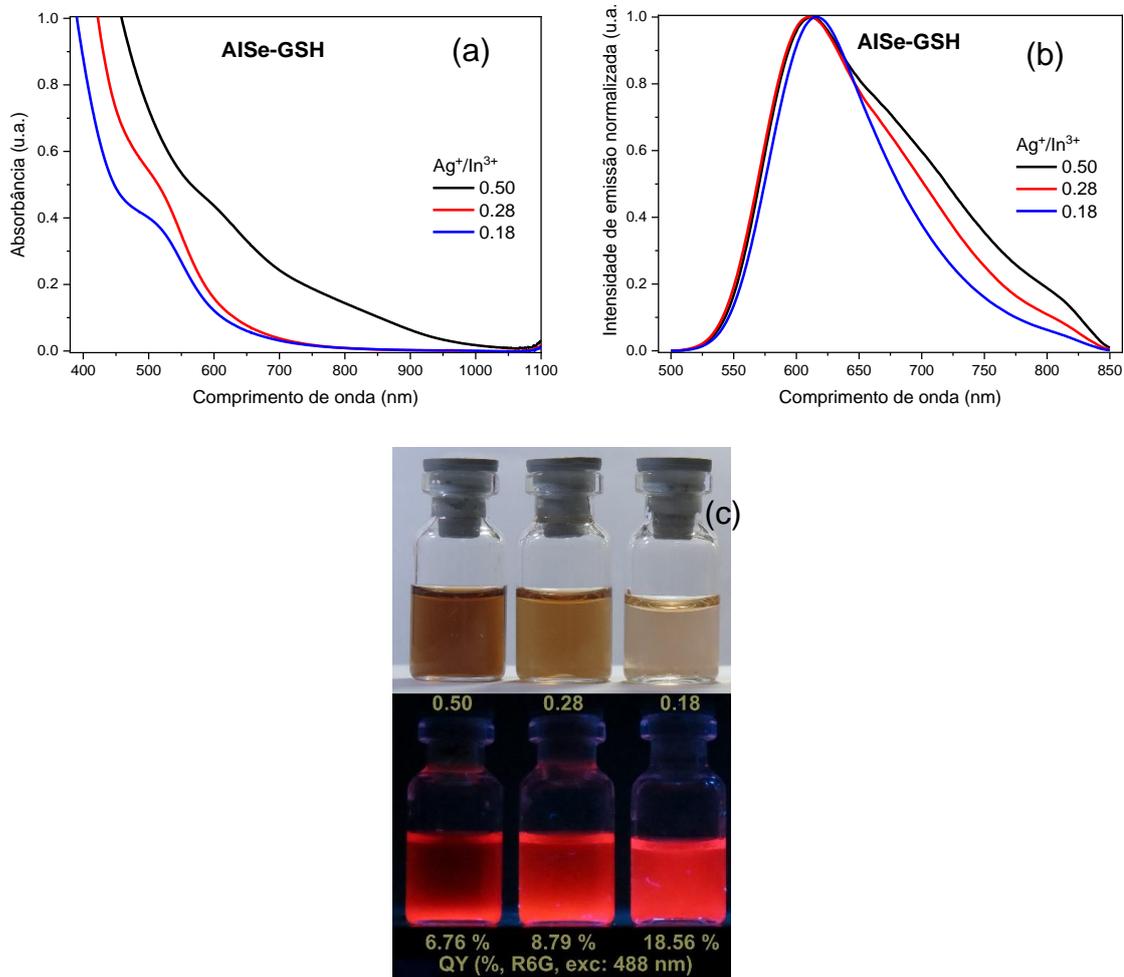
### 5.3.2 Modulação das propriedades ópticas do sistema de selenetos – $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$

Durante essa etapa experimental investigou-se o efeito da modulação da razão  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$  nas propriedades ópticas dos ternários baseados em selenetos. A Fig. 38 apresenta o sumário das propriedades ópticas das composições testadas. Os espectros de absorção na região do UV-vis-NIR (Fig. 38a), espectros de emissão com excitação em 488 nm (Fig. 38b) e as amostras com e sem excitação em 365 nm (Fig. 38c).

A Fig. 34a mostra o perfil de absorção e emissão dos nanocristais de seleneto de prata e índio. Observa-se que com a diminuição da razão  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$  ocorre o deslocamento hipsocrômico. A maior definição das bandas de absorção também são um indicativo de que as propriedades ópticas das estruturas de AlSe-GSH tem forte dependência não apenas dos defeitos eletrônicos, mas também com o tamanho. A razão 0,50 apresenta duas bandas de absorção uma em 835 nm e outra em 650 nm, sendo um indicativo de que para essa condição há a formação de nanocristais de tamanhos diferentes ou alongados em um eixo.

As bandas de emissão mostram que a diminuição do teor de prata conduz ao estreitamento das bandas do NIR ao vivível, sem deslocamento do máximo de emissão ( $\lambda_{em}$ : 612 nm, em média). Isto é correlacionado com a etapa de crescimento das nanopartículas, que é dependente da concentração de íons prata. Apenas a amostra de razão  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$  0,18 possui forma gaussiana, para as razões 0,28 e 0,50, as emissões de alargam de modo não gaussiano até o NIR, apresentando bandas de emissão não simétricas. Sendo um indicativo de que os nanocristais das razões 0,50 e 0,28 possuem forma não esférica, possivelmente alongada em um eixo. A Fig. 38c apresenta as amostras dos nanocristais de AlSe de razões  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$  0,50, 0,28 e 0,18 sem e sob excitação em 365 nm. Todas as amostras apresentam sensação de cor por emissão, vermelha.

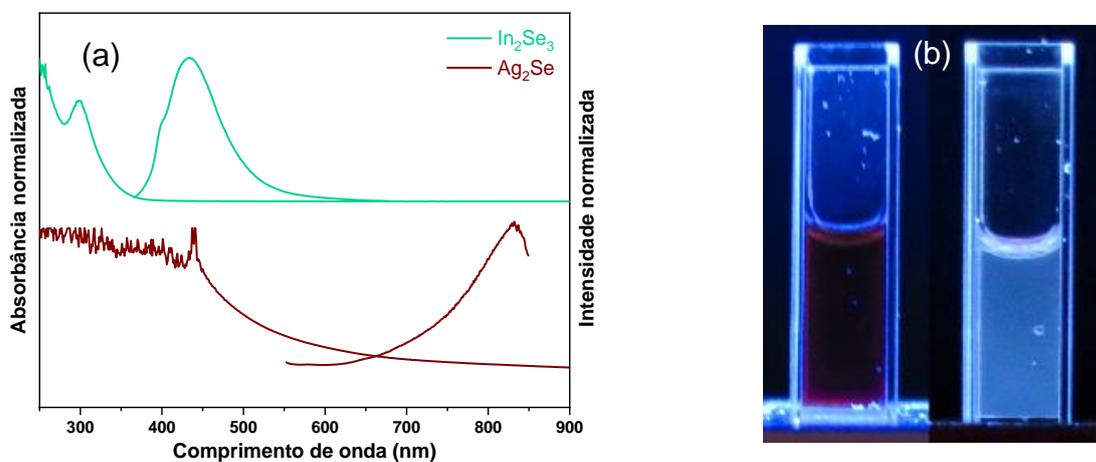
Figura 38 - Espectros de absorção (a), emissão (b) e amostras de AISE-GSH sob excitação em 365 nm.



Fonte: O autor (2021)

As amostras dos semicondutores ternários de selenetos prata e índio possuem propriedades ópticas que estão localizadas dentro da janela óptica limitada pelo seleneto de prata ( $Ag_2Se$ , com emissão na região do vermelho-NIR, tendo máximo de emissão em 830 nm) e do seleneto de índio ( $In_2Se_3$ , com emissão na região do UV-vis, tendo máximo de emissão em 433 nm) (Fig. 39). Os selenetos metálicos binários foram sintetizados pelo mesmo procedimento eletroquímico em célula de cavidade. O decréscimo do teor de prata na liga ternária conduz ao estreitamento das bandas de emissão (Tabela 8), sem significativo deslocamento do comprimento de onda máximo de emissão (Fig. 38b).

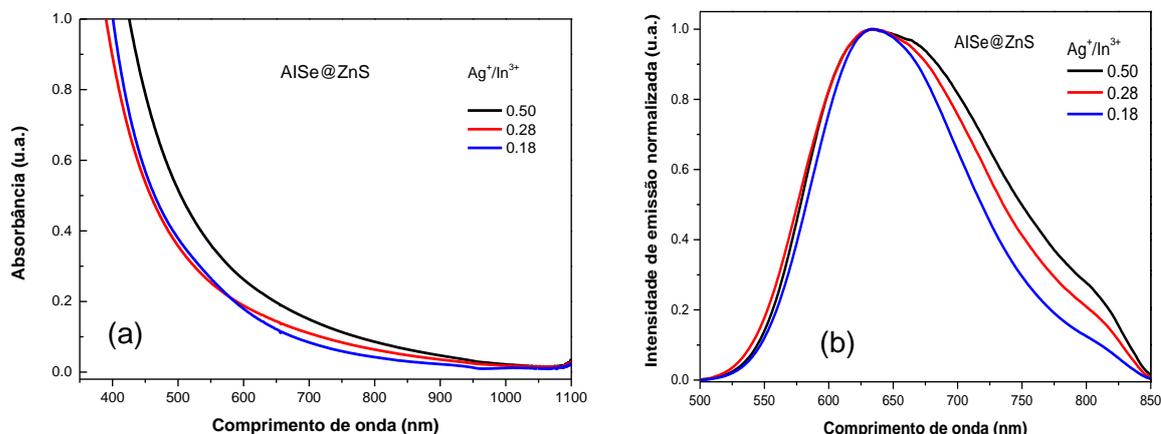
Fig. 39 - Espectros de absorção e emissão de nanocristais de seleneto de prata(I) ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ -GSH) e seleneto de índio(III) ( $\text{In}_2\text{Se}_3$ -GSH) (a) e amostras sob excitação sob  $\lambda_{\text{exc}}$ : 365 nm



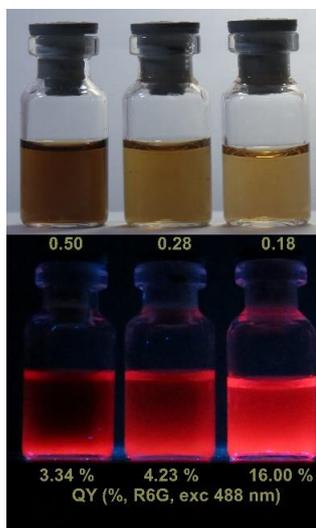
Fonte: O autor (2021)

Seguindo a mesma abordagem conduzida para os nanocristais de sulfeto de prata e índio, realizou-se o recobrimento dos nanocristais de seleneto de prata e índio com sulfeto de zinco *in situ*. Utilizando a solução coloidal de AISe no compartimento central da célula de cavidade. Com o recobrimento de ZnS o perfil óptico dos nanocristais foi consideravelmente modificado. As bandas de absorção (Fig. 40a) tornaram-se contínuas, sendo um indicativo de que a inserção de ZnS promove a inserção de novos estados intragap na interface dos semicondutores (Smith and Nie 2010). Como reflexo da introdução de novos defeitos eletrônicos e crescimento das partículas, com a formação da estrutura núcleo@casca, observou-se o alargamento da largura à meia altura das bandas de emissão variando de 149 nm para 171 nm (AISe 0,50), de 133 nm para 160 nm (AISe 0,28) e de 107 para 136 nm (AISe 0,18) (Tabela 8). As variações de largura a meia altura das bandas de emissão estão associadas ao crescimento das partículas, visto que há incremento no quantitativo de material no semiconductor final. Estes dados experimentais indicam que ocorre a formação de uma junção entre o AISe e ZnS.

Figura 40 - Espectros de absorção (a), emissão (b) e amostras de AlSe@ZnS sob excitação



em 365 nm.



Fonte: O autor (2021)

A Tabela 8 apresenta o sumário das propriedades ópticas dos sistemas AlSe e AlSe@ZnS. O rendimento quântico dos nanocristais (Fig. 38c) aumenta com a diminuição da razão  $\text{Ag}^+:\text{In}^{3+}$ , dos valores de 6,76 % (0,50) para 18,56 % (0,18), em relação a R6G  $\lambda_{\text{exc}}$  488 nm. Para a razão  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$  0,18 tem-se a diminuição do número de estados intragap, quando comparado com os sistemas mais ricos em prata(I), diminuem a probabilidade de recombinações. Ao adicionar o ZnS na superfície do ternário, ocorre a diminuição do rendimento quântico, tal como esperado segundo os espectros de absorção. Este fato pode ser correlacionado ao fato de que os novos defeitos cristalinos/eletrônicos inseridos pelos íons de  $\text{Zn}^{2+}$  via difusão a partir da superfície do ternário.

Tabela 8 - Propriedades ópticas dos sistemas AlSe e AlSe@ZnS:  $E_g$ , comprimento de onda máximo de emissão ( $\lambda_{em}$ ), largura a meia altura (FWHM) e rendimento quântico (QY)

Entrada	Amostra (Ag <sup>+</sup> /In <sup>3+</sup> )	$E_g$ (eV)	$\lambda_{em}$ (nm)	FWHM (nm)	QY (%)
1	AlSe (0,50)	1,77	612	149	6,76
2	AlSe (0,28)	2,13	610	133	8,79
3	AlSe (0,18)	2,14	616	107	18,56
4	AlSe@ZnS (0,50)	2,06	635	171	3,34
5	AlSe@ZnS (0,28)	2,18	633	160	4,23
6	AlSe@ZnS (0,18)	2,25	634	136	16,00

Fonte: O autor (2021)

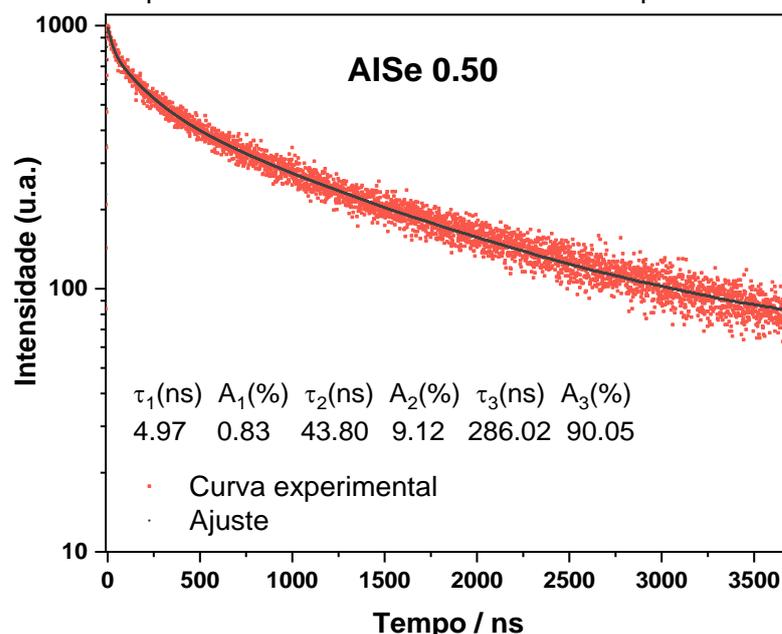
Também se observa o aumento do valor do bandgap óptico e a diminuição da largura a meia altura, FWHM, com a diminuição da razão Ag<sup>+</sup>/In<sup>3+</sup>. Sendo estes indicativos da formação da estrutura núcleo@casca.

Não se pode desconsiderar a influência da utilização do S<sup>2-</sup>, vindo do sulfeto de zinco ZnS. O sulfeto, ânion menor que o seleneto, pode difundir na estrutura do ternário e promover modificações na estrutura de bandas do semiconductor via posicionamento intersticial ou substituição aniônica. O efeito da adição do ZnS ao AlSe será melhor abordado na seção (5.3.3) detalhando a estrutura cristalina do material e que melhor suportará a interpretação dos dados apresentados.

A Tabela 9 apresenta os dados dos rendimentos quânticos *versus* meio reacional do atual trabalho em comparação com outros trabalhos reportados na literatura específica. De modo contrário ao observado para os sulfetos (Tabela 3) as sínteses realizadas em meio aquoso para os ternários AlSe obtiveram os melhores rendimentos quânticos reportados. Quando comparados com estratégias em meio orgânico.

Os rendimentos quânticos das amostras sintetizadas em meio aquoso variaram entre 18 % a 31 %, valores que entre si são concordantes, pois não excederam os limites normais do diagrama de fases. A estratégia eletroquímica mostrou que os resultados reportados na literatura são reprodutíveis e que consegue formar os nanocristais de modo eficiente.

Figura 41 - Espectros de emissão resolvidos no tempo de AlSe 0,50



Fonte: O autor (2021)

A curva de decaimento de emissão apresentada na Fig. 41, mostra que para o nanocristal de AlSe-GSH com razão 0,50, 90,05% ( $A_3$ ) da intensidade de emissão dos fótons são derivados de processos de DAP internos, indicando que o material possui uma expressiva quantidade de defeitos cristalinos.

Tabela 9 - Comparação dos rendimentos quânticos de nanocristais de AlSe e AlSe@ZnS para diferentes estratégias sintéticas.

Autor	Estratégia / meio	Estabilizante	QY %	Padrão / $\lambda_{abs}$
(YAREMA <i>et al.</i> , 2015)	Injeção a quente / orgânico	n-trioctilfosfina	24	-
(LANGEVIN, M. A. <i>et al.</i> , 2015)	Injeção a quente / orgânico	oleilamina / ác. oleico	21	-
(YAO <i>et al.</i> , 2015)	Injeção a quente / orgânico	oleilamina / dodecanotiol	10	R101 / 450 nm
(CHE <i>et al.</i> , 2016)	Injeção a / aquoso quente	GSH	31	R6G / 382 nm
(KANG <i>et al.</i> , 2015a)	Hidrotermal / aquoso	gelatina	20,5	Esfera de integração
Neste trabalho	Eletroquímica / aquoso	GSH	18,56	R6G / 488 nm

Fonte: O autor (2021)

Os defeitos de superfície também mostram-se representativos na luminescência, representando 9,05 % ( $A_2$ ).

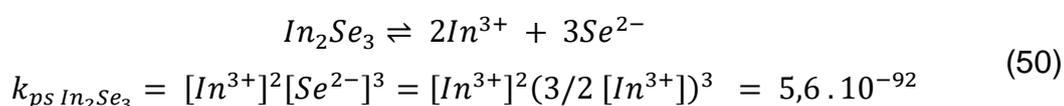
Em especial observa-se a semelhança entre os resultados de rendimento quântico entre as amostras obtidas por Kang et al. (2015) via hidrotermal e as amostras eletrossintetizadas. Os resultados reportados por Che et al. (2016) não seguem as recomendações da IUPAC (Brouwer, 2011) para determinação do QY relativo utilizando R6G.

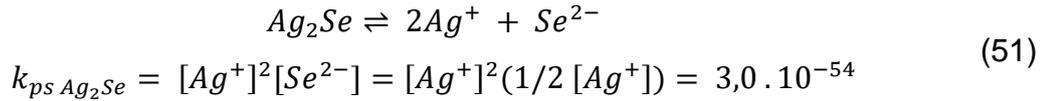
O uso de um estabilizante com potencial atividade redutora, tais como o GSH e a gelatina, um tripeptídeo e um oligopeptídeo, auxiliam na preservação dos íons  $Se^{2-}$  presentes na interface com a solução. A abordagem do uso de gelatina foi utilizada por Kang et al. (2015) ao usar uma panela de pressão elétrica para desenvolvimento do processo reacional. Mostrando que são factíveis estabilizantes para esses sistemas de semicondutores.

#### 5.4.3 Estrutura e Morfologia dos Nanocristais de AISe e AISe@ZnS

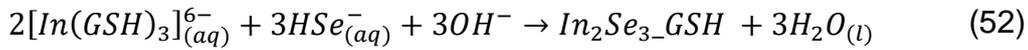
A formação dos nanocristais de seleneto de prata e índio é mediada por dois processos: sendo inicialmente, pelo produto de solubilidade das espécies em solução ( $Ag_2Se$ ,  $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-54}$ ;  $In_2Se_3$ ,  $K_{ps} = 5,6 \times 10^{-92}$ ) (BÄR *et al.*, 2017; DE TRIZIO; MANNA, 2016). E pelo balanço entre as contribuições eletrostáticas e pelo argumento da polarizabilidade, de acordo com a teoria de ácidos e bases de Pearson-Klopman, onde são ácidos ( $Ag^+$  e  $In^{3+}$ ) e base ( $Se^{2-}$ ) (KLOPMAN, 1968; PEARSON, 1968). Onde o primeiro parâmetro é relacionado com o caráter iônico, e a segunda relativa ao caráter covalente da interação. Como os íons  $Se^{2-}$  são bases macias e os íons  $Ag^+$  são ácidos moles, a interação entre  $Ag^+/Se^{2-}$  pode ser favorecida quando em comparação com o par de interação  $In^{3+}/Se^{2-}$  (onde o  $In^{3+}$  é um ácido duro), onde a interação covalente é mais representativa.

A partir das equações (50 e 51) que representam a completa dissociação dos selenetos metálicos as constantes do produto das solubilidades podem ser descritas como:

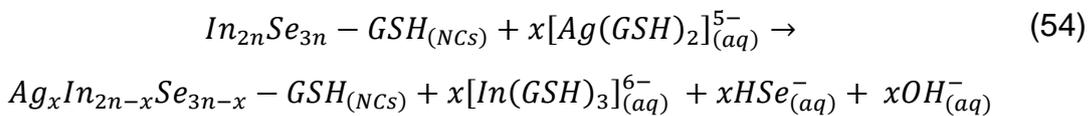




Entretanto, a solubilidade dos íons  $Ag^+$  ( $[Ag^+] = 1,8 \times 10^{-18} \text{ molL}^{-1}$ ) é uma ordem de grandeza maior que a solubilidade dos íons  $In^{3+}$  ( $[In^{3+}] = 4,4 \times 10^{-19} \text{ molL}^{-1}$ ), ao comparar os selenetos metálicos:  $Ag_2Se$  e  $In_2Se_3$ . Dessa forma, a formação de sementes  $In_2Se_3$ -GSH -pequenos núcleos dos selenetos de índio(III)-, é inicialmente favorecida, e a nucleação de nucleação pode ser apresentada pelas equações 52 e 53:

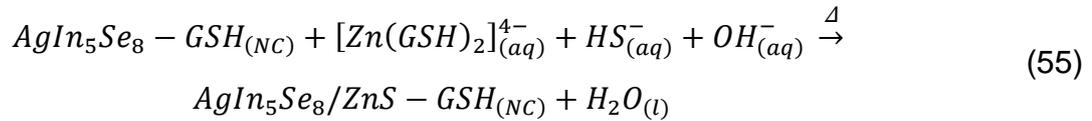


Após a formação das sementes de  $In_2Se_3$ -GSH e crescimento dos cristais, o nanocristal ternário é gerado por troca de cátions, seguindo modelo tal como as reações no estado sólido, via defeitos de Frenkel (Eq. 54). Os íons  $Ag^+$  assumem posições de cátions  $In^{3+}$ , levando a formação de  $Ag_xIn_{2n-x}Se_{3n-x}$ -GSH NCs, reintroduzindo íons  $In^{3+}$  e  $Se^{2-}$  na solução, que podem gerar novas sementes de  $In_2Se_3$ -GSH (DE TRIZIO; MANNA, 2016; LANGEVIN, M.; RITCEY; NI, 2014; TORIMOTO *et al.*, 2016).



A troca de cátions na rede do nanocristal pode ser controlada pela razão dos cátions mono- e trivalentes,  $Ag^+/In^{3+}$ , na solução, influenciando a dinâmica do crescimento do nanocristal ternário. Dessa forma, propõe-se a formação da estrutura genérica  $Ag_xIn_{2n-x}Se_{3n-x}$ -GSH (Eq. 54) que pode associar-se a formação das estruturas cristalinas possíveis e previstas no diagrama de fases Ag-In-Se:  $AgInSe_2$  ( $n = 1, x = 1$ ),  $AgIn_3Se_5$  ( $n = 2, x = 1$ ) ou  $AgIn_5Se_8$  ( $n = 3, x = 1$ ).

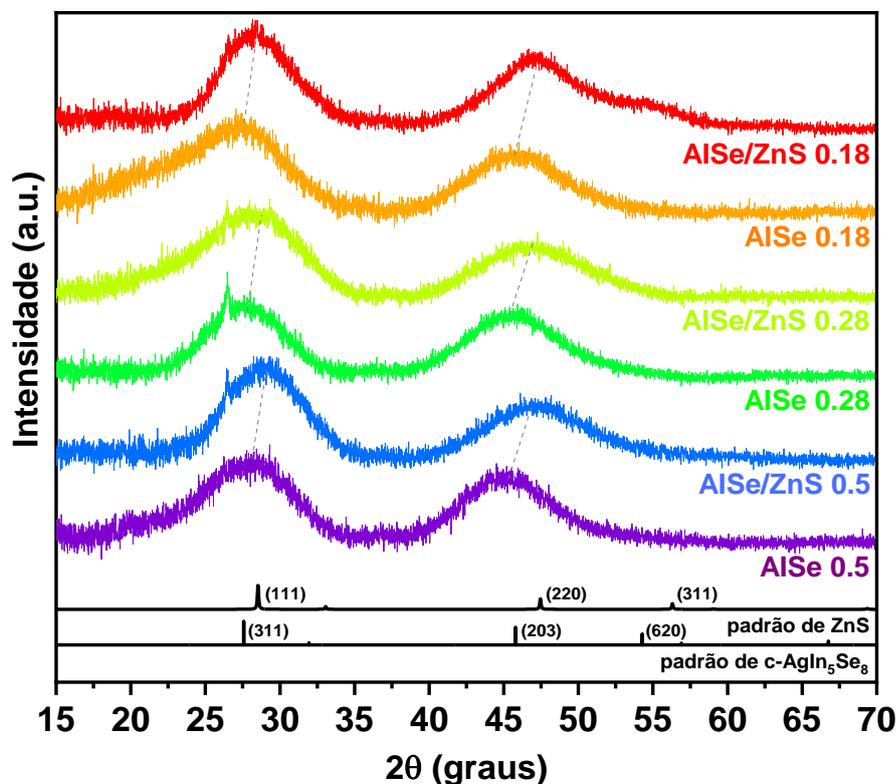
A formação dos núcleos de ZnS, foi conduzida a pH: 9, e genericamente é apresentada a formação da heterojunção na Eq. 55:



O crescimento da casca ou “*shell*” de ZnS sobre a nanoestrutura de AlSe é associada ao potencial químico de superfície do nanocristal ternário (DE TRIZIO; MANNA, 2016). A formação da heterojunção AlSe/ZnS pode ocorrer via crescimento epitaxial, com troca de cátions  $Ag^+$  e  $In^{3+}$  pelos íons  $Zn^{2+}$  via defeitos de Frenkel. Entretanto, a natural diferença de polarizabilidade entre os calcogenetos,  $S^{2-}$  e  $Se^{2-}$ , levaram a distorção dos parâmetros de rede, visto que existe diferença de fases cristalinas entre o núcleo de AlSe e a casca de ZnS (DRX, Fig. 42) (SURAM; NEWHOUSE; GREGOIRE, 2016; TIAN *et al.*, 2010). Este balanço entre formação de uma pura heterojunção ou contendo uma região de liga, é fundamental para os processos de transferência de energia e recombinação de portadores de carga (CALOW *et al.*, 1967; DE TRIZIO; MANNA, 2016).

