



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

JOSÉ EWERTON DA SILVA

**ELETROSSÍNTESE AQUOSA DE PONTOS QUÂNTICOS TERNÁRIOS DE
CALCOGENETOS DE CÁDMIO**

Recife
2023

JOSÉ EWERTON DA SILVA

**ELETROSSÍNTESE AQUOSA DE PONTOS QUÂNTICOS TERNÁRIOS DE
CALCOGENETOS DE CÁDMIO**

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito final para a obtenção do título de doutor em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais Não Metálicos

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro

Orientador externo: Dr. Denilson Vasconcelos Freitas

Recife

2023

Catalogação na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

S586e Silva, José Ewerton da
Eletrossíntese aquosa de pontos quânticos ternários de calcogenetos de
cádmio / José Ewerton da Silva. – 2023.
122 f.: il., fig., tab.

Orientador: Marcelo Navarro.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência
de Materiais, Recife, 2023.
Inclui referências.

1. Materiais não metálicos. 2. Pontos quânticos. 3. Nanoligas. 4.
Semicondutores. 5. Voltametria. I. Navarro, Marcelo (orientador). II. Título.

620.19

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2024 - 011

JOSÉ EWERTON DA SILVA

**ELETROSSÍNTESE AQUOSA DE PONTOS QUÂNTICOS TERNÁRIOS DE
CALCOGENETOS DE CÁDMIO**

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

Aprovada em: 12/12/2023.

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Marcelo Navarro (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profª. Drª. Carolina Elsztein (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Anderson Caires de Jesus (Examinador Externo)
Universidade Federal de Minas Gerais

Profº. Dr. Eduardo Padrón Hernandez (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Severino Alves Júnior (Examinador Interno)
Universidade de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Sou grato à força do Universo que me permitiu concluir este ciclo da minha vida, por não desistir nos momentos de dificuldade, pelas boas energias que recebi e pelos amigos que conquistei.

À minha família, em especial aos meus pais José Hildebrando da Silva e Maria José e Silva, aos meus irmãos Kelly Viviane, Maria Rutiale e Alexandre Silva, e aos meus sobrinhos Victor Eduardo e Camilly Vitória, expresso minha profunda gratidão pelo apoio incondicional, pelo incentivo constante e pela confiança no meu potencial.

Ao Professor Marcelo, meu orientador, agradeço pela dedicação, pelo aprendizado e pelo apoio que foram fundamentais para a realização deste trabalho. Ao Denilson Vasconcelos, coorientador, agradeço pela amizade, pela compreensão e pelos incentivos que me motivaram a seguir em frente.

Aos amigos do Laboratório de eletrossíntese: Brenand Souza, Brenda Marinho, Camila Arruda, Danilo Galdino, Danilo Silva, Iago Ramon, Jadielson Costa, Richardson Silva, Stteferson Silva e Sérgio Passos, agradeço pela amizade e pela colaboração em todos os momentos. Em especial, agradeço ao Felipe Souza por todo o apoio e dedicação que sempre demonstrou e que contribuiu para o meu crescimento no laboratório.

Aos meus amigos Amilton Souza, Ari Lopes, Eduardo Silva, Jainaldo Costa, Lhaira Barreto Manuel Álvaro, Matheus Cavalcante, Maxwell Moura, Maysa Bezerra, Renato Lima, Sarah Emanuelle, Sérgio Vasconcelos, Suellen Pedrosa e Tuane Andrade, agradeço pela amizade sincera e pelos momentos de lazer que compartilhamos. Vocês são muito especiais para mim.

A Lúcio Mauro, agradeço por ser uma pessoa incrível que entrou na minha vida durante esta jornada, pelo carinho, pela atenção, pelo companheirismo e pela compreensão nos momentos mais difíceis do doutorado.

Ao FIEMG SENAI, à CAPES, ao CNPq, ao Departamento de Física da UFPE-DF e ao Laboratório de Terras Raras da UFPE -DQF, agradeço pelas caracterizações realizadas.

À FACEPE, agradeço pelo apoio financeiro que possibilitou o desenvolvimento desta pesquisa.

