



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

JAILSON JOSÉ DA SILVA

**SÍNTESE “ONE-POT” EM MEIO AQUOSO DE NANOPARTÍCULAS
PLASMÔNICAS DE SELENETO DE COBRE**

Recife
2020

JAILSON JOSÉ DA SILVA

**SÍNTESE “ONE-POT” EM MEIO AQUOSO DE NANOPARTÍCULAS
PLASMÔNICAS DE SELENETO DE COBRE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais Não Metálicos

Orientadoras: Dr^a. Beate Saegesser Santos

Dr^a. Claudete Fernandes Pereira

Coorientadoras: Dr^a. Maria Goreti C. Pereira

Dr^a. Giovannia A. L. Pereira

Recife
2020

Catálogo na fonte
Bibliotecária Mariana de Souza Alves CRB4-2105

S586s Silva, Jailson José
Síntese “one-pot” em meio aquoso de nanopartículas plasmônicas de seleneto de cobre/ Jailson José da Silva. – 2020.
69f., il., fig., tab.

Orientadora: Beate Saegesser Santos.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN,
Ciência de Materiais, Recife, 2020.
Inclui referências e apêndice.

1. Materiais não metálicos. 2. Semicondutores. 3. Seleneto de cobre. 4. Síntese aquosa. I. Santos, Beate Saegesser. (orientadora) II. Título.

620.19

CDD (22. ed.)

UFPE-CCEN 2021-27

JAILSON JOSÉ DA SILVA

**SÍNTESE “ONE-POT” EM MEIO AQUOSO DE NANOPARTÍCULAS
PLASMÔNICAS DE SELENETO DE COBRE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 02/03/2020

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Beate Saegesser Santos (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Mariana Paola Cabrera (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os que me acompanharam nesta jornada, àquelas pessoas que direta ou indiretamente fazem parte de cada conquista que venho tendo ao longo desses anos.

Primeiramente a minha mãe que sempre me apoiou em todas as minhas decisões desde que deixei minha cidade, Buenos Aires, para me aventurar em Recife. Além dos demais membros da minha família que sempre se mostraram muito orgulhosos e confiantes nos passos que eu estava trilhando.

Agradeço ao departamento de Química Fundamental da UFPE pela estrutura oferecida, ao laboratório de Química do departamento de Física da UFPE, ao laboratório de Espectroscopia do CETENE, ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos, à Central Analítica do DQF e ao Laboratório de Tecnologia Mineral do departamento de Engenharia de Minas da UFPE, onde realizei as caracterizações presentes neste trabalho.

Agradeço aos órgãos de fomento que possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho. Ao instituto Serrapilheira pelo financiamento inicial do projeto. Ao INCTAA pelas despesas geradas na busca por resultados. Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida.

Agradeço aos meus amigos, os quais me acompanham desde que iniciei minha jornada em Recife: Anderson, Fagner, Edvaldo, Allyson, Edson, Érica, Carlos, Thaís, Maira, Ageu, Gabriela Cavalcanti e Jhonnathar, pessoas que sempre estiveram dispostas a me ajudar a todo e qualquer momento.

Agradeço ao Laboratório de Integrado de Nanoestruturas e Compostos de Coordenação, parte de grupo NanoBio, pela acolhida logo quando ingressei no mestrado, especialmente a Wedja (minha fiel escudeira), Izabel, Gabriela, Ingrid, Mércia e Joalen pelas longas conversas e gargalhadas na nossa salinha de confraternizações que tornavam a rotina no laboratório muito mais agradável.

Agradeço as minhas orientadoras Beate Santos, Claudete Pereira, Giovannia Pereira e Goreti Pereira por me incentivar, apoiar e acreditar na minha capacidade,

sempre buscando a harmonia e a melhor convivência possível entre os membros do grupo, nos coroando com um bom pedaço de bolo a cada encontro.

Minha eterna gratidão aos técnicos da UFPE, os quais homenageio nos nomes de Filipe Marinho e Elias, que me ajudaram muito, além do professor Pedro Guzzo do Laboratório de Tecnologia Mineral da UFPE.

Por fim, agradeço especialmente a mulher que, mesmo sem me conhecer e me vendo desesperado pelas ruas de Recife, pagou um táxi para que eu chegasse ao local onde deveria prestar o vestibular, em 2011, e a quem infelizmente nunca pude agradecer devidamente.

Sintam-se todos abraçados.

RESUMO

A ressonância de plasmon de superfície localizada (LSPR) é uma propriedade decorrente da oscilação dos elétrons livres apresentada por alguns materiais, tais como nanopartículas (NPs) de metais nobres como ouro e a prata, ou de vacâncias oriundas da ausência de íons na estrutura do material, como no caso dos nanocristais (NCs) de selenetos de cobre não-estequiométricos. Os selenetos de cobre são semicondutores do tipo p e, devido a suas excelentes características de absorção energética, são muito estudados para aplicações em células solares. Esse material apresenta LSPR na região do infravermelho próximo e, dentre as diversas aplicações em sistemas biológicos tem-se, por exemplo, a utilização em terapia fototérmica. Considerando-se a ampla variedade de aplicações, é necessário desenvolver metodologias fáceis, de baixo custo e que sejam ambientalmente amigáveis para a síntese desses materiais, sendo que a maioria dos trabalhos encontrados na literatura utiliza solventes orgânicos no processo. A metodologia desenvolvida consiste na utilização de CuCl e $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Se}$ como precursores de cobre e selênio, respectivamente, estabilizados pelo ácido mercaptossuccínico (MSA), em pH 5 e temperatura de 90°C durante o tempo de 1 hora. Os NCs obtidos foram caracterizados opticamente por espectroscopia de absorção eletrônica e, estruturalmente por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia Raman e Infravermelho. Os NCs produzidos possuem máximo de absorção em 1124 nm, na região do infravermelho próximo, e com tamanho médio de 8 nm. A estrutura cristalina foi determinada por DRX, a qual indica que as partículas produzidas tratam-se de CuSe (ou seja, $X=1$) e possui célula unitária hexagonal, pertencendo ao grupo espacial $P63/mmc$. Assim, neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia para síntese coloidal *one-pot* de NCs de seleneto de cobre não-estequiométrico ($\text{Cu}_2\text{-XSe}$) em meio aquoso.

Palavras-chave: LSPR. Semicondutores. Seleneto de cobre. Síntese aquosa.

ABSTRACT

The localized surface plasmon resonance (LSPR) is a property resulting from the oscillation of free electrons presented by some materials, such as nanoparticles (NPs) of noble metals such as gold and silver, or vacancies arising from the absence of ions in the structure of the material, as in the case of non-stoichiometric copper selenides nanocrystals (NCs). Copper selenides are p-type semiconductors and, due to their excellent energy absorption characteristics, are widely studied for applications in solar cells. This material presents LSPR in the near-infrared region and, among the various applications in biological systems, for example, it is used in photothermal therapy. Considering the wide variety of applications, it is necessary to develop easy, low-cost methodologies that are environmentally friendly for the synthesis of these materials, and most of the works found in the literature use organic solvents in the process. The developed methodology consists in the use of CuCl and Na₂O₃Se as precursors of copper and selenium, respectively, stabilized by mercaptosuccinic acid (MSA), at pH 5 and temperature of 90°C during the time of 1 hour. The obtained NCs were characterized optically by electron absorption spectroscopy, and structurally by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy, Raman and infrared spectroscopy. The NCs produced have maximum absorption at 1124 nm, in the near-infrared region, and with average size of 8 nm. The crystalline structure was determined by XRD, which indicates that the particles produced are CuSe (ie, X = 1) and has a hexagonal unit cell, belonging to the spatial group P6₃/mmc. Thus, in this work, it was developed an one-pot methodology for colloidal synthesis of non-stoichiometric copper selenide (Cu₂-XSe) NCs, in an aqueous medium.

Keywords: LSPR. Semiconductors. Copper selenide. Aqueous synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Esquema representativo da estrutura de bandas de energia para (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes.	17
Figura 2 –	Comportamento do silício como semicondutor intrínseco antes (a) e após (b) receber energia, formando o par elétron-buraco e (c) sob influência de um campo elétrico, no qual o elétron se move na direção contrária ao campo devido aos fenômenos de repulsão.	18
Figura 3 –	Exemplos de semicondutores extrínsecos com dopagem do tipo n.	19
Figura 4 –	Exemplos de semicondutores extrínsecos do tipo p.	20
Figura 5 –	Representação de defeitos de Schottky e Frenkel numa rede cristalina.	22
Figura 6 –	Defeitos decorrentes da formação de centros F (a) e presença de íons intersticiais (b).	23
Figura 7 –	Representação de rede cristalina apresentando defeito não-estequiométrico por ausência de cátion.	23
Figura 8 –	Esquema ilustrando a relação entre o tamanho dos NCs de semicondutores e do espaçamento entre as BV e BC, E_g , gerando o efeito de confinamento quântico.	25
Figura 9 –	Variação do comprimento de onda de emissão de PQs de materiais semicondutores em decorrência da variação de tamanho.	26
Figura 10 –	Formação de dipolo elétrico em NPs metálicas e efeito da força restauradora devido a separação entre as cargas elétricas para uma NP metálica na presença de um campo eletromagnético (E).	27
Figura 11 –	Mudança de coloração na taça de <i>Lycurgus</i> decorrente da reflexão (esquerda) e da transmissão de luz (direita).	31
Figura 12 –	Esquema representativo para o procedimento sintético das NPs de $Cu_{2-x}Se$.	39
Figura 13 –	Moléculas dos agentes estabilizantes utilizados: (a) Ácido mercaptosuccínico (MSA), (b) Glutaciona e (c) L-Cisteína.	40
Figura 14 –	Suspensão coloidal dos NCs de $Cu_{2-x}Se$ estabilizados com MSA após o final da síntese.	45

Figura 15 –	Espectros de absorção UV-Vis-NIR para a síntese coloidal aquosa dos NCs de Cu_{2-x}Se estabilizadas com MSA, modificando o tempo de síntese (1-5 h, pH 5, N_2 , 90 °C).	46
Figura 16 –	Variação da estequiometria dos NCs de seleneto de cobre monitorada através de espectroscopia de absorção do UV-Vis-NIR. A linha azul para os NCs não-estequiométricos (Cu_{2-x}Se) e a linha vermelha para os estequiométricos (Cu_2Se) (1 h, pH 5, N_2 , 90 °C).	47
Figura 17 –	Espectros de absorção UV-Vis-NIR para os NCs sintetizados com diferentes estabilizantes tiolados (1 h, pH 5, N_2 , 90 °C).	49
Figura 18 –	Espectro de absorção UV-Vis-NIR da água, mostrando suas bandas de absorção características.	50
Figura 19 –	Espectros de infravermelho para as amostras de Cu_{2-x}Se e Cu_2Se produzidas.	51
Figura 20 –	Comparação entre o padrão de difração para a amostra de Cu_{2-x}Se e o padrão de referência para o CuSe (fase hexagonal).	53
Figura 21 –	Representação da célula unitária hexagonal do CuSe (Klockmannita). Onde os átomos marrons representam o cobre e os amarelos os de selênio.	54
Figura 22 –	Microscopias eletrônicas de transmissão para as amostras de CuSe . a) Imagem de campo escuro; b) Imagem de campo claro; c) Distribuição do tamanho dos NCs; d) Imagens de alta resolução (HR-TEM) mostrando os planos cristalinos (1 0 1), (1 1 0) e (1 0 2) dos NCs.	56
Figura 23 –	Gráfico da composição elementar da amostra de CuSe obtido por meio de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia.	57
Figura 24 –	Microscopias eletrônicas de transmissão de a) campo escuro e b) campo claro e c) gráfico de distribuição do tamanho dos NCs de Cu_2Se .	59
Figura 25 –	Espectro de deslocamento Raman para amostra de CuSe .	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Algumas das fases cristalinas possíveis para os calcogenetos de cobre.	32
Tabela 2 –	Diferentes métodos de obtenção de NCs de seleneto de cobre em meio aquoso descritos na literatura até o presente estudo.	35
Tabela 3 –	Comparação entre os principais picos de difração entre o difratograma experimental e o obtido por Zhang e colaboradores (2015).	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AO	Ácido oleico
BC	Banda de Condução
BHS	Borohidreto de sódio
BV	Banda de valência
CYS	L-cisteína
DRX	Difratometria de raios-X
EDX	Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia
FTIR	Espectroscopia no infravermelho médio por transformada de Fourier
FWHM	Largura da banda a meia altura, do inglês: <i>Full Width at Half Maximum</i>
GLU	Glutaciona
HR	Alta resolução, do inglês: <i>High Resolution</i>
LSPR	Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada, do inglês: <i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>
MSA	Ácido mercaptosuccínico, do inglês: <i>mercaptosuccinic acid</i>
NC	Nanocristal
OAm	Oleilamina
PQ	Ponto quântico
PTT	Terapia fototérmica, do inglês: <i>Photothermal Therapy</i>
PVP	Polivinilpirrolidona
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão, do inglês: <i>Transmission Electron Microscopy</i> ;
TWEEN 20	Polisorbato 20

LISTA DE SÍMBOLOS

a_B	Raio de Bohr do éxciton
e^-	Elétron
e	Unidade de carga elementar
E_g	Energia de gap, <i>band gap</i> ;
h	Constante de Planck
h^+	Vacância de elétron na banda de valência
k_B	Constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/átomo)
k	Constante de Scherrer
$k_{ext}(\lambda)$	Coeficiente de extinção para NCs plasmônicos de semicondutores
m^*	Massa dos transportadores de carga efetiva
n	Densidade de cargas
N	Número de partículas do NC
N_{SA}	Total de sítios atômicos em um cristal
N_{fr}	Número de lacunas de Frenkel
N_l	Número de lacunas em um cristal
N_s	Número de defeitos de Schottky
Q_{fr}	Energia necessária para formação de defeitos de Frenkel
Q_l	Quantidade de energia necessária para a formação de lacunas no composto
Q_s	Energia necessária para produção de lacunas do tipo Schottky
T	Temperatura em Kelvin
t_c	Tamanho calculado para o cristalito
V	Volume das partículas em um NC
β	Valor medido para FWHM
γ	Amortecimento causado pelos portadores de carga
ϵ	Constante dielétrica
ϵ_0	Permissividade do espaço livre
$\epsilon_1(\omega)$	Parte real da constante dielétrica

$\varepsilon_2(\omega)$	Parte imaginária da constante dielétrica
ε_m	Constante dielétrica do meio circundante ao NC
θ	Ângulo de Bragg
τ	Tempo médio de relaxamento
ω_{LSPR}	Frequência de Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada
ω_P	Frequência de plasma

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	SEMICONDUCTORES	17
2.2	DEFEITOS EM SEMICONDUCTORES	20
2.3	NANOPARTÍCULAS SEMICONDUTORAS	24
2.4	EFEITO PLASMÔNICO DE SUPERFÍCIE LOCALIZADO (LSPR)	26
2.5	CALCOGENETOS DE COBRE.....	31
2.5.1	Síntese de NCs de Seleneto De Cobre	33
3	OBJETIVOS	38
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	38
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	39
4.1	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE Cu_{2-x}Se	39
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS	41
4.2.1	Espectroscopia de Absorção Eletrônica	41
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão	41
4.2.3	Difratometria de Raios-X	42
4.2.4	Espectroscopia de Absorção No Infravermelho	42
4.2.5	Espectroscopia Raman	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
6	CONCLUSÃO	62
7	PERSPECTIVAS	63
	REFERÊNCIAS	64
	APÊNDICE A – PADRÃO DE DIFRAÇÃO NÃO CORRIGIDO PARA A	
	AMOSTRA DE Cu_2Se	69

1 INTRODUÇÃO

Os semicondutores são uma classe de materiais que possuem propriedades elétricas intermediárias entre os condutores e os isolantes. A diferença entre esses materiais se deve ao espaçamento existente entre as bandas de valência e condução, assim como a energia necessária para promover um elétron de uma banda para a outra (E_g , ou energia de *gap*). Ao receber energia suficiente para transpor a separação entre as bandas, o elétron deixa para trás uma vacância na BV (ou buraco). Essa vacância gerada pela promoção do elétron possui mesma carga que o elétron, entretanto com o sinal oposto (CALLISTER, RETHWISCH, 2012).

A formação do par elétron-buraco, seguido de processos de relaxação, geram o fenômeno da fluorescência em alguns materiais (PEREIRA *et al.*, 2016). Em outros materiais, entretanto, a interação dessas cargas formadas com o campo eletromagnético da luz pode gerar o processo conhecido como ressonância plasmônica. A LSPR se trata da oscilação coletiva de portadores cargas na superfície de um material. O fenômeno foi inicialmente observado em nanopartículas (NPs) de metais nobres (ouro e prata), posteriormente foi também observado em alguns óxidos de metais e semicondutores (AGRAWAL *et al.*, 2018; KRIEGEL *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018).

Diferente do fenômeno observado nas NPs de metais nobres, onde o fenômeno se deve a oscilação dos elétrons, em materiais semicondutores o efeito se deve à movimentação dos íons na estrutura do nanocristal (NC), como no caso dos calcogenetos de cobre. Os calcogenetos de cobre são materiais que apresentam grande potencial de conversão energética e devido a isso possuem uma grande variedade de aplicações nas áreas de energia e biologia, como, por exemplo, sua utilização em terapia fototérmica (ZHANG *et al.*, 2018; HESSEL *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2018). A movimentação dos íons que gera a LSPR é decorrente da presença de defeitos pontuais na estrutura das NPs e a indução do aumento desses defeitos pode intensificar essa LSPR (KRIEGEL *et al.*, 2017).

Diversas metodologias são descritas na literatura para a preparação dessas NPs de semicondutores que apresentam LSPR. A maioria dessas se trata de metodologias que empregam solventes orgânicos, normalmente tóxicos e caros

(WANG *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2007; WU *et al.*, 2018; GAN *et al.*, 2019).). Soma-se às desvantagens desses métodos, a necessidade de etapas posteriores à síntese a fim de tornar o material aplicável aos meios biológicos (LIU *et al.*, 2018). Levando-se em consideração as desvantagens geradas pelos métodos convencionais, desenvolver metodologias sintéticas aquosas é uma das alternativas viáveis.