As propriedades ópticas dos semicondutores ternários baseados em selenetos de prata e índio e seus recobrimentos com ZnS foram estudadas com as razões entre íons  $Ag^+/In^{3+}$  (0,50, 0,28 e 0,18) e os difratogramas obtidos demonstraram a obtenção da fase cúbica do sistema Ag-In-Se (YAREMA *et al.*, 2015). A Fig. 42 apresenta os padrões de difração de raios X obtidos por precipitação das amostras, apresentando o avanço das fases cristalinas. Para todas as composições de AlSe NCs, foram observados os ângulos de difração em valores de  $2\theta$  de  $27,5^\circ$  e  $45,5^\circ$ , que são características dos planos (311) e (203) do  $AgIn_5Se_8$ . Apenas os nanocristais com proporção  $Ag^+/In^{3+}$  0,18 apresentaram o pico de difração em  $2\theta$  de  $54,0^\circ$ , associado ao plano (620), em concordância a estrutura  $AgIn_5Se_8$  (JCPDS 00-026-1477) (HONG *et al.*, 2012; YAREMA *et al.*, 2015). Yarema *et al.* 2015 apresentou a evolução estrutural do sistema Ag-In-Se em função da razão  $Ag^+/In^{3+}$ . Indicando que para proporções de maiores valores (0,8 – 0,6) ocorre preferencialmente a formação da estrutura ortorrômbica e para menores valores (0,5 - 0,1) ocorre a formação da estrutura cúbica/tetragonal. Sendo este último intervalo o foco do trabalho.

Figura 42 - Difratogramas de Raios-X de pó das amostras de AlSe e AlSe@ZnS ( $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$ : 0,50, 0,28 e 0,18) em comparação com as estruturas de AlSe cúbica e ZnS tetragonal



Fonte: O autor (2021)

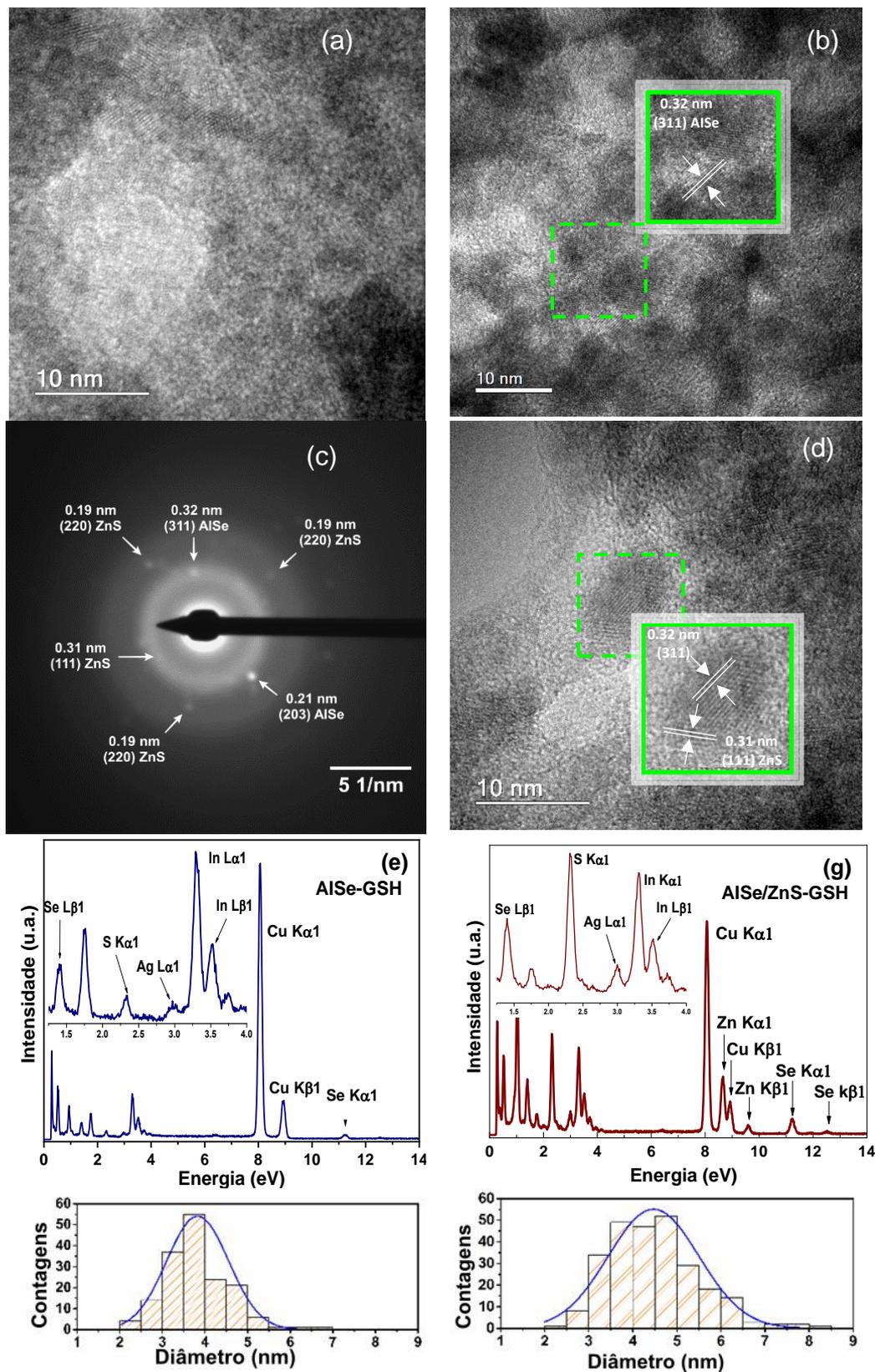
Para as amostras de seleneto de prata e índio recobertas com ZnS, foi observado o alargamento dos picos de difração e deslocamento para maiores valores de  $2\theta$  ( $28,5^\circ$  e  $47,0^\circ$ ) característicos dos planos (111) e (220) da tetragonal da blenda de zinco (WATANABE *et al.*, 2017). Podendo ser atribuído ao decréscimo nos parâmetros de rede, visto que o raio iônico do  $\text{Zn}^{2+}$  ( $0,74 \text{ \AA}$ ) é menor que o raio dos cations mono- ( $\text{Ag}^+$  ( $1,15 \text{ \AA}$ )) e trivalentes ( $\text{In}^{3+}$  ( $0,80 \text{ \AA}$ )) (REGULACIO *et al.*, 2013). Indicando a formação da heteroestrutura AlSe/ZnS. A similaridade das estruturas cristalinas do  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$  e ZnS auxiliaram na formação da formação da estrutura núcleo/casca.

A Fig. 43 apresenta os dados e imagens obtidas nas caracterizações via microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) equipado com energia dispersiva de raios-X (EDX), difração de elétrons em área selecionada (SAED) e histogramas de distribuição de tamanhos para as estruturas dos nanocristais de AlSe e AlSe@ZnS para a razão  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$  0,28. As Figs. 43a e 43b

mostram os nanocristais de AlSe. Observa-se que as partículas são alongadas e pode-se observar ampliação na Fig. 43b, os planos cristalinos com distância interplanar de 0,32 nm associado ao plano (311) da estrutura cúbica do  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$  (BAI *et al.*, 2014; BENOIT; CHARPIN; DJEGA-MARIADASSOU, 1983). Em adição, o espectro de EDX (Fig. 39e) mostra todos os sinais espectroscópicos relativos aos elementos químicos que compõem os nanocristais de seleneto de prata índio ( $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ ): Ag  $L_{\alpha 1}$  (2,983 eV), In  $L_{\alpha 1}$  (3,286 eV) e  $L_{\beta 1}$  (3,487 eV), e do calcogênio, Se  $L_{\beta 1}$  (1,419 eV) e  $K_{\alpha 1}$  (11,224 eV). Adicionalmente também foi verificado o sinal do enxofre, S  $k_{\alpha 1}$  (2,309 eV), relacionado com o grupo tiol contido na unidade cisteína do tripeptídeo glutationa, que atua como estabilizante do nanocristal semicondutor.

A Fig. 43d apresenta a imagem de HRTEM dos nanocristais de AlSe recobertos com ZnS ( $\text{AlSe@ZnS-GSH NCs}$ ). Onde podemos observar pelo contraste da imagem a formação da heteroestrutura entre os semicondutores ternários e binários. O núcleo de AlSe apresenta os planos cristalinos com distância interplanar de 0,32 nm (311) da fase cúbica  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ , e adicionalmente verifica-se a distância interplanar 0,31 nm, característica do plano (111) da blenda de zinco (WATANABE *et al.*, 2017). O espectro de EDX (Fig. 43g) da estrutura núcleo@casca  $\text{AlSe@ZnS}$  visualizada na Fig. 39d, permitiu verificar os elementos químicos Ag, In e Se, assim como observado no espectro do núcleo de AlSe (Fig. 43e). Adicionalmente observou-se os sinais relativos ao zinco, Zn  $k_{\alpha 1}$  (8,630 eV) e  $k_{\beta 1}$  (eV). O sinal do enxofre tornou-se mais pronunciado (S  $k_{\alpha 1}$ , 2,309 eV), permitindo o ganho de mais indicativos para a formação da casca de ZnS. O tamanho médio dos nanocristais são apresentados nos histogramas das Figs. 39f (núcleo de AlSe) e 39h ( $\text{AlSe@ZnS}$ ). Observa-se o aumento do tamanho dos nanocristais de  $3,8 \pm 0,7$  nm, para o AlSe, para  $4,5 \pm 1,0$  nm, após o recobrimento com ZnS, que é um indicativo do recobrimento do núcleo.

Figura 43. Caracterização estrutural por HRTEM-EDX: nanopartículas de (a) AlSe e (d) AlSe@ZnS com  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$  para razão 0,28 (Detalhe: distância interplanar dos NCs).



Fonte: O autor (2021)

A Fig. 43c apresenta o padrão de difração de elétrons para a região selecionada (SAED), apresentada na Fig. 43d, que representa os nanocristais de AlSe@ZnS. Os anéis de difusão mostram que os nanocristais são policristalinos. Os anéis de difração e posições atômicas presentes são associados aos planos (311) e (203) do AlSe, e aos planos (111) e (220) do ZnS. As medições das distâncias interplanares e distâncias nos anéis de difração foram realizadas com auxílio do software dedicado para microscopia de transmissão Gatan (Versão 3.11.1048.0).

De forma complementar, os nanocristais foram também caracterizados pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS), permitindo a mensuração do raio hidrodinâmico ( $H_D$ ) dos nanocristais de AlSe estabilizados por GSH. Evidenciando a tendência que o raio hidrodinâmico dos nanocristais de  $AgIn_5Se_8$ -GSH diminui com o decréscimo da razão  $[Ag^+/In^{3+}]$  (Tabela 10, entradas 1 a 3). Dessa forma, o aumento do raio do nanocristal pode ser associado ao aumento da concentração de  $Ag^+$  na rede do semicondutor ternário, devido ao maior raio iônico da prata ( $Ag^+ = 115$  pm) se comparado ao íon  $In^{3+}$  (80 pm). E também é associado ao mecanismo de nucleação e crescimento dos nanocristais que aumento o número de defeitos na rede cristalina (VORÁČOVÁ *et al.*, 2015).

Tabela 10 - Raio hidrodinâmico determinado por DLS e carga associada a partícula por ZP para as razões 0,5, 0,28 e 0,18, para AlSe e AlSe@ZnS

Entrada		Ag:In	DLS	ZP
1		0,5	$76,6 \pm 7,4$	$-22,5 \pm 1,6$
2	AlSe	0,28	$38,8 \pm 3,8$	$-33,9 \pm 2,9$
3		0,18	$25,2 \pm 2,7$	$-35,8 \pm 4,6$
4		0,5	$113,5 \pm 9,1$	$-18,8 \pm 2,6$
5	AlSe@ZnS	0,28	$52,1 \pm 7,4$	$-21,1 \pm 2,9$
6		0,18	$33,1 \pm 2,2$	$-21,1 \pm 2,6$

Fonte: O autor (2021)

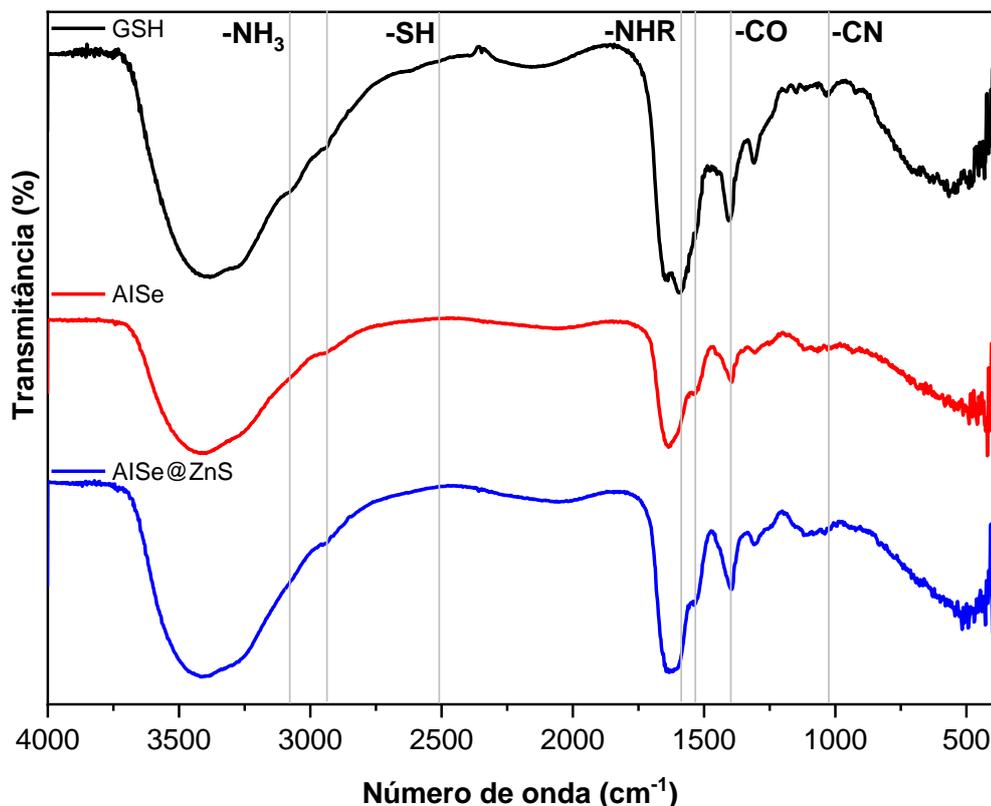
Para os nanocristais de AlSe@ZnS estabilizados por GSH, foram observados os mesmos comportamentos que para o ternário (Tabela 10, entradas de 4 a 6), relacionado a proporção entre  $Ag^+/In^{3+}$ . Adicionalmente, as estruturas núcleo@casca apresentaram maiores valores de HD, quando comparado ao núcleo, que esperava-se por conta da casca adicional de ZnS, promovendo o aumento do volume da nanopartícula, assim como visualizado nas imagens de microscopia eletrônica e histogramas da Fig. 43.

As cargas de superfície dos nanocristais foram confirmadas por medidas de potencial zeta (ZP) (Tabela 10). Sob pH 9, os grupos carboxilatos e grupos tióis estão desprotonados, e as interações entre os sulfetos da casca de ZnS com o glutionato são favorecidas. Os valores de ZP para os nanocristais de AlSe e AlSe@ZnS (ou seja,  $|\pm ZP|$ ) são inversamente proporcionais a razão entre  $Ag^+/In^{3+}$ . Dessa forma, quanto menor a quantidade de prata(I) no ternário, mais estável será o nanocristal coloidal, visto que os tamanhos dos nanocristais também diminuem com a diminuição do teor de  $Ag^+$ . Isso ocorre por conta do aumento a área de superfície da nanopartícula, como observado nas medidas de  $H_D$ . Enquanto que a concentração de GSH para todas as composições testadas permaneceu constante. O módulo do valor da carga elétrica associada às moléculas de GSH que recobrem a superfície do nanocristal, aumentou de  $-22,5 \pm 1,6$  para  $-35,8 \pm 4,6$ , ao diminuir a razão  $Ag^+/In^{3+}$  de 0,50 para 0,18. Similar comportamento se observou ao adicionar o ZnS, saindo de  $-18,8 \pm 2,6$  para  $-21,1 \pm 2,6$ . Entretanto o efeito do crescimento da partícula influenciou na diminuição da carga de superfície associada, após adicionar ZnS.

Os valores de ZP obtidos, também indicam a relativa estabilidade dos nanocristais eletrosintetizados, o que permite o vislumbrar aplicações biológicas como marcação celular, ainda pouco relatados na literatura.

A fim de melhor compreender a coordenação do estabilizante GSH com os pontos quânticos foram adquiridos espectros de infravermelho. A Fig. 44 evidencia as interações entre a glutiona desprotonada com as nanopartículas, atuando como estabilizante e seus modos de coordenação. Os espectros foram registrados em pH 9, para GSH e  $AgIn_5Se_8$ -GSH e  $AgIn_5Se_8@ZnS$  de razão 0,28. Para todas as amostras, o pico em  $2524\text{ cm}^{-1}$ , relativo ao grupo  $-SH$  foi ausente, indicando a desprotonação e possível coordenação com os íons metálicos em superfície. O estiramento dos grupos  $-NHR$  em  $1584\text{ cm}^{-1}$  é presente na amostra de GSH, mas ausente nos nanocristais, indicando outro modo de coordenação. O estiramento  $-CN$  também apresenta-se no GSH e ausente nos amostras dos nanocristais, apresentando mais um modo de coordenação (PICQUART *et al.*, 1999; QIAN; KRIMM, 1994; XIONG *et al.*, 2013).

Figura 44 - Espectro de FTIR da glutatona, AgIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>-GSH and AgIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>@ZnS-GSH (Ag<sup>+</sup>:In<sup>3+</sup>: 0,28), sob pH 9



Fonte: O autor (2021)

Assim como em sínteses hidrotermais de AlSe (JIN *et al.*, 2003; KANG *et al.*, 2015a; LI, P. N.; GHULE; CHANG, 2017) onde o controle da estabilidade da interface nanopartícula/solvente é governado por mecanismos eletrostáticos (BOLES *et al.*, 2016). Os resultados de carga de superfície obtidos por ZP indicam relativa estabilidade, mas é importante considerar que diferentemente das sínteses hidrotermais clássicas que trabalham em regiões de temperatura mais altas dentro do diagrama de fases da água ( $T > 100\text{ °C}$ ), permitindo nucleação e crescimento. Já a síntese eletroquímica ocorre em duas etapas, uma de eletrorredução e disponibilidade in situ dos ânions calcogenetos (que influencia diretamente na cinética de nucleação) e uma etapa posterior (a  $100\text{ °C}$ ) de aquecimento, levando ao crescimento dos nanocristais e troca de cátions mono- e trivalentes.

O aquecimento em temperaturas altas ( $T \sim 100\text{ °C}$ ) implicam em menores parâmetros de interação de Pearson-Klopman, pois ocorre o decréscimo da constante dielétrica do solvente em função do aquecimento, que favorece o processo de aquecimento (KLOPMAN, 1968; PEARSON, 1968). A diferença entre

as propriedades ópticas observadas entre os nanocristais sintetizados via eletroquímica e por métodos hidrotermais clássicos (como rendimento quântico) reside nesse aspecto.

Os parâmetros sintéticos aqui apresentados foram comparados com os relatados na literatura específica, e apresentados na Tabela 11. A abordagem eletrossintética, permite a redução direta dos calcogênios  $\text{Se}^0$  e  $\text{S}^0$ , na interface do macroeletrodo, controlado por carga elétrica e procedimento cronopotenciométrico. Sendo realizada sem o uso de agentes redutores tóxicos, e estando alinhado aos princípios de química verde (ANASTAS; WARNER, 1998; ERYTHROPEL *et al.*, 2018). A lenta introdução de íons  $\text{Se}^{2-}$  ou  $\text{S}^{2-}$  no meio reacional (controlado por corrente elétrica) permite o controle das etapas de nucleação do AlSe e ZnS. Sendo também um diferencial do procedimento.

Tabela 11 - Comparação dos parâmetros sintéticos e ópticos dos nanocristais de AlSe obtidos via diferentes abordagens sintéticas

Trabalho	Estratégia/Meio	Estabilizante	Fonte de calcogênio	$\lambda_{em}$	QY (%)	Padrão/ $\lambda_{exc}$
[(YAREMA <i>et al.</i> , 2015)]	Injeção a quente (orgânico)	n-trioctilfosfina	$\text{Se}^0$	700 – 850 nm	< 5,0	-
[(YAO <i>et al.</i> , 2015)]	Injeção a quente (orgânico)	Oleilamina / Dodecanotiol	$\text{Se}^0$	619 nm	6,9	R101/450 nm
[(CHE <i>et al.</i> , 2016)]	Injeção a quente (aquosa)	L-GSH	$\text{Se}^0/\text{NaBH}_4$	642 nm	10,3	R6G / 382 nm
[(KANG <i>et al.</i> , 2015a)]	Hidrotermal (aquosa)	Gelatina/TGA	$\text{Se}^0/\text{NaBH}_4$	575 – 650 nm	< 5,0	Int. sphere
<b>This work</b>	<b>Eletroquímica (aquosa)</b>	<b>L-GSH</b>	<b><math>\text{Se}^0</math></b>	<b>610 nm</b>	<b>18,6</b>	<b>R6G / 488 nm</b>

Fonte: O autor (2021)

Em relação às propriedades ópticas, os QY dos NCs preparados em meio aquoso (variando de 18,6% a 31%) são semelhantes aos de solventes orgânicos (10 a 24%). Em meio aquoso, os estabilizantes foram semelhantes (GSH e gelatina/MPA) e promoveu uma estabilidade satisfatória. Os selenetos de prata e índio preparados mostraram estabilidade e propriedades ópticas comparáveis com os nanocristais obtidos em outras abordagens sintéticas, seguindo princípios de química verde.

O estabilizante utilizado a L-glutaciona, um tripeptídeo, naturalmente disponível no fígado, confere um certo grau de biocompatibilidade aos nanocristais eletrossintetizados. E com base nas propriedades ópticas observadas, como emissões que se estendem até a região do infravermelho próximo, foi proposta a investigação das propriedades fototérmicas dos nanocristais preparados. Visando conhecer o comportamento, e verificar a possibilidade de uso em dispositivos que utilizem resposta fototérmica ou para aplicações biológicas em terapia fototérmica (PTT, do inglês *photothermal therapy*).

#### 5.4.4 Medidas fototérmicas

Para todas as amostras dos nanocristais de AlSe, o valor do rendimento quântico após o recobrimento com ZnS. Implicando que a casca de ZnS sobre o núcleo de AlSe favorece os processos de decaimento não-radiativos, sugerindo promissoras respostas fototérmicas e aplicações em hipertermia (ZHANG, H. *et al.*, 2019b).

Os nanocristais de AlSe/ZnS ( $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$ : 0,28) foram escolhidos por conta da mais pronunciada diminuição do rendimento quântico saindo de 8,79% (núcleo) para 4,23%, após o recobrimento, Tabela 8. O estudo da performance fototérmica foi realizada sob irradiação com laser monocromático ( $\lambda_{\text{exc}} = 788 \text{ nm}$ , Ocean Optics) usando os pós de AlSe e AlSe/ZnS ( $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$ : 0,28), obtidos por precipitação dos nanocristais por adição de acetona. Foram utilizadas densidades de potência na faixa de 400 a 1000  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , durante 10 min. As curvas de temperatura alcançada em função do tempo de resposta são apresentadas na Fig. 45.