RESUMO

Neste estudo, foram sintetizados pontos quânticos (PQs) de CdS, CdSe, CdTe, bem como compostos ternários de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ e $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ (onde x varia de 0,15 a 0,85) por meio de método eletroquímico em uma célula de cavidade em meio aquoso, utilizando ácido 3-mercaptopropiônico (MPA) como estabilizador, pH 9 e tratamento térmico de 2 horas. O processo eletroquímico envolveu uma eletrólise emparelhada, na qual enxofre, selênio e telúrio elementares foram reduzidos em um macroeletrodo de pó de grafite, gerando simultaneamente íons $\text{S}^{2-}/\text{Se}^{2-}$; $\text{S}^{2-}/\text{Te}^{2-}$ e $\text{Te}^{2-}/\text{Se}^{2-}$, enquanto uma barra de cádmio foi oxidada, produzindo Cd^{2+} para a eficiente formação dos PQs na razão desejada. Os PQs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ foram caracterizados por meio de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), espectroscopias de absorção e emissão UV-Vis, bem como análises voltamétricas cíclica e linear. A análise de DRX revelou parâmetros de rede que apresentaram uma tendência linear de redução à medida que a proporção molar de sulfeto aumenta na estrutura cristalina. A análise de HRTEM permitiu a determinação dos tamanhos das nanopartículas, que foram de $3,94 \pm 0,70$ nm (CdS), $4,23 \pm 1,00$ nm ($\text{CdS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$) e $4,12 \pm 0,78$ nm (CdSe). A energia da *band gap* ($E_{g\ opt}$) dos PQs $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ foi determinada por espectroscopia de absorção UV-Vis e variou de 2,42 eV a 2,84 eV, apresentando um aumento com adição de sulfeto na estrutura. O mesmo comportamento foi observado para a $E_{g\ elect}$, determinada por análises voltamétricas cíclicas e lineares, indicando a natureza de nanoligas dos PQs ternários eletrossintetizados. Para os PQs de $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ e $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$, foram realizadas caracterizações por meio de DRX e espectroscopias de absorção e emissão UV-Vis. A análise de DRX do $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ e $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ também revelou parâmetros de rede com uma tendência linear de redução à medida que a proporção molar de seleneto e sulfeto aumentava, respectivamente, na estrutura cristalina. O $E_{g\ opt}$ dos PQs $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ e $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ apresentaram valores entre 2,29 eV a 2,84 eV, e 2,30 eV a 2,83 eV, respectivamente. Os resultados obtidos demonstram que o método eletroquímico utilizado permite a preparação de calcogenetos mistos de cádmio com propriedades controláveis.

Palavras-chave: pontos quânticos; nanoligas; semicondutores; voltametria.

ABSTRACT

In this work, quantum dots (QDs) of CdS, CdSe, CdTe, as well as ternary compounds of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ and $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ (where x varied from 0.15 to 0.85) were synthesized by electrochemical method in a cavity cell in aqueous medium, using 3-mercaptopropionic acid (MPA) as stabilizer, pH 9 and thermal treatment of 2 hours. The electrochemical process involved a paired electrolysis, in which elemental sulfur, selenium and tellurium were reduced in a graphite powder macroelectrode, simultaneously generating $\text{S}^{2-}/\text{Se}^{2-}; \text{S}^{2-}/\text{Te}^{2-}$ and $\text{Te}^{2-}/\text{Se}^{2-}$ ions, while a cadmium rod was oxidized, producing Cd^{2+} for the efficient formation of the QDs in the desired ratio. The $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ QDs were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), UV-Vis absorption and emission spectroscopies, as well as cyclic and linear voltammetric analyses. The XRD analysis revealed lattice parameters that showed a linear reduction tendency as the molar ratio of sulfide increases in the crystalline structure. The HRTEM analysis allowed the determination of the nanoparticle sizes, which were 3.94 ± 0.70 nm (CdS), 4.23 ± 1.00 nm ($\text{CdS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$) and 4.12 ± 0.78 nm (CdSe). The *band gap* energy ($E_{g\text{ opt}}$) of the $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ QDs was determined by UV-Vis absorption spectroscopy and ranged from 2.42 eV to 2.84 eV, showing an increase with sulfide addition in the structure. The same behavior was observed for the E_g Elect, determined by cyclic and linear voltammetric analyses, indicating the nanoalloy nature of the ternary QDs electrosynthesized. For the $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ and $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ QDs, characterizations were performed by means of XRD and UV-Vis absorption and emission spectroscopies. The XRD analysis of $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ and $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ also revealed lattice parameters with a linear reduction tendency as the molar ratio of selenide and sulfide increased, respectively, in the crystalline structure. The $E_{g\text{ opt}}$ of the $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ and $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ QDs presented values from 2.29 eV to 2.84 eV, and 2.30 eV to 2.83 eV, respectively. The results obtained demonstrate that the electrochemical method used allows the preparation of mixed cadmium chalcogenides with controllable properties.