No caso do calcogenetos de cobre, a alteração dos parâmetros sintéticos (precursores utilizados, estequiometria, pH, temperatura, etc) altera significativamente o material que é obtido, assim como suas propriedades ópticas (LIU *et al.*, 2013). Além disso, apenas suas composições não-estequiométricas (Cu_{2-x}Y , onde $x = 0-1$ e $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ou Te) apresentam LSPR, e essa possibilidade de variar a estequiometria também gera muitas possibilidades de estruturas cristalinas para esses materiais (KAUR, KAUR, SINGH, 2016; LIEW *et al.*, 2019).

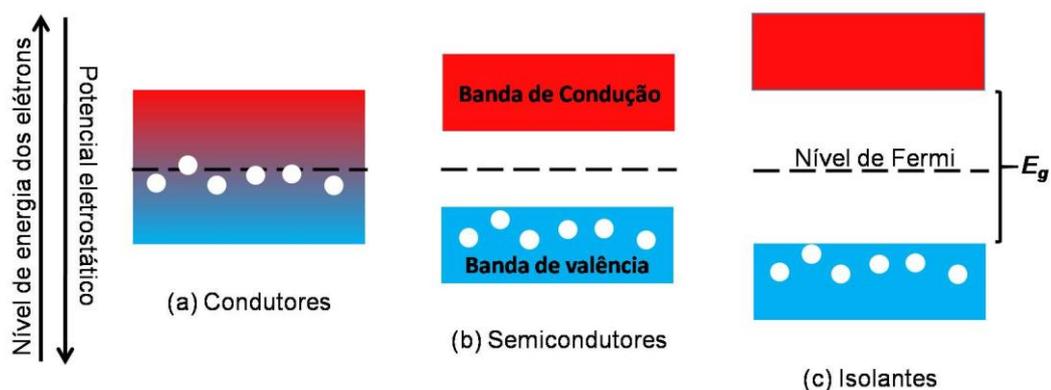
Na literatura, no caso dos selenetos de cobre (Cu_{2-x}Se), ainda existem poucas metodologias para produção dessas NPs em meio aquoso. Como esses materiais possuem uma grande variedade de aplicações é interessante propor novas alternativas de síntese que sejam mais simples e eficazes, o que pode ser alcançado ao empregar metodologias *one-pot*, nas quais utiliza-se um único meio reacional, conforme proposto neste trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 SEMICONDUTORES

Os materiais encontrados na natureza podem ser agrupados de acordo com certas propriedades físico-químicas. Dentre essas, temos a capacidade de conduzir ou não eletricidade, podendo ser classificados como condutores, semicondutores ou isolantes. Essa diferenciação se deve à energia existente entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC), que descrevem estados energéticos presentes em sólidos. Nos condutores as BV e BC se sobrepõem fazendo com que os elétrons transitem livremente ou ainda, há a possibilidade de ter-se a BV semipreenchida, permitindo assim, mobilidade eletrônica nessa banda de energia. Nos isolantes, a diferença energética entre as bandas (*band gap*, E_g) é muito grande, tornando impossíveis as transições eletrônicas de uma banda para a outra. Nos semicondutores, por outro lado, essa diferença é relativamente pequena e, ao fornecer a energia necessária ao material, os elétrons são facilmente promovidos da BV para a BC. Entretanto, caso sejam resfriados a temperaturas muito baixas, passam a ter características isolantes, o que torna os semicondutores como intermediários entre os isolantes e os condutores (LEE, 1999; SHRIVER, ATKINS, 2003; CALLISTER, RETHWISCH, 2012). A Figura 1 apresenta uma representação esquemática da estrutura de bandas em sólidos.

Figura 1 – Esquema representativo da estrutura de bandas de energia para (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes

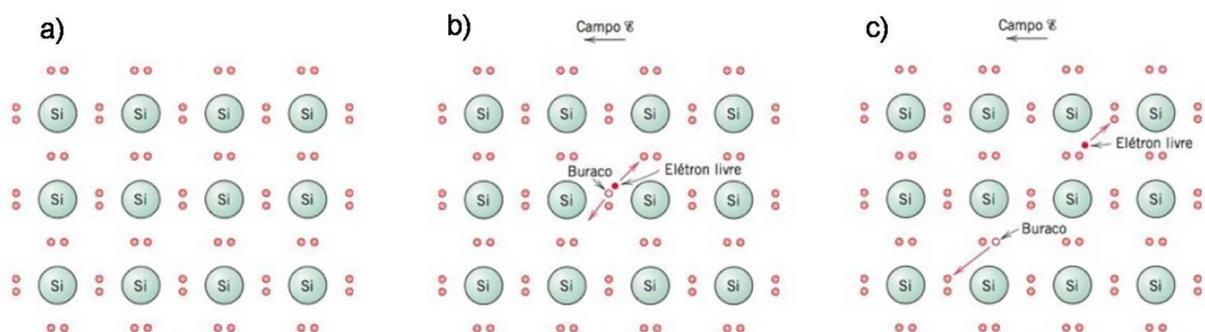


Fonte: Autor.

A excitação do elétron de uma banda para outra cria uma lacuna (ou vacância) no espaço que ele ocupava antes. Essa vacância deixada pelo elétron apresenta carga elétrica oposta ao do elétron, ao mesmo tempo que funciona como portador de carga. Sob a influência de um campo elétrico, as lacunas irão interagir com o campo, enquanto os elétrons excitados migrarão para o lado oposto ao campo aplicado (Figura 2c) (CALLISTER, RETHWISCH, 2012).

Semicondutores puros possuem estrutura eletrônica capaz de favorecer modificações na condutividade em resposta a baixos estímulos energéticos. Como nesses materiais as BV e BC possuem E_g relativamente estreito, são necessários baixos valores de energia para promoção de elétrons entre as bandas, o que pode acontecer à temperatura ambiente. Esses são os chamados semicondutores intrínsecos. Materiais como o germânio e o silício puros apresentam essas características intrínsecas, além de compostos formados por elementos dos grupos III e V da tabela periódica, como o arseneto de gálio (GaAs) (CALLISTER, RETHWISCH, 2012). A Figura 2 demonstra o comportamento do silício puro como semiconductor intrínseco.

Figura 2 – Comportamento do silício como semiconductor intrínseco antes (a) e após (b) receber energia, formando o par elétron-buraco e (c) sob influência de um campo elétrico, no qual o elétron se move na direção contrária ao campo devido aos fenômenos de repulsão.



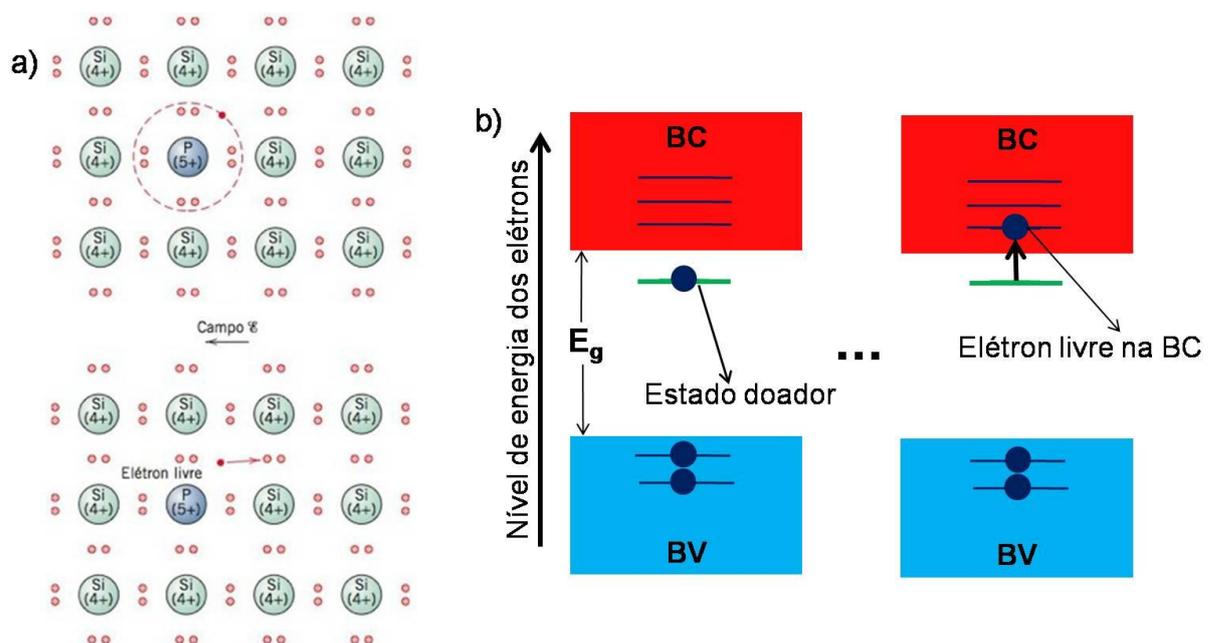
Fonte: (CALLISTER, RETHWISCH, 2012).

Para os semicondutores ditos extrínsecos, entretanto, as propriedades elétricas podem ser modificadas a partir da adição de impurezas na estrutura do material. Essas impurezas são conhecidas como dopantes e a adição controlada desses é chamada de dopagem. Pequenas quantidades desses dopantes na estrutura cristalina

do material já conseguem respostas, em termos de condutividade, melhores que os semicondutores intrínsecos (LEE, 1999).

Os semicondutores extrínsecos também podem ser classificados quanto à natureza do dopante. Se o dopante for um elemento que possua mais elétrons na BV do que os necessários para satisfazerem as ligações disponíveis na matriz ao ser inserido, esse elétron que não forma ligações ficará na região em torno do átomo do dopante mantido por uma fraca atração eletrostática, podendo ser facilmente promovido para a BC, o que ocorre a temperatura ambiente (Figura 3a). Ao somarmos esses elétrons 'extras' promovidos para a BC com os provenientes de transições intrínsecas (que ocorrem em menor número) de elétrons da BV para a BC, há o aumento da densidade de elétrons na BC em relação às vacâncias da BV, como mostrado na Figura 3b (SHRIVER, ATKINS, 2003).

Figura 3 - Exemplos de semicondutores extrínsecos com dopagem do tipo n.

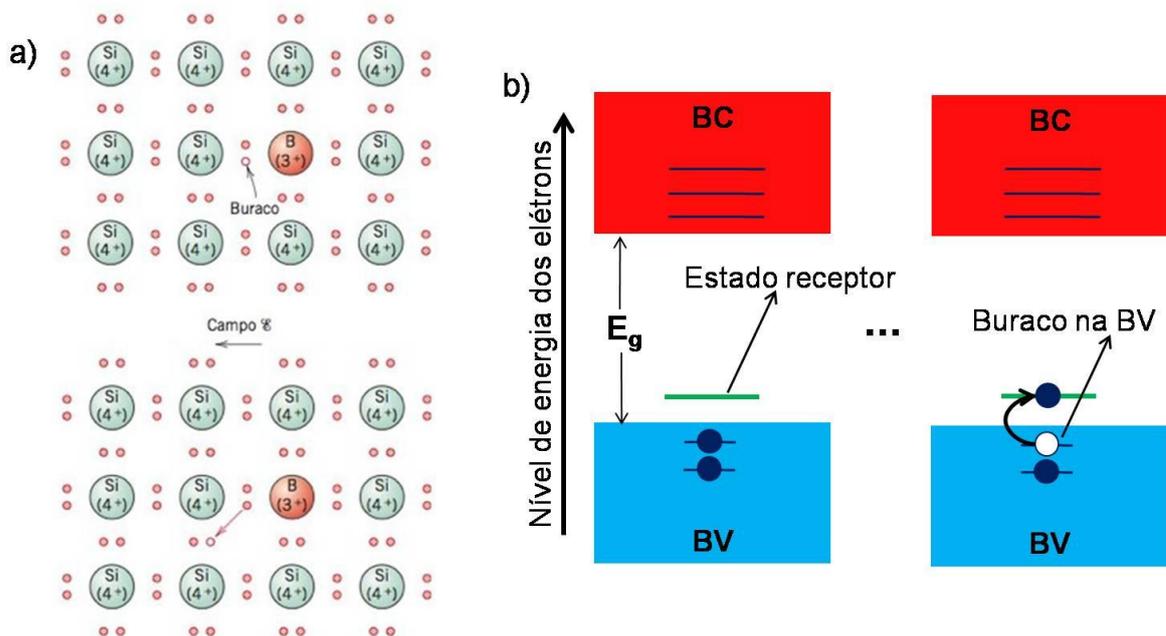


Fonte: CALLISTER, RETHWISCH, 2012 (adaptado, com contribuições do autor).

Se, pelo contrário, o elemento dopante for tiver menos elétrons de valência que os necessários para satisfazer todas as ligações dos átomos da matriz, haverá a formação de uma vacância na estrutura do material, Figura 4a. Átomos próximos desse átomo dopante poderão doar um elétron para ocupar a vacância, fazendo com que esta esteja em aparente movimento (estado excitado). Como os átomos dopantes

adicionam um nível energético receptor entre as bandas e pouco acima da BV, elétrons podem ser facilmente promovidos para esse estado receptor, aumentando a densidade de vacâncias na BV (Figura 4b). Esses são os semicondutores do tipo p. Devido à quantidade de portadores de carga gerados pela dopagem, semicondutores desse tipo apresentam condutividade elétrica elevada mesmo estando à temperatura ambiente (CALLISTER, RETHWISCH, 2012).

Figura 4 - Exemplos de semicondutores extrínsecos do tipo p.



Fonte: CALLISTER, RETHWISCH, 2012 (adaptado, com contribuições do autor).

Para alguns materiais também é possível que ocorra o processo de auto-dopagem, no qual os íons constituintes do próprio cristal, mas com estados oxidativos diferentes, funcionam como dopantes. Exemplos desse tipo podem ser encontrados em compostos como os calcogenetos de cobre em suas versões não-estequiométricas (Cu_{2-x}Y , com $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ou Te ; $X = 0-1$), onde os íons de cobre funcionam como dopantes do tipo p (BALITSKII *et al.*, 2014; LIEW *et al.*, 2019)

2.2 DEFEITOS EM SEMICONDUTORES

Os defeitos são características intrínsecas aos materiais cristalinos. Independentemente do método de obtenção/preparação do material, eles se

apresentarão em maior ou menor quantidade, mas sempre estarão presentes. Sua presença, contudo, é um dos fatores que conferem certas propriedades aos materiais. Esses defeitos também podem ser induzidos pela adição controlada de impurezas (HERVAL, 2016).

Quanto à natureza dos defeitos pontuais possíveis em sólidos cristalinos, eles podem ser estequiométricos, quando sua presença não altera a composição do material, ou não-estequiométricos, quando a relação entre a quantidade de átomos presentes na estrutura não pode ser expressa em números inteiros (LEE, 1999).

Dentre os defeitos estequiométricos temos os do tipo Frenkel e os do tipo Schottky. Em ambos ocorre a formação de lacunas na estrutura no cristal. As lacunas são altamente dependentes da temperatura e podem ser quantificadas segundo a Equação 1 (CALLISTER, RETHWISCH, 2012).

$$N_l = N \exp\left(\frac{Q_l}{k_B T}\right) \quad (1)$$

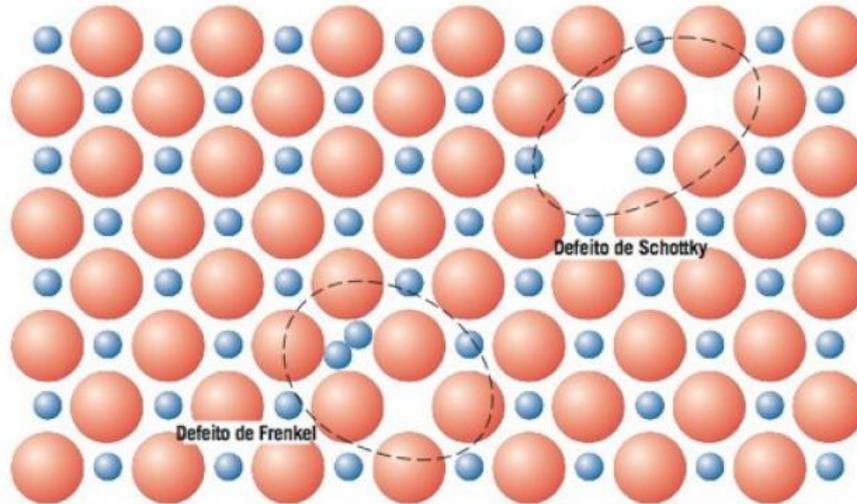
Onde N_l é o número de lacunas, N se refere ao total de sítios atômicos, Q_l é a quantidade de energia necessária para a formação de lacunas no composto, k_B é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K) e T é a temperatura em Kelvin (CALLISTER, RETHWISCH, 2012).

Em defeitos do tipo Frenkel um cátion migra para uma região intersticial, uma região entre átomos que em condições normais não seria ocupada. Ao migrar para um dos interstícios, ocorre a formação de uma lacuna catiônica (Figura 4). Como são muito menores que os ânions, apenas cátions conseguem fazer esse tipo de migração. Ao se alocar no interstício, o cátion promove uma significativa deformação local já que ele é relativamente maior que o espaço disponível. A quantidade de defeitos desse tipo pode ser calculada pela equação 1, substituindo os termos N_l por N_{fr} (número de lacunas de Frenkel) e o termo Q_l por Q_{fr} (energia necessária para formação de defeitos de Frenkel) (LEE, 1999; CALLISTER, RETHWISCH, 2012).

Os defeitos do tipo Schottky apresentam a formação de um par de lacunas, uma catiônica e outra aniônica (Figura 5). Esse tipo de defeito ocorre, principalmente, em compostos nos quais os cátions e os ânions possuem tamanhos semelhantes e alto caráter iônico. A quantidade de defeitos tipo Schottky pode ser calculada também pela equação 1 substituindo os termos N_l por N_s (número de defeitos de Schottky) e

Q_f por Q_s (energia necessária para produção de lacunas do tipo Schottky) (LEE, 1999; CALLISTER, RETHWISCH, 2012).