Figura 45 - Temperatura vs. Tempo de resposta para nanocristais de AlSe (a) e AlSe/ZnS (b) NCs ( $Ag^+/In^{3+} = 0,28$  e  $\lambda_{exc} = 785$  nm) sob irradiação em densidades de potência de 400, 600, 800 e 1000  $mWcm^{-2}$ . (c) Máximo de resposta térmica dos nanocristais de AlSe e AlSe/ZnS

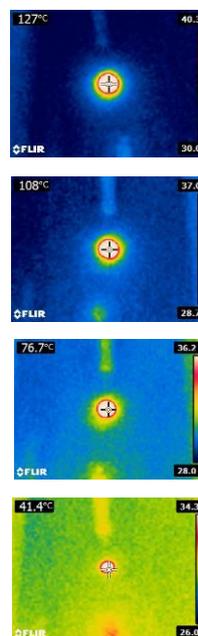
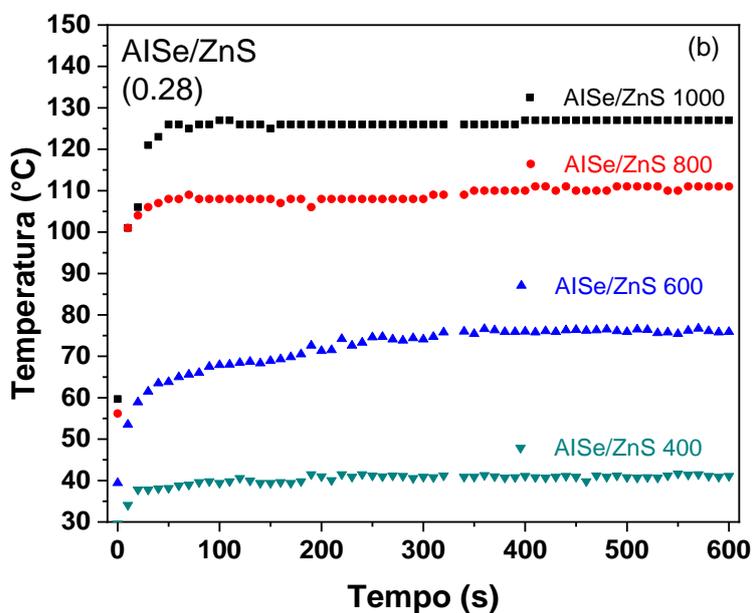
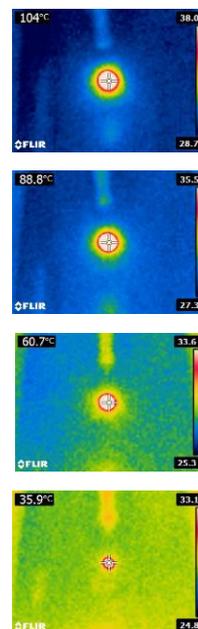
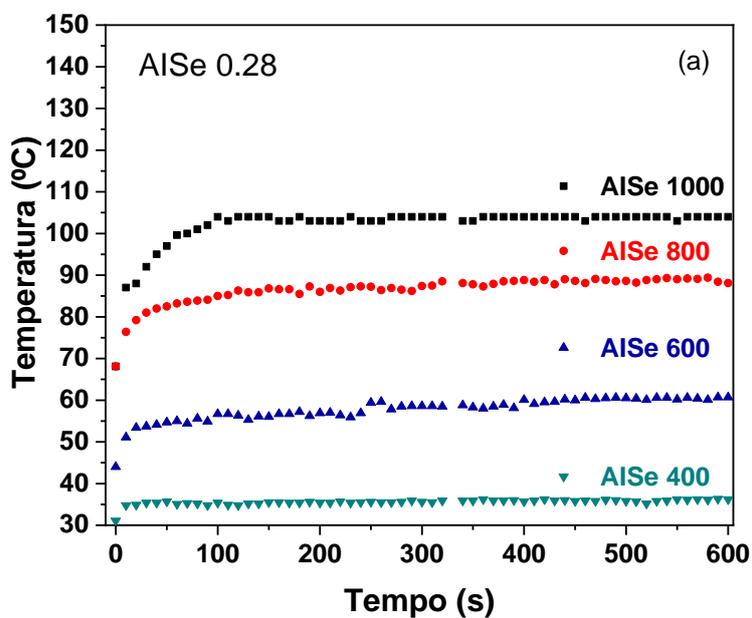
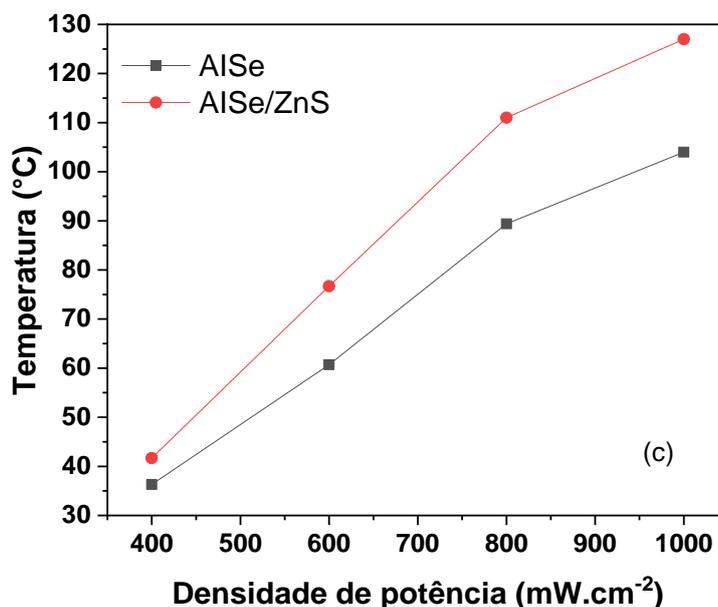


Figura 41 - continuação



Fonte: O autor (2021)

Todas as amostras apresentaram aumento linear da temperatura até 800 mW.cm<sup>-2</sup>, alcançando a saturação em 1000 mW.cm<sup>-2</sup> (Fig. 45c). As amostras de AlSe/ZnS excitadas a 400 mW.cm<sup>-2</sup> alcançaram 44 °C (Fig. 45b), que é uma temperatura suficiente para induzir irreversíveis danos celulares, podendo ser aplicado para tratamentos específicos (HIRSCH *et al.*, 2003; SILVA, J. Y. R. *et al.*, 2019).

Em detalhe nas Figuras 45a e 45b são apresentadas as imagens da câmera térmica para as amostras durante a irradiação.

Os nanocristais de AlSe e AlSe/ZnS alcançaram temperaturas de 104 °C e 127 °C, respectivamente, quando irradiados com potências de laser de 1000 mW.cm<sup>-2</sup>. A performance fototérmica dos selenetos aqui apresentados obtiveram valores mais altos que os reportados para CuFeS<sub>2</sub> (70 °C,  $\lambda_{exc} = 808$  nm/2000 mW.cm<sup>-2</sup>, e CuS (52 °C,  $\lambda_{exc} = 980$  nm/72 mWcm<sup>-2</sup>).

O sistema de seleneto de prata e índio mostrou-se versátil como sistema de calcogenetos que permite a combinação de propriedades ópticas e fototérmicas, colocando-o como promissor para aplicações biológicas para marcação celular e terapia fototérmica.

## 5.5 TELURETO DE PRATA E ÍNDIO

O Telúrio, o semimetal da série selecionada dos calcogênios, possui as mais diferenciadas propriedades reacionais, relacionadas não apenas com o aumento da polarizabilidade dos íons  $\text{Te}^{2-}$ , quando comparado com sulfetos e selenetos, mas também com o aumento do caráter metálico, fazendo com que os pontos quânticos baseados em Teluretos sejam quase ligas de nanopartículas metálicas.

Os sistemas ternários de Ag-In-Te representam promissores nanosistemas para aplicações nas regiões espectrais do visível e infravermelho próximo. Esta classe de nanocristais apresenta versatilidade na engenharia de energia de gap, podendo ser modulada por meio da razão molar de seus componentes, com emissão na região larga do visível ao infravermelho próximo, além de reduzida toxicidade em relação aos semicondutores binários tradicionais (ALDAKOV; LEFRANÇOIS; REISS, 2013a). Os semicondutores do tipo II-VI e IV-VI, baseados em Cd, Hg e Pb, são eficientes nanosondas espectroscópicas, no entanto, conta da toxicidade não podem ser utilizadas. Pois estes semicondutores binários podem comprometer as funções de organelas e o próprio metabolismo celular (ZHANG, H. *et al.*, 2019a).

O grande interesse no trabalho com partículas que possuam emissão na região do visível/infravermelho está associado ao enfrentamento do câncer, que é uma das principais causas de morte no planeta, e limita a expectativa de vida do ser humano (SUNG *et al.*, 2021). Os métodos tradicionais para tratamento envolvem o uso de complexos de platina(IV) que possuem problemas de especificidade e solubilidade no meio celular, além de problemas de bioacumulação (ROTTENBERG; DISLER; PEREGO, 2021). Dessa forma, novas estratégias para o tratamento de células tumorais são buscadas. A nanomedicina, busca caminhos mais eficientes e seletivos, e os nanosistemas de nanocristais semicondutores - pontos quânticos, são promissoras plataformas para o tratamento e diagnóstico combinados (nanoteranóstica) para esta doença (MA *et al.*, 2019). A larga aplicabilidade dos pontos quânticos é consequência das propriedades dependentes do tamanho, funcionalização e carga elétrica associada da superfície, e alta fotoestabilidade, quando comparado com os corantes orgânicos. Usualmente, para imageamento celular, são utilizados nanosistemas com luminescência próxima a região do infravermelho próximo ( $\lambda = 650 - 900 \text{ nm}$ ), minimizando efeitos de autofluorescência do tecido biológico (COSTA *et al.*, 2018; RAIEVSKA *et al.*, 2020). Dessa forma,

pontos quânticos com estreita energia de banda são necessários para contemplar esta região espectral.

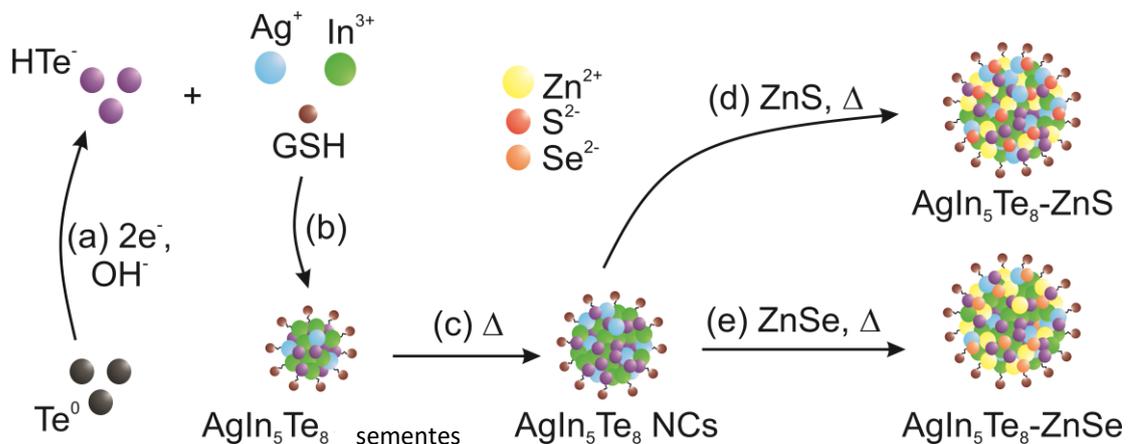
Para além das perspectivas em aplicações nanoteranóstica, também existe o interesse no trabalho com partículas nesta região para aplicações para geração de energia solar e fotocatalise para evolução de hidrogênio, visto que podem absorver um larga faixa do espectro solar e possuem um adequado posicionamento de bandas em relação à linha de redução do hidrogênio.

Nanosistemas baseados em calcogenetos de prata e índio (Ag-In-X, X = S, Se, Te) são considerados importantes para imageamento celular devido a sua estreita energia de separação das bandas ( $E_g$ ), alto coeficiente de absorção (na ordem de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) e apresentam estabilidade coloidal. Com  $E_g$  óptico de 0,97 eV (bulk), a fase cristalina cúbica do sistema Ag-In-Te,  $\text{AgIn}_5\text{Te}_8$  (AlTe), apresenta transição direta e luminescência no infravermelho próximo (YAREMA *et al.*, 2016). Sua síntese coloidal foi inicialmente reportada por Langevin *et al.*, (2015) por termólise dos complexos Ag-In-dodecatiolatos em octadeceno, seguido pela progressiva adição de  $\text{In}^{3+}$  aos nanocristais de  $\text{Ag}_2\text{Te}$ . Os autores mostraram que os nanocristais de AlTe tinham ganho de intensidade de emissão e ganho em rendimento quântico em até 3,4 % com a adição de um equivalente mol de  $\text{Zn}^{2+}$  em relação a prata(I). Entretanto, os autores também relataram que um dia após a síntese, os nanocristais produzidos sofriam oxidação. Outras metodologias de síntese em meio orgânico (onde a constante dielétrica favorece a cristalização, baixos defeitos cristalinos, e baixa concentração de oxigênio) foram propostas como pelo uso de amidas por Yarema *et al.* (2016) e pelo uso do Sistema  $\text{Te}^0$ /trioctilfosfina por Kameyama *et al.* (2016). Entretanto até o momento só foram reportadas sínteses de AlTe em meio orgânico e aplicações em marcação celular, após a troca de estabilizantes.

A luminescência na região do infravermelho próximo apresentada pelo sistema AlTe torna possível sua aplicação como dispositivo fototérmico. Sabe-se que as células tumorais são sensíveis a temperaturas mais altas que as típicas do corpo humano (36 °C). Isso é decorrente do menor fluxo de sangue no tecido do tumor e da inabilidade para dissipar calor quando comparado com tecidos saudáveis (REPASKY; EVANS; DEWHIRST, 2013). E como os nanocristais de AlTe apresentam um valor pequeno de energia de separação das bandas ( $E_g$ : 0,97 eV), isso os torna hábeis para aplicação como sondas nanométrias para terapia fototérmica (PPT) de células tumorais (GIRMA *et al.*, 2017).

Aqui propomos a primeira síntese do sistema de nanocristais de telureto de prata e índio (AlTe) em meio aquoso estabilizado por L-glutationa, obtido via eletroquímica. A sequência de síntese e modificações propostas no material são apresentadas na Fig. 46. Inicialmente foram sintetizados os núcleos de AlTe via eletrorredução do telúrio elementar (Figs. 46a e 46b), seguido de etapa de aquecimento (Fig. 46c). Para modulação da janela óptica do ternário, foram adicionadas sementes de ZnS (Fig. 46d) ou ZnSe (Fig. 46e), permitindo amplificar a intensidade luminescência e promover deslocamentos hipsocrômicos. Tornando assim, o material hábil para nanoteranóstica (imageamento e tratamento combinados).

Figura 46 - Esquema dos experimentos conduzidos para modulação das bandas de emissão do Sistema Ag-In-Te obtido por eletrólise em água AlTe/GSH e ligas de AlTe-ZnX/GSH (X = S, Se).



Fonte: O autor (2021)

Nesta seção do trabalho propussémos a investigação do sistema AlTe em 3 frentes para elucidar as melhores condições de manipulação da janela óptica do semicondutor:

- i. Proporção entre metais ( $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$ : 2:1, 1:1, 1:2) sendo uma etapa sensível aos valores de  $k_{ps}$  e solubilidade dos binários e cátions em água.
- ii. Proporção entre metais/telúrio ( $\text{M}/\text{Te}^{2-}$ : 1:0,1, 1:0,2, 1:0,5, 1:0,75 e 1:1) etapa de controle de estados dentro do intervalo entre as bandas de valência e condução, por meio da variação da concentração de lacunas de Telúrio,  $V_{Te^{2-}}$  - um centro de recombinação de carga.

- iii. Proporção entre AlTe/ZnX (X: S ou Se) etapa de interferência na estrutura de bandas via substituição de cátion e/ou ânions, permitindo a modulação da emissão do semiconductor do infravermelho próximo para o visível.

Inicialmente as eletrólises foram realizadas para a geração *in situ* de ânions  $\text{Te}^{2-}$  e formação do sistema ternário Ag-In-Te com proporções previstas ( $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$ : 2:1, 1:1, 1:2) no diagrama de fases do  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ . Visando modular as propriedades ópticas na janela do NIR, como descrito por Bahari et al. (1999).

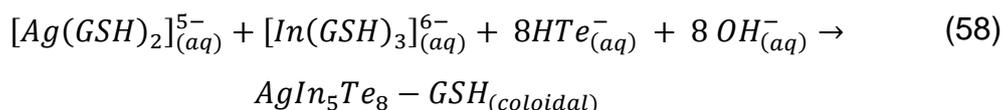
Um dos primeiros problemas enfrentados em sínteses dos teluretos de prata e índio em meio aquoso é a baixíssima solubilidade de seus íons, e conseqüentemente um valor pequeno para produto de solubilidade. A constante do produto de solubilidade do  $\text{Ag}_2\text{Te}$  é da ordem de  $10^{-66}$  e do  $\text{In}_2\text{Te}_3$  da ordem de  $10^{-106}$ . E para contornar essa situação, utilizou-se como estratégia a modulação da solubilidade relativa dos cátions, via efeito do íon comum ( $\text{Te}^{2-}$ ). Além disso diferentemente dos sistemas de sulfetos e selenetos de prata e índio, buscou-se diferentes estabilizantes, a fim de evitar processos oxidativos do telureto em solução. Foram testados sistemas contendo apenas L-glutationa (GSH), GSH e ácido cítrico, ácido mercaptopropiônico (MPA), e gelatina (poli e oligopeptídios provenientes da hidrólise parcial do colágeno). Entretanto obteve-se sucesso sintético para obtenção dos nanocristais e estabilidade como coloide para o sistema GSH-Ác. Cítrico.

A eletrossíntese dos nanocristais de AlTe foi conduzida em pH 8, na presença dos complexos de  $\text{In}^{3+}$  e  $\text{Ag}^+$  com L-glutationato e citrato. A mudança de estratégia sintética levou em consideração dois parâmetros: o ácido cítrico atua como co-estabilizante, e evitando que a glutaciona forme por oxidação seu dímero. Como parâmetro inicial foi utilizada a razão molar entre metais/calco gênio de 1:1.

O pH foi controlado durante a reação para garantir a máxima estabilidade dos íons  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{In}^{3+}_{(\text{aq})}$  e  $\text{Te}^{2-}_{(\text{aq})}$  e  $\text{HTe}^-_{(\text{aq})}$ , tendo o processo de eletrólise controlado por carga elétrica conduzido sob convecção forçada. Inicialmente a eletrólise gerou ânions  $\text{Te}^{2-}_{(\text{aq})}$  no cátodo (Eq. 56), que por equilíbrio químico formam o hidrogenoteluteto de sódio,  $\text{NaHTe}_{(\text{aq})}$  (Eq. 57).



Tendo a nucleação do seleneto de prata e índio ( $AgIn_5Te_8$ ) descrita genericamente pela Eq. 58:



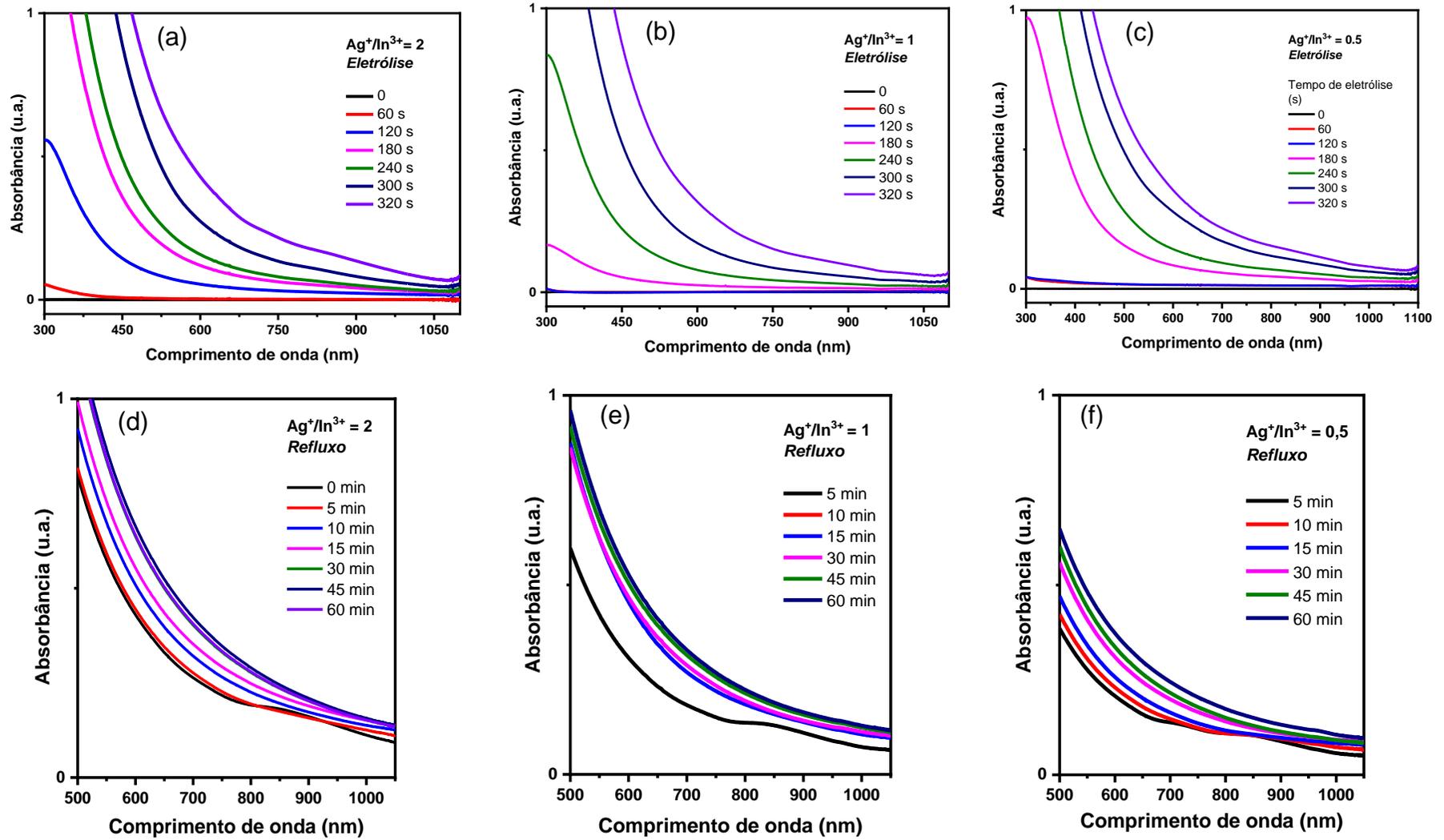
A estrutura cristalina do telureto de prata e índio foi estudada por difração de raios-X, indicando a formação da fase cúbica. Sendo apresentada posteriormente.

### 5.5.1 Estudo sobre nucleação e crescimento do sistema AITe

Como apresentado, a constante do produto de solubilidade dos binários,  $Ag_2Te$  e  $In_2Te_3$  era um iminente desafio sintético. Dessa forma, iniciou-se o estudo da possibilidade de síntese em meio aquoso pela variação da razão  $Ag^+/In^{3+}$ : 2:1, 1:1 e 1:2, em equivalente mol.

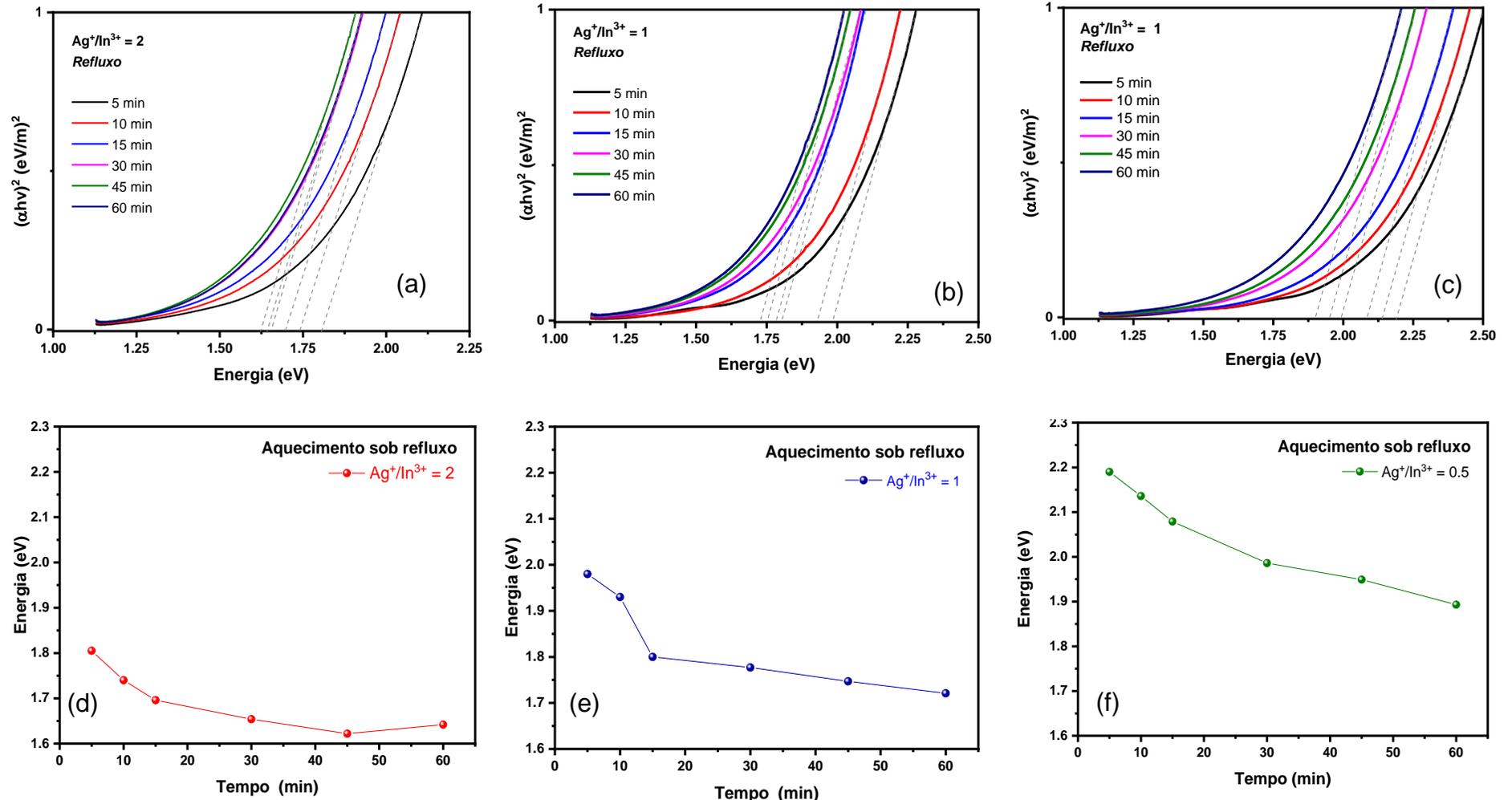
A Fig. 47 apresenta a evolução das eletrólises para obtenção dos primeiros núcleos de AITe e evolução das bandas de absorção com o tempo de tratamento térmico. Observa-se a evolução das bandas de absorção de similar forma para as três composições 2:1 (Fig. 47a), 1:1 (Fig. 47b) e 1:2 (Fig. 47c).