Keywords: quantum dots; nanoalloys; semiconductors; voltammetry.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – | Comparação da resistividade elétrica dos materiais condutores, semicondutores e isolantes. | 18 |
| Figura 2 – | Deslocamento de stokes em amostras luminescentes, superior grande deslocamento de stokes, inferior pequeno deslocamento. | 21 |
| Figura 3 – | Comparação de fotoestabilidade entre PQs e o corante Alexa 488 | 22 |
| Figura 4 – | Modelos de nanoestruturas de semicondutores. | 23 |
| Figura 5 – | Níveis eletrônicos presentes em átomos, moléculas, pontos quânticos e corpos massivo . | 25 |
| Figura 6 – | Variação da luminescência e da energia de banda proibida de acordo com os tamanhos dos nanocristais. | 26 |
| Figura 7 – | Tipos de defeitos pontuais em estruturas cristalinas. | 39 |
| Figura 8 – | Configurações sugeridas para as bandas proibidas de pontos quânticos núcleo casca. | 32 |
| Figura 9 – | Estabilizantes utilizados nas metodologias não-aquosas e aquosas de PQs; 1 - trioctilfosfina (TOP), 2 - óxido de trioctilfosfina (TOPO), 3 - ácido oleico, 4 - trifenilfosfina (TPP), 5 - dodecanotiol, 6 - ácido tioglicólico (TGA), 7 - ácido mercaptoprop (AMP), 8 - ácido mercaptoundecanóico (MUA), 9 - ácido mercaptosuccínico (MSA), 10 - glutationa (GLU), 11 - L-cisteína (L-cis), 12 - cisteamina (cys), 13 - ácido dihidrolipídico (DHLA). | 33 |
| Figura 10 – | Estabilizantes usados em sínteses aquosas de PQs e faixa de pH estável. | 34 |
| Figura 11 – | Representação de um sistema que atua como marcador biológico a partir de uma unidade sinalizadora óptica com PQ. | 36 |
| Figura 12 – | Resposta fluorescente na larva do Aedys E. | 37 |
| Figura 13 – | Micrografias de células de Cryptococcus neoformans marcadas com conjugados PQs-StELL (A) e PQs-PgTeL imagens obtidas por microscopia de fluorescência. | 38 |
| Figura 14 – | Abordagens top-down e bottom-up para a produção de nanopartículas. | 42 |
| Figura 15 – | Métodos sintéticos para formação de pontos quânticos ternários. | 43 |
| Figura 16 – | (A) Ilustração esquemática da preparação de PQs core-shell de CdTe/CdSe e (B) suas imagens observadas sob a radiação de uma lâmpada UV e (C) os espectros de fluorescência correspondentes. | 46 |
| Figura 17 – | Síntese hidrotermal de NCQDs a partir de solução aquosa de quitosana. | 47 |