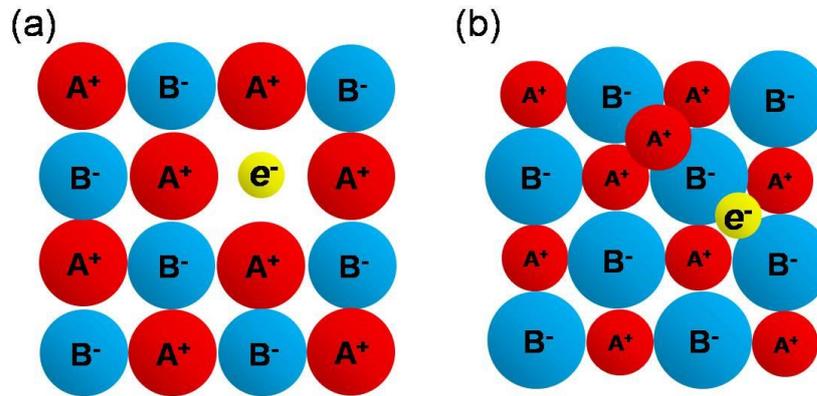
Figura 5 - Representação de defeitos de Schottky e Frenkel numa rede cristalina.



Fonte: CALLISTER, RETHWISCH, 2012.

Os defeitos de natureza não-estequiométrica podem ser causados pelo excesso ou deficiência de íons na estrutura. Quanto ao excesso, pode-se apresentar de duas formas: formação de centros F ou migração de íons para posições intersticiais. Os centros F (ou centros de cor) são formados quando ocorre uma lacuna aniônica e esse espaço passa a ser ocupado por um elétron, mantendo a neutralidade elétrica da estrutura (Figura 6a). Os materiais que possuem esse tipo de defeito, além de mudarem de coloração, normalmente são os que apresentam defeitos do tipo Schottky. Nos defeitos pela migração de íons para os interstícios, há excesso de cátions e esses ocupam posições intersticiais (Figura 6b). Para equilibrar as cargas, elétrons também se alocam nos interstícios. Este tipo de defeito é mais comum em compostos que apresentam defeitos do tipo Frenkel, ou seja, nos quais existe diferença significativa entre os tamanhos dos cátions e dos íons. Como há a presença de elétrons livres, esses podem ser excitados para estados mais energéticos, gerando condução do tipo n (LEE, 1999).

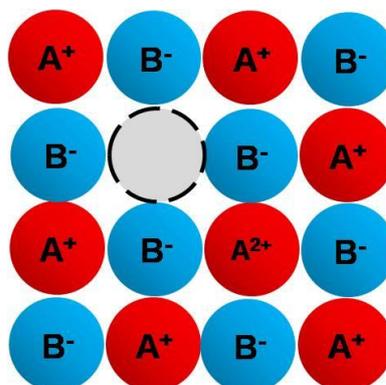
Figura 6 - Defeitos decorrentes da formação de centros F (a) e presença de íons intersticiais (b).



Fonte: Autoria própria.

Os defeitos por ausência de metais (Figura 7) ocorrem quando há uma lacuna catiônica na estrutura cristalina. Para manter o equilíbrio das cargas na estrutura, é necessário que haja cátions adjacentes com carga positiva adicional. Por exemplo, na falta de um cátion A⁺, deverá haver na estrutura a presença de um cátion A²⁺. O cátion menos oxidado fornecerá um elétron para outro em estado de oxidação maior. Isso causa um aparente movimento do íon A²⁺. Após sucessivas repetições, o elétron será deslocado para uma direção enquanto a lacuna presente na estrutura será deslocada para a direção oposta, gerando semicondução característica do tipo p (LEE, 1999). As vacâncias estruturais facilitam trabalhos de engenharia para dopagem desses materiais (ZHANG et al, 2018).

Figura 7 - Representação de rede cristalina apresentando defeito não-estequiométrico por ausência de cátion.



Fonte: Autor.

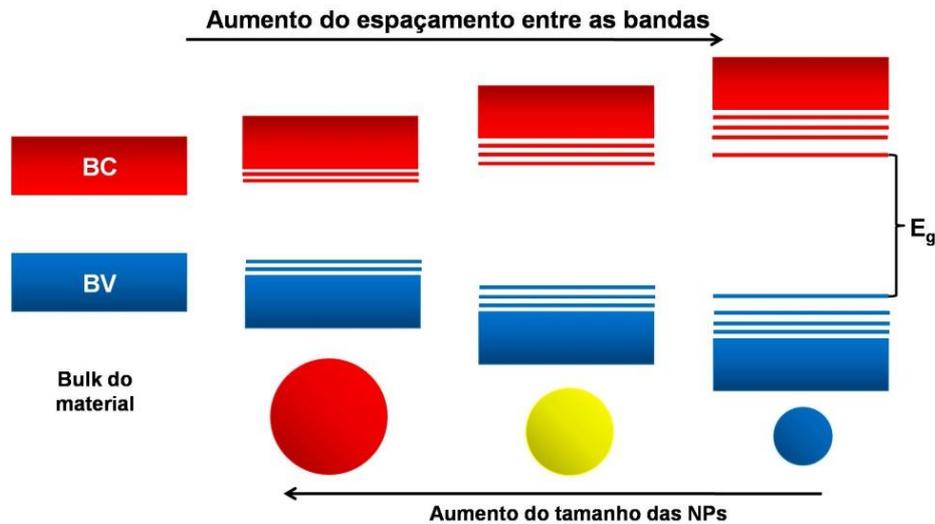
2.3 NANOPARTÍCULAS SEMICONDUTORAS

Para determinadas substâncias, o tamanho é um fator de extrema relevância que influencia diretamente suas características e, conseqüentemente, suas propriedades. Um material, ao ser reduzido à escala nanométrica, por exemplo, passa a apresentar características que não estavam presentes na sua contraparte em tamanho macroscópico (*bulk*). Essas novas características e propriedades adquiridas podem ser relevantes nas mais diversas aplicações tecnológicas como por exemplo no melhoramento de contraste em imagens de ressonância magnética e em técnicas de marcação celular utilizando NPs luminescentes (PEREIRA *et al.*, 2016; SANTOS, FARIAS, FONTES, 2008).

O E_g , diferença energética entre as BV e BC, é um dos parâmetros mais importantes a ser considerado quando se trata de semicondutores. Os valores de E_g para *bulk* de semicondutores são fixos e específicos para cada material. Os vários níveis energéticos existentes entre as bandas são tratados como contínuos devido a baixa diferença de energia que apresentam. À medida que o tamanho do material é reduzido para escalas menores que 20 nm, esses valores de E_g mudam e o efeito de confinamento dimensional começa a se tornar aparente. As diferenças de energia entre os níveis energéticos deixam de ser contínuas e passam a apresentar valores discretos entre eles, resultando em sua separação, o que é conhecido como efeito de tamanho quântico (KE, 2020).

Os pontos quânticos (PQ) (ou *quantum dots* - QD) são NCs semicondutores que apresentam esse efeito de tamanho nas suas três dimensões, ou seja, estão em regime de confinamento quântico, o que para semicondutores ocorre para tamanhos entre 2 e 10 nm, Figura 8. Quando um elétron (e^-) é promovido da BV para a BC e deixa uma vacância (h^+) na BV, forma-se o par e^-h^+ , chamado de éxciton, devido à interação Coulômbica entre as duas espécies. Quando o tamanho dos NCs é menor do que raio de Bohr do éxciton (a_B , distância média entre o e^- e h^+) é dito que esses NCs estão em regime de confinamento quântico, e passam a ser chamadas de PQs (PEREIRA *et al.*, 2016).

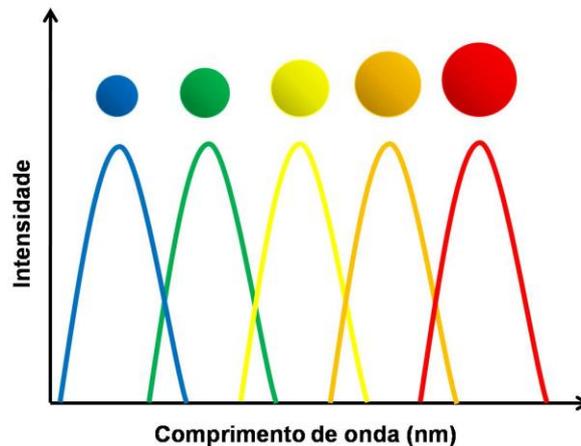
Figura 8 - Esquema ilustrando a relação entre o tamanho dos NCs de semicondutores e do espaçamento entre as BV e BC, E_g , gerando o efeito de confinamento quântico.



Fonte: Autor.

A emissão de fluorescência desses materiais está relacionada com as transições eletrônicas que ocorrem entre a BV e a BC (Figura 8). Dependendo do tamanho das partículas produzidas, e do tipo de material é possível obter suspensões coloidais que emitem luz em diferentes regiões do espectro eletromagnético. A Figura 9 demonstra a relação entre o tamanho dos PQs de um mesmo material e a região na qual eles emitem luz. Essa característica de dependência entre o tamanho e o comprimento de onda de emissão permite a utilização desses materiais para diversas técnicas de imagem como, por exemplo, a marcação celular após a devida funcionalização da superfície (PEREIRA *et al.*, 2016).

Figura 9 - Variação do comprimento de onda de emissão de PQs de materiais semicondutores em decorrência da variação de tamanho.



Fonte: Autor.

Enquanto para os PQs de composição binária II-VI os portadores de carga são o par e^-h^+ , para outros tipos de NCs de semicondutores os portadores de cargas podem ser os íons que constituem a estrutura cristalina. Devido à presença de defeitos de vacância estrutural, que geram esses portadores de carga, e a resposta desses à interação com o campo eletromagnético da luz, alguns NCs de semicondutores podem apresentar efeito conhecido como ressonância plasmônica. A ressonância plasmônica não é inteiramente dependente do tamanho das partículas, sendo a quantidade de portadores de carga presentes na estrutura o fator de maior importância (KRIEGEL *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018).

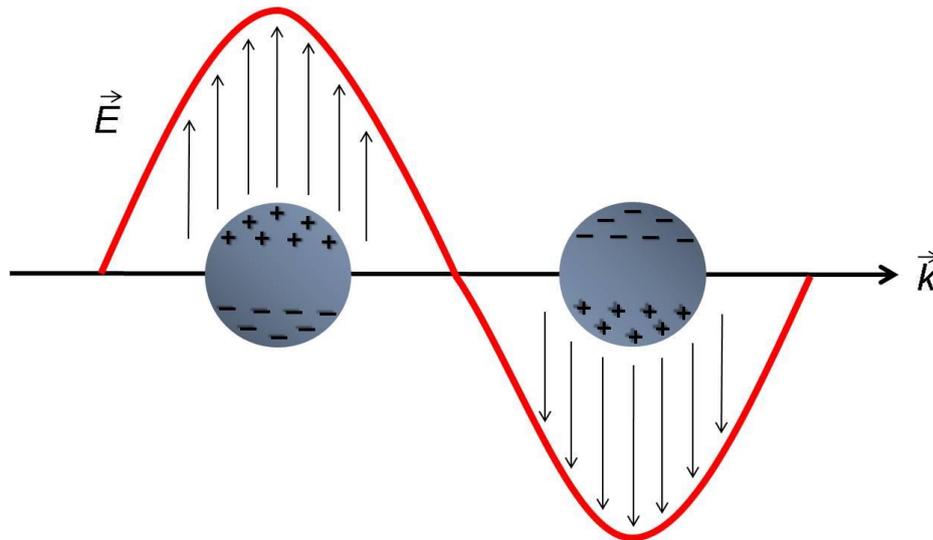
2.4 EFEITO PLASMÔNICO DE SUPERFÍCIE LOCALIZADO

O efeito plasmônico de superfície localizado (LSPR – *Localized Surface Plasmonic Resonance*) foi inicialmente observado em nanopartículas (NPs) de metais nobres, como o ouro e a prata, ambos apresentando absorção característica na região do espectro visível. Com o avanço dos estudos na área de NPs, observou-se que as NPs de cobre, óxidos metálicos e alguns semicondutores também apresentavam esse efeito (AGRAWAL *et al.*, 2018).

O LSPR consiste na oscilação coletiva dos portadores de carga na superfície da partícula em resposta ao campo eletromagnético da luz, onde as cargas positivas exercem o papel de força restauradora, enquanto as cargas negativas se movimentam

na direção oposta do campo elétrico (KRIEGEL et al., 2017; ZHANG et al., 2018). A Figura 10 demonstra o comportamento dos portadores de carga em uma NP metálica.

Figura 10 - Formação de dipolo elétrico em NPs metálicas e efeito da força restauradora devido à separação entre as cargas elétricas para uma NP metálica na presença de um campo eletromagnético (E).



Fonte: Autor.

Para os materiais macroscópicos (*bulk*), o movimento das cargas na superfície do material pode ser descrito utilizando-se o oscilador harmônico simples. Entretanto, nas NPs, esses transportadores de carga estão confinados a um espaço bem delimitado e de volume pequeno, o que localiza o plasmon na superfície da NP, conduzindo ao LSPR. Esse efeito causa forte absorção de energia na superfície da NP e a LSPR aparece quando a condição de ressonância, ω_{LSPR} , é cumprida (Equação 2) (KRIEGEL et al., 2017).

$$\omega_{LSPR} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{1 + 2\varepsilon_m} - \gamma^2} \quad (2)$$

onde ε_m representa a constante dielétrica no meio circundante à NP e γ o amortecimento causado pelos portadores de carga, somando-se às contribuições dos elétrons, fônons (quando presentes) e defeitos de rede ou impurezas. O termo γ , então, pode ser escrito na forma da equação 3, onde são levadas em consideração todas essas contribuições (KRIEGEL et al., 2017).

$$\gamma = \gamma_{e-e} + \gamma_{e-f\acute{o}non} + \gamma_{e-defeitos} + \gamma_{e-superf\acute{ı}cie} \quad (3)$$

O termo ω_P é chamado de frequência de plasma, ou seja, a frequência ressonante coletiva das cargas no *bulk* do metal, e pode ser descrito pela equação 4 (KRIEGEL et al., 2017).

$$\omega_P = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*}} \quad (4)$$

em que e é a unidade de carga elementar, ϵ_0 é a permissividade do espaço livre, n é a densidade de cargas e m^* é a massa efetiva das cargas (KRIEGEL et al., 2017).

Essas relações são válidas para NPs esféricas e pequenas o bastante para que a interação eletromagnética entre as partes do material seja quase instantânea e a excitação seja reservada apenas aos modos dipolares. Mudanças na densidade das cargas afetam diretamente a frequência de oscilação, gerando o deslocamento da banda de absorção do material. A densidade de cargas em metais macroscópicos como ouro ou a prata é da ordem de 10^{23} cm^{-3} e sua absorção localiza-se na região visível do espectro eletromagnético, enquanto semicondutores dopados possuem densidade em torno de 10^{21} cm^{-3} , absorvendo na região do infravermelho próximo, NIR (KRIEGEL et al, 2017).

A absorção plasmônica na região NIR dos NCs de semicondutores pode ser descrita em termos dos portadores de carga na BV, as quais assumem caráter metálico. A evidência de plasmon nos metais se deve a grande densidade de elétrons livres que apresentam, enquanto para os semicondutores, como os calcogenetos de cobre, a frequência da banda de plasmon é determinada pela quantidade de h^+ . A frequência, então, é determinada pela concentração das cargas e a energia correspondente a tal frequência é multiplicada pela constante de Planck (h). A Equação 5, a seguir, proveniente da teoria de Mie mostra como é calculado o coeficiente de extinção, $k_{ext}(\lambda)$, para NCs plasmônicos de semicondutores (ZHAO et al., 2009).

$$k_{ext}(\lambda) = 18\pi NV \varepsilon_m^{\frac{3}{2}} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\lambda[(2\varepsilon_m + \varepsilon_1(\omega))^2 + \varepsilon_2(\omega)^2]} \quad (5)$$

onde \mathbf{N} é o número de partículas, \mathbf{V} o volume das partículas, $\varepsilon_1(\omega)$ e $\varepsilon_2(\omega)$ são as partes real e imaginária da constante dielétrica, respectivamente, e ε_m a constante dielétrica do meio circundante ao NC. Os termos $\varepsilon_1(\omega)$ e $\varepsilon_2(\omega)$ decorrem da teoria de Drude, como mostrado na equação 6 (ZHAO *et al.*, 2009).

$$\omega_1(\omega_p) = \varepsilon_{core} - \frac{4\pi n e^2 \tau^2}{m^*(1 + \omega_p^2 \tau^2)} \varepsilon_2(\omega_p) = \frac{4\pi}{m^*} \frac{n e^2 \tau}{1 + (\omega_p \tau)^2} \quad (6)$$

onde ω_p é a frequência de plasma, e é a carga elementar, n é a concentração das cargas livres (ou seja, concentração de h^+ , no caso do calcogenetos de cobre), ε é a constante dielétrica, m^* é a massa dos transportadores de carga efetiva e τ é o tempo médio de relaxamento (ZHAO *et al.*, 2009).

Se o termo ε_2 for pequeno ou fracamente dependente de ω , a condição para a ressonância plasmônica é descrita como ' $2\varepsilon_m + \varepsilon_1 = 0$ ' e o termo ω_p pode ser obtido pela resolução da Equação 7 (ZHAO *et al.*, 2009).

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m^*(2\varepsilon_m + \varepsilon_{core})} - \frac{1}{\tau^2} = \frac{4\pi n e^2}{m^*(2\varepsilon_m + \varepsilon_{core})} \quad (7)$$

O que a Equação 7 indica é que λ diminui à medida que o valor de X (Cu_{2-X}Y) aumenta, ou seja, à medida que aumentam a concentração de cargas livres no NC o termo ω_p aumenta. A Equação 5 pode ser simplificada utilizando-se as equações 6 e 7, obedecendo a condição ' $2\varepsilon_m + \varepsilon_1 = 0$ ', e assumindo que $\omega_p^2 \tau^2 \gg 1$ para frequências óticas no NIR, o que é mostrado na Equação 8 (ZHAO *et al.*, 2009).

$$k_{ext}(\lambda) = \frac{18\pi NV \varepsilon_m^{\frac{3}{2}} m^* \omega_p^3 \tau}{\lambda 4\pi n e^2} = \frac{18NV \varepsilon_m^{\frac{3}{2}} \tau}{\lambda} \frac{(4\pi n e^2)^{\frac{1}{2}}}{m^{*\frac{1}{2}}(2\varepsilon_m + \varepsilon_{core})} \quad (8)$$

Da Equação 8 pode-se concluir que o coeficiente $k_{ext}(\lambda)$ em determinado comprimento de onda λ irá aumentar com o aumento da concentração de portadores

de carga $n^{1/2}$ (ou seja, aumentando o valor de X) e assumindo os valores de N e V como constantes (ZHAO *et al.*, 2009). A qualidade da LSPR obtida para dado material pode ser avaliada pela intensidade da banda de absorção produzida, podendo ser estimada pela largura da banda a meia altura (FWHM—*Full Width at Half Maximum*) (KRIEGEL *et al.*, 2017).