Figura 47 - Acompanhamento das etapas de nucleação e crescimento dos nanocristais de AITe-GSH/CA por espectroscopia no UV-vis



Fonte: O autor (2021)

Figura 48 - Curvas de Tauc para determinação da evolução do bandgap óptico dos nanocristais de AITe-GSH/CA durante a etapa de crescimento (100 °C)



Fonte: O autor (2021)

Entretanto com o aumento do teor de  $\text{In}^{3+}$ , ocorre a diminuição da banda de absorção em 850 nm. Apresentando-se como um representativo exemplo de modulação da dinâmica de crescimento das partículas. Nas Figs. 47d, 47e e 47f apresenta-se o efeito dos diferentes tempos de aquecimento. Para todas as proporções, o tempo de 5 minutos de aquecimento mostrou-se como limitante para a obtenção de partículas com a banda de absorção em 850 nm, associada ao ternário (KAMEYAMA *et al.*, 2016; YAREMA *et al.*, 2016). Para maiores tempos de aquecimento, ocorre a formação de um contínuo de absorção, que pode ser associado ao crescimento das partículas deslocando a banda de absorção para menores valores de energia.

Para melhor visualizar a evolução do perfil óptico, pelo efeito combinado de razão  $\text{Ag}^+:\text{In}^{3+}$  e temperatura, apresenta-se as curvas de Tauc (Fig. 48) das alíquotas de aquecimento apresentadas na Fig. 47. Observa-se a diminuição da energia do bandgap óptico com o aumento do aquecimento, tendência observada para todas as amostras (Figs. 48d, 48e e 48f). De forma coerente com os outros calcogenetos ternários de prata e índio, com o aumento do teor de  $\text{In}^{3+}$  ocorre o aumento do valor do bandgap óptico do ternário, como observado nas Figs. 48d, 48e e 48f. Para a razão  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$  2:1, a medida que o tempo de tratamento térmico progrediu, houve a diminuição do valor do  $E_g$  óptico de 1,80 eV (0 min) para 1,65 eV (60 min) (Fig. 44d). Correspondendo aos processos de crescimento dos nanocristais. Também verificou-se a tendência ao comportamento assintótico a partir dos 45 min de aquecimento, representando uma das etapas das curvas de envelhecimento/crescimento de Ostwald. Para as amostras com razão  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$  1:1, houve a diminuição do valor do  $E_g$  óptico de 1,97 eV (0 min) para 1,75 eV (60 min) (Fig. 48e). E um posicionamento intermediário entre as condições ricas em prata(I) (Fig. 48d) e ricas em índio(III) (Fig. 48f). Para a razão  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$  1:2, para os tempos de aquecimento testados não observou-se o perfil assintótico. Apresentando variação de  $E_g$  óptico de 2,2 eV (0 min) até 1,95 eV (60 min).

A partir da eletrólise para a geração *in situ* de  $\text{Te}^{2-}$  na presença dos complexos de glutathiona com  $\text{Ag}^+$  e  $\text{In}^{3+}$  formam-se os primeiros núcleos/sementes de Ag-In-Te. O primeiro conceito a considerar-se no entendimento dos experimentos de razão entre prata(I) e índio(III) é o produto da constante de solubilidade ( $k_{ps}$ ) dos produtos binários. Como os dados  $k_{ps}$  experimentais para seus binários ( $\text{Ag}_2\text{Te}$  e  $\text{In}_2\text{Te}_3$ ) não

são disponíveis, fez-se o cálculo para determinação por meio da energia livre de formação (Eq. 59) e sua equivalência o  $k_{ps}$  (Eq. 60):

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - TS_f^\circ \quad (59)$$

$$\Delta G_f^\circ = -RT \cdot \log(k_{ps}) \quad (60)$$

Considerando os processos de eletrorredução a 25 °C (T = 298 K), e a entalpia padrão de formação  $\Delta H_f^\circ = -191,627 \text{ kJmol}^{-1}$ , entropia padrão  $S_f^\circ = 234,304 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , e constante universal dos gases  $R = 8,31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  (LI, P. *et al.*, 2017). Tem-se que o valor do  $k_{sp}(\text{In}_2\text{Te}_3) = 1 \times 10^{-106}$ . De similar forma, para o telureto de prata(I) onde  $\Delta H_f^\circ = -35,982 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $S_f^\circ = 153,553 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  (LI, P. *et al.*, 2017), obteve-se o valor de  $k_{sp}(\text{Ag}_2\text{Te}) = 1 \times 10^{-66}$ . Em si, seus valores são desafiadores para sínteses em meio aquoso, pois tendem a formar precipitados. A influência do  $k_{ps}$  mostrasse de forma mais evidente nas condições de síntese, quando compara-se a solubilidade dos cátions em solução. Considerando o equilíbrio para dissociação completa dos teluretos (Equações 61 e 62):



De acordo com estas equações de equilíbrio e considerando o balanço de massas, Pode-se reescrever para calcular a solubilidade de íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{In}^{3+}$ :

$$K_{ps}(\text{In}_2\text{Te}_3) = [\text{In}^{3+}]^2 \times [\text{Te}^{2-}]^3 = [\text{In}^{3+}]^2 \times [2/3 \times \text{In}^{3+}]^3 = 1 \times 10^{-106}, \text{ e}$$

$$k_{ps}(\text{Ag}_2\text{Te}) = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{Te}^{2-}] = [\text{Ag}^+]^2 \times [1/2 \text{Ag}^+] = 1 \times 10^{-66}$$

E por fim tem-se que a solubilidade dos íons  $[\text{In}^{3+}] = \sqrt[5]{\frac{27}{8} \cdot k_{ps \text{In}_2\text{Te}_3}} = 8,0 \times 10^{-22}$  e dos íons  $[\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{2 \cdot k_{ps \text{Ag}_2\text{Te}}} = 1,2 \times 10^{-22}$ .

Os calcogenetos binários de  $\text{Ag}_2\text{Te}$  e  $\text{In}_2\text{Te}_3$  possuem solubildiades com valores em mesma ordem de grandeza ( $[\text{Ag}^+] = 1,2 \times 10^{-22} \text{ molL}^{-1}$  e  $[\text{In}^{3+}] = 8,0 \times 10^{-22} \text{ molL}^{-1}$ ). Entretanto a solubilidade os íons  $\text{In}^{3+}$  é maior. Essa

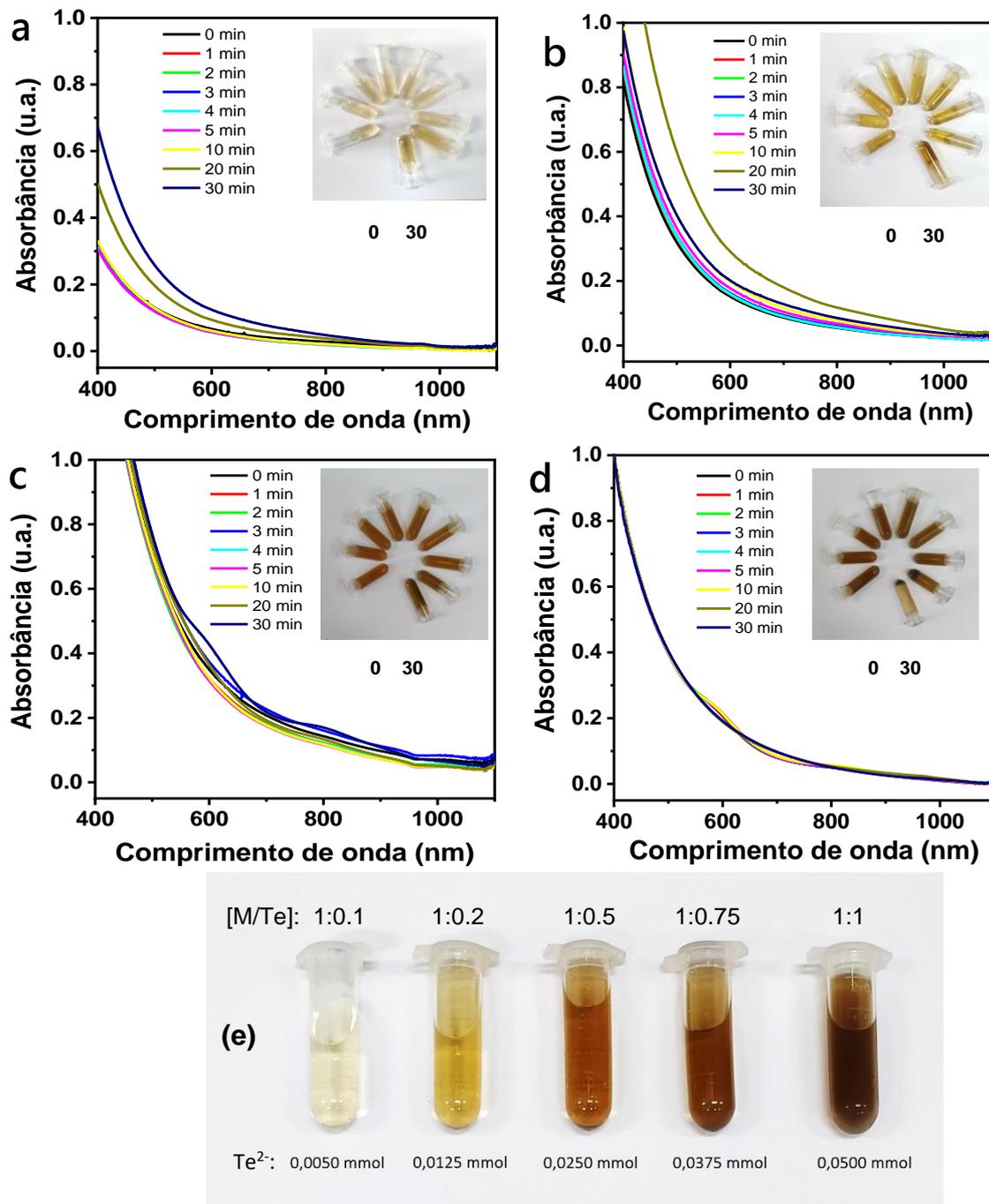
diferença de solubilidade é atribuída a polarizabilidade dos cátions (ácidos:  $\text{Ag}^+$  macio e  $\text{In}^{3+}$  duro), em relação ao ânion telureto (base macia). Dessa forma, a influência da solubilidade relativa entre os íons pode indicar que o surgimento dos primeiros núcleos e crescimento via troca de cations. Contudo, devido a proximidade entre as solubilidades dos cations, com as técnicas disponíveis para acompanhamento *in loco* das reações não permitem elucidar completamente qual seria o primeiro semiconductor a nuclear. Mas atribui-se a nucleação inicial do  $\text{In}_2\text{Te}_3$  e progressiva substituição de  $\text{In}^{3+}$  por  $\text{Ag}^+$ .

Como resultado desta etapa, fora selecionada a proporção rica em prata(I)  $\text{Ag}^+/\text{In}^{3+}$  2:1, visto que suas alíquotas com 5 minutos de aquecimento permaneceram estáveis sob a forma coloidal por meses. As demais, não conduziram a coloides estáveis. Este fato é associado ao baixíssimo valor da constante de solubilidade do telureto de índio(III). Não foi possível realizar experimentos para determinação da carga de superfície dos nanocristais por medidas de potencial zeta, para poder elucidar complementarmente o fenômeno.

Outro ponto sob avaliação foi a razão entre metais e calcogeneto,  $\text{M}/\text{Te}^{2-}$ , com o objetivo de avaliar o efeito da concentração de lacunas de telureto ( $V_{\text{Te}^{2-}}$ ) nas propriedades ópticas/fototérmicas. As lacunas de calcogenetos são centros de recombinação primária, atuando como armadilhas para cargas, diminuindo a eficiência de processos ópticos; entretanto pode-se utilizar esse efeito para incrementar a performance fototérmica.

O controle das razões entre  $\text{M}/\text{Te}^{2-}$  foi realizado durante a preparação do macroeletrodo de grafite. A cavidade do macroeletrodo foi preenchida por uma mistura de pó de grafite (6,0 mmol) e telúrio elementar (0,0050, 0,0125, 0,0250, 0,0375, ou 0,050 mmol). O número de mol dos cátions ( $n_{\text{Ag}^+}$  e  $n_{\text{In}^{3+}}$ ) foi mantida constante em 0,05 mmol. Todos os parâmetros reacionais são apresentados na seção experimental. Os resultados para o estudo óptico das proporções entre  $\text{M}/\text{Te}^{2-}$ , são apresentados na Fig. 49.

Figura 49 – Espectros de absorção no UV-Vis-NIR das amostras de AlTe preparadas com diferentes proporções entre M/Te<sup>2-</sup>: (a) 1:0,1, (b) 1:0,2, (c) 1:0,5, e (d) 1:0,75. Todas as amostras preparadas após 5 minutos de aquecimento (e).



Fonte: O autor (2021)

Os espectros de absorção para os nanocristais eletrossintetizados com diferentes proporções entre M/Te<sup>2-</sup> (1:0,1, 1:0,2, 1:0,5 e 1:0,75), apresentados na Fig. 49, possuem tendências diferentes em função do teor de telureto. Para todas as

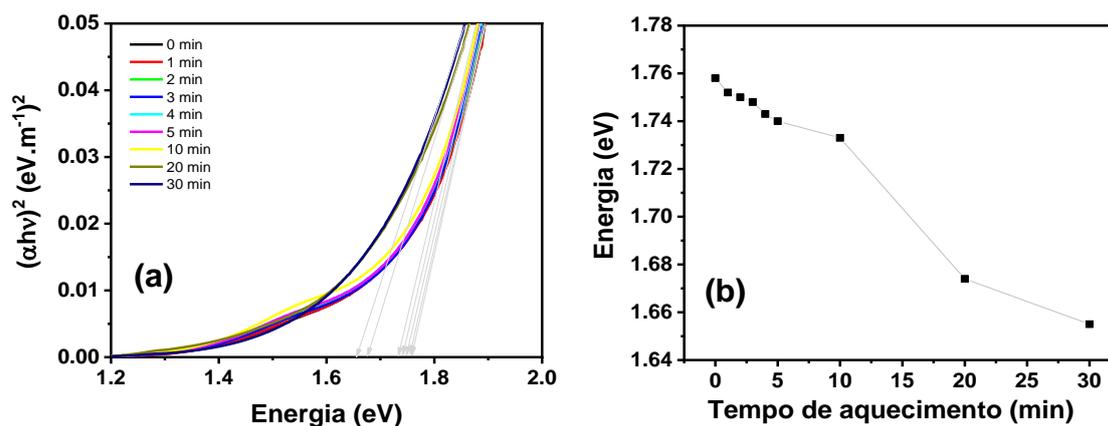
razões observa-se um gradual aumento da linha de base, após cinco minutos de aquecimento, associado ao crescimento e aglomeração de partículas.

Para proporções pobres em telureto  $M/Te^{2-}$  1:0,1 (Fig. 49a) e  $M/Te^{2-}$  1:0,2 (Fig. 49b) observa-se comportamentos semelhantes. Como o aumento gradual da absorbância em 850 nm (banda associada ao ternário) em função do aquecimento, associada ao crescimento dos nanocristais. Sendo ainda mais pronunciado para a razão 1:0,2. Após os 30 minutos de aquecimento não foram observados precipitados e as amostras permaneceram em suspensão por meses. Curiosamente, apresentando luminescência na região do vermelho ( $M/Te^{2-}$  1:0,1 aquecidas por 30 minutos). Nas amostras em detalhe da Fig. 49b não se observa a formação de precipitados.

Para as composições intermediárias  $M/Te^{2-}$  1:0,5 (Fig. 49c) observa-se o aparecimento de duas bandas de absorção a primeira em torno de 600 nm e a segunda em 850 nm. Podendo ser associadas ao  $In_2Te_3$  e a segunda com o ternário, ou a morfologias não esféricas. A primeira hipótese está associada a um possível mecanismo de nucleação regido pelo kps do  $In_2Te_3$ . Já a segunda hipótese está associada a dois diferentes ambientes de absorção, associados ao comprimento e espessura de nanocristais não esféricos. Com o aumento do tempo de aquecimento, ocorre a suavização das bandas observadas, sendo um indicativo da formação da liga ternária. Para a composição  $M/Te^{2-}$  1:0,75 (Fig. 49d) também foram observadas as bandas de absorção em 600 nm e 850 nm, e sua completa amortização aconteceu após 30 minutos de aquecimento. Entretanto, nas amostras em detalhe da Fig. 49c, verifica-se a precipitação das amostras com 20 e 30 minutos de tratamento térmico. A composição  $M/Te^{2-}$  1:0,75 apresentou as bandas de absorção mais definidas, além de estabilidade como coloide até 10 minutos de aquecimento. Dessa forma, a composição  $M/Te^{2-}$  1:0,75 aquecida por 5 minutos foi selecionada como proporção padrão para a modulação do ternário. Para os ensaios de formação de estruturas núcleo@casca com ZnS e ZnSe haveria uma segunda etapa de tratamento térmico, e optou-se por mais 5 minutos, totalizando os 10 minutos de aquecimento verificados para o AlTe como condição de estabilidade. A proporção  $M/Te^{2-}$  1:1 não foi considerada para o posterior ensaio por conta da não preservação das bandas de absorção na região de trabalho do equipamento (200-1100 nm).

A Fig. 49e mostra em comparação todas as proporções testadas e seu efeito macroscópico nos coloides: com o aumento do teor de telureto, o coloide torna-se mais escuro.

Figura 50 – (a) Curvas de Tauc obtidas a partir dos espectros de absorção dos nanocristais de AlTe com proporção  $M/Te^{2-} = 1:0,75$  e (b) bandgap óptico vs. tempo de aquecimento



Fonte: O autor (2021)

A Fig. 50a mostra a determinação dos valores de bandgap óptico. As curvas de Tauc foram construídas a partir dos espectros de absorção (Fig. 49d) para os nanocristais de AlTe  $M/Te^{2-} = 1:0,75$ , aquecidos de 0 a 30 minutos.  $E_g$  posicionou-se na região entre 1,76 eV (0 min aquecimento) até 1,65 eV (30 min aquecimento) (Fig. 46b). Observou-se uma gradual diminuição do  $E_g$  até 10 minutos de aquecimento, seguido por um mais pronunciado até 30 minutos. As nanopartículas apresentaram boa estabilidade coloidal e ampla região de absorção na região do visível até infravermelho próximo, que são propriedades desejadas para aplicações fototérmicas.

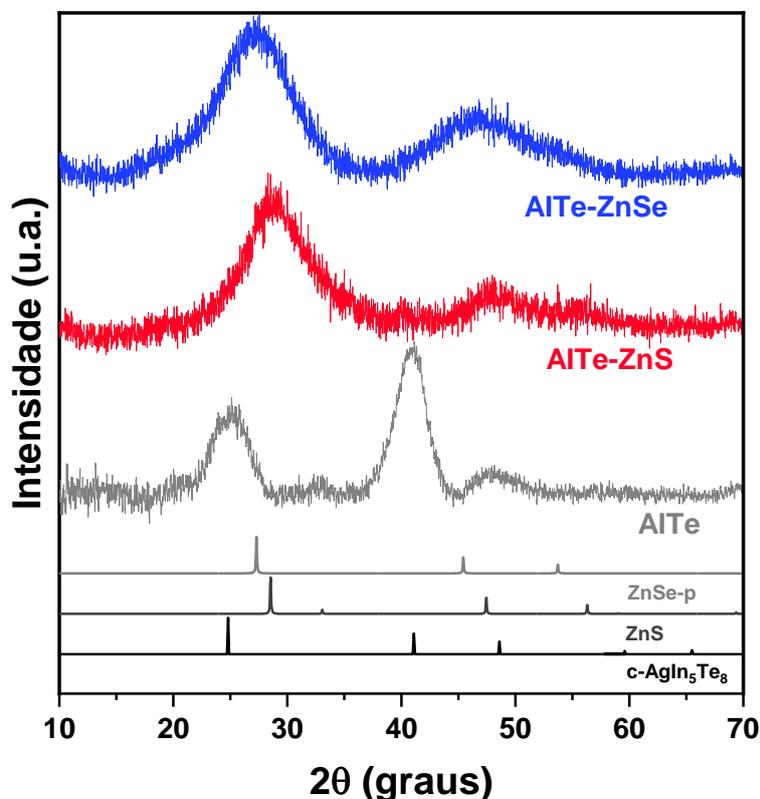
Composições ricas em metais levam a uma menor concentração de defeitos pontuais do tipo  $V_{Te^{2-}}$ , que são centros primários de recombinação (PARK *et al.*, 2018). Esta alta tolerância de defeitos cristalinos dos nanocristais ternários é amplamente assinalada as interações ente defeitos cristalinos/eletrônicos, fazendo possível a síntese de materiais luminescentes numa larga faixa de proporções entre  $Ag^+/In^{3+}$  e Metais/calcoenitos (ALDAKOV; LEFRANÇOIS; REISS, 2013a). Langevin *et al.* descreveram a síntese dos nanocristais de AlTe em meio orgânico (octadeceno), e mesmo com a síntese conduzida em solvent de baixa constante

dielétrica foram obtidas nanopartículas com baixa estabilidade (LANGEVIN, M. A. *et al.*, 2015). Uma das principais vantagens propostas neste trabalho é a síntese de nanocristais estáveis em meio aquoso e uma região ampla de emissão desde o visível e NIR, o que permite vislumbrar aplicações biológicas em nanoteranóstica e fotocatalise.

Para os nanocristais de  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$  recobertos com ZnS houve o aumento das propriedades fototérmicas. A formação da casca de ZnS promove a formação da heterojunção com diferentes fases cristalinas, e a adição de íons  $\text{Zn}^{2+}$  a rede de  $\text{AlSe}$  causou a formação de estados intragap, levando a diminuição do rendimento quântico. Para o recobrimento dos nanocristais de  $\text{AlTe}$  com os binários de ZnS e ZnSe, utilizou-se uma estratégia pós sintética: inicialmente as sementes de ZnS e ZnSe foram eletrosintetizados separadamente e depositados sobre a superfície dos núcleos de  $\text{AlTe}$  ( $\text{M}/\text{Te}^{2-}$  ratio = 1:0,75) seguindo o procedimento experimental reportado pelo grupo de eletrossíntese da UFPE (SILVA, R. R. *et al.*, 2021). Correspondendo as etapas d e e, do esquema apresentado na Fig. 46.

Os difratogramas de raios-x dos (DRX) nanocristais de  $\text{AlTe}$ ,  $\text{AlTe}/\text{ZnS}$  e  $\text{AlTe}/\text{ZnSe}$  foram preparados por precipitação completa dos sistemas coloidais. As amostras apresentadas na Fig. 51 correspondem  $\text{AlTe}$  ( $\text{M}/\text{Te}^{2-}$  1:0,75),  $\text{AlTe}/\text{ZnS}$  ( $\text{Te}^{2-}/\text{S}^{2-}$  1:1) e  $\text{AlTe}/\text{ZnSe}$  ( $\text{Te}^{2-}/\text{Se}^{2-}$  1:1). Os difratogramas dos nanocristais de  $\text{AlTe}$  apresentam os picos em valores de  $2\theta$  em  $24,8^\circ$ ,  $40,8^\circ$ , e  $48,2^\circ$ , correspondendo aos planos (112), (204)/(220), e (312) da rede tetragonal/cúbica do telureto de prata e índio (MORA *et al.*, 2004). Analisando os difratogramas dos nanocristais de  $\text{AlTe}/\text{ZnS}$  e  $\text{AlTe}/\text{ZnSe}$  observou-se o deslocamento dos picos de difração para maiores valores de  $2\theta$ , devido a formação de ligas homogêneas entre os núcleos de  $\text{AlTe}$  e as cascas de ZnS ou ZnSe. Este deslocamento ocorre devido aos menores valores de raio iônico do  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{Se}^{2-}$  em relação aos íons formadores do ternário, causando distorções nas estruturas cristalinas e redução dos parâmetros de rede.