| | | |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 18 – | Esquema sintético de SiPQs modificados de dois componentes. | 50 |
| Figura 19 – | Célula de cavidade. (1) Eletrodo de trabalho, (2) eletrodo de referencia, (3) contra eletrodo ou eletrodo auxiliar, (4) Compartimento de extração, (5) junta SVL, (6) vidro poroso e (7) compartimento de coleta. | 51 |
| Figura 20 – | (A) Célula de cavidade real. (B) esquema da célula de cavidade. | 55 |
| Figura 21 – | Componentes da cela eletroquímica de cavidade: (1) barra de grafite (condutor); (2) base de teflon (cavidade); (3) vidro sinterizado (interface); (4) garrafa PET (cela; com três buracos na base para saída de gás, entrada de gás e entrada da barra de cádmio); (5) tubo para gás (Ar); (6) fita de teflon (vedação); (7) barra de cádmio (anodo). | 56 |
| Figura 22 – | Espaço da cavidade fechada abaixo com barra de grafite. | 57 |
| Figura 23 – | (A) Pesagem do calcogêneo, (B) Prensagem do calcogêneo com o grafite em pó. | 57 |
| Figura 24 – | (A) esquema da cela de cavidade, (B) foto da Cela montada | 58 |
| Figura 25 – | Montagem da célula de cavidade usada nas voltametrias lineares de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. (A) Macroelétrodo de pó de grafite contendo $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$; (B) papel de filtro aplicado como separador do macroelétrodo e compartimento anódico; (C) configuração final da célula eletroquímica, usando uma garrafa pet como compartimento anódico, eletrodo de platina como contra-eletrodo e $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl} (3,0 \text{ mol.L}^{-1})$ como eletrodo de referência em solução eletrolítica de $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ | 64 |
| Figura 26 – | Espectroscopia de UV-Vis dos produtos da eletrorredução simultânea do enxofre e selênio na ausência de íons Cd^{2+} na célula de cavidade. | 66 |
| Figura 27 – | Registro de imagens da síntese de $\text{CdS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ a cada 2,5 min. A= 0 min; B= 2,5 min; C= 5,0 min; D=7,5 min; E=10,0 min; F=12,5 min; G= 15,0 min. | 68 |
| Figura 28 – | Padrão de DRX $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ (tempo de aquecimento: 120 min). | 69 |
| Figura 29 – | Parâmetros de rede em função da composição de enxofre. | 71 |
| Figura 30 – | Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de (A) CdS, (B) $\text{CdS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ e (C) CdSe. As imagens no interior mostram as distâncias interplanares dos nanocristais, respectivamente. (D) Histogramas de diâmetro médio das nanopartículas CdS, $\text{CdS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ e CdSe. | 72 |
| Figura 31 – | Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS). de CdS, $\text{CdS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ e CdSe. | 73 |
| Figura 32 – | fotoluminescência do $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ sintetizado nas proporções ($x = 0,00, 0,15, 0,35, 0,50, 0,65, 0,85, 1,00$). | 74 |
| Figura 33 – | Espectro de UV-Vis de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0, 0,15, 0,35, 0,5, 0,65, 0,85$ e 1). | 75 |

| | | |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 34 – | Energia de banda do (A) CdSe, (B) CdS _{0,15} Se _{0,85} , (C) CdS _{0,35} Se _{0,65} , (D) CdS _{0,50} Se _{0,50} , (E) CdS _{0,65} Se _{0,35} , (F) CdS _{0,85} Se _{0,15} , (G) CdS. | 76 |
| Figura 35 – | Energia de banda dos PQs de CdS _x Se _{1-x} ($x = 0,00, 0,15, 0,35, 0,50, 0,65, 0,85, 1,00$) em função da composição S/Se. | 77 |
| Figura 36 – | (A) Solução coloidal CdS _x Se _{1-x} sob luz visível e (B) luz ultravioleta (365 nm). (C) CdS _x Se _{1-x} sólido sob luz visível. | 79 |
| Figura 37 – | Espectros de fotoluminescência resolvidos no tempo para ligas com diferentes razões de S/Se (A) CdSe (preto), CdS _{0,15} Se _{0,85} (vermelho), CdS _{0,35} Se _{0,65} (azul escuro), CdS _{0,50} Se _{0,50} (verde), (B) CdSe _{0,50} S _{0,50} (verde), CdSe _{0,65} S _{0,35} (lilás), CdSe _{0,85} S _{0,15} (amarelo), CdSe _{0,50} S _{0,50} (azul claro), (C) (B) Amplitude (%) vs. razão molar de enxofre, (D) constantes de tempo (τ_1 , τ_2 e τ_3) vs. razão molar de enxofre presente nos PQs de CdS _x Se _{1-x} ($x = 0; 0,15; 0,35; 0,5; 0,65; 0,85$ e 1). | 81 |
| Figura 38 – | Voltametrias cíclicas do eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,01 mol.L ⁻¹ , pH 5 e MPA 2,0 x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ . Carbono vítreo foi utilizado como eletrodo de trabalho, fio de Pt como eletrodo auxiliar, Ag/AgCl, KCl (3,0 mol.L ⁻¹) como eletrodo de referência e v = 100 mV.s ⁻¹ . Varredura inicial na direção anódica. | 85 |
| Figura 39 – | Voltametria cíclica do CdS-MPA 1,5 mg/mL, pH 5 a 9. Varredura inicial na direção anódica. Eletrolito Na ₂ SO ₄ 0,01 mol.L ⁻¹ ; eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo auxiliar de fio de Pt, Ag/AgCl, KCl (3,0 mol.L ⁻¹) e v = 100 mV.s ⁻¹ . | 86 |
| Figura 40 – | Voltametrias cíclicas de 1,5 mg/mL CdS _x Se _{1-x} -MPA PQs ($x = 0, 0,5$ e 1). Eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,01 mol.L ⁻¹ , pH 5; eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo auxiliar de fio de Pt, Ag/AgCl, KCl (3,0 mol.L ⁻¹) e v = 100 mV.s ⁻¹ . Varredura inicial na direção anódica. | 87 |
| Figura 41 – | Voltametria linear do eletrólito suporte Na ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 5, usando Ag/AgCl, KCl (3,0 mol.L ⁻¹) como eletrodo de referência, pó de grafite como eletrodo de trabalho, fio de Pt como eletrodo auxiliar, e v = 0,5 mV.s ⁻¹ . | 90 |
| Figura 42 – | Voltametria de varredura linear de (a) CdS, CdS _x Se _{1-x} (b) $x = 0,15$, (c) $x = 0,35$, (d) $x = 0,50$, (e) $x = 0,65$, (f) $x = 0,85$ e (g) PQs de CdSe. Eletrolito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 5; macroeletrodo de pó de grafite (40 mg de grafite + 2 mg de PQs), eletrodo auxiliar de grade Pt, Ag/AgCl, KCl (3,0 mol.L ⁻¹). As varreduras catódicas e anódicas foram sempre realizadas separadamente, com novas amostras de grafite/PQs a v = 1 mV.s ⁻¹ . | 91 |
| Figura 43 – | Padrão de DRX (A) CdTe _x Se _{1-x} e (B) CdS _x Te _{1-x} (tempo de aquecimento: 120 min). | 94 |
| Figura 44 – | Parâmetros de rede (A) CdTe _x Se _{1-x} e (B) CdS _x Te _{1-x} . | 95 |
| Figura 45 – | Fotoluminescência do (A) CdS _x Te _{1-x} e (B) CdTe _x Se _{1-x} sintetizado nas proporções ($x = 0,00, 0,15, 0,35, 0,50, 0,65, 0,85, 1,00$). | 97 |