Enquanto em NPs de metais nobres como ouro e prata a LSPR é causada pela oscilação dos elétrons, em NCs de semicondutores o efeito é proveniente da oscilação das vacâncias na estrutura, o que no caso dos NCs de Cu_{2-x}Se deve-se a deficiência de íons de Cu. As LSPR nas NPs de metais nobres podem ser deslocadas para a região do IV a partir de modificações no tamanho e de mudanças no formato das NPs. Ao contrário do que ocorre nas NPs de metais nobres, os LSPR apresentados pelos calcogenetos de cobre não são tão dependentes do tamanho da partícula, podendo ser reduzidas (em tamanho) sem perder o efeito (ZHANG *et al.*, 2018).

O principal fator que controla o LSPR em NCs de semicondutores é a densidade de cargas no material (KRIEGEL *et al.*, 2017). Modificações nesse parâmetro podem ser atingidas pelo controle das condições sintéticas utilizadas. No caso de calcogenetos de cobre, por exemplo, a razão entre os precursores do calcogeneto e do cobre são determinantes para presença do efeito (STAM, BERENDS, DONEGA, 2016). O formato da partícula também tem papel importante na LSPR, tendo em vista que a depender do formato, podem existir diferentes LSPR decorrentes da oscilação das cargas em diferentes direções (KRIEGEL *et al.*, 2017).

Parte da energia utilizada para a formação da LSPR é liberada após a dispersão das cargas muito rapidamente. Esse movimento resulta no aquecimento da NP e, conseqüentemente, do meio, sendo esse aquecimento maior quanto maior o número de portadores de carga (KRIEGEL *et al.*, 2017). Essa propriedade dos NCs plasmônicos abre margem para diversas aplicações, como na terapia fototérmica e catálise (ZHAN *et al.*, 2018)

A taça de Lycurgus (Figura 11) é um dos primeiros exemplos da aplicação de NPs plasmônicas para conferir propriedades diferenciadas aos materiais. Na época, não havia sequer a compreensão do porquê da mudança de coloração do objeto sob incidência da luz. Mais tarde, com o conhecimento sobre as propriedades das NPs bastante desenvolvido, descobriu-se que o efeito visual se devia à presença de NPs de ouro e de prata que mudavam a coloração do objeto conforme a luz incidente era refletida ou transmitida (SANTOS *et al.*, 2016).

Figura 11 – Mudança de coloração na taça de Lycurgus decorrente da reflexão (esquerda) e da transmissão de luz (direita).



Fonte: <https://www.umbraldesconocido.com/ooparts/la-copa-de-licurgo/>.

2.5 CALCOGENETOS DE COBRE

Diferentemente dos óxidos metálicos, que apresentam LSPR devido à oscilação dos elétrons livre na BC, esse efeito nos calcogenetos de cobre decorre da oscilação coletiva das vacâncias na BV. (AGRAWAL et al., 2018). Em compostos em que a estequiometria é satisfeita (Cu_2Y) não é observado o efeito plasmônico. Isso se deve à ausência de defeitos provenientes de vacâncias catiônicas no NC. (STAM, BERENDS, DONEGA, 2016).

A aplicação desses NCs está diretamente ligada ao controle de tamanho e forma dos NCs. Esses compostos possuem grande variedade de formatos que podem ser obtidas, tais como nanodiscos, nanoplaquetas, nanofolhas, nanofios (KAUR, KAUR, SINGH, 2016). O controle dessas características se deve à manipulação dos parâmetros sintéticos (como a temperatura, pH, concentração dos precursores, estabilizantes), além do método de síntese utilizado (LIU et al, 2013).

Alguns dos métodos utilizados na preparação de calcogenetos de cobre são as sínteses solvotermiais (KONG et al., 2019; XU et al., 2019), hidrotermais, decomposição térmica, precipitação química (LIEW et al., 2019), injeção à quente (WOLF et al., 2015; MARBELA et al., 2017; GAN et al., 2019) e microondas (ZHOU et al., 2017). Devido à diversidade de estequiometrias possíveis apresentadas para esses compostos, os calcogenetos de cobre apresentam grande número de estruturas

crystalinas (KAUR, KAUR, SINGH, 2016; LIEW *et al.*, 2019). A Tabela 1 apresenta algumas das estruturas possíveis para os calcogenetos de cobre em função da sua estequiometria.

Tabela 1 - Algumas das fases cristalinas possíveis para os calcogenetos de cobre.

Nome	Estequiometria	Estrutura cristalina
Baixa calcocita	$\text{Cu}_{1,991-1,995}\text{S}$	Monoclínica
Alta calcocita	Cu_{2+x}S	Hexagonal
Djurleíta	$\text{Cu}_{1,96}\text{S}$	Monoclínica
Digenita	$\text{Cu}_{1,8}\text{S}$	Cúbica
Roxbita	$\text{Cu}_{1,78-1,81}\text{S}$	Triclínica
Anilita	$\text{Cu}_{1,75}\text{S}$	Ortorrômbico
Covelita	CuS	Hexagonal
Belidoíta	Cu_2Se	Monoclínica
Berzelianita	$\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$	Cúbica
Atabascaíta	Cu_5Se_4 ou $\text{Cu}_{1,25}\text{Se}$	Ortorrômbico
Umangita	Cu_3Se_2 ou $\text{Cu}_{1,5}\text{Se}$	Tetragonal
Klockmannita	CuSe	Hexagonal
Marcasita	CuSe_2 ou $\text{Cu}_{0,5}\text{Se}$	Ortorrômbico
Weisita	Cu_2Te Cu_7Te_4 ou $\text{Cu}_{1,75}\text{Te}$	Hexagonal Trigonal
Ricardita	Cu_4Te_3 ou $\text{Cu}_{1,33}\text{Te}$	Tetragonal
Vulcanita	CuTe	Ortorrômbico
Pirita	CuTe_2 ou $\text{Cu}_{0,5}\text{Te}$	Hexagonal

Fonte: AGRAWAL *et al.*, 2018 (Adaptado).

Diferente dos teluretos e selenetos de cobre, os sulfetos de cobre estequiométricos (Cu_2S) não são estáveis à temperatura ambiente e rapidamente se degradam para suas versões não-estequiométricas. Devido às propriedades e potenciais aplicações dos selenetos de cobre, muitos pesquisadores têm se dedicado ao estudo de novos métodos de preparação. Trata-se de um semicondutor do tipo p que possui boa aplicabilidade no campo energético, principalmente, em células solares (XIE *et al.*, 2002) filtros ópticos, material de janela, aparelhos óptico-eletrônicos (BHUSE *et al.*, 2003), e terapia fototérmica (PTT – *Photothermal Therapy*) (HESSEL *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2018).

Os selenetos de cobre também podem ser aplicados no desenvolvimento de métodos analíticos, como no trabalho de Zhang em colaboração com Xia (2016), onde NCs plasmônicos de Cu_{2-x}Se foram utilizadas para o desenvolvimento de um método colorimétrico para detecção de íons de mercúrio.

2.5.1 Síntese de NCs de Seleneto De Cobre

Na literatura são relatadas diversas metodologias para preparação de selenetos de cobre, com modificações tanto nos precursores como nas técnicas de preparação utilizadas.

Xie e colaboradores (2002) estudaram algumas metodologias para produção de selenetos de cobre aplicando a técnica de irradiação sonoquímica para a obtenção de NCs com diferentes estequiometrias (Cu_{2-x}Se , $\beta\text{-CuSe}$ e Cu_3Se_2) variando parâmetros como estabilizante, a razão entre os precursores de cobre e selênio e os solventes utilizados, que consistiram em misturas proporcionais de água com heptano, hexanol, etanol e ciclohexano. Os autores concluíram que a morfologia dos NCs foi diretamente influenciada pelos tipos de estabilizante e solventes utilizados.

Hessel e colaboradores (2011) descrevem a síntese de Cu_{2-x}Se em oleilamina com tamanho aproximado de 16 nm. O método sintético empregado foi a injeção à quente e os NCs foram revestidos por um polímero anfifílico com o objetivo de favorecer a interação entre as partículas e os sistemas biológicos. O material produzido foi utilizado em terapia fototérmica, tendo a eficiência de transdução fototérmica 22% superior aos resultados obtidos pelo método que utilizava a NPs de ouro.

Como já mencionado anteriormente, a natureza dos precursores é determinante nas características do material produzido. No trabalho desenvolvido por Liu e colaboradores (2013), foram estudadas metodologias sintéticas em meio orgânico, baseadas na utilização de oleilamina (OAm) e ácido oléico (AO), para a produção de NPs de $\text{Cu}_{2-x}(\text{S}, \text{Se})$ e estudaram seus efeitos no controle do tamanho das NPs produzidas, além das propriedades elétricas desse material. Paralelamente, as sínteses baseadas em OAm foram obtidas misturas das fases CuSe e Cu_{2-x}Se , a utilização do AO diminuiu a dispersão de tamanho e induziu a formação apenas da

fase Cu_{2-x}Se . O trabalho também explorou misturas entre esses dois solventes para avaliar o deslocamento da LSPR e a relação dessa com o índice de refração do solvente.

A maioria desses procedimentos sintéticos descritos na literatura utiliza solventes orgânicos (LI *et al.*, 2007; KRIEGEL *et al.*, 2011; ; WANG *et al.*, 2011; HSIANG *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2013; BALITSKII *et al.*, 2014; LESNYAK *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2018; GAN *et al.*, 2019). Além da toxicidade desses solventes, deve-se levar em consideração, também, o custo desses precursores e os resíduos gerados. Apesar de poderem gerar metodologias e produtos com boas características, não são atrativos financeira e ambientalmente.

Agrega-se a essas desvantagens a necessidade de haver etapas adicionais, pós-síntese, de acordo com a aplicação desejada para o material, como no caso da metodologia desenvolvida por Liu e colaboradores (2018). Nesse trabalho, os autores precisaram realizar uma etapa para modificar a superfície dos NCs, inicialmente estabilizadas por OAm, e substituir pelo estabilizante TWEEN 20, que é solúvel em água. Essa modificação se fez necessária para que fosse possível aplicar o material em PTT, o que requer NCs que tenham afinidade com a água e, conseqüentemente, meios biológicos.

As sínteses em meio aquoso são, então, boas alternativas para produzir materiais que não precisam de etapas adicionais para serem aplicados. Até o momento, existem poucas metodologias relatadas na literatura em meio aquoso, como demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Diferentes métodos de obtenção de NCs de seleneto de cobre em meio aquoso descritos na literatura até o presente estudo.

Método	Precursor		Estabilizante	NCs	Referência
	Cu ⁺	Se ²⁻			
Irradiação por raios-γ	Cu(CH ₃ COO) ₂	Na ₂ SeSO ₃	*	Cu _{1.87} Se	QIAO et al., 2000.
Reação redox	CuCl ₂	Se0	*	Cu _{2-x} Se	ZHANG et al., 2000.
Eletroquímico	CuSO ₄	H ₂ SeO ₃	*	Cu _{1,75} Se, Cu ₃ Se ₂ / Cu _{2-x} Se / Cu ₀ e Cu ₃ Se ₂ / Cu _{2-x} Se	JAGMINAS et al., 2006.
Síntese galvânica	Cu0	Na ₂ SeSO ₃ / Se0	*	CuSe e Cu _{2-x} Se	YANG et al., 2009
Precipitação química (one-pot)	Cu(acac) ₂ , Cu(Ac) ₂	SeC(NH ₂) ₂ , SeO ₂ e Se0	Oleilamina, 1-octadeceno e ácido oléico	CuSe e Cu _{2-x} Se (NPs e nanobastões)	XIAO et al., 2012
Precipitação química	CuSO ₄	Na ₂ SeSO ₃	Terpineol	Cu ₃ Se ₂ , Cu ₃ Se ₂ /CuSe	ZHANG et al., 2016a
Precipitação química	CuSO ₄	SeO ₂	PVP	Cu _{1,87} Se e Cu _{2-x} Se:FeCl ₃	ZHANG et al., 2018
Precipitação química	CuCl ₂	Se0	*	CuSe	LIEW et al., 2019

*Não foram utilizados.

Fonte: Autor.

Quiao e colaboradores (2000) produziram NCs de Cu_{1,87}Se à temperatura ambiente utilizando a irradiação de raios-γ como método de preparação. Nesse estudo foi investigada a influência do pH e da coordenação dos íons de cobre para a obtenção dos NCs com a estequiometria obtida e com tamanho de 10 nm. Já o trabalho de Zhang *et al.* (2000) produziu NCs de Cu_{2-x}Se através de reações redox em meio aquoso alcalino. Nesse estudo foram obtidos NCs com tamanho em torno de 16 nm.

Jagminas *et al.* (2006) produziu NCs de seleneto de cobre por via eletroquímica, obtendo misturas das fases Cu_{2-x}Se, Cu₃Se₂ e de cobre metálico. O estudo conclui que as composições que foram obtidas são decorrentes,

principalmente, da composição do meio reacional. Foi notado também o decréscimo do pH conforme a razão entre os precursores de cobre e selênio se aproximava de 2:1, respectivamente, levando a formação da fase $\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$ quase pura.

O trabalho de Yang e colaboradores (2009) obteve NCs de CuSe na forma hexagonal e Cu_{2-x}Se na fase clautalita, utilizando método de síntese galvânica em meio alcalino e o 1-tioglicerol como agente catalizador. Também foi investigado o efeito do potencial do circuito aberto na formação das diferentes fases sintetizadas no processo.

Xiao *et al.* (2012) desenvolveu um método para síntese *one-pot* de NCs de Cu_{2-x}Se e CuSe com tamanho e formato controlados apenas pela troca dos precursores no meio reacional. A capacidade de dos NCs no transporte elétrico também foi investigado, tendo os nanobastões de Cu_{2-x}Se obtido melhor performance em relação às demais versões sintetizadas.

Zhang e colaboradores (2016a) prepararam NCs de calcogeneto de cobre em meio aquoso variando a razão molar Cu:Se, obtendo partículas com diferentes estruturas cristalinas. Utilizando a razão molar Cu:Se de 1:2 durante a síntese obtiveram cristais de Cu_3Se_2 de fase tetragonal. Entretanto, ao utilizar razões molares de Cu:Se de 1:4 e 1:6 obtiveram a mesma fase tetragonal juntamente com planos hexagonais do CuSe.

No trabalho de Zhang e colaboradores (2018) foi descrita uma metodologia para sintetizar partículas de Cu_{2-x}Se e posterior ligação com íons Fe^{3+} para melhorar a capacidade de conversão energética das partículas e utilização em terapia fototérmica (PTT). Os resultados obtidos indicaram que a oxidação de NCs estequiométricos Cu₂Se a Cu_{2-x}Se , aumentou a LSPR devido ao aumento das vacâncias de cobre. Além disso, os autores verificaram que a intensidade da LSPR diminui com a dopagem com Fe^{3+} .

Já o grupo de Liew (2019) propôs uma metodologia para síntese de CuSe, baseada na precipitação química em meio altamente alcalino para estudo das propriedades do material produzido. Os autores obtiveram NCs com tamanho entre 30 e 40 nm, com estequiometria Cu:Se de 1:1.

As propostas de preparação desses NCs em meio aquoso tornam-se ainda mais atrativas quando se trata de metodologias *one-pot*, ou seja, todas as etapas são realizadas em um único meio reacional, o que agrega facilidade de execução aos procedimentos propostos, além de atender às demandas da sociedade cada vez mais preocupada com os impactos causados pelas ações humanas no planeta.

3 OBJETIVOS

Desenvolver uma nova metodologia tipo *one-pot* para síntese coloidal de nanocristais de seleneto de cobre (Cu_{2-x}Se) em meio aquoso, que apresentam efeito de ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR – *Localized Surface Plasmonic Resonance*) na região do infravermelho próximo.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

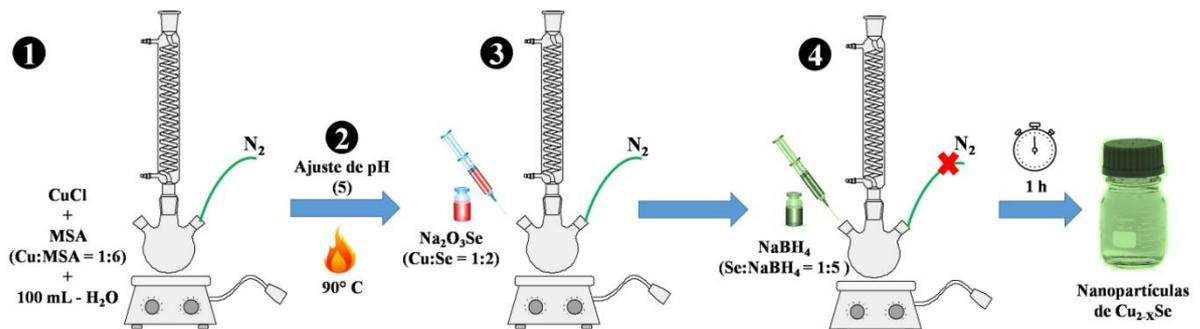
- Desenvolver uma metodologia sintética aquosa para NCs de Cu_{2-x}Se que seja reprodutível e que produza NCs estáveis;
- Otimizar os parâmetros de síntese para a obtenção de NCs com banda de plasmon no infravermelho próximo;
- Caracterizar por espectroscopia de absorção UV-Vis-NIR os nanocristais obtidos;
- Caracterizar estruturalmente os materiais produzidos através das técnicas de espectroscopias de infravermelho médio e Raman, difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE Cu_{2-x}Se

A metodologia desenvolvida segue o esquema descrito na Figura 12. A razão molar entre o cobre e o estabilizante utilizado foi de 1:6 devido a resultados obtidos em trabalhos anteriores. A razão entre a quantidade do agente redutor utilizado, borohidreto de sódio (NaBH_4), ou BHS, e do precursor de selênio foi de 1:5. O tempo de síntese inicial foi estabelecido em 5h e, posteriormente, reduzido para 1h.