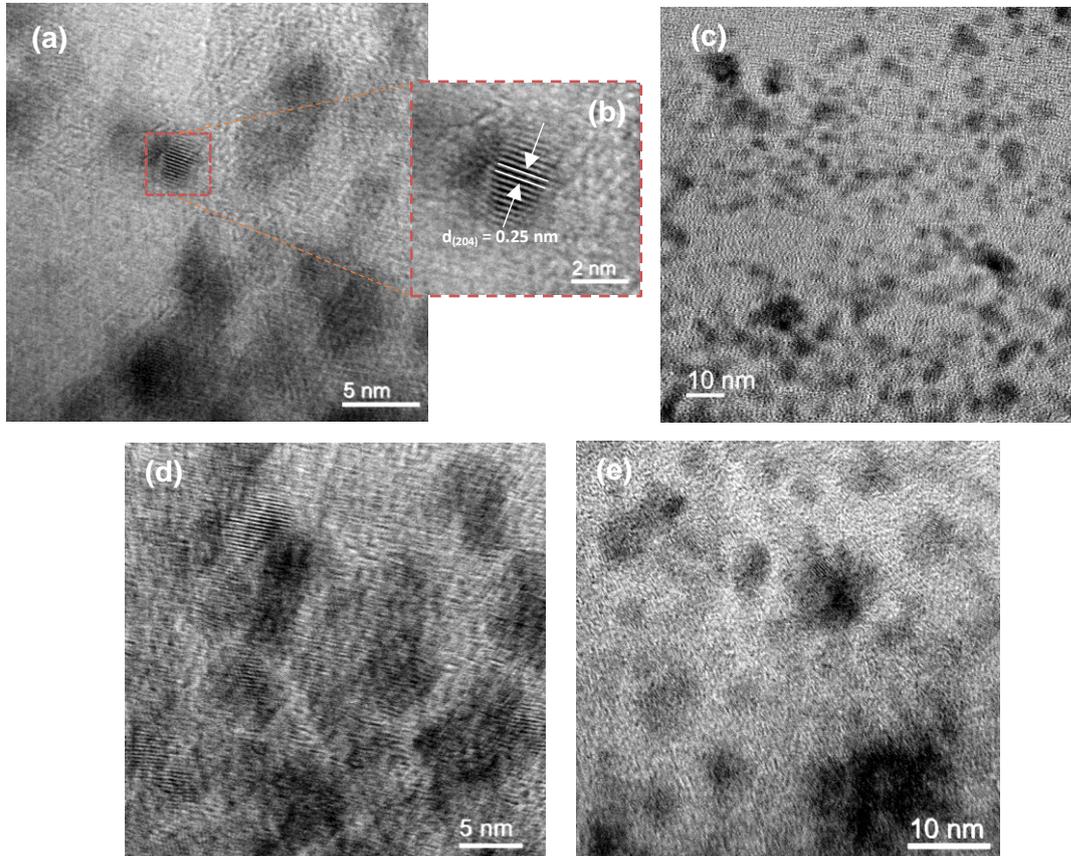
Fig. 51 – Difratogramas de raios-X para os nanocristais de AlTe e recobertos com ZnS e ZnSe



Fonte: O autor (2021)

A Fig. 52 apresenta a caracterização por imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). As nanopartículas de AlTe mostram morfologia esférica (Fig. 52a). Em detalhe (Fig. 52b) apresenta-se as franjas associadas ao conjunto de planos (204) do  $\text{AgIn}_5\text{Te}_8$  com distância interplaar de 0,25 nm. As nanopartículas mostram uniforme distribuição de tamanhos, em imagem em menor magnificação (Fig. 52c). Após o tratamento com sementes de ZnS (Fig. 52d) e ZnSe (Fig. 52e) observou-se que as partículas preservaram a morfologia esférica, aumento do tamanho e similar densidade eletrônica, que são associados a formação de ligas homogêneas de composição  $\text{AlTe-ZnX}$  (X: S, Se). O aumento dos diâmetros médios dos nanocristais são evidenciados na Fig. 53a. Os histogramas foram construídos a partir da observação e medida, de 250 partículas. Os nanocristais de AlTe apresentaram tamanho médio de  $4,4 \pm 1,4$  nm, enquanto os nanocristais recobertos com ZnS e ZnSe, AlTe-ZnS e AlTe-ZnSe apresentaram tamanhos médios de  $5,2 \pm 1,0$  nm e  $5,3 \pm 1,3$  nm, respectivamente.

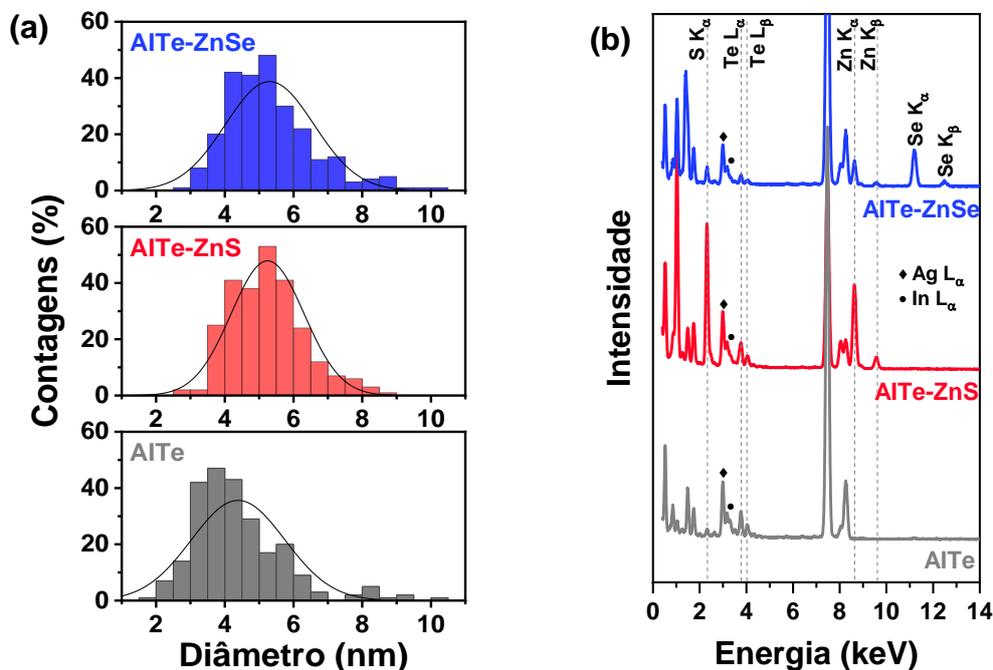
Figura 52 –Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para amostras de AlTe (a), detalhamento apresentando o plano (204) (b), AlTe sob menor ampliação (c), nanocristais de AlTe/ZnS (d) e nanocristais de AlTe/ZnSe (e)



Fonte: O autor (2021)

O aumento do tamanho médio das nanopartículas indica que houve crescimento e propagação das redes cristalinas. Além da caracterização estrutural e morfológica, utilizou-se a espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX) para determinação da composição do nanosistema estudado (Fig. 53b). Os principais picos espectroscópicos verificados para os nanocristais de AlTe foram: 2,98 keV (Ag  $L_{\alpha}$ ), 3,29 keV (In  $L_{\alpha}$ ), 3,77 keV (Te  $L_{\alpha}$ ) e 4,03 keV (Te  $L_{\beta}$ ). Todos os sinais relativos aos íons formadores do ternário foram observados. Para os nanocristais de AlTe-ZnS e AlTe-ZnSe, observou-se adicionalmente os picos associados ao Zn em 1,01 keV (Zn  $L_{\alpha}$ ), 8,64 keV (Zn  $K_{\alpha}$ ) e 9,57 keV (Zn  $K_{\beta}$ ).

Figura 53 – Histogramas de distribuição media de tamanho de nanocristais de AlTe, AlTe-ZnS e AlTe-ZnSe (a) e espectros de raios-X por dispersão de energia (b)

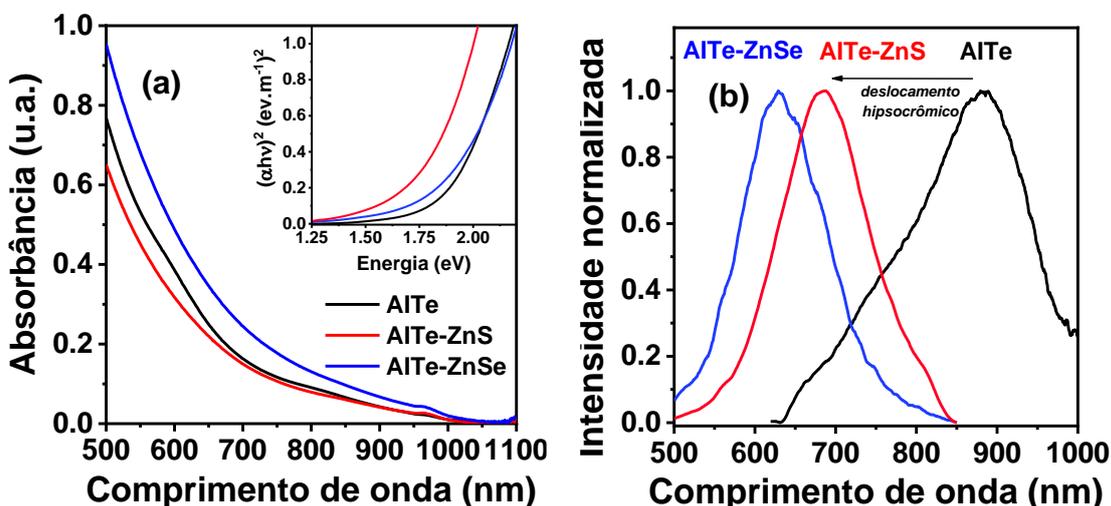


Fonte: O autor (2021)

O pico do enxofre foi observado em 2,31 keV (S K $\alpha$ ) é devido a formação da casca de ZnS, e também pode ser verificado em menor intensidade nas amostras de AlTe e AlTe-ZnS, devido ao estabilizante GSH. Os picos em 11,2 keV (Se K $\alpha$ ) e 12,5 keV (Se K $\beta$ ) visualizados no espectro da amostra de AlTe-ZnSe são devido ao Se da casca de ZnSe. A Fig. 54 mostra os espectros de absorção e emissão dos nanocristais coloidais de AlTe ( $M/Te^{2-} = 1:0,75$ ) as ligas com ZnS e ZnSe. Observou-se, para os nanocristais de AlTe uma larga banda de absorção que se estendeu desde os 600 nm até o infravermelho próximo ( $\sim 1050$  nm), resultado concordante com o reportado por Langevin et al. (2015). Os espectros de absorção do AlTe-ZnS e AlTe-ZnSe mostraram tendência semelhante aos nanocristais de AlTe, entretanto o detalhe da Fig. 54a, mostra as curvas de Tauc, permitindo verificar a diferença na energia de separação das bandas. Onde a deposição do ZnS e ZnSe promoveu o aumento do Eg óptico de 1,60 eV (AlTe, núcleo), para 1,77 eV (AlTe-ZnS) e 1,80 eV (AlTe-ZnSe), indicando que ocorre a adição dos binários a estrutura do AlTe, formando uma liga homogênea. Quanto aos espectros de

emissão observa-se um pronunciado deslocamento hipsocrômico em função da adição do ZnS ou ZnSe.

Figura 54 – Espectros de absorção (a) e emissão (b) dos nanocristais de AlTe, AlTe-ZnS e AlTe-ZnSe, com razão ZnX/Te = 1:1 (X = S, Se)



Fonte: O autor (2021)

Os nanocristais de AlTe apresentaram bandas de emissão em 889 nm, já localizadas no infravermelho próximo (Fig. 54b). Na presença da casca de ZnS, a banda de emissão é deslocada para o  $\lambda_{\text{máx}}$ : 685 nm, um deslocamento hipsocrômico de 204 nm em relação ao máximo de emissão do núcleo ternário. De modo similar, ao adicionar o recobrimento de ZnSe ocorre o deslocamento hipsocrômico de 257 nm, para o  $\lambda_{\text{máx}}$ : 632 nm. Nos dois casos, a luminescência dos nanocristais em solução pode ser visualizada.

O efeito da razão entre AlTe-ZnX ( $\text{Te}^{2-}/\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Te}^{2-}/\text{Se}^{2-}$ : 0,25, 0,50, 1,00 e 1,50) tem espectros e fotos apresentados nas Figs. 55 e 56. A intensidade de emissão dos nanocristais de AlTe é pequena. De forma a melhor comparar os deslocamentos e ganho de intensidade na Fig. 55, apresentou-se o espectro relativo ao AlTe, com intensidade multiplicada em ordem de  $10^4$ . Observou-se um aumento de intensidade de emissão ao recobrir os nanocristais ternários com ZnS e ZnSe, Figs. 55 e 56, respectivamente.

Figura 55 – Espectros de emissão dos coloides de AlTe e as ligas com ZnS (razão  $S^{2-}/Te^{2-} = 0,25, 0,50, 1,00$  e  $1,50$ ) (razão  $M/Te^{2-} = 1:0,75$ )

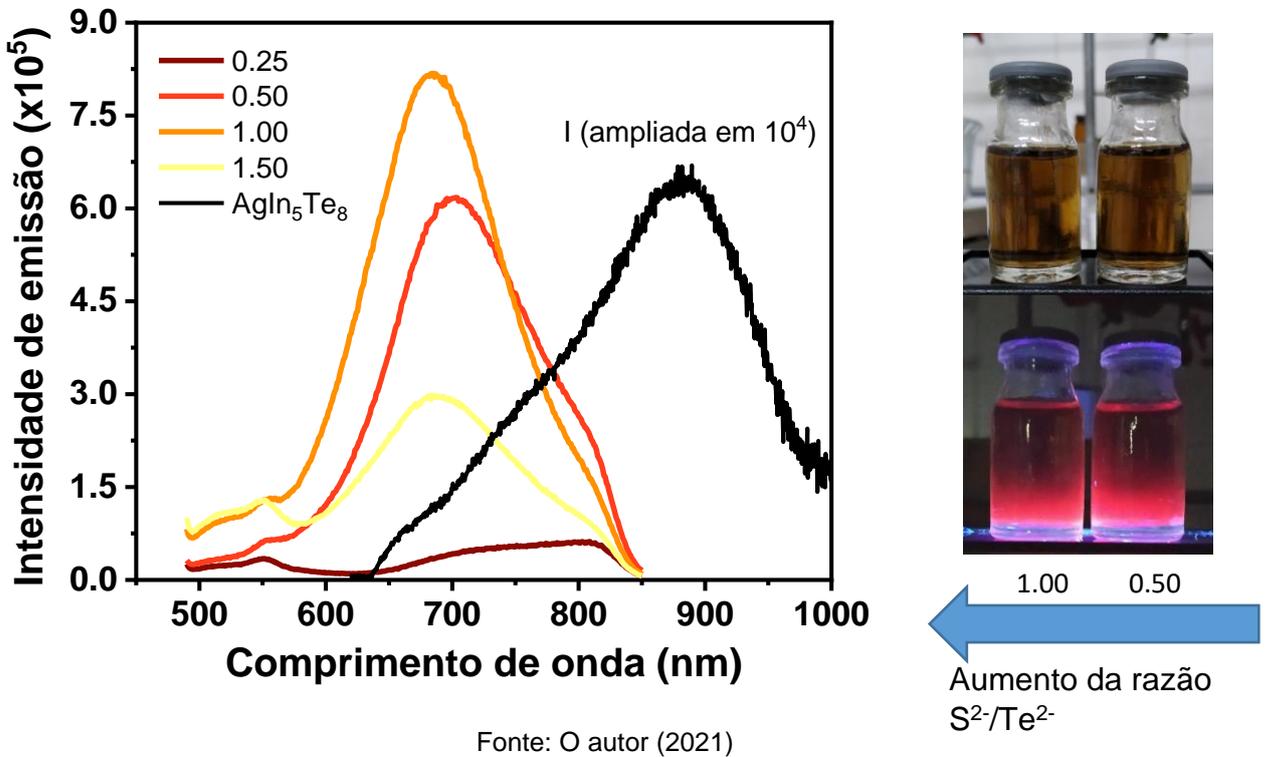
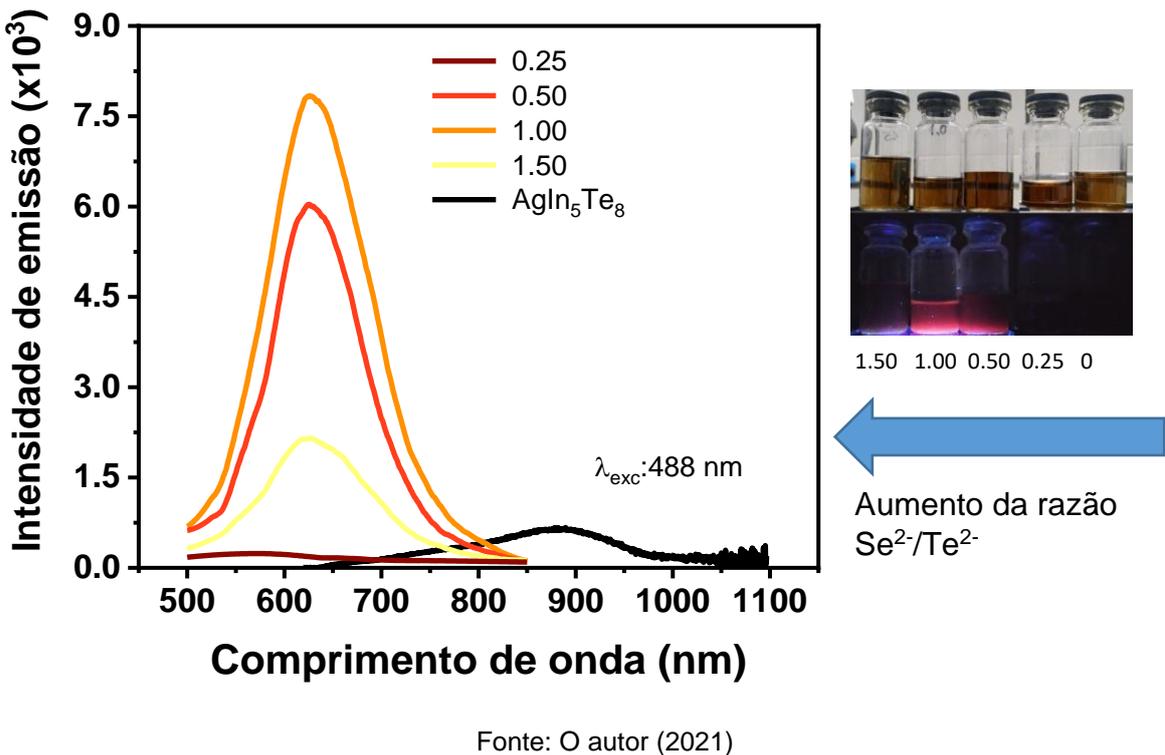


Figura 56 – Espectros de emissão dos coloides de AlTe e as ligas com ZnSe (razão  $Se^{2-}/Te^{2-} = 0,25, 0,50, 1,00$  e  $1,50$ ) (razão  $M/Te^{2-} = 1:0,75$ )



Para o sistema AlTe-ZnS, Fig. 55, a medida que o teor de sulfeto aumentou verificou-se um progressivo deslocamento hipsocrômico dos picos de emissão: AlTe (889 nm),  $\text{Te}^{2-}/\text{S}^{2-}$  0,25 (806 nm)  $\text{Te}^{2-}/\text{S}^{2-}$  0,50 (702 nm) e  $\text{Te}^{2-}/\text{S}^{2-}$  1,00 (687 nm). Já para a razão  $\text{Te}^{2-}/\text{S}^{2-}$  1,50 (690 nm).

Isso deve-se a progressiva difusão de íons  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{S}^{2-}$  na estrutura do semiconductor ternário, e concorrente a este processo tem-se o crescimento da partícula, sendo a razão  $\text{Te}^{2-}/\text{S}^{2-}$  1,00 a que permite maximizar a emissão no visível. O detalhe da Fig. 55 mostra as amostras de AlTe-ZnS sob excitação (365 nm), mostrando luminescência típica na região do vermelho.

Para as amostras recobertas com ZnSe também observou-se o deslocamento hipsocrômico, entretanto percebeu-se a manutenção do máximo de emissão em torno de 625 nm, com sensível modulação das intensidades e largura a meia altura. Sendo a razão  $\text{Te}^{2-}/\text{Se}^{2-}$  1,00 a que permite maximizar a emissão no visível. Em detalhe, apresenta-se o conjunto completo das amostras com diferentes proporções entre  $\text{Te}^{2-}/\text{Se}^{2-}$  (Fig. 56). Onde evidencia-se a maior intensidade de emissão da amostra  $\text{Te}^{2-}/\text{Se}^{2-}$  1,00,

Apesar de não ser um bom parâmetro de comparação de eficiência em transformação de energia, as intensidades de emissão dos sistemas de AlTe-ZnS foram duas ordens de grandeza maior que as amostras dos sistemas AlTe-ZnSe. O sumário das propriedades ópticas dos semicondutores preparados são apresentados na Tabela 12. Verificou-se avanços nos valores do  $E_g$  óptico, além da modulação do comprimento de onda de emissão máximo

Tabela 12 - Propriedades ópticas dos nanocristais de AlTe ( $\text{M}/\text{Te}^{2-} = 1/0,75$ ) e AlTe/ZnX (X: S, Se):  $E_g$ , comprimento de emissão máximo ( $\lambda_{em}$ ), largura a meia altura (FWHM), e rendimento quântico (QY) utilizando R6G ( $\lambda_{exc}$  488 nm).

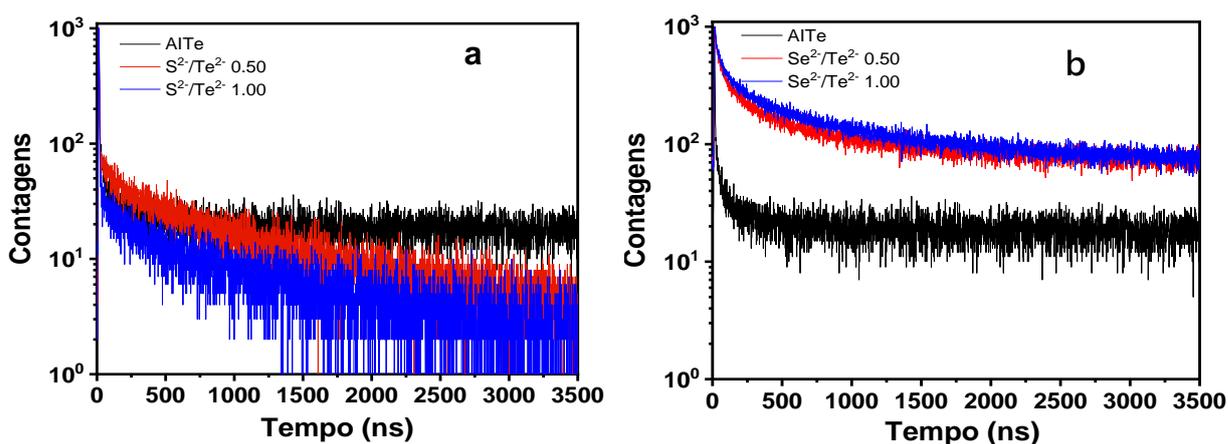
Entrada	Amostra *	$E_g$ (eV)	$\lambda_{em}$ (nm)	FWHM (nm)	QY (%)
1	AlTe	1,60	889	319	-
2	$\text{S}^{2-}/\text{Te}^{2-} = 0,50$	1,77	703	112	0,27
3	$\text{S}^{2-}/\text{Te}^{2-} = 1,00$	1,75	685	126	0,34
4	$\text{Se}^{2-}/\text{Te}^{2-} = 0,50$	1,80	625	145	0,01
5	$\text{Se}^{2-}/\text{Te}^{2-} = 1,00$	1,80	625	133	0,04

Fonte: O autor (2021)

\* Para as aplicações fototérmicas foram selecionadas para as amostras com a maior intensidade de emissão, as ligas com  $\text{X}^{2-}/\text{Te}^{2-} = 0,50$  e 1,00

Os rendimentos quânticos (QY) obtidos foram muito pequenos, não alcançando 1%, em relação a Rodamina 6G. Resultado que pode estar associado a pequena intensidade de emissão das partículas, em relação ao padrão. Sendo o padrão mais recomendado para essa medida comparativa, a indocianina verde (ICG). Para compreender a dinâmica de recombinação de cargas dentro dos sistemas propostos, a emissão dos nanocristais foi investigada por espectroscopia de emissão resolvida no tempo, para separar as componentes radiativas e não-radiativas presentes na emissão. As curvas de decaimento são apresentadas na Fig. 57 e sumarizados na Tabela 13.

Figura 57 – Curvas de decaimento de fotoluminescência para os nanocristais coloidais de AlTe e AlTe/ZnS (a) e AlTe/ZnSe (b) para as razões entre  $S^{2-}/Te^{2-}$  e  $Se^{2-}/Te^{2-}$  (0,50 e 1,00)



Fonte: O autor (2021)

Tabela 13 – Dados dos espectros resolvidos no tempo: amplitudes ( $A_1$ ,  $A_2$ , e  $A_3$ ), constantes de tempo ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$  e  $\tau_3$ ) e tempo de vida médio ( $\tau_{\text{avg}}$ ) para AlTe e AlTe-ZnX (X = S, Se)

Entrada	Amostra	$\tau_1$ (ns)	$A_1$	$\tau_2$ (ns)	$A_2$	$\tau_3$ (ns)	$A_3$	$\tau_{\text{méd}}$ (ns)
1	AlTe	0,022	99,96	21,54	0,04			6,08
2	AlTe-ZnS 0,50	0,025	98,98	24,83	0,1	217,27	0,91	212,26
3	AlTe-ZnS 1.00	0,021	99,33	27,35	0,01	198,37	0,07	169,89
4	AlTe-ZnSe 0,50	2,90	5,72	25,64	24,13	172,02	70,15	164,66
5	AlTe-ZnSe 1.00	2,94	4,39	30,03	18,81	205,12	76,81	198,90

Fonte: O autor (2021)

A Fig. 57 apresenta as curvas de decaimento dos pontos quânticos. As curvas foram obtidas por excitação em 339 nm (Nanoled - Horiba). As curvas foram registradas observando as emissões nos comprimentos de onda de 889 nm, 632 nm, e 685 nm para os núcleos de AlTe, e ligas de AlTe-ZnS ( $S^{2-}/Te^{2-} = 0,50$  e  $1,00$ ), e AlTe-ZnSe ( $Se^{2-}/Te^{2-} = 0,50$  e  $1,00$ ), respectivamente. As curvas para as estruturas núcleo@casca foram ajustadas por equações triexponenciais (63).