- Figura 46 –** Espectro de UV-Vis de (A) $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ e (B) $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0, 0,15, 0,35, 0,5, 0,65, 0,85$ e 1). 97
- Figura 47 –** Energia de banda do (A) CdTe, (B) $\text{CdS}_{0,15}\text{Te}_{0,85}$, (C) $\text{CdS}_{0,35}\text{Te}_{0,65}$, (D) $\text{CdS}_{0,50}\text{Te}_{0,50}$, (E) $\text{CdS}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$, (F) $\text{CdS}_{0,85}\text{Se}_{0,15}$, (G) CdS. 99
- Figura 48 –** Energia de banda do (A) CdSe, (B) $\text{CdTe}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$, (C) $\text{CdTe}_{0,35}\text{Se}_{0,65}$, (D) $\text{CdTe}_{0,50}\text{Se}_{0,50}$, (E) $\text{CdTe}_{0,65}\text{Se}_{0,35}$, (F) $\text{CdTe}_{0,85}\text{Se}_{0,15}$, (G) CdTe. 100
- Figura 49 –** Energia de banda (A) $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ e (B) $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0, 0,15, 0,35, 0,5, 0,65, 0,85$ e 1). Ambos em função da composição. 102
- Figura 50 –** (A) Solução coloidal $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ sob luz visível e (B) luz ultravioleta (365 nm). 104
- Figura 51 –** (A) Solução coloidal $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ sob luz visível e (B) luz ultravioleta (365 nm). 106