Figura 12 - Esquema representativo para o procedimento sintético das NPs de Cu_{2-x}Se .



Fonte: Autor.

1 – Inicialmente adicionou-se ao balão de 3 bocas, conectado ao sistema de refluxo, 0,1 mmol (0,01 g) de cloreto de cobre (CuCl , 90,0% Vetec), 0,6 mmol (0,0910 g) do estabilizante ácido mercaptossuccínico (MSA, 99,0% Sigma-Aldrich) e 100 mL de água ultra-pura (resistividade até $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), mantendo-se sob agitação e gás N_2 à temperatura ambiente, de 28 a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Após as adições, a solução se torna amarelada, mas rapidamente torna-se turva devido a formação do complexo MSA-Cu, já que o CuCl possui baixa solubilidade (ATKINS, JONES, 2012).

2 – Após completa homogeneização, ajustou-se o pH do sistema para 5 com solução de hidróxido de sódio (NaOH , $\geq 98,0\%$ Sigma-Aldrich) $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Após o ajuste do pH, com a solução tornando-se transparente, iniciou-se o aquecimento até que o sistema atingisse $90 \text{ }^\circ\text{C}$. O fluxo de gás permaneceu constante e o balão foi

devidamente vedado deixando apenas uma válvula para diminuir a pressão interna no balão.

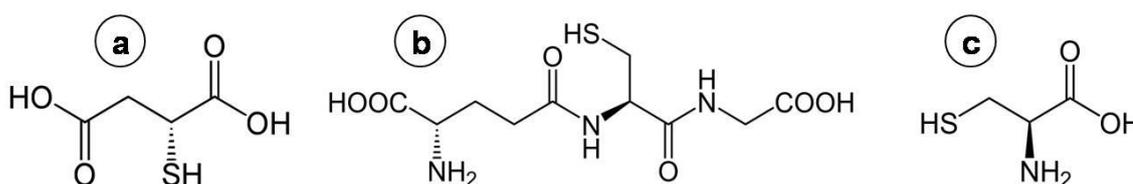
3 - Após estabilização da temperatura injetou-se ao sistema 10 mL de solução $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,2 mmol) de selenito de sódio ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Se}$, 99,0% Sigma-Aldrich). Nesse momento a solução adquiriu coloração alaranjada.

4 – Por fim, injetou-se 1 mmol (0,0375 g) do agente redutor, BHS (NaBH_4 , 98,0% Sigma-Aldrich), previamente solubilizado com 3 mL de água ultra pura, e o sistema foi fechado. Após a adição do BHS o sistema foi mantido sob agitação e aquecimento por 1 hora. A atmosfera de N_2 foi mantida durante 20 minutos após a adição do BHS. A solução tornou-se instantaneamente negra, após adição do redutor, e, com o passar do tempo, a tonalidade tornou-se menos intensa e adquiriu coloração esverdeada.

Após o final do processo, as sínteses foram acondicionadas integralmente em frascos de vidro para posterior caracterização.

Foram feitos testes com diferentes tipos de agentes estabilizantes para verificar qual produziria as bandas de LSPR com maior intensidade e resultados mais reprodutíveis. Além do MSA, foram utilizados também os estabilizantes glutathiona (Glu) e L-cisteína (Cys), cujas estruturas moleculares são apresentadas na Figura 13.

Figura 13 - Moléculas dos agentes estabilizantes utilizados: (a) Ácido mercaptosuccínico (MSA), (b) Glutathiona e (c) L-Cisteína.



Fonte: ChemSketch.

Para efeito de comparação, foi desenvolvida a síntese estequiométrica (onde a razão entre o Cu e o Se era de 2:1, ou Cu_2Se). Para isso, foi utilizado os mesmos procedimentos e valores praticados na síntese do Cu_{2-x}Se , excetuando pela mudança na concentração da solução de selenito de sódio utilizada (foi utilizada solução de selenito de sódio $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$), 0,05 mmol.

É sabido que para que os NCs apresentem LSPR é necessário que haja vacâncias na estrutura do composto, ou seja, ausências de íons Cu^+ . Em sistemas estequiométricos não existem vacâncias deste íon, por isso não existe a presença de LSPR em NCs que tem sua estequiometria satisfeita (STAM, BERENDS, DONEGA, 2016).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS

Os NCs produzidos foram caracterizados óptica e estruturalmente utilizando-se as técnicas de espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-Vis-NIR), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) e difratometria de raios-X (DRX).

4.2.1 Espectroscopia de Absorção Eletrônica

Esta técnica é utilizada para avaliação inicial no material produzido. A partir das medidas de absorção pode-se confirmar a presença ou não da banda de ressonância plasmônica. Para tal, foi utilizado o espectrofotômetro Cary 5000 UV-Vis-NIR (Agilent Technologies) do Laboratório de Química do Departamento de Física da UFPE. O equipamento opera na faixa de 200 a 3300 nm. As medidas foram realizadas na faixa espectral de 400 a 1800 nm, utilizando-se cubetas de 2 mm e amostras diluídas em água (proporção de 1:1).

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram necessárias para determinar a morfologia e distribuição de tamanho das partículas produzidas através de imagens de alta resolução (HR-TEM), confirmar sua composição por meio da análise por energia dispersiva de raios-X (EDX) e também observar as distâncias interplanares para ajudar em sua caracterização estrutural. Para isso, foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão (TECNAI GF20) do Laboratório de

Caracterização Estrutural da Universidade Federal de São Carlos, que opera a 200 kV.

Para as medidas, os NCs foram diluídos numa razão de amostra/água de 1:10 e depositadas em grades de ouro revestidas com polímero *lacey carbon* com 200 mesh de diâmetro de poro.

4.2.3 Difractometria de Raios-X

A análise do padrão de difração de raios-X é necessária para determinar a estrutura cristalina dos NCs produzidos. Como o material possui muitas fases possíveis, dependendo da estequiometria do material produzido, essa é uma técnica essencial para a classificação do material.

Como os sistemas apresentam-se bastante sensíveis ao O₂(g), desenvolveu-se um protocolo para obtenção das amostras na forma de pó, de forma a minimizar esta interferência. As amostras foram inicialmente precipitadas por meio de congelamento, a $T < 0^\circ \text{C}$, para promover a desestabilização da suspensão coloidal. As amostras foram centrifugadas e foi retirado o líquido sobrenadante. Em seguida, foi adicionada acetona (98%, Dinâmica) ao material precipitado e este foi acondicionado em dessecador com sílica para evaporação do solvente. O material em pó foi utilizado nesta e nas demais análises.

Os difratogramas foram obtidos utilizando o equipamento D2 Phaser (Bruker) do Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE. O equipamento opera a uma potência máxima de 300 W (30 kV x 10 mA) e utiliza como fonte de raios-X um tubo com ânodo de cobre (Cu-K α = 1,54 Å). As aquisições dos difratogramas foram feitas com tempo de 1,5 s e incremento de 0,016 s, com varredura 2θ de 10 a 70°.

4.2.4 Espectroscopia de Absorção No Infravermelho

Os espectros de infravermelho médio das amostras em pó foram obtidos utilizando-se o equipamento Spectrum 400 (PerkinElmer) da Central Analítica do

Departamento de Química Fundamental da UFPE. A aquisição dos espectros foi feita utilizando pastilhas de KBr com pequena quantidade da amostra. A faixa de aquisição utilizada foi de 4000 a 400 cm^{-1} , com média de 32 varreduras.

4.2.5 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos NCs em pó foram adquiridos com o equipamento Senterra II (Brucker) do Instituto de Criminalística do Estado de Pernambuco, que conta com objetiva de 50x. Para a aquisição dos espectros foi utilizado laser de 735 nm e potência de 50 mW. Foram realizadas 5 co-adições e o tempo de integração utilizado foi de 3 s. A amostra foi seca de acordo com o procedimento já mencionado anteriormente no tópico de difratometria de raios-X.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A metodologia desenvolvida para a produção dos NCs de Cu_{2-x}Se foi baseada no que já existe na literatura, mas utilizam solventes orgânicos e temperaturas elevadas. A utilização da síntese aquosa foi testada por poucos trabalhos, como já descrito na Tabela 2, tendo em vista o crescente interesse do meio científico em desenvolver procedimentos que sejam mais sustentáveis, e, se possível, com custo operacional relativamente reduzido. Nesse contexto, neste trabalho foi desenvolvido um procedimento no qual o solvente utilizado é a água. Além disso, trata-se de uma metodologia *one-pot*.

Para o desenvolvimento dos NCs de seleneto de cobre foram selecionados alguns parâmetros que são considerados significativos para obtenção da LSPR os quais são: razão molar Cu:Se, o pH, a temperatura de síntese e razão molar entre o precursor de Se e o agente redutor BHS (Se:BHS).

Sintetizar esses NCs em meio aquoso torna-se um desafio devido à limitação que se pode ter na variação de alguns parâmetros, como temperatura, por exemplo. É normal encontrar trabalhos na literatura nos quais se utilizam solventes orgânicos, com temperaturas de síntese que facilmente superam os 200°C (HSIANG *et al.*, 2013; BALISTSKII *et al.*, 2014; KRIEGEL *et al.*, 2011; LESNYAK *et al.*, 2015), enquanto as sínteses aquosas possuem como condição limite a temperatura de ebulição da água, fator cinético que é determinante para as características e, conseqüentemente, para as propriedades finais dos sistemas obtidos.

A metodologia sintética foi testada utilizando-se o ácido mercaptossuccínico (MSA) como estabilizante, uma vez que esse ligante tem apresentado melhores resultados em termos de estabilidade coloidal de PQs e também permite sua posterior aplicação em sistemas biológicos, através de processo de bioconjugação. Após o ajuste das condições experimentais foi possível obter suspensões coloidais estáveis de Cu_{2-x}Se (Figura 14), utilizando-se uma razão molar Cu:Se de 1:2, Cu:MSA 1:6 e Se: NaBH_4 1:5.

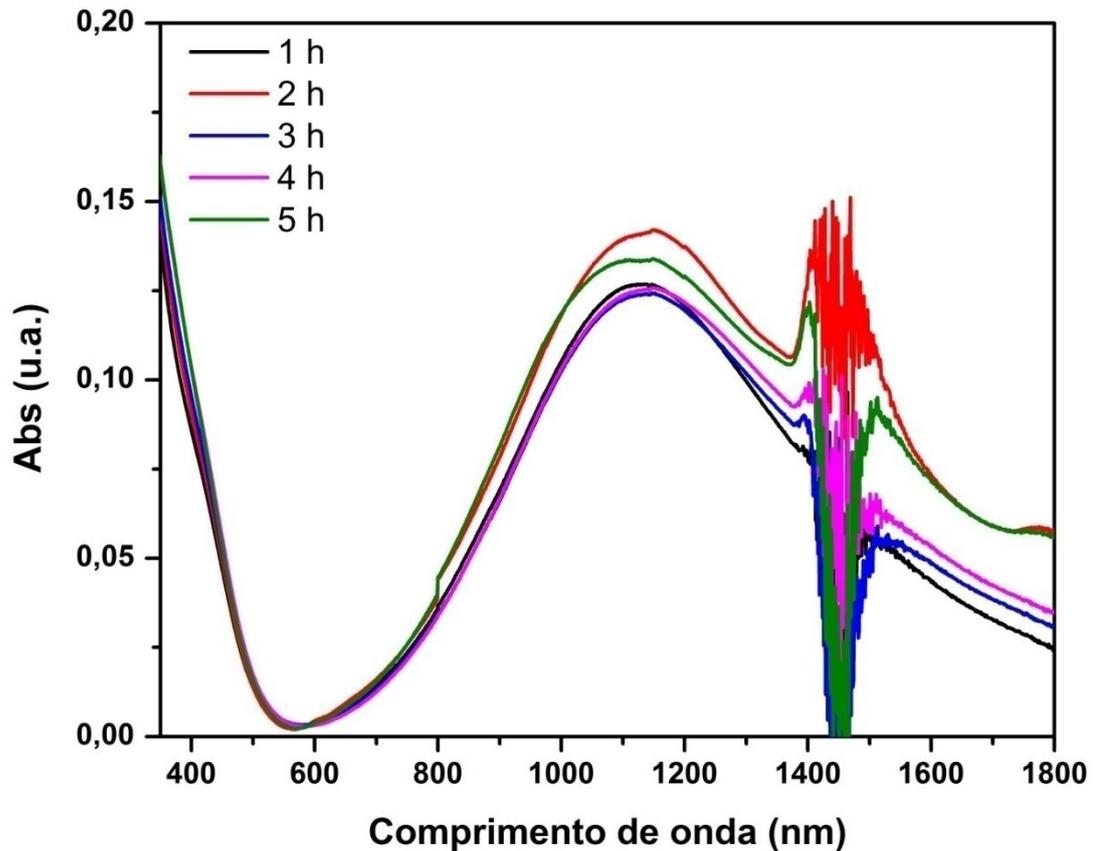
Figura 14 - Suspensão coloidal dos NCs de Cu_{2-x}Se estabilizados com MSA após o final da síntese.



Fonte: Autor.

Inicialmente, a metodologia desenvolvida para a síntese dos NCs tinha duração de 5 horas. Entretanto, o monitoramento dos sistemas através de espectroscopia de absorção no UV-Vis-NIR realizadas em alíquotas retiradas a cada hora demonstraram que a LSPR dos NCs produzidos se mantém estável ao decorrer de toda a síntese, após 1 hora do preparo inicial. O comportamento da LSPR dos NCs produzidos pode ser observado na Figura 15.

Figura 15 - Espectros de absorção UV-Vis-NIR para a síntese coloidal aquosa dos NCs de Cu_{2-x}Se estabilizadas com MSA, modificando o tempo de síntese (1-5 h, pH 5, N_2 , 90 °C).



Fonte: O autor.

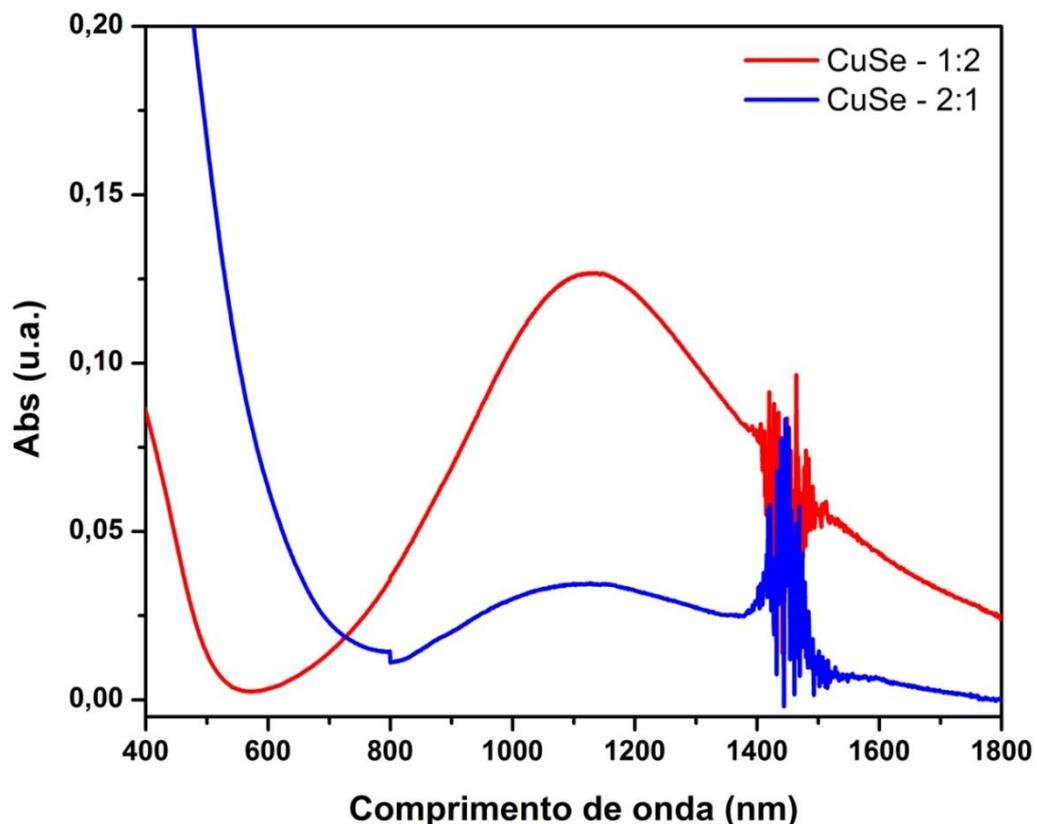
A partir dos resultados e da evidência da estabilidade coloidal dos NCs (Figura 18) ao longo do tempo de síntese, reduziu-se o tempo para 1h. A intensidade, perfil espectral e posição da LSPR (1124nm) estão em concordância com os dados obtidos na literatura, Liu e colaboradores (2018). Nesse trabalho foram sintetizados NCs de Cu_{2-x}Se em meio de oleilamina sob temperatura de 200°C e, posteriormente, efetuou-se a troca dos ligantes de superfície utilizando-se TWEEN 20 para atribuir características hidrofílicas aos NCs, as quais possuíam um máximo de LSPR por volta de 1100 nm, semelhante à que foi obtida no presente trabalho.

Zhang e Xia (2016) também obtiveram NCs de Cu_{2-x}Se em meio aquoso com perfil espectral da LSPR semelhante ao que foi obtido no presente trabalho, entretanto com pico máximo de absorção por volta de 980 nm. Essa variação decorre da diferença de estequiometria e, conseqüentemente, da quantidade de portadores de

carga presentes na estrutura do NC. Para estabilização dos NCs foi utilizado o cloreto de poli-alilamina.