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \quad (63)$$

Em que  $I(t)$  é a fotoluminescência resolvida no tempo  $t$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$  são amplitudes relativas e  $\tau_n$  são constantes de tempo de vida. Cada termo é associado com um diferente processo de recombinação: a menor constante de tempo,  $\tau_1$ , é relacionada aos processos excitônicos, enquanto as constantes de tempo de vida mais longos,  $\tau_2$  e  $\tau_3$  são correspondentes as transições eletrônicas envolvendo defeitos de superfície, como ligações incompletas ( $\tau_2$ ), e estados doadores e aceitadores ( $\tau_3$ ) mais internos no nanocristal (CHETTY *et al.*, 2016; CHEVALLIER; LE BLEVENNEC; CHANDEZON, 2016; SANDRONI *et al.*, 2018). Para determinação dos tempos de vida foi utilizado pela Eq. 64:

$$\tau_{avg} = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2 + A_3\tau_3^2) / (A_1\tau_1 + A_2\tau_2 + A_3\tau_3) \quad (64)$$

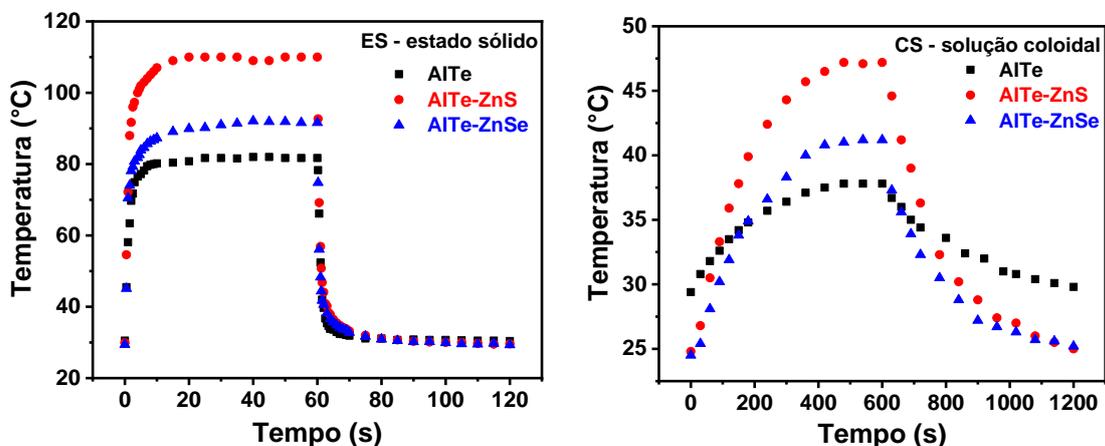
Para os núcleos de AlTe o ajuste das curvas apenas convergiu com ajuste duplo-exponencial, com tempo de vida médio de 6,08 ns. Onde observou-se apenas processos excitônicos e armadilhas de superfície, que contribuem para a emissão no infravermelho próximo. Com a introdução do ZnS e ZnSe foram observados o aumento da contribuição dos estados armadilha de superfície ( $\tau_2$ ) e crescimento da recombinação associada aos estados doadores e aceitadores ( $\tau_3$ ), seguido pelo aumento do tempo de vida médio (Tabela 13). Os dados observados são atribuídos a dois processos concorrentes: o crescimento epitaxial da casca de ZnX (X: S, Se) e processo de formação de ligas por troca de íons (JEONG *et al.*, 2018; SOUSA *et al.*, 2020). As configurações eletrônicas dos íons  $Ag^+$  ( $5s^1, 4d^9$ ),  $In^{3+}$  ( $5s^2, 4d^8, 5p^0$ ) e  $Te^{2-}$

( $5s^2$ ,  $4d^{10}$ ,  $5p^6$ ) sugerem que os termos de maior energia da banda de valência é formada pelos orbitais Te 5p e Ag 4d, e os estados de menor energia da banda de condução são formados pela combinação dos orbitais In 4d e Ag 5s. A modulação das propriedades ópticas pela substituição dos ânions  $Te^{2-}$  por  $S^{2-}$  ou  $Se^{2-}$ , formando os defeitos  $S_{Te^{2-}}^{2-x}$  ou  $Se_{Te^{2-}}^{2-x}$ , que não modificam o balanço de carga local, mas amplia a separação das bandas (PARK *et al.*, 2018).

Cada calcogeneto (S, Se e Te) afeta a rede dos semicondutores de forma diferente, por conta da diferença dos níveis de energia diferentes, como o: S 3p, Se 4p e Te 5p. Portanto, é importante entender as modificações eletrônicas e estruturais promovidas pela adição de S e Se na rede AlTe. Sob o argumento da polarizabilidade, o aumento do número atômico, de S para Te, leva a um aumento progressivo do caráter metálico, além do aumento da polarizabilidade dos ânions. A substituição de ânions e cátions e a consequente modificação eletrônica permite a formação de osciladores de fônons, permitindo o uso de nanopartículas sintetizadas em aplicações fototérmicas (HE; TRITT, 2017). Os íons  $Zn^{2+}$  podem assumir posições de  $Ag^+$  ou  $In^{3+}$ , via troca de cations, formando os estados doadores e aceitadores (DAP):  $Zn_{Ag^+}^{2+}$  ou  $Zn_{In^{3+}}^{2+}$ , respectivamente. O efeito da adição de  $Zn^{2+}$  é observado nos valores de  $\tau_3$  para todas as amostras, com constantes de tempo da ordem de centenas de nanosegundos, aumentando a contribuição dos estados DAP na luminescência (CHEVALLIER; LE BLEVENNEC; CHANDEZON, 2016).

Os desempenhos fototérmicos das nanopartículas foram avaliados para as soluções coloidais (SC) e no estado sólido (ES), sob  $\lambda_{exc} = 785$  nm e diferentes potências de laser (0,4, 0,6, 0,8, 1,0  $Wcm^{-2}$ ). A Fig. 54 apresenta os resultados para as nanopartículas irradiadas com potências de laser de 1.0  $W.cm^{-2}$ . Observou-se o progressivo aumento do ganho de temperatura após o recobrimento dos AlTe (38 °C (SC) e 82 °C (ES)) com AlTe-ZnSe (47 °C (SC) e 110 °C (ES)) e AlTe-ZnS (41 °C (SC) e 93 °C (ES)).

Figura 58 – Resposta fototérmica dos nanocristais de AlTe, AlTe/ZnS e AlTe/ZnSe sob irradiação com laser de 785 nm com potência de laser de 1000  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  (a) como pós e (b) como coloides.



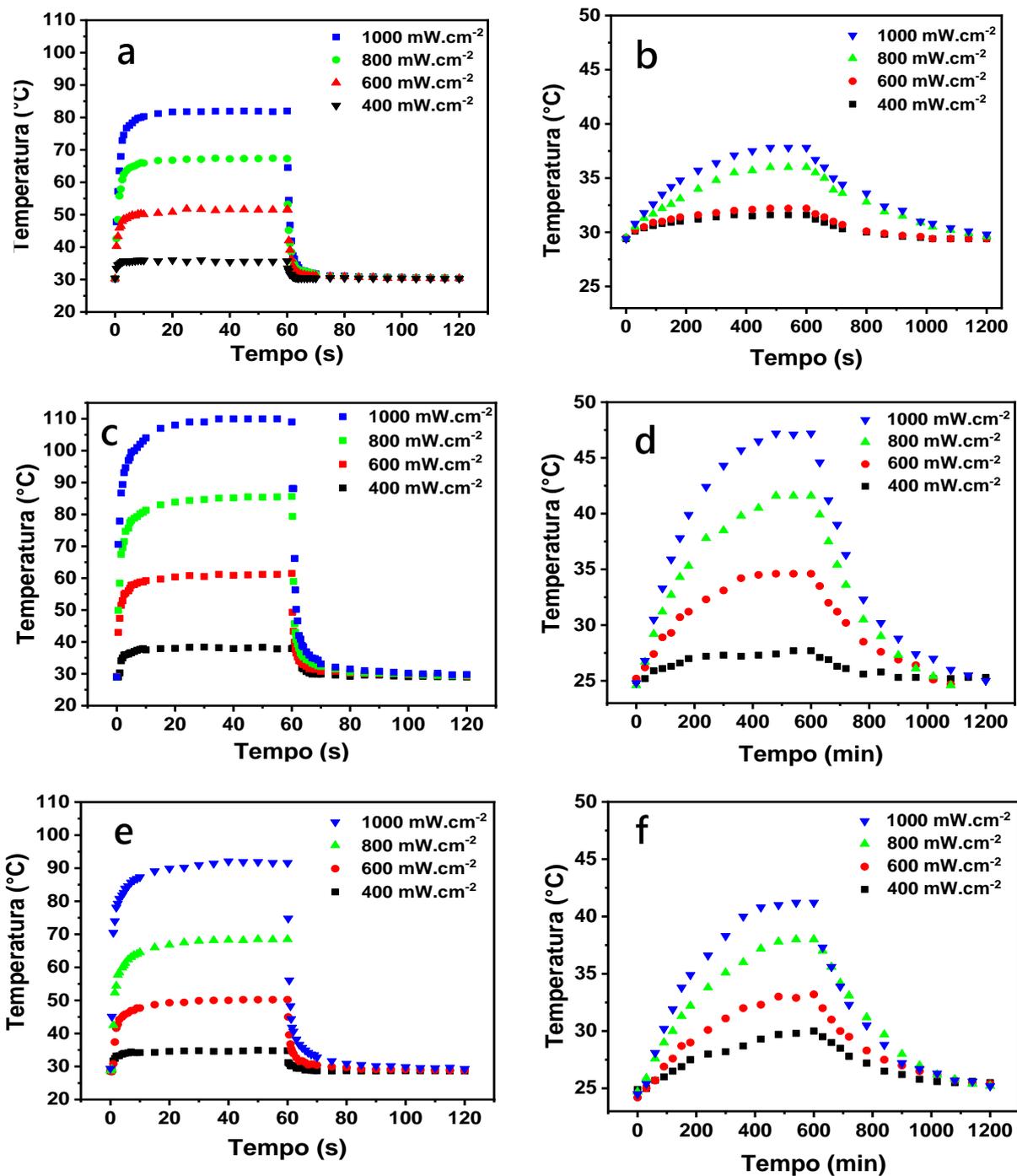
Fonte: O autor (2021)

A diferença do ganho de temperatura entre pós e coloides está na concentração dos nanocristais sob excitação direta, além capacidade calorífica da água. A Fig. 59 mostra o avanço das temperaturas obtidas para os nanocristais após o irradiação  $\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$  sob diferentes potencias de laser (400, 600, 800, 1000  $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Para os três sistemas de nanopartículas, foi observado o aumento progressivo das respostas fototérmicas com o aumento da potência do laser (Fig. 58). Quando relacionado às AlTe NCs, o aumento do desempenho fototérmico AlTe-ZnS e AlTe-ZnSe está associado aos defeitos estruturais/eletrônicos do material, devido à formação de ligas AlTe com ZnS ou ZnSe.

Os maiores ganhos de resposta fototérmica visualizados para os recobrimentos com ZnS são associados a maior capacidade de difusão do  $\text{S}^{2-}$  na rede do telureto de prata e índio, formando defeitos cristalinos por substituição de cations ou lacunas, além de poder assumir posições intersticiais.

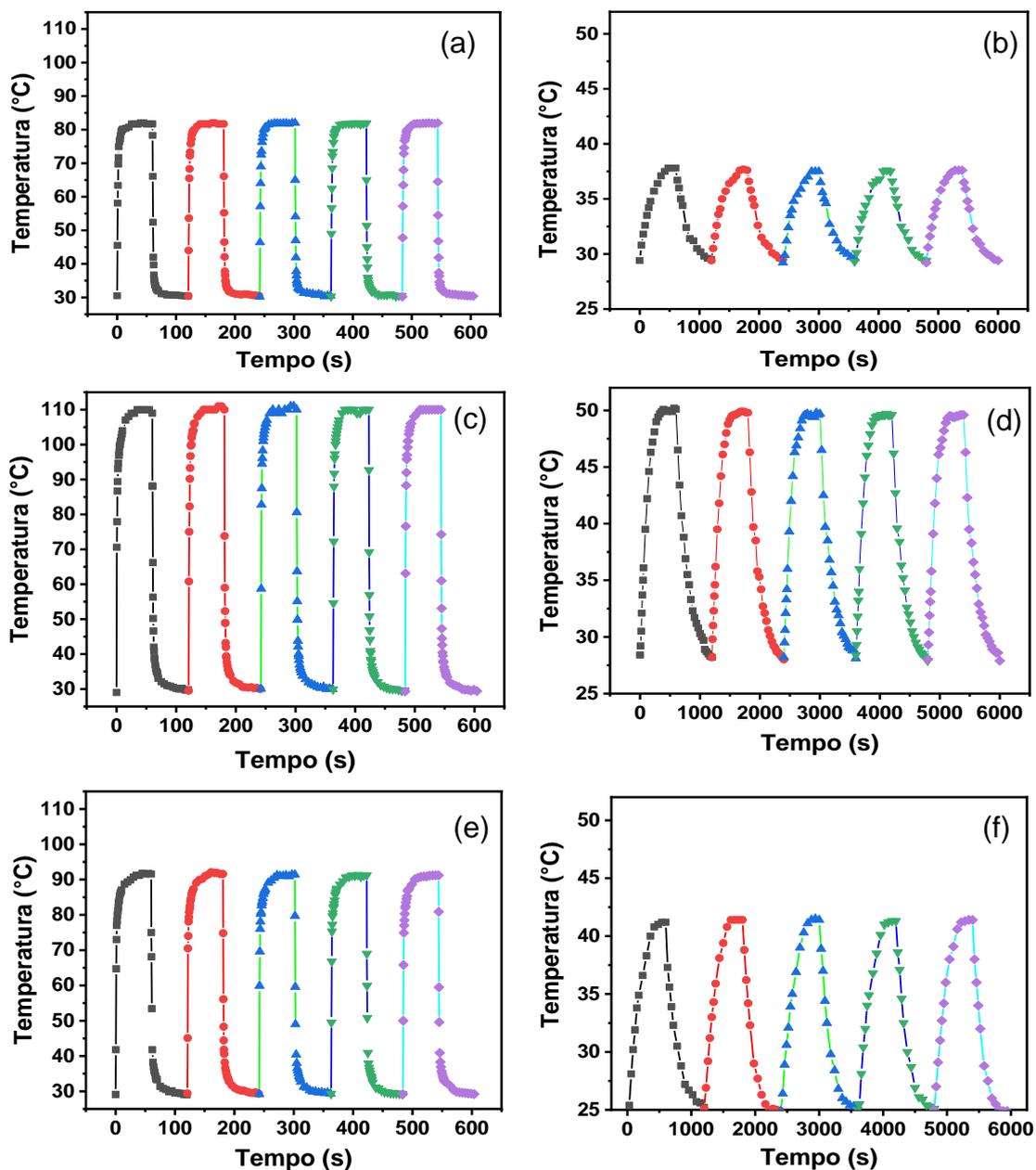
A Fig. 60 mostra os ciclos de aquecimento e arrefecimento dos nanocristais sob a forma de pós e coloides, mostrando estabilidade após 5 ciclos completos. O que reforça a possibilidade do uso dos nanocristais eletrossíntetizados para aplicações biológicas envolvendo hipertermia.

Figura 59 – Influência da densidade de potência (400, 600, 800, 1000  $\text{Wcm}^{-2}$ ) do laser  $\lambda_{\text{exc}}$  785 nm, para os pós e coloides dos nanocristais de AlTe, AlTe-ZnS e AlTe-ZnSe ( $\text{M/Te}^{2-}$  razão = 1:0,75;  $\text{X}^{2-}:\text{Te}^{2-}$  = 1,00)



Fonte: O autor (2021)

Figura 60 – Ciclos fototérmicos das amostras no estado sólido (ES) e como coloides (CS) dos nanocristais de AlTe (a e b), AlTe-ZnS (c e d), and AlTe-ZnSe (e e f) irradiadas com laser  $\lambda_{exc}$  785 nm e densidade de potência  $1000 \text{ mWcm}^{-2}$

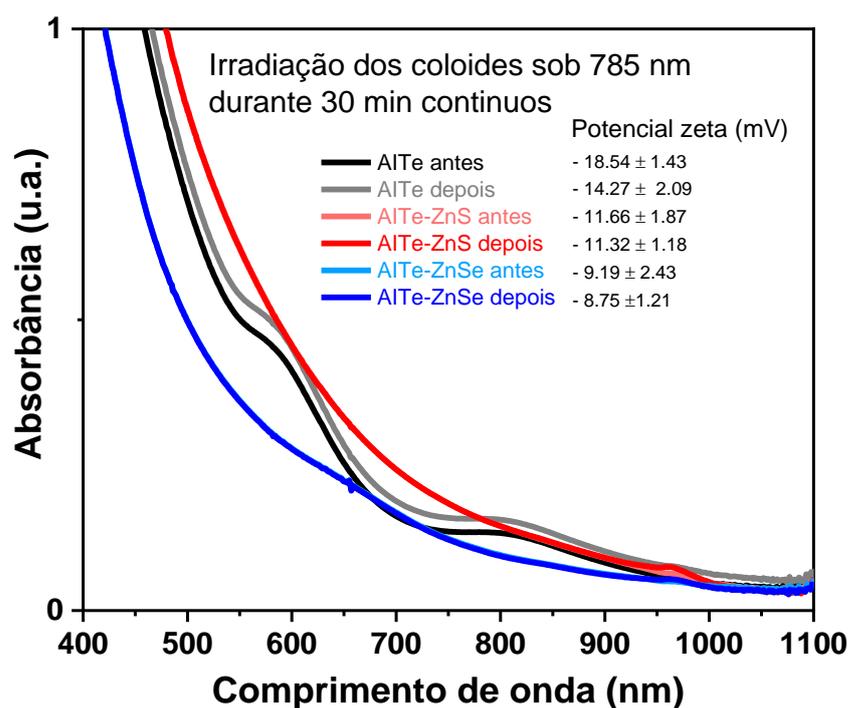


Fonte: O autor (2021)

No sentido de avaliar em maior detalhe a estabilidade dos coloides após a irradiação com laser de  $\lambda=785 \text{ nm}$ , registrou-se os espectros de absorção dos coloides antes e depois da irradiação. De modo complementar também fez-se

medição do potencial elétrico de superfície dos nanocristais por medidas de potencial zeta, tendo os resultados apresentados na Fig. 61.

Figura 61 – Espectros de absorção e valores de carga elétrica de superfície das amostras coloidais dos nanocristais de AlTe, AlTe-ZnS, e AlTe-ZnSe após 30 minutos de irradiação contínua 785 nm, com potência de laser de  $1,0 \text{ Wcm}^{-2}$



Fonte: O autor (2021)

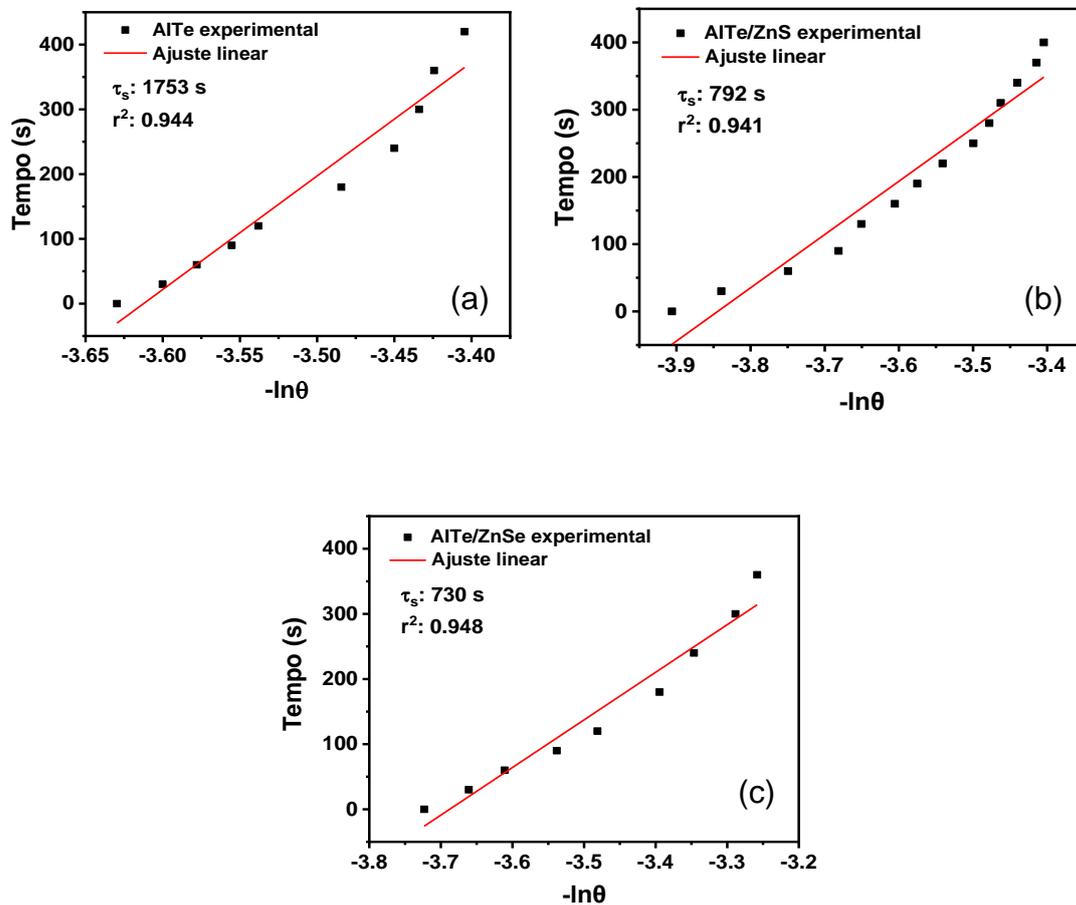
A estabilidade dos nanocristais está associada a manutenção das bandas de absorção e potencial elétrico de superfície. Observa-se que para a amostra de AlTe, após a irradiação ocorre o aumento da linha de base, associada a processos de crescimento/aglomeração as partículas. Para todas as amostras observou-se a gradual diminuição do potencial elétrico de superfície em função da irradiação. No entanto, os dados são animadores por mostrar relativa estabilidade dos sistemas propostos. Podendo ser incrementados por meio da exploração de novos co-estabilizantes, como a carboximetilcelulose (CMC).

De modo complementar e que justifica a performance fototérmica, tem-se o cálculo de eficiência fototérmica. O cálculo é baseado na absorção de energia pelo semiconductor e sua consequente transferência para a água,

considerando assim o calor específico da água 1 cal/g°C ou 4,18 kJ/kgK. Visto que não são considerados processos latentes.

A Fig. 62 mostra o ajuste linear entre as curvas de arrefecimento dos três sistemas semicondutores, correlacionando o tempo de arrefecimento com  $-\ln(\theta)$ , onde  $\theta$  é a temperatura.

Figura 62 – Ajuste das curvas de arrefecimento como função do tempo após a irradiação sob  $\lambda_{exc} = 785$  nm e potência de laser de  $1000 \text{ mWcm}^{-2}$  para os nanocristais de (a) AlTe, (b) AlTe/ZnS, e (c) AlTe/ZnSe



Fonte: O autor (2021)

A eficiência de conversão fototérmica para transformar a radiação absorvida pela amostra em calor pode ser calculada a partir da Eq. 65 (LI, B. *et al.*, 2014):

$$\eta_T = \frac{hA(T_{max} - T_{surf}) - Q_0}{I(1 - 10^{A_\lambda})} \quad (65)$$

Onde  $h$  é o coeficiente de transferência de calor,  $A$  é a área da superfície do porta amostra, e o valor de  $h$  pode ser obtido a partir do ajuste linear das curvas apresentadas na Fig. 54.  $T_{max}$  é a máxima temperatura alcançada e  $T_{surf}$  é a temperatura ambiente.  $I$  é a potência do laser (1 W) e o termo  $A_\lambda$  é a absorvância (0,16) no comprimento de onda de excitação 785 nm.  $Q_0$  é relativo a absorção de radiação pela solução.

O termo  $\tau_s$  pode ser obtido pela Eq. 66:

$$hA = \frac{m_D C_D}{\tau_s} \quad (66)$$

Onde  $\tau_s$  é a constante de tempo do sistema,  $m_D$  e  $C_D$  são a massa (1g) e a capacidade calorífica da água ( $4,2 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).  $Q_0$  foi medida independentemente com água deionizada, apresentando o valor igual a  $12,5 \text{ mW.}^\circ\text{C}$ .

A eficiência da conversão fototérmica dos sistemas foram de 14,9 %, 24,4 %, e 24,0 % para os nanocristais de AlTe, AlTe/ZnS, e AlTe/ZnSe, respectivamente. Representando um ganho percentual médio de 9 % após o recobrimento do AlTe com ZnS e ZnSe. Os valores reportados são próximos aos de nanopartículas de ouro (21%), mas abaixo da performance de nanopartículas de platina (27,6%-52%) e PbS/CdS-RGD (48,3%) (CHENG *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2020; TANG; CHEN; ZHENG, 2014). Sendo ainda um resultado expressivo.

A melhoria da performance fototérmica dos semicondutores reforça os indícios de modificação estrutural e permite vislumbrar aplicações em nanoteranóstica, devido a emissão que se estende do visível ao infravermelho próximo. Os grandes deslocamentos hipsocrômicos após o recobrimento com ZnS e ZnSe (Figs. 48 e 49) não diminuem a possibilidade de aplicação em nanoteranóstica, visto que a janela dos (600-800 nm) possuem penetração na pele da ordem de (micrometros a milímetros) (ZIEGELBERGER, 2006).

## 6 CONCLUSÃO

O método de eletrossíntese aplicado na preparação de nanocristais de calcogenetos de prata e índio ( $\text{AgIn}_5\text{X}_8$ , ou AIX onde X: S, Se e Te), em meio aquoso apresentou bons resultados e excelente reprodutibilidade, além de uma série de vantagens em comparação às técnicas tradicionais, como: simplicidade, baixo custo e alinhamento com os princípios da química verde e sustentabilidade.

A hipótese de que em função do incremento da polarizabilidade dos calcogenetos ( $\alpha_{\text{S}^{2-}} < \alpha_{\text{Se}^{2-}} < \alpha_{\text{Te}^{2-}}$ ) a interação com os cátions  $\text{Ag}^+$  e  $\text{In}^{3+}$ , ácidos macio e duro de Pearson, afetaria a dinâmica do crescimento dos pontos quânticos, e em função da composição as propriedades ópticas seriam moduladas foi validada. Também permitindo validar que sistemas de sulfetos (base dura) são candidatos a aplicações óptico-eletrônicas; os selenetos (base de fronteira) são candidatos para investigações envolvendo fototermia, como por exemplo, performance para termoeletricidade. Já os sistemas de teluretos (base mais polarizável da série), que possuem emissão no infravermelho próximo, são viáveis para aplicações nanoteranósticas. Essas tendências também permitiram a proposição de mecanismos de nucleação e crescimento, além da dinâmica entre polarizabilidade e constante do produto de solubilidade em água.

A investigação das condições experimentais de síntese dos nanocristais de AIX-GSH (razão molar entre cátions mono- e trivalentes, razão molar entre cátions e calcogenetos, como carga elétrica e tempo de aquecimento) permitiu a obtenção de nanopartículas estáveis em água, sendo reportado pela primeira vez a síntese aquosa do sistema de telureto de prata e índio.