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1 – | Proporção dos calcogênios para cada síntese de Cd _x Se _{1-x} . | 59 |
| Tabela 2 – | Proporção dos calcogênios para cada síntese de CdTe _x Se _{1-x} . | 59 |
| Tabela 3 – | Proporção dos calcogênios para cada síntese de CdS _x Te _{1-x} . | 60 |
| Tabela 4 – | Sumário das propriedades ópticas do sistema CdS _x Se _{x-1} aquecidos por 120 min, comprimento de onda de absorção (λ_{abs}), banda de energia (E_g), comprimento máximo de emissão (λ_{em}), largura a meia altura (FWHM) e deslocamento de Stokes (Δ Stokes). | 78 |
| Tabela 5 – | Dados espectrais de fotoluminescência resolvidos no tempo dos CdS _x Se _{1-x} , onde S ²⁻ (%) é a porcentagem de S ²⁻ no nanocristal, A ₁ , A ₂ e A ₃ são as amplitudes, e τ_1 , τ_2 e τ_3 representam os tempos de vida de cada processo de decaimento. | 82 |
| Tabela 6 – | Potenciais de redução (E_{red}), oxidação (E_{ox}) e energias das bandas de condução (EBC) e valência (EBV), potencial de banda proibida eletroquímica (E_g _{electr}) e energia de banda proibida óptica (E_g _{opt}). | 88 |
| Tabela 7 – | Potenciais de redução (E_{red}), oxidação (E_{ox}) e energias de banda de condução (EBC) e valência (EBV), potencial de gap de banda eletroquímico (E_g _{electr}) e energia de gap de banda óptica (E_g _{opt}), determinados para CdS, CdS _x Se _{1-x} (x = 0,15, 0,35, 0,5, 0,65 e 0,85) e PQs de CdSe. | 92 |
| Tabela 8 – | Sumário das propriedades ópticas do sistema CdS _x Te _{1-x} aquecidos por 120 min, comprimento de onda de absorção (λ_{abs}), banda de energia (E_g), comprimento máximo de emissão (λ_{em}), largura à meia altura da banda de emissão (FWHM) e deslocamento de Stokes (Δ Stokes). | 103 |
| Tabela 9 – | Sumário das propriedades ópticas do sistema CdTe _x Se _{1-x} aquecidos por 120 min, comprimento de onda de absorção (λ_{abs}), banda de energia (E_g), comprimento máximo de emissão (λ_{em}), largura à meia altura da banda de emissão (FWHM) e deslocamento de Stokes (Δ Stokes). | 105 |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|----------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 17 |
| 2.1 | SEMICONDUTORES | 17 |
| 2.2 | PONTOS QUÂNTICOS | 20 |
| 2.3 | CONFINAMENTO QUÂNTICO | 23 |
| 2.4 | DEFEITOS ESTRUTURAIS | 28 |
| 2.5 | PONTOS QUÂNTICOS TERNÁRIOS | 30 |
| 2.6 | PONTOS QUÂNTICOS NÚCLEO/CASCA E ESTABILIZANTES | 32 |
| 2.7 | APLICAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS | 35 |
| 2.7.1 | Aplicação em meio biológico | 35 |
| 2.7.2 | Aplicação em células solares | 39 |
| 2.8 | SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS | 41 |
| 2.8.1 | Métodos não convencionais | 43 |
| 2.8.1.1 | Litografia por feixe de elétrons | 43 |
| 2.8.1.2 | Ablação a laser | 44 |
| 2.8.2 | Métodos convencionais | 45 |
| 2.8.2.1 | Método hidrotérmico | 45 |
| 2.8.2.2 | Método Solvotérmico | 47 |
| 2.8.2.3 | Síntese assistida por micro-ondas | 48 |
| 2.8.2.4 | Métodos eletroquímicos | 50 |
| 3 | OBJETIVOS | 54 |
| 3.1 | OBJETIVOS GERAIS | 54 |
| 3.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 54 |
| 4 | METODOLOGIA | 55 |
| 4.1 | REAGENTES E SOLVENTES | 55 |
| 4.2 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 55 |
| 4.3 | CARACTERIZAÇÃO | 61 |
| 4.3.1 | Espectroscopia de fotoluminescência | 61 |
| 4.3.2 | Espectroscopia de absorção | 61 |
| 4.3.3 | Difração de Raio X | 61 |
| 4.3.4 | Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução | 62 |

| | | |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3.5 | Caracterização eletroquímica | 62 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 65 |
| 5.1 | SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO CdS _x Se _{1-x} | 65 |
| 5.1.1 | Obtenção do precursor de selênio e enxofre para a síntese dos PQs de CdS _x Se _{1-x} | 65 |
| 5.1.2 | Síntese dos PQs de CdS _x Se _{1-x} | 67 |
| 5.1.3 | Caracterização estrutural do PQs de CdS _x Se _{1-x} | 68 |
| 5.1.4 | Caraterização óptica | 73 |
| 5.1.5 | Curvas de decaimento de fotoluminescência de PQs de CdS _x Se _{1-x} | 80 |
| 5.1.6 | Caracterização eletroquímica por Voltametria cíclica e linear | 84 |
| 5.2 | SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO CdTe _x Se _{1-x} E CdS _x Te _{1-x} | 93 |
| 5.2.1 | Caracterização estrutural do CdTe _x Se _{1-x} e CdS _x Te _{1-x} | 93 |
| 5.2.2 | Caracterização óptica | 96 |
| 6 | CONCLUSÃO | 107 |
| 6.1 | PERSPECTIVAS | 108 |
| | REFERÊNCIAS | 109 |

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é uma área em constante expansão e avanço, que envolve a síntese, caracterização e aplicação de nanomateriais, com diversas perspectivas de inovação e benefícios, tornando o cotidiano e a qualidade de vida mais sofisticado e tecnológico (COTTA, 2020; KANG et al., 2020; JOHN et al., 2021). Nesse contexto, os pontos quânticos (PQs ou *quantum dots*, QDs) se destacam como nanomateriais semicondutores, que apresentam propriedades optoeletrônicas dependentes da dimensão e composição das nanopartículas (CHUNG, 2018). Os PQs têm potencial para diversas aplicações em áreas como biomedicina, eletrônica, fotônica e energia.