As LSPRs são apresentadas por NCs que apresentam defeitos de vacância de cobre na estrutura, no caso dos calcogenetos de cobre, tornando necessária a não-estequiometria do material produzido. Para comparar a LSPR obtida para os NCs de Cu_{2-x}Se , também foi desenvolvida uma metodologia para produção dos NCs que não apresentam a LSPR, ou seja, as estequiométricas (ou Cu_2Se). Para isso, modificou-se apenas a quantidade de selênio adicionado ao meio reacional, mantendo-se os outros parâmetros constantes. A Figura 16 mostra o resultado obtido para essas amostras em comparação com a versão não-estequiométrica.

Figura 16 - Variação da estequiometria dos NCs de seleneto de cobre monitorada através de espectroscopia de absorção do UV-Vis-NIR. A linha azul para os NCs não-estequiométricos (Cu_{2-x}Se) e a linha vermelha para os estequiométricos (Cu_2Se) (1 h, pH 5, N_2 , 90 °C).



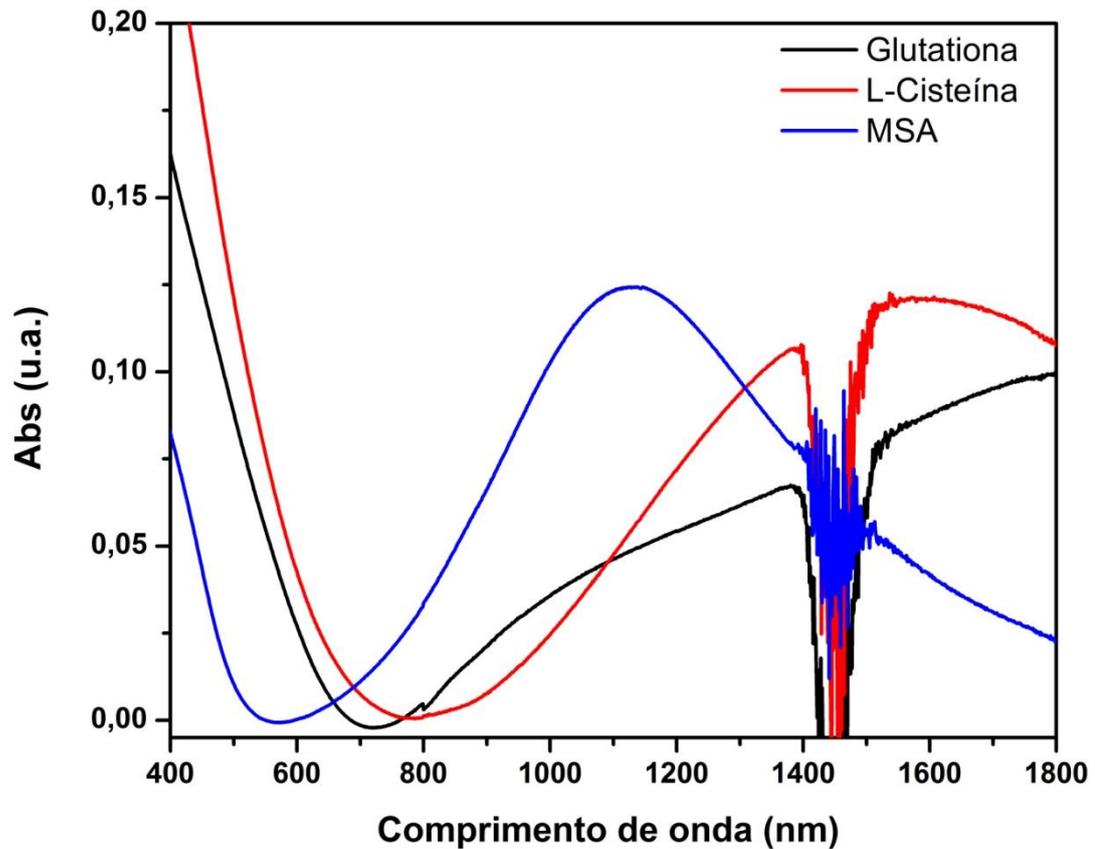
Fonte: O autor.

Apesar de terem sido utilizadas quantidades de precursores teoricamente suficientes para satisfazer a estequiometria dos NCs de Cu_2Se , esse ainda apresenta LSPR com baixa intensidade. Isto indica que este se trata de NCs não-estequiométricos, entretanto com menor quantidade de defeitos estruturais.

Como já discutido anteriormente neste trabalho, os precursores utilizados influenciam significativamente a formação dos NCs, tanto as proporções utilizadas quanto a natureza dos mesmos. Pequenas modificações no que é utilizado na síntese modifica totalmente as características dos NCs produzidos. Como o propósito é obter LSPRs tão intensas quanto forem possíveis, pode-se recorrer à substituição de alguns precursores a fim de atingir este objetivo.

Foi estudado o efeito da mudança do agente estabilizante para controlar a intensidade, posição e definição da LSPR nos NCs. Como discutido por Xie e colaboradores (2002), esses agentes podem direcionar a formação dos NCs e assim determinar sua forma e tamanho. Assim, no presente trabalho foram utilizados dois tipos diferentes de moléculas tioladas, glutathiona (Glu) e L-cisteína (Cys), os quais tem sua estrutura molecular descrita na Seção 3.1, Metodologia Experimental, Figura 13. Além de estudar o efeito desses ligantes na LSPR nos NCs, também foi analisada a consequência desses nos valores de largura à meia altura da banda FWHM. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 17.

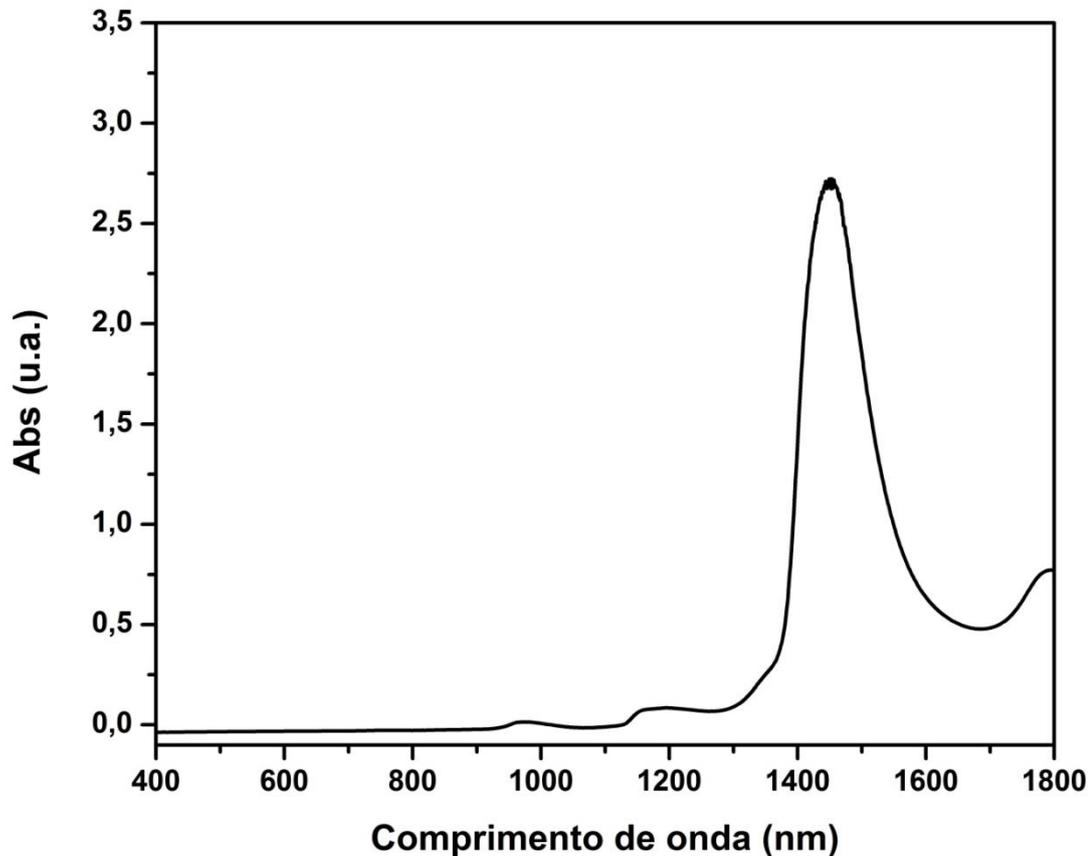
Figura 17 - Espectros de absorção UV-Vis-NIR para os NCs sintetizados com diferentes estabilizantes tiolados (1 h, pH 5, N₂, 90 °C).



Fonte: O autor.

A partir da Figura 17, percebe-se que o MSA, de fato, produz NCs com bandas LSPR mais estreitas e mais bem definidas em relação aos outros estabilizantes utilizados. A modificação na natureza dos ligantes torna a banda LSPR muito mais alargada nos casos dos NCs estabilizados por Glu e Cys, deslocando seu máximo de intensidade para a região do NIR. Nessa região as bandas de primeiro sobretom da água (em torno de 1400 nm) têm forte absorção, como pode ser observado na Figura 18.

Figura 18 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR da água, mostrando suas bandas de absorção características.



Fonte: O autor.

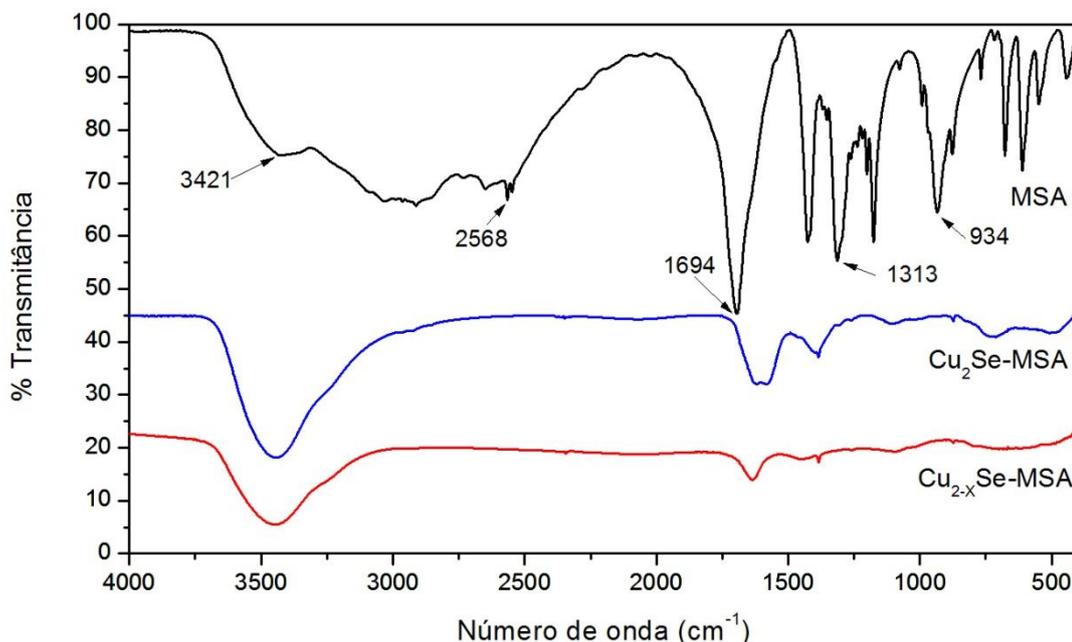
Devido ao fato dos NCs de Cu_{2-x}Se terem banda com máximo de absorção na mesma região que o solvente (água), o sinal torna-se muito ruidoso. Além do mais, uma das características buscadas nas LSPRs é que sejam bem definidas, ou seja, que possuem baixo valor de FWHM, característica que foi melhor observada nos NCs estabilizados com MSA. O maior alargamento na banda de LSPR apresentado pelo NCs estabilizados por Glu e Cys pode estar relacionado à presença de grupos nitrogenados na estrutura desses estabilizantes (Figura 13). Conforme aumenta a presença desses grupamentos, mais alargada se torna a LSPR resultante. Isso pode indicar que esses grupos estejam fornecendo carga para a estrutura dos NCs, favorecendo a diminuição dos defeitos.

No trabalho desenvolvido por Balitskii e colaboradores (2014), foi demonstrado que é possível deslocar a LSPR dos NCs de acordo com as características elétricas

dos ligantes de serem doadores ou aceptores de elétron. Segundo eles, efetuar a troca pós-sintética utilizando ligantes que tenham característicasceptoras de carga irá favorecer o aumento da densidade de cargas positivas na estrutura do NC, ou seja, aumentar o número de defeitos. O que pela Equação 8 (seção 1.2, Fundamentação teórica) irá deslocar a LSPR para valores de comprimento de onda maiores. Entretanto, esse tipo de procedimento pode ser laborioso, já que se trata de uma etapa adicional que pode ser eliminada se forem utilizados os ligantes específicos já no procedimento inicial.

A presença do ligante na superfície do NC de seleneto de cobre pode ser avaliada pelo espectro de FTIR desses NCs comparados ao espectro padrão do estabilizante. Espera-se que o perfil espectral dos NCs seja ligeiramente distinto do MSA, apenas com algumas ausências decorrentes das ligações realizadas por essa molécula. A Figura 19 apresenta a comparação entre os espectros do MSA, o sistema $\text{Cu}_2\text{Se-MSA}$ e o sistema $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-MSA}$.

Figura 19- Espectros de infravermelho para as amostras de Cu_{2-x}Se e Cu_2Se produzidas.



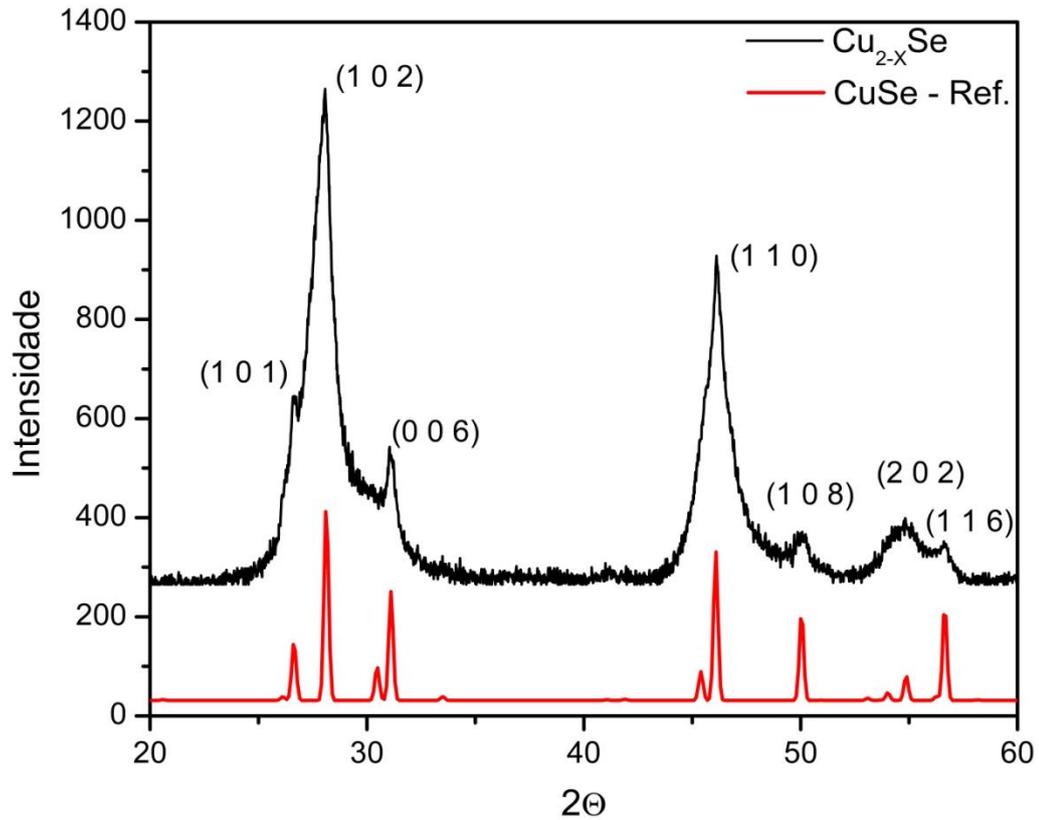
Fonte: O autor.

Como mostrado na Figura 19, percebe-se que algumas das bandas características do MSA foram suprimidas pela ligação desse na superfície do NC. O

desaparecimento da banda em 2560 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação –SH, posição na qual ocorre a ligação da molécula ao NC, que evidencia que a molécula está ligada ao NC. Devido à perda dos H dos ácidos carboxílicos, as bandas referentes ao estiramento simétrico, assim como o estiramento fora do plano da ligação –OH, por volta de 3000 cm^{-1} e 934 cm^{-1} , respectivamente, são perdidas após ligação do MSA com os NCs. Além disso, os picos referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico do COO^- por volta de 1639 e 1400 cm^{-1} , respectivamente, sofrem um pequeno deslocamento (WYPYCH, ARÍZAGA, 2005).

De acordo com o padrão de difração obtido da amostra em pó de Cu_{2-x}Se , foi possível determinar a estrutura cristalina do NC sintetizado. A fácil comparação foi possível devido a utilização do software 'Match!' que busca padrões semelhantes em seu banco de dados e compara com os resultados experimentais, Figura 20. Com isso, foi determinado que o material produzido se trata do CuSe, ou Klockmannita, sendo assim a versão não estequiométrica para $X=1$. Os resultados foram comparados e estão de acordo com os obtidos por Zhang e colaboradores (2015). Os picos de difração mais proeminentes comparados com os dados experimentais e os respectivos índices hkl estão expostos na Tabela 3.

Figura 20 - Comparação entre o padrão de difração para a amostra de Cu_{2-x}Se e o padrão de referência para o CuSe (fase hexagonal).



Fonte: O autor.

Tabela 3 – Comparação entre os principais picos de difração entre o difratograma experimental e o obtido por Zhang e colaboradores (2015).