Os estados doadores e aceitadores de carga foram investigados por espectroscopia resolvida no tempo, via curvas de decaimento, mostrando a influência da composição química, e razão entre metais/calcogenetos, nas possibilidades de recombinação de carga. Os mecanismos de reação foram propostos com as etapas de coordenação entre o ligante GSH e os íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{In}^{3+}$ , e etapas de geração eletroquímica *in situ* dos íons calcogenetos ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$  e  $\text{Te}^{2-}$ ), para a formação das sementes de cristais de AIX. Sendo a etapa de aquecimento fundamental para o crescimento dos nanocristais.

O estudo do recobrimento dos nanocristais ternários com nanopartículas de Zn ( $\text{ZnS}$  ou  $\text{ZnSe}$ ), através da estratégia de crescimento *in situ*, permitiu concluir que

de acordo com a composição química do ternário, pode ocorrer a formação de ligas homogêneas (caso dos sulfetos, formando  $\text{ZnAgIn}_5\text{S}_8$ ) e estruturas núcleo casca ( $\text{AlSe@ZnS}$ ).

Através deste trabalho foi realizada a primeira síntese de nanocristais de  $\text{AgIn}_5\text{Te}_8$  em meio aquoso, com estabilidade coloidal e emissão na região do NIR. Na tentativa de realizar o recobrimento com nanopartículas de ZnS e ZnSe, através da estratégia de crescimento *in situ*, foi observada a formação de ligas  $\text{AlTe/ZnS}$  e  $\text{AlTe/ZnSe}$  e deslocamentos hipsocrômicos da banda de emissão até o visível ( $\lambda = 685$  e  $632$  nm, respectivamente), que permitiram avaliar as condições de contorno e performance fototérmica dos materiais para aplicações em nanoteranóstica. A formação de uma liga de multicomposição, para o caso específico do  $\text{AgIn}_5\text{Te}_8$ , conduz a uma estrutura comparável a de um sólido de alta entropia.

Sob a perspectiva da sustentabilidade a rota sintética proposta para os calcogenetos de prata e índio permite a produção de nanocristais estáveis, e vislumbrar aplicações associadas a composição química, com eficiências comparáveis aos materiais baseados em cádmio, mercúrio e chumbo.

## 6.1 PERSPECTIVAS

- ✓ Ampliar a metodologia de síntese eletroquímica para formação de novas estruturas de semicondutores binários proveniente de fases cristalinas previstas termodinamicamente, como  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$ , avaliando o efeito da estequiometria nas propriedades ópticas e fototérmicas.
- ✓ Estudar o efeito da substituição catiônica na estrutura de bandas dos semicondutores ternários por voltametria.
- ✓ Obter espectros resolvidos no tempo dos sistemas ternários em função da temperatura e correlacionar seus dados com medidas de espectroscopia eletroquímica de impedância, utilizando a flat band de Mott-Schottky para determinação da concentração de portadores de carga;
- ✓ Determinar a taxa de decaimentos radiativos e não radiativos, além da eficiência quântica;
- ✓ Estudar as propriedades ópticas e fototérmicas de ligas quaternárias de dicalcogenetos de prata e índio ( $\text{AgIn}_5\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Se}_{8-x}\text{Te}_x$ , e  $\text{AgIn}_5\text{Te}_{8-x}\text{S}_x$ );
- ✓ Determinar as constantes de solubilidade dos calcogenetos através de experimentos de voltametria, usando nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{X}$  e  $\text{In}_2\text{X}_3$  suportados em eletrodos de prata e índio, podendo estender a série a outros calcogenetos de interesse;
- ✓ Investigar propriedades magnéticas dos pontos quânticos dopados com  $\text{Gd}^{3+}$  e ópticas, quando dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ ;
- ✓ Determinar viabilidade biológica dos nanocristais para nanoteranóstica;
- ✓ Aplicar os nanocristais de  $\text{AgIn}_5\text{Te}_8$  em células eletroquímicas para fotocorrente e geração de hidrogênio.
- ✓ Explorar aplicações analíticas dos pontos quânticos sintetizados, modulando carga de superfície (via modificação do ligante) visando interação específica com analitos.

## 6.2 PRODUÇÃO CIENTÍFICA DURANTE O PERÍODO

Durante o doutoramento foram firmadas colaborações dentro da UFPE. Por vários motivos, os resultados alcançados em conjunto não são parte da presente Tese, sendo, no entanto, publicados em periódicos revisados por pares. As publicações estão listadas abaixo:

### Orientações e bancas

Participação nas bancas de TCC:

*Diane Correia* (Participação na banca). (2018)

*Amanda Barbosa* (Participação na banca). (2019)

*Adalto Floro da Silva*. (Coorientação) Os Simpsons como recurso didático digital no ensino de química para abordagem do conteúdo de radioatividade. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Química) - Universidade Federal Rural de Pernambuco.

### 2018

*Bernhard Gross Award* oferecido pela B-MRS (Brazilian Materials Research Society) pela apresentação oral no Symposium E – Luminescent Materials.

### ARTIGOS PUBLICADOS NO PERÍODO

1. Sousa, Felipe L.N., Souza, Brenand A.S., Caires, Anderson, Alves Jr, Severino, Vasconcelos, Denilson V, Navarro, Marcelo. Green synthesis of silver indium telluride nanocrystals: characterization and photothermal analysis. **Chem. Commun.**, 2021, Accepted Manuscript. <https://doi.org/10.1039/D1CC03111B>
2. Souza, Brenand A.S., Sousa, Felipe L.N., Oliveira, Dyego; Pinto, Licarion; Freitas, Denilson V.; Navarro, Marcelo. Pb-MOF electrosynthesis based on recycling of lead-acid battery electrodes for hydrogen sulfide colorimetric detection. **Inorganica Chimica Acta**, Available online 24 July 2021, 120540. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120540>
3. Velásquez, Danilo A.P.; Sousa, Felipe LN.; Soares, Thiago AS.; Anderson J Caires; Denilson V Freitas; Navarro, Marcelo, Machado, Giovanna. Boosting the performance of TiO<sub>2</sub>-nanotubes with ecofriendly AgIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> quantum dots for photoelectrochemical hydrogen

generation. **Journal of Power Sources**. 506, 15 September 2021, 230165. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230165>

4. SILVA, Richardson R.; FREITAS, Denilson V. ; SOUSA, Felipe L.N. ; JESUS, Anderson C. ; SILVA, Stterferson E. ; MANSUR, Alexandra A.P. ; CARVALHO, Sandhra M. ; MARQUES, Dayane S. ; CARVALHO, Isadora C. ; AZEVEDO, Walter M. ; MANSUR, Herman S. ; NAVARRO, Marcelo. Synthesis of  $\text{CuInS}_2$  and  $\text{CuInS}_2@\text{ZnX}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) nanoparticles for bioimaging of cancer cells using electrochemically generated  $\text{S}^{2-}$  and  $\text{Se}^{2-}$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 853, p. 156926, 2021.

5. SOUSA, F.L.N.; FREITAS, D.V.; SILVA, R.R.; SILVA, S.E.; JESUS, A.C.; MANSUR, H.S.; AZEVEDO, W.M.; NAVARRO, M. Tunable emission of  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  and  $\text{ZnAgIn}_5\text{S}_8$  nanocrystals: electrosynthesis, characterization and optical application. **Materials Today Chemistry**, v. 16, p. 100238, 2020.

6. SOUSA, Felipe L. N.; SOUZA, Brenand A. S.; JESUS, Anderson C.; AZEVEDO, Walter M.; MANSUR, Herman S.; FREITAS, Denilson V.; NAVARRO, Marcelo. Aqueous electrosynthesis of silver indium selenide nanocrystals and their photothermal properties. **Green Chemistry**, v. 22, p. 1239-1248, 2020.

7. COSTA, Bianca M.F. ; FREITAS, Denilson V. ; SOUSA, Felipe L.N. ; SILVA, Krisley D. ; DIAS, Jessica M.M. ; ASSIS, Alexandre M.L. ; JESUS, Anderson C. ; RIBEIRO, Adriana S. ; NAVARRO, Marcelo. SATS@CdTe hierarchical structures emitting green to red colors developed for latent fingerprint applications. **Dyes and Pigments**, v. 180, p. 108483, 2020.

8. SOUZA, BRENAND A.S.; SOUSA, FELIPE L.N.; FREITAS, DENILSON V. ; NETO, ÉRICO TEIXEIRA ; ROCHA, SUYANA K.L. ; SILVA, ALEXANDRE G. ; SILVA, MÁRCIA V. ; CORREIA, MARIA T.S. ; SANTA-CRUZ, PETRUS A. ; FERRAZ NAVARRO, DANIELA M.A. ; NAVARRO, MARCELO . One-step electrosynthesis of CdS quantum dots stabilized by babassu oil and luminescent films deposited by DoD technology. **Materials Chemistry and Physics**, v. 237, p. 121832, 2019.

## REFERÊNCIAS

ALAY-E-ABBAS, S. M. *et al.* FIRST-PRINCIPLES STUDY OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF ALKALI METAL CHALCOGENIDES:  $M_2CH$  [M: LI, NA, K, RB; CH: O, S, SE, TE]. **International Journal of Modern Physics B**, [s. l.], v. 25, n. 29, p. 3911–3925, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1142/S021797921110093X>

ALDAKOV, Dmitry; LEFRANÇOIS, Aurélie; REISS, Peter. Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: Synthesis, properties and applications. **Journal of Materials Chemistry C**, [s. l.], v. 1, n. 24, p. 3756–3776, 2013a. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3tc30273c>

ALDAKOV, Dmitry; LEFRANÇOIS, Aurélie; REISS, Peter. Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: Synthesis, properties and applications. **Journal of Materials Chemistry C**, [s. l.], v. 1, n. 24, p. 3756–3776, 2013b. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3tc30273c>

ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. Principles of Green Chemistry. *In*: GREEN CHEMISTRY: THEORY AND PRACTICE. New York: Oxford University Press, 1998. p. 30.

ANGAPPAN, S; JOHN BERCHMANS, L; AUGUSTIN, C O. Sintering behaviour of  $MgAl_2O_4$ —a prospective anode material. **Materials Letters**, [s. l.], v. 58, n. 17, p. 2283–2289, 2004. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.01.033>

AREIAS, Madalena C.C. *et al.* A novel electrosynthesis cell with a compressed graphite powder cathode and minimal organic solvent content: Application to the Reformatsky reaction. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 53, n. 22, p. 6477–6483, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.026>

AUGUSTYN, Adam *et al.* **Semiconductor**. *In*: ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. [S. l.]: Encyclopædia Britannica, inc., 2019. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/semiconductor>

AVCC, Associação das Vítimas da Contaminação de Chumbo. **Santo Amaro ( BA ) convive com passivo socioambiental de antiga metalúrgica**. [S. l.: s. n.], 2012.

AVIVI, S.; MASTAI, Y.; GEDANKEN, A. Sonohydrolysis of  $In^{3+}$  ions: Formation of needlelike particles of indium hydroxide. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 12, n. 5, p. 1229–1233, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm9903677>

BAHARI, Zahra *et al.* Study of the Ag-In-Te ternary system I. Description of the triangle  $Ag_2Te-In_2Te_3-Te$ . **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 282, n. 1–2, p. 164–174, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00839-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00839-1)

BAI, Tianyu *et al.* A simple solution-phase approach to synthesize high quality ternary  $AgInSe_2$  and band gap tunable quaternary  $AgIn(S_{1-x}Se_x)_2$  nanocrystals.

**Nanoscale**, [s. l.], v. 6, n. 12, p. 6782–6789, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4nr00233d>

BAKAKIN, V. V. Crystal structures of gold, silver, and sodium chalcogenides: Sphenoidal interpretation. **Crystallography Reports**, [s. l.], v. 56, n. 6, p. 970–979, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/s1063774511060022>

BANSAL, A. K. *et al.* Highly luminescent colloidal CdS quantum dots with efficient near-infrared electroluminescence in light-emitting diodes. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 120, n. 3, p. 1871–1880, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09109>

BÄR, Marcus *et al.* Zn–Se–Cd–S Interlayer Formation at the CdS/Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> Thin-Film Solar Cell Interface. **ACS Energy Letters**, [s. l.], v. 2, n. 7, p. 1632–1640, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00140>

BENOIT, P.; CHARPIN, P.; DJEGA-MARIADASSOU, C. Composés définis dans le système Ag–In–Se structure cristalline de AgIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 18, n. 9, p. 1047–1057, 1983. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(83\)90146-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(83)90146-0)

BERA, Debasis *et al.* Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review. **Materials**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 2260–2345, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma3042260>

BERENDS, Anne C *et al.* Formation of Colloidal Copper Indium Sulfide Nanosheets by Two-Dimensional Self-Organization. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 29, n. 24, p. 10551–10560, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04925>

BHATTACHARJEE, Sourav. DLS and zeta potential - What they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, [s. l.], v. 235, p. 337–351, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>

BÍBLIA. Isaias 33,6. In: BÍBLIA SAGRADA. Português. Bíblia sagrada: contendo o antigo e o novo testamento. Tradução de João Ferreira de Almeida. São Paulo: Sociedade Bíblica do Brasil, 2009. p. 735.

BOLES, Michael A. *et al.* Erratum: The surface science of nanocrystals (Nature Materials (2016) 15 (141-153)). **Nature Materials**, [s. l.], v. 15, n. 3, p. 364, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nmat4578>

BOSE, Riya *et al.* Ag<sub>2</sub>S–AgInS<sub>2</sub>: p–n junction heteronanostructures with quasi type-II band alignment. **Chem. Commun.**, [s. l.], v. 50, n. 23, p. 3074–3077, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C3CC48903E>

BOUABID, K. *et al.* Structural and Optical properties of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Flash Evaporation. **Active and Passive Electronic Components**, [s. l.], v. 27, n. 4, p. 207–214, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/08827510310001648899>

BOUROUSHIAN, Mirtat. **Electrochemistry of Metal Chalcogenides**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. (Monographs in Electrochemistry). Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-03967-6>

BROUWER, Albert M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 83, n. 12, p. 2213–2228, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-09-31>

BRUS, L. E. A simple model for the ionization potential, eBrus, L. E. (1983). A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. *The Journal of Chemical Physics*, 79(11), 5566–5571. <https://doi.org/10.1063/1.445676>. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 79, n. 11, p. 5566–5571, 1983. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.445676>

CALOW, J. T. *et al.* A review of semiconductor heterojunctions. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 88–96, 1967. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00550056>

CHE, Dongchen *et al.* Aqueous synthesis of high bright and tunable near-infrared AgInSe<sub>2</sub>–ZnSe quantum dots for bioimaging. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 463, p. 1–7, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.10.039>

CHEN, Jun; LIU, Wenxia; GAO, Wenwen. Tuning photocatalytic activity of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> broadband spectrum photocatalyst based on morphology. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 368, n. December, p. 288–297, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.008>

CHEN, Siqi *et al.* Heat-up synthesis of Ag–In–S and Ag–In–S/ZnS nanocrystals: Effect of indium precursors on their optical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 665, n. 3, p. 137–143, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.035>

CHENG, Liang *et al.* Functional nanomaterials for phototherapies of cancer. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 114, n. 21, p. 10869–10939, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr400532z>

CHETTY, S. Shashank *et al.* Sustainable, Rapid Synthesis of Bright-Luminescent CuInS<sub>2</sub>–ZnS Alloyed Nanocrystals: Multistage Nano-xenotoxicity Assessment and Intravital Fluorescence Bioimaging in Zebrafish-Embryos. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 26078, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep26078>

CHEVALLIER, Théo; LE BLEVENNEC, Gilles; CHANDEZON, Frédéric. Photoluminescence properties of AgInS<sub>2</sub>–ZnS nanocrystals: the critical role of the surface. **Nanoscale**, [s. l.], v. 8, n. 14, p. 7612–7620, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5NR07082A>

CHU, Maoquan *et al.* The therapeutic efficacy of CdTe and CdSe quantum dots for

photothermal cancer therapy. **Biomaterials**, [s. l.], v. 33, n. 29, p. 7071–7083, 2012. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.06.062>

CIGALA, Rosalia Maria *et al.* Modeling the acid-base properties of glutathione in different ionic media, with particular reference to natural waters and biological fluids. **Amino Acids**, [s. l.], v. 43, n. 2, p. 629–648, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00726-011-1110-0>

CLARK, Gregory W. **Materials Physics**. Manchester: [s. n.], 2019.

COSTA, Luciana Amaral de Mascena *et al.* Abstract 5877: Antitumor activity of the mesoionic compound MI H 2.4 on breast cancer cell lines. **Cancer Res**, [s. l.], v. 73, n. 13, p. 5877–5877, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1158/1538-7445.AM2018-5877>

COTTON, F. Albert; WILKINSON, Geoffrey. **Advanced Inorganic Chemistry: A comprehensive text**. 3th. ed. [S. l.]: John Wiley & Sons, 1972.

CUI, Yong *et al.* A simple route to synthesize MInS(2) (M= Cu, Ag) nanorods from single-molecule precursors. **Chemistry letters**, [s. l.], v. 2, p. 236–237, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1246/cl.2001.236>

DAI, Meilin *et al.* Tunable photoluminescence from the visible to near-infrared wavelength region of non-stoichiometric AgInS<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 22, n. 25, p. 12851–12858, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c2jm31463k>

DE TRIZIO, Luca; MANNA, Liberato. Forging colloidal nanostructures via cation exchange reactions. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 116, n. 18, p. 10852–10887, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00739>

DEFERM, Clio *et al.* Speciation of indium(  $\text{III}$  ) chloro complexes in the solvent extraction process from chloride aqueous solutions to ionic liquids. **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 46, n. 13, p. 4412–4421, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C7DT00618G>

DENG, Dawei; GU, Yueqing. Near-infrared broadly emissive AgInSe<sub>2</sub>/ZnS quantum dots for biomedical optical imaging. **Journal of Materials Chemistry C**, [s. l.], v. 2, p. 7077–7085, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4TC01147C>

DICKERSON, Aisha S *et al.* Autism spectrum disorder prevalence and proximity to industrial facilities releasing arsenic, lead or mercury. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 536, p. 245–251, 2015. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.024>

EARNSHAW, E; GREENWOOD, Norman. **Chemistry of the Elements**. 2 nded. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 1997.

EFROS, Al. L.; EFROS, Al. L. Interband Light Absorption in Semiconductor Spheres.

**Soviet Physics Semiconductors USSR**, [s. l.], v. 16, n. July 1982, p. 772–775, 1982.

EFROS, Alexander L; BRUS, Louis E. Nanocrystal Quantum Dots: From Discovery to Modern Development. **ACS Nano**, [s. l.], v. 15, n. 4, p. 6192–6210, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01399>

ENRIGHT, Brendan; FITZMAURICE, Donald. Spectroscopic Determination of Electron and Hole Effective Masses in a Nanocrystalline Semiconductor Film. **The Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 100, n. 3, p. 1027–1035, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp951142w>

ERYTHROPEL, Hanno C. *et al.* The Green ChemisTREE: 20 years after taking root with the 12 principles. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 20, n. 9, p. 1929–1961, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C8GC00482J>

ESSINGTON, Michael E. **Soil and water chemistry: An integrative approach**. [S. l.]: CRC Press, 2003.

EVANS, Christopher M. *et al.* Review of the synthesis and properties of colloidal quantum dots: The evolving role of coordinating surface ligands. **Journal of Coordination Chemistry**, [s. l.], v. 65, n. 13, p. 2391–2414, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00958972.2012.695019>

FERASSO, Marcos; BERGAMASCHI, Eloisio Andrey. Kondratieff's Economic Waves and Future Scenarios Planning: an approach for organizations. **Technology Innovation Management Review**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 51–61, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.22215/timreview/1327>

FERNANDES, Francisco R. C.; BERTOLINO, Luiz C.; EGLER, Silvia (org.). **Projeto Santo Amaro da Bahia: aglutinando ideias, construindo soluções**. 2ª Ed.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2012.

FORMAN, Henry Jay; ZHANG, Hongqiao; RINNA, Alessandra. Glutathione: overview of its protective roles, measurement, and biosynthesis. **Molecular aspects of medicine**, [s. l.], v. 30, n. 1–2, p. 1–12, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mam.2008.08.006>

FRADE, Jorge Ribeiro. **Sebenta de Reações no Estado Sólido**. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2012.

FREDERICK, Howard. The emergence of biosphere entrepreneurship: Are social and business entrepreneurship obsolete? **International Journal of Entrepreneurship and Small Business**, [s. l.], v. 34, n. 1, p. 1, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1504/IJESB.2018.10011866>

FREITAS, Denilson V. *et al.* Toward greener electrochemical synthesis of composition-tunable luminescent CdX-based (X = Te, Se, S) quantum dots for bioimaging cancer cells. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 250, p.

233–243, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.04.185>

FRONTANA-URIBE, Bernardo A. *et al.* Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 12, n. 12, p. 2099, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c0gc00382d>

FU, Y. *et al.* Radiative and nonradiative recombination of photoexcited excitons in multi-shell-coated CdSe/CdS/ZnS quantum dots. **EPL (Europhysics Letters)**, [s. l.], v. 86, n. 3, p. 37003, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1209/0295-5075/86/37003>

GARVY, George. Kondratieff's Theory of Long Cycles. **The Review of Economics and Statistics**, [s. l.], v. 25, n. 4, p. 203–220, 1943. Disponível em: <https://doi.org/10.2307/1927337>

GEURTSSEN, Werner. Biocompatibility of Dental Casting Alloys. **Critical Reviews in Oral Biology & Medicine**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 71–84, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/154411130201300108>

GHOBADI, Nader. Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. **International Nano Letters**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 2–5, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/2228-5326-3-2>

GIRMA, Wubshet Mekonnen *et al.* Synthetic strategies and biomedical applications of I-III-VI ternary quantum dots. **Journal of Materials Chemistry B**, [s. l.], v. 5, n. 31, p. 6193–6216, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7tb01156c>

GMUCOVÁ, Katarína *et al.* Electrochemical Spectroscopic Methods for the Fine Band Gap Electronic Structure Mapping in Organic Semiconductors. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 119, n. 28, p. 15933–15934, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04378>

GONG, Guan *et al.* Ag doping of Zn-In-S quantum dots for photocatalytic hydrogen evolution: Simultaneous bandgap narrowing and carrier lifetime elongation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 216, p. 11–19, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.050>

HAMANAKA, Yasushi *et al.* Luminescence properties of chalcopyrite AgInS<sub>2</sub> nanocrystals: Their origin and related electronic states. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 133, p. 121–124, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.10.006>

HAMANAKA, Yasushi *et al.* Photoluminescence properties and its origin of AgInS<sub>2</sub> quantum dots with chalcopyrite structure. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 115, n. 5, p. 1786–1792, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp110409q>

HAMANAKA, Yasushi; YUKITOKI, Daichi; KUZUYA, Toshihiro. Structural transformation and photoluminescence modification of AgInS<sub>2</sub> nanoparticles induced by ZnS shell formation. **Applied Physics Express**, [s. l.], v. 8,

n. 9, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.7567/APEX.8.095001>

HARAM, Santosh K; QUINN, Bernadette M; BARD, Allen J. Electrochemistry of CdS Nanoparticles : A Correlation between Optical and Electrochemical Band Gaps. [s. l.], p. 8860–8861, 2001.

HARDING, Charlie; JANES, Rob; JOHNSON, David (org.). **The molecular world: Elements of the p Block**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002.

HATTORI, K.; AKAMATSU, K.; KAMEGASHIRA, N. Electrical properties of polycrystalline chalcopyrite AgInS<sub>2</sub> films. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 71, n. 7, p. 3414–3418, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.350938>

HE, Jian; TRITT, Terry M. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward. **Science**, [s. l.], v. 357, n. 6358, p. eaak9997, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.aak9997>

HEID, Rolf. Electron-Phonon Coupling. In: PAVARINI, E *et al.* (org.). **The Physics of Correlated Insulators, Metals, and Superconductors Modeling and Simulation**. New York, NY: Springer New York, 2017. v. 7, p. 35–46. *E-book*.

HIRSCH, L. R. *et al.* Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [s. l.], v. 100, n. 23, p. 13549–13554, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1073/pnas.2232479100>

HONG, Sum Pyo *et al.* Comparisons of the structural and optical properties of o-AgInS<sub>2</sub>, t-AgInS<sub>2</sub>. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 22, p. 18939–18949, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c2jm33879c>

HUANG, Biao *et al.* Near-Infrared IIb Emitting Nanoprobe for High-Resolution Real-Time Imaging-Guided Photothermal Therapy Triggering Enhanced Anti-tumor Immunity. **ACS Applied Bio Materials**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 1636–1645, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsbam.9b01202>

HUHEEY, James E.; KEITER, Ellen A.; KEITER, Richard L. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**. 4<sup>th</sup> ed. [S. l.]: Prentice Hall, 1997.

IAGATTI, Alessandro *et al.* A steady-state and time-resolved photophysical study of CdTe quantum dots in water. **Photochemical & Photobiological Sciences**, [s. l.], v. 14, n. 2, p. 397–406, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4PP00300D>

IBANEZ, Jorge G.; FRONTANA-URIBE, Bernardo A.; VASQUEZ-MEDRANO, Rubén. Paired electrochemical processes: Overview, systematization, selection criteria, design strategies, and projection. **Journal of the Mexican Chemical Society**, [s. l.], v. 60, n. 4, p. 247–260, 2016.