Dentre os diversos tipos de PQs existentes, este trabalho se concentra nos PQs do tipo II-VI-VI referentes ao $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 < x < 1$), $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 < x < 1$) e $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 < x < 1$), que são ligas ternárias de calcogenetos de cádmio. Essas ligas apresentam alta absorção e energia de emissão óptica de *gap* ajustáveis e amplo alcance na região do visível para o infravermelho próximo, que dependem da composição x dos elementos de enxofre, selênio ou telúrio (ZHUANG, 2016). Assim, por meio do ajuste na razão molar de S: Se, Se: Te ou S: Te, a lacuna de energia do $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 < x < 1$), $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 < x < 1$) e $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 < x < 1$) podem mudar, o que implica que sua cor fluorescente pode variar (LI, 2013; ZHANG et al., 2017; CHUNG et al., 2018).

A produção de ligas ternárias de calcogenetos de cádmio ($\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ e $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$) é descrita em metodologias orgânicas e aquosas de síntese coloidal, porém nunca explorada por via eletroquímica (ZHANG et al., 2017; CHUNG et al., 2018). A eletrossíntese proporciona uma ferramenta forte para a síntese de PQs, proporcionando muitas vantagens, tais como condições de síntese mais suaves, capacidade de produzir os precursores calcogenetos de forma limpa e controlada, aplicando como agente redutor o elétron na mínima presença de solventes (FREITAS et al., 2017). Esses nanocristais ternários são promissores em aplicações biológicas, em redes de telecomunicações e no estudo do aumento da eficiência de conversão de células solares, devido à dependência não-linear da composição com a energia de bandas das ligas (YANG, 2017).

A aplicação da célula eletroquímica de cavidade para a produção *bottom-up* de PQs é reportada para nanocristais binários (CdS, CdSe, CdTe, Bi₂S₃ e ZnSe) (FREITAS et al., 2017; PASSOS et al., 2020) e ternários (AgIn₅Se₈, AgIn₅Se₈, AgInTe₂ e CuInS₂) (SOUSA et al., 2020a, SOUZA et al., 2020b; SILVA et al., 2021; SOUZA et al., 2021). Entretanto, a utilização de múltiplos calcogenetos não foi explorada anteriormente para este sistema, que apresenta diversas vantagens na produção de nanocristais, com a completa ausência de reagentes redutores químicos, geração de íons calcogenetos diretamente no meio de reação e cinética de produção de precursor ajustável (eletrólise de corrente constante) (PASSOS et al., 2020).

Diante das metodologias já usadas para a obtenção de (CdS_xSe_{1-x}, CdSe_xTe_{1-x} e CdS_xTe_{1-x}) e levando em consideração que por meio da eletroquímica os múltiplos calcogenetos não foram explorados anteriormente para este sistema de PQs, neste trabalho, procura-se estudar como a influência da obtenção das ligas ternárias de calcogenetos via eletroquímica altera as propriedades ópticas, estruturais e eletroquímica, bem como propor um rota alternativo em meio aquoso e sem utilização de agentes redutores para obtenção simultânea dos íons S²⁻-Se²⁻, Se²⁻-Te²⁻ e S²⁻-Te²⁻ para síntese das ligas ternárias.

A justificativa para a realização deste trabalho é a relevância científica e tecnológica dos PQs ternários de liga CdS_xSe_{1-x}, CdSe_xTe_{1-x} e CdS_xTe_{1-x}, que podem contribuir para o desenvolvimento da nanotecnologia e suas aplicações. Além disso, este trabalho visa ampliar o conhecimento sobre os métodos de síntese e caracterização dos PQs, bem como sobre os fatores que afetam as suas propriedades.