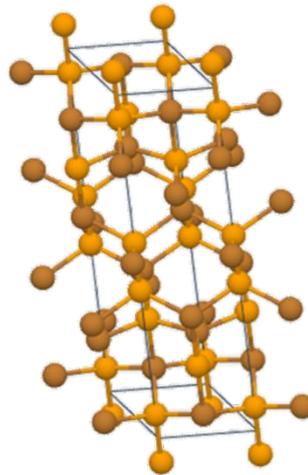
2θ Experimental (°)	2θ Referência (°)	Índices hkl
26,6	26,4	(1 0 1)
28,1	27,9	(1 0 2)
30,9	30,9	(0 0 6)
46,1	45,9	(1 1 0)
49,9	49,9	(1 0 8)
56,6	56,5	(1 1 6)

Fonte: Autor.

O CuSe, como passará a ser tratado a partir deste ponto, possui célula unitária hexagonal e pertence ao grupo espacial $P6_3/mmc$. Sendo uma célula hexagonal,

possui ângulos $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$, além de valores de aresta $a=b=0,398$ nm e $c=1,7254$ nm, com volume de célula unitária calculada de $0,273$ nm³. Estes valores foram extraídos do padrão de difração presente no banco de dados do programa utilizado. A célula unitária do CuSe é exibida na Figura 21.

Figura 21 - representação da célula unitária hexagonal do CuSe (Klockmannita). Onde os átomos marrons representam o cobre e os amarelos os de selênio.



Fonte: <https://materialsproject.org/materials/mp-488/#>.

O tamanho médio do cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer (Equação 9), a partir do difratograma obtido. Os cálculos foram realizados nos picos de maior intensidade. O valor médio calculado para o tamanho do cristalito foi de 6,5 nm.

$$t_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (9)$$

na equação 9, o termo t_c é o tamanho calculado para o cristalito, k é a constante de Scherrer utilizada (0,90 para partículas esféricas, como no caso deste trabalho), β é o valor medido para FWHM e θ é o ângulo de Bragg (MUNIZ, 2017).

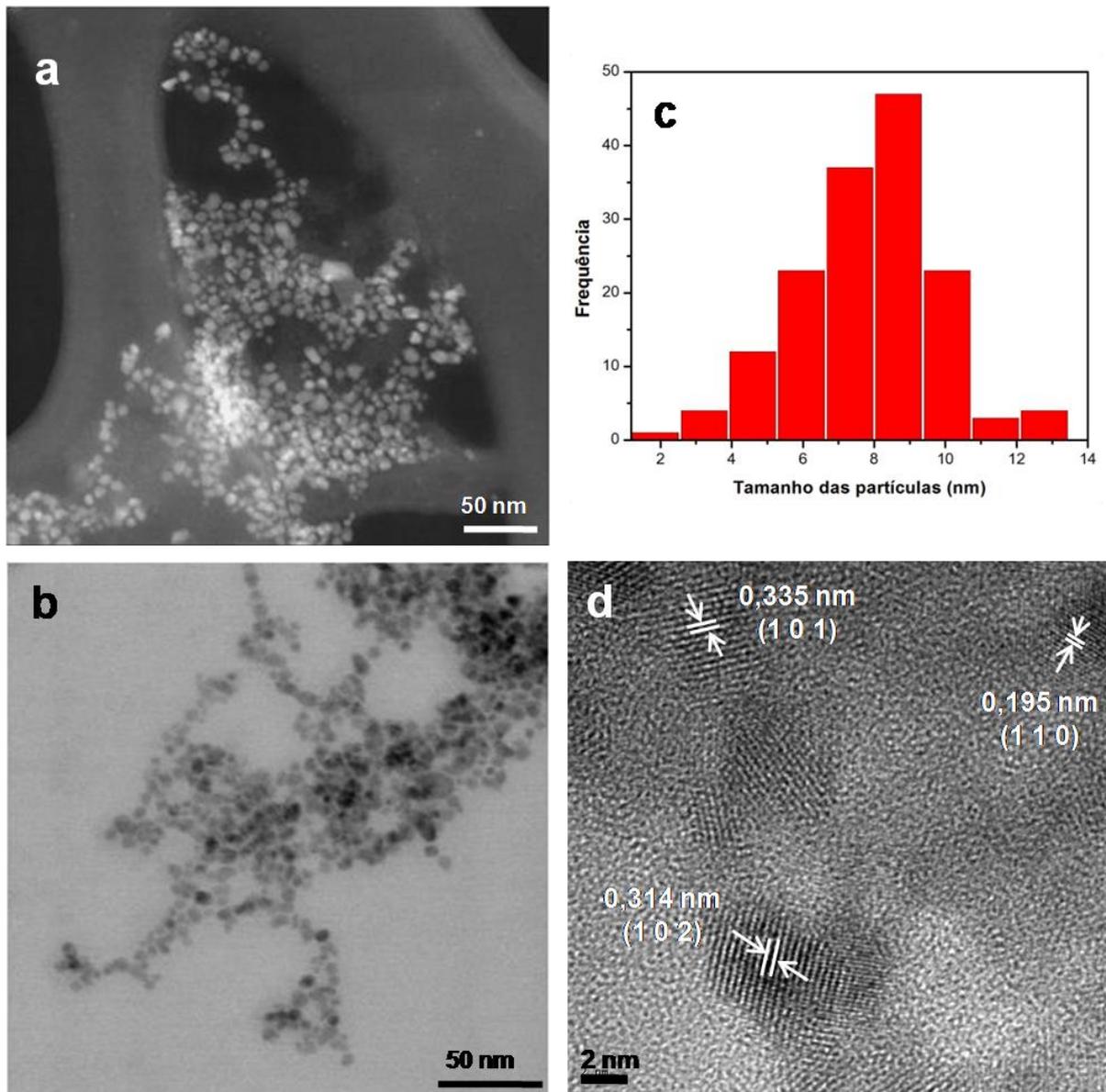
A obtenção desta estequiometria em detrimento das outras possíveis se deve às condições experimentais e aos precursores utilizados, como já discutido anteriormente. Zhang *et al.* (2015) argumentaram que a obtenção dessa versão dos

selenetos de cobre se deve, principalmente, à cinética de reação redox e ao tempo de reação. Em seu estudo, os autores utilizaram dois métodos para a produção dos NCs, *one-pot* e injeção à quente. De acordo com os autores, o método *one-pot* exige mais tempo de reação que o método de injeção à quente, e durante a mistura dos precursores de cobre e selênio, o potencial redox baixo do precursor de cobre e o tempo de reação menor do método de injeção à quente fazem com que o precursor de cobre precipite junto com os íons Se^{2-} , levando à formação preferencial do CuSe.

Em relação à amostra de Cu_2Se , não foi possível determinar sua estrutura cristalina a partir do padrão de difração obtido, uma vez que a amostra parece ter oxidado durante o processo de secagem e deposição necessário para a realização da medida. Entretanto, o difratograma referente a essa amostra pode ser consultado nos arquivos anexos a esse trabalho (Apêndice A).

As microscopias eletrônicas de transmissão possibilitaram identificar o formato relativo e tamanho dos NCs produzidos para ambos os sistemas desenvolvidos, Cu_2Se e CuSe. Os resultados obtidos para as amostras de CuSe-MSA podem ser observados na Figura 22.

Figura 22 - Microscopias eletrônicas de transmissão para as amostras de CuSe. a) Imagem de campo escuro; b) Imagem de campo claro; c) Distribuição do tamanho dos NCs; d) Imagens de alta resolução (HR-TEM) mostrando os planos cristalinos (1 0 1), (1 1 0) e (1 0 2) dos NCs.



Fonte: Autor.

As microscopias de campo claro e de campo escuro (Figura 22a e b, respectivamente) mostram que os NCs possuem formato aparentemente esférico. Enquanto as imagens de campo claro nos dão a informação das regiões onde há a presença da amostra, as imagens de campo escuro nos permitem extrair informações como tamanho das partículas e grau de cristalinidade do material. Essa diferença se deve ao fato de que para a formação das imagens de campo claro são utilizados os

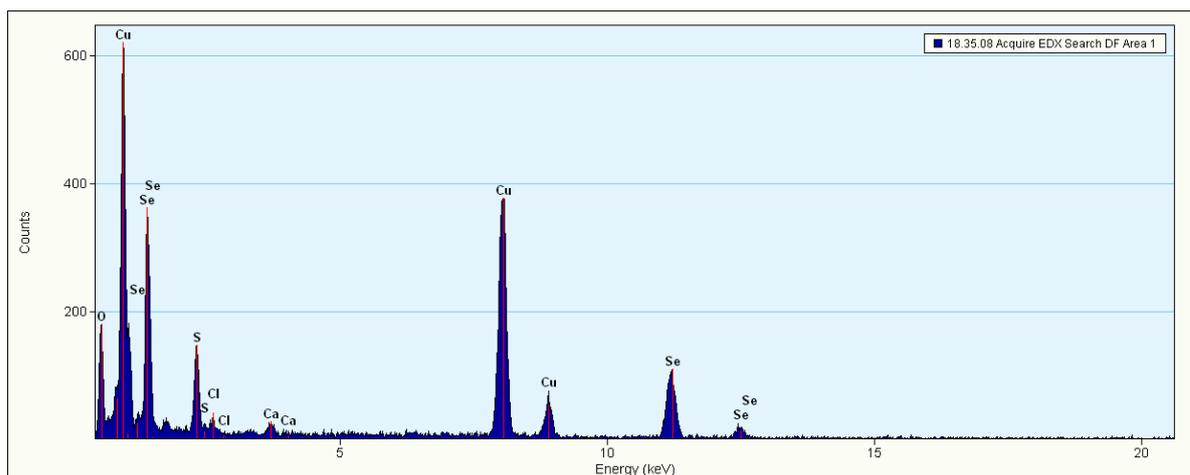
elétrons transmitidos enquanto nas de campo escuro são utilizados os elétrons difratados pela amostra (MICHLER, 2008).

Resultados semelhantes foram obtidos por Balistkii e colaboradores (2014) que obtiveram NCs de Cu_{2-x}Se com formatos semelhantes aos obtidos neste trabalho utilizando metodologia em meio orgânico e posteriormente efetuando a troca de ligantes dos NCs com objetivo de moldar a posição da LSPR.

O tamanho dos NCs obtidos possui distribuição relativamente estreita, como pode ser observado no gráfico de distribuição da Figura 22c. O tamanho variou de 2 a 13 nm, com tamanho médio de 8,6 nm. Ainda foi possível identificar os planos cristalinos dos picos de difração mais proeminentes. Por meio de medidas do espaçamento interplanar e comparando com o padrão do banco de dados, foram identificados planos (1 0 2), espaçamento de 0,314 nm, (1 0 1), espaçamento de 0,335 nm, e (1 1 0), espaçamento de 0,195 nm, Figura 22d.

A análise realizada por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX) mostrou uma estimativa dos elementos presentes na amostra sintetizada, Figura 23.

Figura 23 - Gráfico da composição elementar da amostra de CuSe obtido por meio de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia.

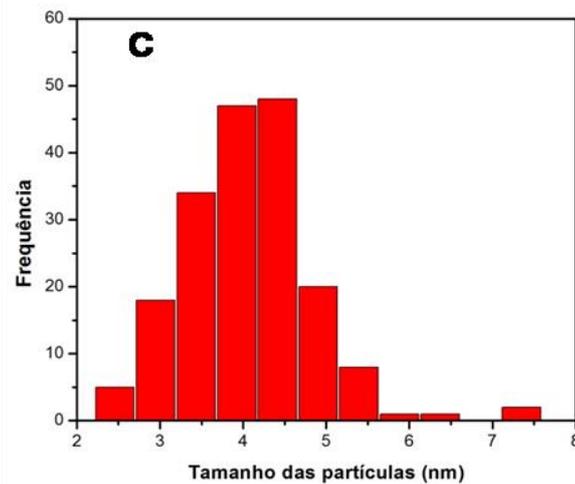
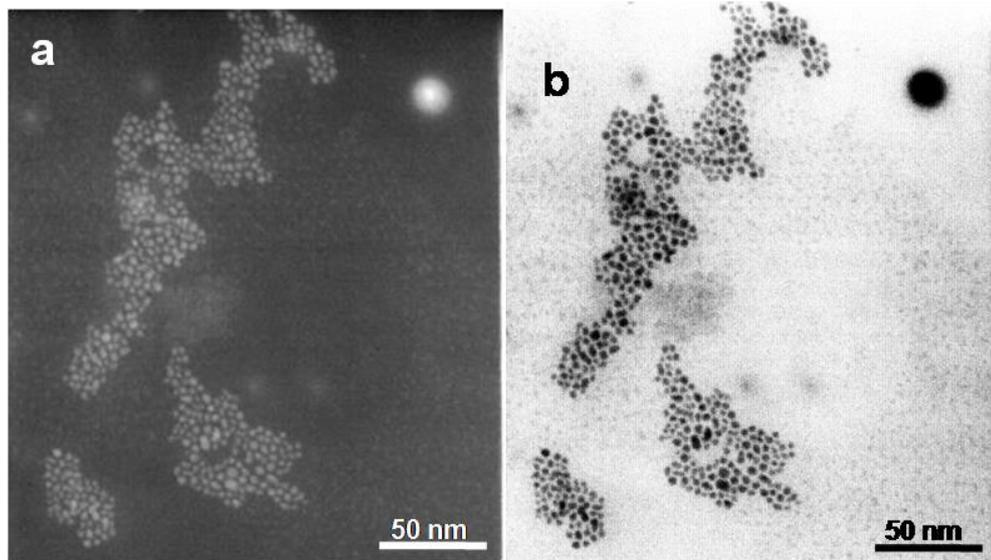


Fonte: O autor.

A partir dos valores obtidos por meio do EDX foi estimada a provável composição do composto. A composição estimada não está de acordo com os demais dados obtidos que apontam para a forma CuSe. Uma vez que o EDX é uma técnica semi-quantitativa, logo, foi levado em consideração o padrão de difração de raios-X obtido para o material que indica a formação do CuSe em detrimento das demais formas estequiométricas possíveis para esse composto.

As microscopias para as amostras de Cu₂Se são apresentadas na Figura 24. Diferente da amostra de CuSe, não foi possível fazer a aquisição das imagens HR-TEM. A incidência do feixe de elétrons para essa amostra levou à degradação do filme polimérico, inviabilizando imagens com maiores ampliações das quais foram obtidas e, conseqüentemente, levando a perda dos resultados esperados. Sinais desse processo de degradação podem ser observados no canto superior direito da Figura 24 (a e b).

Figura 24 - Microscopias eletrônicas de transmissão de a) campo escuro e b) campo claro e c) gráfico de distribuição do tamanho dos NCs de Cu_2Se .



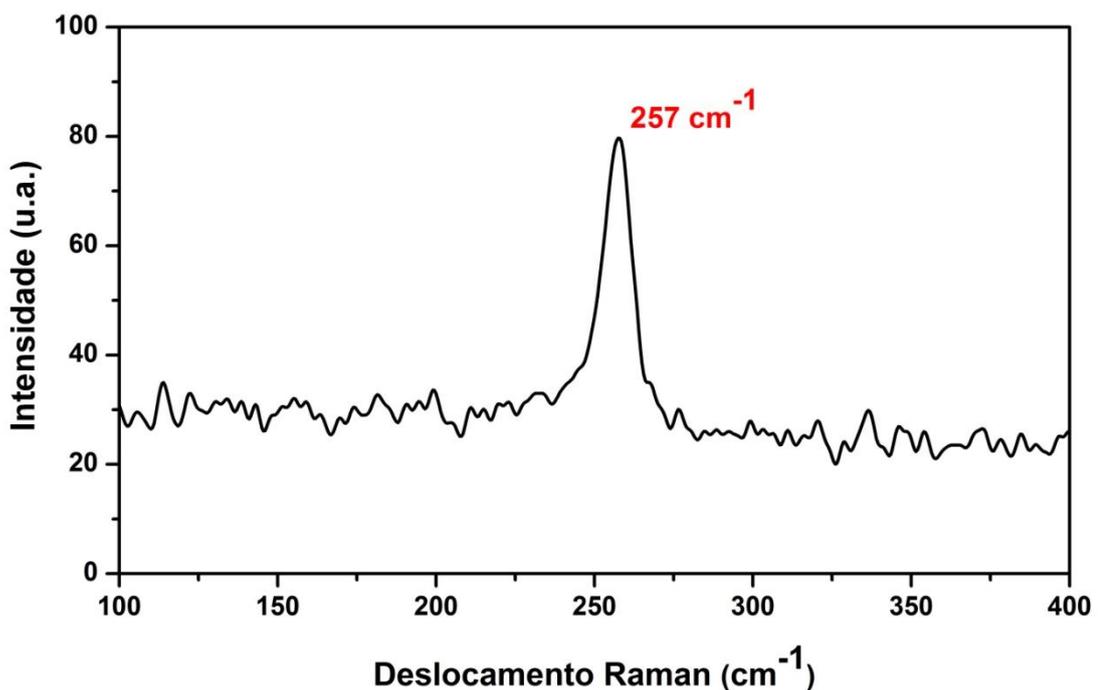
Fonte: O autor.

Para esse sistema, a distribuição de tamanho de NCs foi ainda mais estreita. O tamanho variou de 2,5 a 7,5 nm, com tamanho médio obtido de 4,3 nm. O tamanho tão reduzido das partículas pode ter sido o fator determinante para que não tenha sido possível determinar sua estrutura cristalina pelo método de difração de raios-X. Como o equipamento utilizado para a aquisição dos difratogramas possui potência menor que os equipamentos convencionais, é provável que devido ao tamanho reduzido das partículas sua configuração não tenha sido suficientemente eficaz para obter melhores resultados.

Também não foi possível investigar e quantificar os elementos presentes na amostra devido aos problemas operacionais mencionados anteriormente, referentes a degradação do filme polimérico em decorrência da incidência do feixe de elétrons. Como demonstrado pela Figura 16, esse material, ao contrário do que era planejado, ainda possui LSPR, entretanto, com intensidade muito baixa. Trata-se, então, de uma das versões não-estequiométricas dos selenetos de cobre. A estrutura cristalina e correta composição desse material deverá ser determinada em trabalhos posteriores após as devidas verificações nos procedimentos utilizados.

Outro método para caracterizar as amostras obtidas e que foi realizado é a espectroscopia Raman. O espectro obtido para a amostra de CuSe é mostrado na Figura 25.