INAMDAR, Shaुकatali N; INGOLE, Pravin P; HARAM, Santosh K. Determination of Band Structure Parameters and the Quasi-Particle Gap of CdSe Quantum Dots by

Cyclic Voltammetry. [s. l.], p. 2574–2579, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cphc.200800482>

JAFFE, J. E.; ZUNGER, Alex. Theory of the band-gap anomaly in ABC<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors. **Physical Review B**, [s. l.], v. 29, n. 4, p. 1882–1906, 1984. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.1882>

JEONG, Seonghyun *et al.* Enhancement Mechanism of the Photoluminescence Quantum Yield in Highly Efficient ZnS–AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> Quantum Dots with Core/Shell Structures. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 122, n. 18, p. 10125–10132, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01774>

JIANG, Peng; WANG, Rong; CHEN, Zilin. Thiol-based non-injection synthesis of near-infrared Ag<sub>2</sub>S/ZnS core/shell quantum dots. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 70, p. 56789–56793, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5ra08008h>

JIN, Ying *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of AgInSe<sub>2</sub> nanorods. **Journal of Crystal Growth**, [s. l.], v. 253, n. 1–4, p. 429–434, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)00997-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)00997-7)

KALARASSE, F; BENNECER, B. Elastic properties and lattice dynamics of alkali chalcogenide compounds Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>Se and Na<sub>2</sub>Te. **Computational Materials Science**, [s. l.], v. 50, n. 5, p. 1806–1810, 2011. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.01.019>

KAMEYAMA, Tatsuya *et al.* Crystal phase-controlled synthesis of rod-shaped AgInTe<sub>2</sub> nanocrystals for in vivo imaging in the near-infrared wavelength region. **Nanoscale**, [s. l.], v. 8, n. 10, p. 5435–5440, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5nr07532g>

KAMEYAMA, Tatsuya *et al.* Rod-shaped Zn–Ag–In–Te nanocrystals with wavelength-tunable band-edge photoluminescence in the near-IR region. **Journal of Materials Chemistry C**, [s. l.], v. 6, n. 8, p. 2034–2042, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7tc05624a>

KANG, Xiaojiao *et al.* Large-scale synthesis of water-soluble CuInSe<sub>2</sub>/ZnS and AgInSe<sub>2</sub>/ZnS core/shell quantum dots. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 17, n. 8, p. 4482–4488, 2015a. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5GC00908A>

KANG, Xiaojiao *et al.* Scaling up the Aqueous Synthesis of Visible Light Emitting Multinary AgInS<sub>2</sub>/ZnS Core/Shell Quantum Dots. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 119, n. 14, p. 7933–7940, 2015b. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00413>

KANG, Xiaojiao *et al.* Warm White Light Emitting Diodes with Gelatin-Coated AgInS<sub>2</sub>/ZnS Core/Shell Quantum Dots. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 7, n. 50, p. 27713–27719, 2015c. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10870>

KITTEL, Charles. **Introduction to Solid State Physics**. New York: John Wiley & Sons, 1986.

KLINGSHIRN, Claus. **Semiconductor Optics**. 2<sup>nd</sup> ed. [S. l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2001.

KLOPMAN, G. Chemical Reactivity and the Concept of Charge- and Frontier-Controlled Reactions. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 90, n. 2, p. 223–234, 1968. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01004a002>

KONDRATIEFF, Nikolai D. **The Long Waves in Economic Life**. 1<sup>st</sup> ed. [S. l.: s. n.], 1935.

KÖNIGSBERGER, Lan-Chi *et al.* Formation constants of copper(i) complexes with cysteine, penicillamine and glutathione: implications for copper speciation in the human eye. **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 44, n. 47, p. 20413–20425, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5DT02129D>

LANGVIN, Marc Antoine *et al.* Near-infrared emitting AgInTe<sub>2</sub> and Zn-Ag-In-Te colloidal nanocrystals. **Nanoscale Research Letters**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 0–4, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0951-y>

LANGVIN, Marc-antoine; RITCEY, Anna M; NI, Claudine. Air-Stable Near-Infrared AgInSe<sub>2</sub> Nanocrystals. **ACS Nano**, [s. l.], v. 8, n. 4, p. 3476–3482, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nn406439w>

LEE, Fang-Yun *et al.* Electrochemical properties of an AgInS<sub>2</sub> photoanode prepared using ultrasonic-assisted chemical bath deposition. **RSC Adv.**, [s. l.], v. 4, n. 66, p. 35215–35223, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4RA01728E>

LEUNG, Bonnie O. *et al.* Silver(I) complex formation with cysteine, penicillamine, and glutathione. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 52, n. 8, p. 4593–4602, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01123a510>

LI, Bo *et al.* Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub> nanocrystals: A novel photothermal agent with a 56.7% photothermal conversion efficiency for photothermal therapy of cancer cells. **Nanoscale**, [s. l.], v. 6, n. 6, p. 3274–3282, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3nr06242b>

LI, Pingyun *et al.* A new insight into the thermodynamical criterion for the preparation of semiconductor and metal nanocrystals using a polymerized complexing method. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 19, n. 36, p. 24742–24751, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C7CP04097K>

LI, Pei Ni; GHULE, Anil V.; CHANG, Jia Yaw. Direct aqueous synthesis of quantum dots for high-performance AgInSe<sub>2</sub> quantum-dot-sensitized solar cell. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 354, p. 100–107, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.040>

LIN, Li-Hau; WU, Ching-Chen; LEE, Tai-Chou. Growth of Crystalline AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> Thin Films on Glass Substrates from Aqueous Solutions. **Crystal Growth & Design**, [s. l.], v. 7, n. 12, p. 2725–2732, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cg060929g>

LIU, Jianhua *et al.* Probing the coordination properties of glutathione with transition metal ions (Cr<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>) by density functional theory. **Journal of Biological Physics**, [s. l.], v. 40, n. 4, p. 313–323, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10867-014-9350-3>

LIU, Yue *et al.* Roles of sulfur-edge sites, metal-edge sites, terrace sites, and defects in metal sulfides for photocatalysis. **Chem Catalysis**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 44–68, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.checat.2021.01.002>

LUDESCHER, Lukas *et al.* Impact of Crystal Structure and Particles Shape on the Photoluminescence Intensity of CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals. **Frontiers in Chemistry**, [s. l.], v. 6, n. January, p. 1–11, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00672>

LUO, Zhishan *et al.* One-step synthesis of water-soluble AgInS<sub>2</sub> and ZnS-AgInS<sub>2</sub> composite nanocrystals and their photocatalytic activities. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 377, n. 1, p. 27–33, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.03.074>

MA, Zhuoran *et al.* A theranostic agent for cancer therapy and imaging in the second near-infrared window. **Nano Research**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 273–279, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2210-x>

MAKSIMOV, E G. A self-consistent description of the electron-phonon system in metals and the problem of lattice stability. [s. l.], v. 42, n. 6, p. 1138–1143, 1976.

MANSUR, Alexandra A.P. *et al.* Eco-friendly AgInS<sub>2</sub>/ZnS quantum dot nanohybrids with tunable luminescent properties modulated by pH-sensitive biopolymer for potential solar energy harvesting applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 0, n. 0, p. 0, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00719-0>

MANSUR, Alexandra A.P. P. *et al.* One-Pot Aqueous Synthesis of Fluorescent Ag-In-Zn-S Quantum Dot/Polymer Bioconjugates for Multiplex Optical Bioimaging of Glioblastoma Cells. **Contrast Media & Molecular Imaging**, [s. l.], v. 2017, p. 1–15, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2017/3896107>

MAO, Baodong *et al.* Near-infrared emitting AgInS<sub>2</sub>/ZnS nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 118, n. 25, p. 13883–13889, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp500872w>

MAO, Baodong *et al.* Study of the partial Ag-to-Zn cation exchange in AgInS<sub>2</sub>/ZnS nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 117, n. 1, p. 648–656, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp309202g>

MAO, Baodong *et al.* Synthesis and photophysical properties of ternary I-III-VI AgInS<sub>2</sub> nanocrystals: Intrinsic versus surface states. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 115, n. 18, p. 8945–8954, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp2011183>

MAY, P M *et al.* Goodbye to S<sup>2-</sup> in aqueous solution. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 54, n. 16, p. 1980–1983, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C8CC00187A>

MIELNIK-PYSZCZORSKI, Adam; GAWARECKI, Krzysztof; MACHNIKOWSKI, Paweł. Limited accuracy of conduction band effective mass equations for semiconductor quantum dots. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 2873, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21043-3>

MILLIS, Kevin K.; WEAVER, Kim H.; RABENSTEIN, Dallas L. Oxidation/Reduction Potential of Glutathione. **Journal of Organic Chemistry**, [s. l.], v. 58, n. 15, p. 4144–4146, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jo00067a060>

MORA, Asiloé J *et al.* Synthesis and structural study of the AgIn<sub>5</sub>Te<sub>8</sub> compound by X-ray powder diffraction. **Phys Stat Sol**, [s. l.], n. 7, p. 1477–1483, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pssa.200406805>

NORBY, Truls. A Kröger-Vink Compatible Notation for Defects in Inherently Defective Sublattices. **Journal of the Korean Ceramic Society**, [s. l.], v. 47, n. 1, p. 19–25, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.4191/KCERS.2010.47.1.019>

NOSE, Katsuhiko; OMATA, Takahisa; OTSUKA-YAO-MATSUO, Shinya. Colloidal Synthesis of Ternary Copper Indium Diselenide Quantum Dots and Their Optical Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 113, n. 9, p. 3455–3460, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp809398k>

OMATA, Takahisa; NOSE, Katsuhiko; OTSUKA-YAO-MATSUO, Shinya. Size dependent optical band gap of ternary I-III-VI<sub>2</sub> semiconductor nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 105, n. 7, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3103768>

OMKARAM, I; BUDDHUDU, S. Photoluminescence properties of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup> powder phosphor. **Optical Materials**, [s. l.], v. 32, n. 1, p. 8–11, 2009. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.05.010>

OMOGO, Benard; ALDANA, Jose F.; HEYES, Colin D. Radiative and Nonradiative Lifetime Engineering of Quantum Dots in Multiple Solvents by Surface Atom Stoichiometry and Ligands. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 117, n. 5, p. 2317–2327, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp309368q>

PARK, Ji Sang *et al.* Point defect engineering in thin-film solar cells. **Nature Reviews Materials**, [s. l.], v. 3, n. 7, p. 194–210, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41578-018-0026-7>

PASSOS, Sérgio G B *et al.* One-pot electrochemical synthesis of CdTe quantum dots in cavity cell. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 190, p. 689–694, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.016>

PEARSON, Ralph G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 45, n. 9, p. 581, 1968. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ed045p581>

PERKOWITZ, S.; THORLAND, R.H. Generalized dielectric function and the plasmon-phonon coupling in GaAs and CdTe. **Solid State Communications**, [s. l.], v. 16, n. 9, p. 1093–1096, 1975. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(75\)90012-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(75)90012-5)

PETR VANÝSEK. Electrochemical Series (Standard Reduction Potential tables). *In*: CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 91TH EDITION. [S. l.: s. n.], 2010. p. 5–86. Disponível em: <https://doi.org/10.1136/oem.53.7.504>

PETROSYANTS, S. P.; ILYUKHIN, A. B. Indium(III) coordination compounds. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 56, n. 13, p. 2047–2069, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S0036023611130055>

PICQUART, Michel *et al.* Vibrational spectroscopic study of glutathione complexation in aqueous solutions. **Biospectroscopy**, [s. l.], v. 5, n. 6, p. 328–337, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-6343\(1999\)5:6<328::AID-BSPY2>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-6343(1999)5:6<328::AID-BSPY2>3.0.CO;2-J)

POLITZER, Peter. A relationship between the charge capacity and the hardness of neutral atoms and groups. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 86, n. 2, p. 1072–1073, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.452296>

POURBAIX, Marcel. **Atlas of chemical and electrochemical equilibria in aqueous solutions**. 2<sup>a</sup>ed. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. ISSN 16629752.v. 251–254

QIAN, Weili; KRIMM, Samuel. Vibrational analysis of glutathione. **Biopolymers**, [s. l.], v. 34, n. 10, p. 1377–1394, 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/bip.360341009>

RAEVSKAYA, Alexandra *et al.* A Fine Size Selection of Brightly Luminescent Water-Soluble Ag–In–S and Ag–In–S/ZnS Quantum Dots. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 121, n. 16, p. 9032–9042, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00849>

RAIEVSKA, Oleksandra *et al.* Ultra-small aqueous glutathione-capped Ag–In–Se quantum dots: luminescence and vibrational properties. **RSC Advances**, [s. l.], v. 10, n. 69, p. 42178–42193, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D0RA07706B>

RAO, M. Jagadeeswara *et al.* Origin of Photoluminescence and XAFS Study of (ZnS)<sub>1-x</sub>(AgInS<sub>2</sub>)<sub>x</sub> Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, [s. l.],

v. 5, n. 1, p. 167–173, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jz402443y>

REGULACIO, Michelle D. *et al.* Aqueous synthesis of highly luminescent AgInS<sub>2</sub>–ZnS quantum dots and their biological applications. **Nanoscale**, [s. l.], v. 5, n. 6, p. 2322, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3nr34159c>

REPASKY, E. A.; EVANS, S. S.; DEWHIRST, M. W. Temperature Matters! And Why It Should Matter to Tumor Immunologists. **Cancer Immunology Research**, [s. l.], v. 1, n. 4, p. 210–216, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1158/2326-6066.CIR-13-0118>

RESCH-GENGER, Ute *et al.* Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. **Nature Methods**, [s. l.], v. 5, n. 9, p. 763–775, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nmeth.1248>

REX GOATES, J.; GORDON, MARVIN B.; FAUX, Neal D. Calculated Values for the Solubility Product Constants of the Metallic Sulfides. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 74, n. 3, p. 835–836, 1952. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01123a510>

RIBEIRO, Rogério T. *et al.* Electrochemical synthetic route for preparation of CdTe quantum-dots stabilized by positively or negatively charged ligands. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 15, n. 4, p. 1061, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3gc36990k>

ROTTENBERG, Sven; DISLER, Carmen; PEREGO, Paola. The rediscovery of platinum-based cancer therapy. **Nature Reviews Cancer**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 37–50, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41568-020-00308-y>

SACHANYUK, V.P. *et al.* The Ag<sub>2</sub>S–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–Si(Ge)S<sub>2</sub> systems and crystal structure of quaternary sulfides Ag<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Si(Ge)S<sub>6</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 452, n. 2, p. 348–358, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.043>

SADLER, Peter J.; SUN, Hongzhe; LI, Hongyan. Bismuth(III) Complexes of the Tripeptide Glutathione (γ-L-Glu-L-Cys-Gly). **Chem. Eur. J.**, [s. l.], n. 2, p. 701–708, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/978-3-642-03967-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-03967-6_2)

SANDRONI, M. *et al.* Cadmium-free CuInS<sub>2</sub>/ZnS quantum dots as efficient and robust photosensitizers in combination with a molecular catalyst for visible light-driven H<sub>2</sub> production in water. **Energy and Environmental Science**, [s. l.], v. 11, n. 7, p. 1752–1761, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8ee00120k>

SANTA-CRUZ, Petrus A.; TELES, Fabrício S. **Spectra Lux Software v.3.0, Patent BR 00061676-3 2004, Ponto Quântico Nanodevices**. Concessão: 2003.

SAW, K. G. *et al.* New Insights on the Burstein-Moss Shift and Band Gap Narrowing in Indium-Doped Zinc Oxide Thin Films. **PLOS ONE**, [s. l.], v. 10, n. 10, p. e0141180, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0141180>

SHANNON, R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, [s. l.], v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

SHAY, J. L. *et al.* Energy bands of AgInS<sub>2</sub> in the chalcopyrite and orthorhombic structures. **Physical Review B**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 1719–1723, 1974. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.9.1719>

SIEBER, H *et al.* TEM Investigations of Spinel-forming Solid State Reactions: Mechanism, film orientation, and interface structure during MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formation on MgO (001) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 1.2) single crystal substrates. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, [s. l.], v. 622, n. 10, p. 1658–1666, 1996. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/zaac.19966221007>

SILVA, José Yago R. *et al.* A thermo-responsive adsorbent-heater-thermometer nanomaterial for controlled drug release: (ZIF-8,EuxTby)@AuNP core-shell. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 102, n. April, p. 578–588, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.078>

SILVA, Richardson R. *et al.* Synthesis of CuInS<sub>2</sub> and CuInS<sub>2</sub>@ZnX (X = S, Se) nanoparticles for bioimaging of cancer cells using electrochemically generated S<sub>2</sub>- and Se<sub>2</sub>-. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 853, p. 156926, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156926>

SMITH, Andrew M; NIE, Shuming. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. **Accounts of Chemical Research**, [s. l.], v. 43, n. 2, p. 190–200, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ar9001069>

SONG, Jiangluqi *et al.* Bandgap and Structure Engineering via Cation Exchange: From Binary Ag<sub>2</sub>S to Ternary AgInS<sub>2</sub>, Quaternary AgZnInS alloy and AgZnInS/ZnS Core/Shell Fluorescent Nanocrystals for Bioimaging. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 8, n. 37, p. 24826–24836, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07768>

SONG, Jiangluqi *et al.* Facile Synthesis of Water-Soluble Zn-Doped AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>/ZnS Core/Shell Fluorescent Nanocrystals and Their Biological Application. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 54, n. 4, p. 1627–1633, 2015a. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ic502600u>

SONG, Jiangluqi *et al.* Visible-light-driven dye degradation using a fluorinated ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> heteromicrosphere catalyst. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 116, p. 95943–95952, 2015b. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5RA17591G>

SOUSA, F.L.N. *et al.* Tunable emission of AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> and ZnAgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> nanocrystals: electrosynthesis, characterization and optical application. **Materials Today Chemistry**, [s. l.], v. 16, p. 100238, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100238>

SOUZA, Brenand A.S. *et al.* One-step electrosynthesis of CdS quantum dots stabilized by babassu oil and luminescent films deposited by DoD technology. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 237, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121832>

SPERLING, R. A.; PARAK, W. J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, [s. l.], v. 368, n. 1915, p. 1333–1383, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0273>

STEIGERWALD, M L *et al.* Surface Derivatization and Isolation of Semiconductor Cluster Molecules. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 110, n. 10, p. 3046–3050, 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00218a008>

SUNG, Hyuna *et al.* Global cancer statistics 2020: GLOBOCAN estimates of incidence and mortality worldwide for 36 cancers in 185 countries. **CA: A Cancer Journal for Clinicians**, [s. l.], n. 0, p. 1–41, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3322/caac.21660>

SURAM, Santosh K.; NEWHOUSE, Paul F.; GREGOIRE, John M. High Throughput Light Absorber Discovery, Part 1: An Algorithm for Automated Tauc Analysis. **ACS Combinatorial Science**, [s. l.], v. 18, n. 11, p. 673–681, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acscombsci.6b00053>

TAN, Lianjiang *et al.* A new strategy for synthesizing AgInS<sub>2</sub> quantum dots emitting brightly in near-infrared window for in vivo imaging. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [s. l.], v. 125, p. 222–229, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.11.041>

TANG, Shaoheng; CHEN, Mei; ZHENG, Nanfeng. Sub-10-nm Pd nanosheets with renal clearance for efficient near-infrared photothermal cancer therapy. **Small**, [s. l.], v. 10, n. 15, p. 3139–3144, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/smll.201303631>

TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 37–46, 1968. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8)

THANH, Nguyen T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 114, n. 15, p. 7610–7630, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr400544s>

THOMPSON, W. T. *et al.* Pourbaix Diagrams for Multielement Systems. *In*: UHLIG'S CORROSION HANDBOOK. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011. p. 103–109. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9780470872864.ch8>

TIAN, Lu *et al.* Tadpole-Shaped AgInSe<sub>2</sub> Nanocrystals from a Single Molecular Precursor and its Nonlinear Optical Properties. **Crystal Growth & Design**, [s. l.], v.

10, n. 3, p. 1237–1242, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cg901254j>  
TOMCZAK, Nikodem *et al.* Designer polymer-quantum dot architectures. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, [s. l.], v. 34, n. 5, p. 393–430, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.11.004>

TORIMOTO, Tsukasa *et al.* Controlling Shape Anisotropy of ZnS-AgInS<sub>2</sub>Solid Solution Nanoparticles for Improving Photocatalytic Activity. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 8, n. 40, p. 27151–27161, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10408>

TRINDADE, Tito; O'BRIEN, Paul; PICKETT, Nigel L. Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 13, n. 11, p. 3843–3858, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm000843p>

TUMMANAPELLI, Anil Kumar; VASUDEVAN, Sukumaran. Ab Initio MD Simulations of the Brønsted Acidity of Glutathione in Aqueous Solutions: Predicting pK<sub>a</sub> Shifts of the Cysteine Residue. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 119, n. 49, p. 15353–15358, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10093>

UN. Guidance on monitoring of mercury and mercury compounds to support evaluation of the effectiveness of the Minamata Convention: executive summary. *In:* , 2021. **Conference of the Parties to the Minamata Convention on Mercury: effectiveness evaluation**. [S. l.]: UNEP/MC/COP.4/18/Add.2, 2021. p. 1–10. Disponível em: [https://www.mercuryconvention.org/sites/default/files/documents/working\\_document/K2102313-UNEP-MC-COP.4-18-Add.2-ADVANCE-15.09.2021.pdf](https://www.mercuryconvention.org/sites/default/files/documents/working_document/K2102313-UNEP-MC-COP.4-18-Add.2-ADVANCE-15.09.2021.pdf)

UNCTAD. **The Impact of Rapid Technological Change on Sustainable Development**. 1.ª ed. New York, NY: United Nations Publications, 2019. *E-book*.

VORÁČOVÁ, Ivona *et al.* Determination of  $\zeta$ -potential, charge, and number of organic ligands on the surface of water soluble quantum dots by capillary electrophoresis. **ELECTROPHORESIS**, [s. l.], v. 36, n. 6, p. 867–874, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/elps.201400459>

WATANABE, Taichi *et al.* Preparation of Photostable Fluorescent InP/ZnS Quantum Dots Embedded in TMS-Derived Silica. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, [s. l.], v. 6, n. 7, p. R75–R80, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/2.0091707jss>

WEI, Chang *et al.* A fluorescent probe for Cd<sup>2+</sup> detection based on the aggregation-induced emission enhancement of aqueous Zn–Ag–In–S quantum dots. **Analytical Methods**, [s. l.], v. 11, n. 19, p. 2559–2564, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9ay00716d>

WELLS, Alexander Frank. **Structural Inorganic Chemistry**. 4.ª ed. London: Oxford University Press, 1975. v. 19 *E-book*.

WEN, W *et al.* Impacts of COVID-19 on the electric vehicle industry: Evidence from China. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 144, p. 111024, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111024>

WU, Guoyao *et al.* Glutathione Metabolism and Its Implications for Health. **The Journal of Nutrition**, [s. l.], v. 134, n. 3, p. 489–492, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/jn/134.3.489>

WULFSBERG, Gary. **Foundations of inorganic chemistry**. California: University Science Books, 2017. *E-book*.

XIA, Chenghui *et al.* Size-Dependent Band-Gap and Molar Absorption Coefficients of Colloidal CuInS<sub>2</sub> Quantum Dots. **ACS Nano**, [s. l.], v. 12, n. 8, p. 8350–8361, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b03641>

XIONG, Wei-Wei *et al.* Microwave-assisted synthesis of highly luminescent AgInS<sub>2</sub>/ZnS nanocrystals for dynamic intracellular Cu(ii) detection. **Journal of Materials Chemistry B**, [s. l.], v. 1, n. 33, p. 4160, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3tb20638f>

XU, Gaixia *et al.* New Generation Cadmium-Free Quantum Dots for Biophotonics and Nanomedicine. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 116, n. 19, p. 12234–12327, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00290>  
XX. xx. [s. l.],

YANG, Yalin *et al.* Facile Surface Engineering of Ag–In–Zn–S Quantum Dot Photocatalysts by Mixed-Ligand Passivation with Improved Charge Carrier Lifetime. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 149, n. 7, p. 1800–1812, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02718-6>

YAO, Dong *et al.* Phosphine-free synthesis of Ag-In-Se alloy nanocrystals with visible emissions. **Nanoscale**, [s. l.], v. 7, n. 44, p. 18570–18578, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5nr04856g>

YAREMA, Olesya *et al.* Cu-In-Te and Ag-In-Te colloidal nanocrystals with tunable composition and size. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 52, n. 72, p. 10878–10881, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6cc05571k>

YAREMA, Olesya *et al.* Independent Composition and Size Control for Highly Luminescent Indium-Rich Silver Indium Selenide Nanocrystals. **ACS Nano**, [s. l.], v. 9, n. 11, p. 11134–11142, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b04636>

YAREMA, Olesya; YAREMA, Maksym; WOOD, Vanessa. Tuning the Composition of Multicomponent Semiconductor Nanocrystals: The Case of I-III-VI Materials. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 30, n. 5, p. 1446–1461, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04710>

YOU, S. H. *et al.* Origin of point defects in AgInS<sub>2</sub>/GaAs epilayer obtained from

photoluminescence measurement. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 90, n. 8, p. 3894–3898, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1405132>

YUAN, Zhimin *et al.* Effect of Mercaptocarboxylic Acids on Luminescent Properties of CdTe Quantum Dots. **Journal of Fluorescence**, [s. l.], v. 22, n. 1, p. 121–127, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10895-011-0937-9>

ZHANG, Hui *et al.* Near-Infrared Colloidal Manganese-Doped Quantum Dots: Photoluminescence Mechanism and Temperature Response. research-article. **ACS Photonics**, [s. l.], v. 6, n. 10, p. 2421–2431, 2019a. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.9b00491>

ZHANG, Hui *et al.* Near-infrared Colloidal Manganese Doped Quantum Dots: Photoluminescence mechanism and Temperature Response Near-infrared Colloidal Manganese Doped Quantum Dots: Photoluminescence mechanism. **ACS Photonics**, [s. l.], 2019b. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.9b00491>

ZHANG, S. *et al.* Defect physics of the chalcopyrite semiconductor. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, [s. l.], v. 57, n. 16, p. 9642–9656, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.9642>

ZHOU, Juan *et al.* Growth rate controlled synthesis of hierarchical Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> core/shell microspheres with enhanced photocatalytic activity. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 4, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep04027>

ZIEGELBERGER, Gunde. ICNIRP STATEMENT ON FAR INFRARED RADIATION EXPOSURE. **Health Physics**, [s. l.], v. 91, n. 6, p. 630–645, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1097/01.HP.0000240533.50224.65>

ZUNGER, Alex. Pseudopotential Theory of Semiconductor Quantum Dots. **physica status solidi (b)**, [s. l.], v. 224, n. 3, p. 727–734, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(200104\)224:3<727::AID-PSSB727>3.3.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(200104)224:3<727::AID-PSSB727>3.3.CO;2-0)