Figura 25 - Espectro de deslocamento Raman para amostra de CuSe.



Fonte: O autor.

O pico de deslocamento Raman observado em 257 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação Cu-Se na estrutura da Klockmannita. O resultado obtido está de acordo com dados da literatura. Li e colaboradores (2017) produziram nanofolhas de CuSe para implementação em supercapacitores. O valor experimental obtido pelos

autores para o deslocamento Raman referente ao NC de CuSe foi de $256,7 \text{ cm}^{-1}$, enquanto o obtido por neste trabalho foi de 257 cm^{-1} , comprovando a natureza do material obtido.

Diferente do que foi apresentado no trabalho de Li *et al.* (2017), não foi observado neste trabalho um segundo pico de deslocamento Raman em $237,5 \text{ cm}^{-1}$. Esse segundo sinal seria referente aos modos vibracionais da ligação Se-Se.

Para a amostra de Cu_2Se não foi possível obter espectro Raman porque este não apresentou sinal durante o decorrer na análise, mesmo com a alteração dos parâmetros utilizados na aquisição, como a troca de lasers. A ausência de sinal característico pode estar relacionada ao tamanho reduzido dos NCs e também à configuração do equipamento que não foi suficiente para extrair as informações desejadas. Caso apresentasse a composição estequiométrica desejada (Cu_2Se), deveríamos observar um deslocamento com pico em torno de 259 cm^{-1} e 260 cm^{-1} , correspondentes a vibração da ligação Cu-Se, como foi observado nos trabalhos de Lin *et al.* (2009) e de Babu e Khadar (2019).

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou o desenvolvimento de uma metodologia tipo *one-pot* em meio aquoso para a preparação de NCs de seleneto de cobre estabilizados com MSA. A metodologia desenvolvida se mostrou eficaz para produção de NCs que apresentam banda de LSPR característica. As análises por DRX, FTIR, TEM e Raman comprovaram a formação de NCs não-estequiométricos de CuSe (Klockmannita) com tamanho médio de 8,6 nm e banda LSPR característica com máximo em 1126 nm. Os resultados obtidos mostram que o MSA produz NCs com banda de plasmon com maior evidência e definição, quando comparado com outros estabilizantes. Por fim, foi evidenciado que a tentativa de preparar NCs estequiométricos de Cu₂Se não foi bem sucedida, uma vez que estes NCs apresentam LSPR bem menos intensa, mas não foi possível, até o momento, elucidar a estrutura cristalina e a estequiometria desta nanoestrutura.

7 PERSPECTIVAS

- Finalizar as caracterizações e elucidar a estrutura dos NCs de Cu_2Se ;
- Aplicar os sistemas produzidos para amplificação de sinal espectral na região do infravermelho, Surface Enhanced Infrared Absorption (SEIRA);
- Estudar a síntese dos NCs que possuem LSPR utilizando estabilizantes que possuam diferentes características elétricas;
- Desenvolver metodologia aquosa *one-pot* para outros calcogenetos de cobre.

REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, A.; CHO, S. H.; ZANDI, O.; GHOSH, S.; JOHNS, R. W.; MILIRON, D. J. Localized Surface Plasmon Resonance in Semiconductor Nanocrystals. *Chemical Reviews*, v. 118, p. 3121-3207, 2018.
- BALITSKII, O. A.; SYTNYK, M.; STANGL, J.; PRIMETZHOFFER, D.; GROISS, H.; HEISS, W. Tuning the Localized Surface Plasmon Resonance in Cu_{2-x}Se Nanocrystals by Post synthetic Ligand Exchange. *Applied Materials and Interfaces*, v. 6, p. 17770-17775, 2014.
- BHUSE, V.M.; HANKARE, P. P.; GARADKAR, K.M.; KHOMANE, A. S. A simple, convenient, low temperature route to grow polycrystalline copper selenide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, v. 80, p. 82-88, 2003.
- CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G. Propriedades elétricas. *In: Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC, 2012. p. 613-655.
- GAN, X. Y.; KELLER, E. L.; WARKENTIN, C. L.; CRAWFORD, S. E.; FRONTIERA, R. R. MILLSTONE, J. E. Plasmon-Enhanced Chemical Conversion Using Copper Selenide Nanoparticles. *Nano Letters*, v. 19, p. 2384-2388, 2019.
- HERVAL, L. K. S. Engenharia de defeitos em semicondutores de gap largo. Tese de doutorado. Departamento de Física/UFSCar, 2016.
- HESSEL, C. M.; PATTANI, V.; RASCH, M.; PANTHANI, M. G.; KOO, B.; TUNNELL, J. W.; KORGEL, B. A. Copper selenide nanocrystals for photothermal therapy. *Nano Letters*, v. 11, n. 6, p. 2560-2566, 2011.
- HSIANG, H.; HSU, W-H.; LU, L-H.; CHANG, Y-L.; YEN, F-S. Cuprous selenide nanocrystal synthesis and characterization. *Materials Research Bulletin*, v. 48, p. 715-720, 2013.
- KAUR, H.; KAUR, J.; SINGH, L. Influence of different deposition potential on the structural and optical properties of copper selenide nanowires. *Superlattices and Microstructures*, v. 97, p. 85-93, 2016.

KE, J. Semiconductor Nanocrystals for Environmental Catalysis. *In: ZHAO, Q. Advanced Nanomaterials for Pollutant Sensing and Environmental Catalysis.* Amsterdam: Elsevier, 2020. p. 119-163.

KONG, F.; BAI, J.; BI, P.; LIU, X.; WANG, Z.; XIONG, R. Size effect enhanced thermoelectric properties of nanoscale Cu_{2-x}Se . *Ceramics International*, v. 45, p. 8866-8872, 2019.

KRIEGEL, I.; JIANG, C.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J.; SCHALLER, R. D.; TALAPIN, D. V.; COMO, E.; FELDMANN, J. Tuning the Excitonic and Plasmonic Properties of Copper Chalcogenide Nanocrystals. *Journal of American Chemical Society*, v. 134, p. 1583-1590, 2011.

KRIEGEL, I.; SCOTOGNELLA, F.; MANNA, L. Plasmonic doped semiconductor nanocrystals: properties, fabrication, applications and perspectives. *Physics Reports*, v. 674, p. 1-97, 2017.

LEE, J.D. A ligação iônica. *In: Química Inorgânica não tão concisa.* São Paulo: Edgard Blucher, 1999. p. 21-37.

LESNYAK, V.; BRESCIA, R.; MESSINA, G. C.; MANNA, L. Cu Vacancies Boost Cation Exchange Reactions in Copper Selenide Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, p. 9315-9323, 2015.

LI, L.; GONG, J.; LIU, C.; TIAN, Y.; HAN, M.; WANG, Q.; HONG, X.; DING, Q.; ZHU, W.; BAO, J. Vertically Oriented and Interpenetrating CuSe Nanosheet Films with Open Channels for Flexible All-Solid-State Supercapacitors. *ACS Omega*, v. 2, p. 1089-1096, 2017.

LI, T. S.; LIU, S. P.; LU, Z. X.; LIU, Z. F. Synthesis and characterization of cuprous selenide nanocrystals at room temperature. *Chinese Chemical Letters*, v. 18, p. 617-620, 2007.

LI, W. L.; LIE, S. Q.; DU, Y. Q.; WAN, X. Y.; WANG, T. T.; WANG, J.; HUANG, C. Z. Hydrophilic Cu_{2-x}Se /reduced graphene oxide nanocomposites with tunable plasmonic properties and their applications in cellular dark-field microscopic imaging. *Journal of Materials Chemistry B*, v. 2, p. 7027-7033, 2014.

LIEW, J. Y. C.; TALIB, Z. A.; ZAINAI, Z.; KAMARUDIN, M. A.; OSMAN, N. H.; LEE, H. K. Structural and transport mechanism studies of copper selenide nanoparticles. *Semiconductor Science and Technology*, v. 34, p. 1-8, 2019.

LIU, X.; WANG, X.; ZHOU, B.; LAW, W.-C.; CARTWRIGHT, A. N.; SWIHART, M. T. Size-controlled synthesis of Cu_{2-x}E (e = s, se) nanocrystals with strong tunable near-infrared localized surface plasmon resonance and high conductivity in thin films. *Advanced Functional Materials*, v. 23, p. 1256-1264, 2013.

LIU, Y.; ZHU, D.; HU, Y.; SWITHART, M. T.; WEI, W. Controlled Synthesis of Cu_{2-x}Se Nanoparticles as Near-Infrared Photothermal Agents and Irradiation Wavelength Dependence of Their Photothermal Conversion Efficiency. *Langmuir*, v. 34, p. 13905-13909, 2018.

MARBELLA, L. E.; GAN, X. Y.; KASEMAN, D. C.; MILLSTONE, J. Correlating Carrier Density and Emergent Plasmonic Features in Cu_{2-x}Se Nanoparticles. *Nano Letters*, v. 17, p. 2414-2419, 2017.

MICHLER, G. H. Transmission Electron Microscopy: Fundamentals of Methods and Instrumentation. *In: Electron Microscopy of Polymers*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2008. p. 15-51.

MOKUBUNG, K. E.; MOLOTO, M. J.; MOLOTO, N. Low temperature synthesis of L-cysteine capped Cu_2Se quantum dots. *Chalcogenides Letters*, v. 15, n. 11, p. 529-533, 2018.

MUNIZ, F. T. L. Análise da equação de Scherrer pela teoria dinâmica da difração de raios-X aplicada a distribuições de tamanho de cristalitos. Tese de Doutorado. Departamento de Física/UFC, 2017.

PEREIRA, M. G. C.; LEITE, E. S.; PEREIRA, G. A. L.; FONTES, A.; SANTOS, B. S. Quantum dots. *In: DOMÍNGUEZ, M. S.; ABREU, C. R. Nanocolloids: A meeting for Scientists and Technologists*. Amsterdam: Elsevier, 2016. p. 131-158.

SANTOS, B. S.; FARIAS, P. M. A.; FONTES, A. Semiconductor Quantum Dots for Biological Applications. *In: HENINI, M. Handbook of Self Assembled Semiconductor nanostructures for Novel Devices in Photonics and Electronics*. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 773-798.

SANTOS, J. F. L.; SANTOS, M. J. L.; THESING, A.; TAVARES, F.; GRIEP, J.; RODRIGUES, M. R. F. Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. *Química Nova*, v. 39, n. 9, p. 1098-2016, 2016.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. Estrutura molecular e ligação. *In: Química Inorgânica*. São Paulo: Bookman, 2003. p. 87-139.

STAM, W.; BERENDS, A. C.; DONEGA, C. M. Prospects of colloidal copper chalcogenide nanocrystals. *ChemPhysChem*, v. 17, p. 559-581, 2016.

WANG, Q.; CHEN, G.; SHI, X.; JIN, R.; WANG, L.; CHEN, D. Controllable synthesis of Cu_7Te_4 nanoparticles and sheet-like particles through the delayed reaction and their thermal stability. *Powder Technology*, v. 207, p. 192-198, 2011.

WOLF, A.; KODANEK, T.; DORFS, D. Tuning the LSPR in copper chalcogenide nanoparticles by cation intercalation: cation exchange and metal growth. *Nanoscale*, v. 7, p. 19519-19527, 2015.

WU, W.; ZHANG, J.; ZHENG, X.; LIU, H.; TIAN, Y.; HAO, Q.; LIU, C. Phase Control of Cu_{2-x}Se Nanoplates with Local Surface Plasmonic Resonance Synthesized by a Phosphine-free Process. *Chemistry Letters*, p. 1-3, 2018.

WYPYCH, F.; ARÍZAGA, G. G. C. Intercalação e funcionalização da brucita com ácidos carboxílicos. *Química Nova*, v. 28, p. 24-29, 2005.

XIE, Y.; ZHENG, X.; JIANG, X.; LU, J.; ZHU, L. Sonochemical synthesis and mechanical study of copper selenides Cu_{2-x}Se , $\beta\text{-CuSe}$, and Cu_3Se_2 . *Inorganic Chemistry*, v. 41, n. 2, p. 387-392, 2002.

XU, P.; WANG, G.; MIAO, C.; CHENG, K.; YE, K.; ZHU, K.; YAN, J.; CAO, D.; ZHANG, X. Controllable one-pot synthesis of emerging $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ nanowire freely standing on nickel foam for high electrochemical energy storage performance. *Applied Surface Science*, v. 463, p. 82-90, 2019.

YAN, C.; TIAN, Q.; YANG, S. Recent advances in the rational design of copper chalcogenide to enhance the photothermal conversion efficiency for the photothermal ablation of cancer cells. *Royal Chemistry Society Advances*, v. 7, p. 37887-37897, 2017.

ZHAN, C.; CHEN, X.-J.; YI, J.; LI, J.-F.; WU, D.-Y.; TIAN, Z.-Q. From plasmon-enhanced molecular spectroscopy to plasmon-mediated chemical reactions. *Nature Reviews Chemistry*, 2018.

ZHANG, H.; WANG, C.; PENG, W.; YANG, C.; ZHONG, X. Quantum dot sensitized solar cells with efficiency up to 8.7% based on heavily copper-deficient copper selenide counter electrode. *Nano Energy*, v. 23, p. 60-69, 2016a.

ZHANG, H.; XIA, Y. Ratiometry, Wavelength, and Intensity: Triple Signal Readout for Colorimetric Sensing of Mercury Ions by Plasmonic Cu_{2-x}Se Nanoparticles. *ACS Sensors*, v. 1, p. 384-391, 2016b.

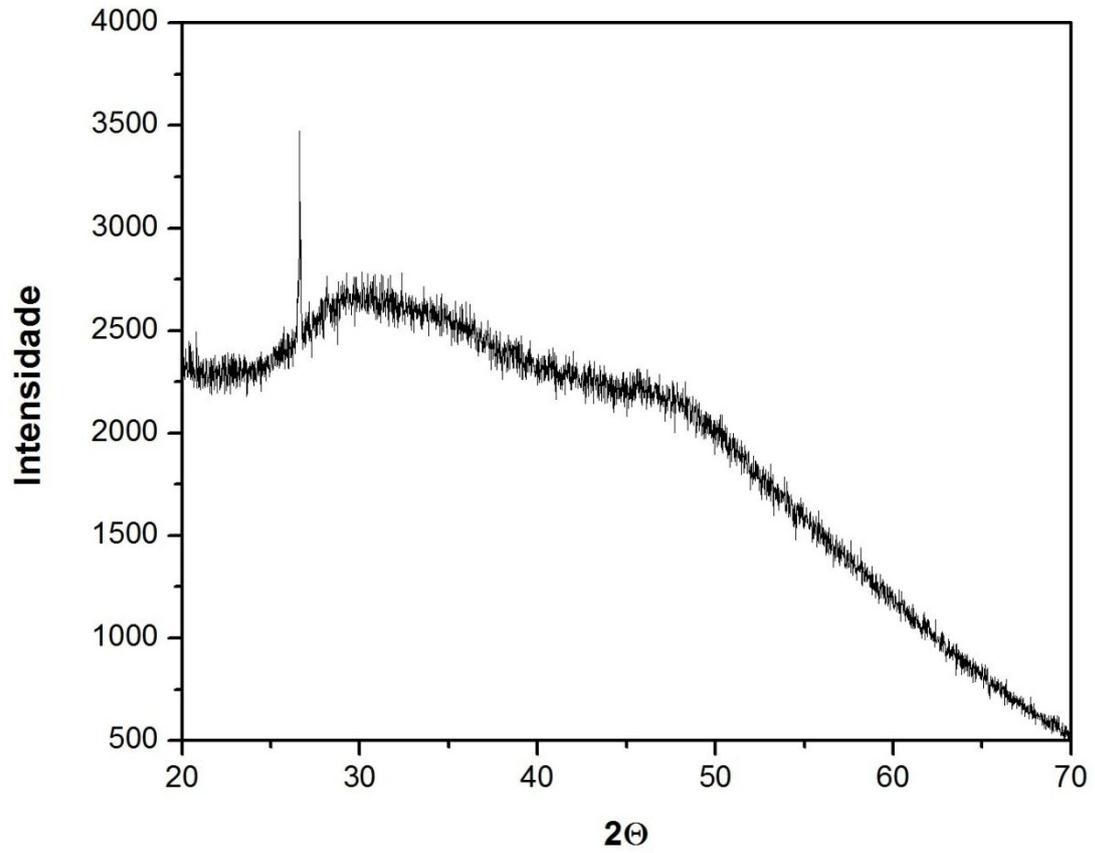
ZHANG, L.; ZHAO, S.; LI, Y.; LAN, Y. HAN, M.; DAI, Z.; BAO, J. Monoclinic Copper(I) Selenide Nanocrystals and Copper(I) Selenide/Palladium Heterostructures: Synthesis, Characterization, and Surface-Enhanced Raman Scattering Performance. *European Journal of Inorganic Chemistry*, p. 2229-2236, 2015.

ZHANG, S.; HUANG, Q.; ZHANG, L.; ZHANG, H.; HAN, Y.; SUN, Q.; CHENG, Z.; QIN, H.; DOU, S.; LI, Z. Vacancy engineering of Cu_{2-x}Se nanoparticles with tunable LSPR and magnetism for dual-modal imaging guided photothermal therapy of cancer. *Nanoscale*, v. 10, p. 3130-3143, 2018.

ZHAO, Y.; PAN, H.; LOU, Y.; QIU, X.; ZHU, J.; BURDA, C. Plasmonic Cu_{2-x}S Nanocrystals: Optical and Structural Properties of Copper-Deficient Copper(I) Sulfides. *Journal of American Chemical Society*, v. 131, p. 4253-4261, 2009.

ZHOU, L.-Q.; ZHANG, Y.-B.; YAN, T.-F.; LI, Y.; JIA, G.-Z.; XU, H.-Z.; ZHANG, X.-H. Third-Order Nonlinear Optical Response near the Plasmon Resonance Band of Cu_{2-x}Se Nanocrystals. *Chinese Physical Society*, v. 34, n. 1, p. 014205_1-5, 2017.

**APÊNDICE A – PADRÃO DE DIFRAÇÃO NÃO CORRIGIDO PARA A
AMOSTRA DE Cu₂Se.**



Fonte: Autor.