O estudo de ligas ternárias de calcogenetos de cádmio variando a composição é relevante para o desenvolvimento de materiais semicondutores com propriedades ópticas e elétricas ajustáveis, mas a utilização de cádmio limita o seu uso em algumas áreas específicas como, por exemplo, em meios biológicos. Portanto, esse estudo permite o avanço do entendimento para os futuros estudos de ligas quaternárias de sistemas como calcogenetos de prata ou cobre e índio (XInS_xTe_{1-x}, XInS_xSe_{1-x} e XInSe_xTe_{1-x}, X = Ag⁺ ou Cu⁺). No entanto, a síntese e a caracterização dessas ligas são mais complexas e desafiadoras do que as das ligas ternárias. Por isso, este trabalho pode servir como modelo para entender os mecanismos de formação, crescimento e

estrutura dessas ligas quaternárias, bem como as suas propriedades físico-químicas. Assim, este trabalho contribui para o avanço do conhecimento científico e tecnológico na área de materiais semicondutores e suas potenciais aplicações.

Diante disso, este trabalho tem como tema o estudo dos PQs ternários de calcogenetos de cadmio sintetizados por via eletroquímica. O problema de pesquisa é: como a composição dos PQs ternários de liga $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ e $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ influenciam nas suas propriedades ópticas? Desta forma, este trabalho tem como objetivo sintetizar os PQs ternários das ligas $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ e $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ por via eletroquímica e avaliar as características estruturais e ópticas em função da variação da composição química dos calcogenetos no meio reacional, onde a fração de X variou com proporção de 0%, 15%, 35%, 50%, 65%, 85% e 100% para cada sistema.

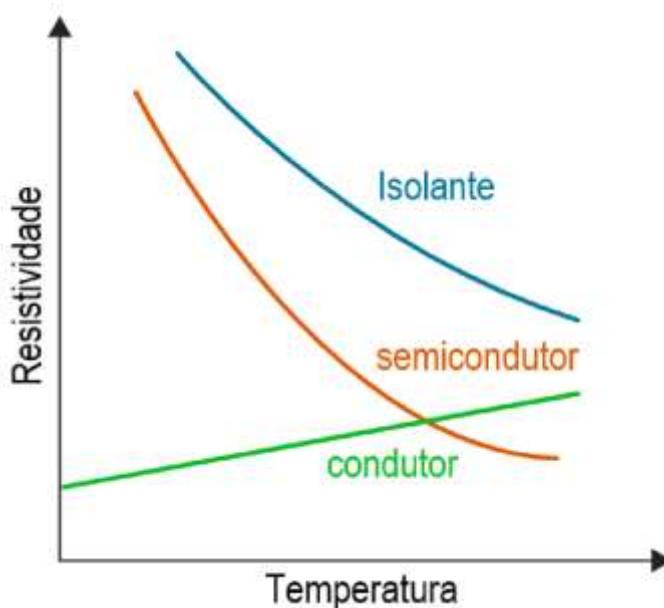
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 SEMICONDUTORES

Os materiais semicondutores possuem uma ampla gama de aplicações em nossa sociedade moderna. Suas características optoeletrônicas os tornam uma excelente escolha para aplicações como microchips, células solares, transistores, lasers e sensores (YU, MARKS E FACCHETTI, 2016). Uma parte importante de nossa tecnologia moderna se deve à presença e uso de materiais semicondutores (PETER E CARDONA, 2010). As primeiras experiências científicas com materiais semicondutores ocorreram no início do século XIX. Ao contrário dos materiais convencionais, a condutividade dos semicondutores aumenta com a temperatura, com seu mecanismo interno e a 0 K, a banda de valência do material semicondutor é completamente preenchida com elétrons, e nenhum elétron é encontrado na banda condutora. Michael Faraday descobriu e relatou este resultado em 1833 (ASHCROFT E MERMIN, 1976).

A condutividade elétrica de um material pode ser classificada em três categorias principais: condutor (10^4 a 10^6 S.cm), semicondutor (10^{-6} a 10^4 S.cm) ou isolante (10^{-18} a 10^{-10} S.cm) (PADILHA, 1997; AUGUSTYN et al., 2019). Nos condutores, a resistividade aumenta com a temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura menor a condutividade. Nos isolantes e semicondutores, ocorre o inverso: a resistividade diminui e a condutividade aumenta com o aumento da temperatura. Essa classificação é importante para determinar as aplicações dos materiais em diferentes dispositivos e sistemas elétricos. A figura 1 mostra o comportamento da condutividade elétrica em função da temperatura para cada categoria de material.

Figura 1 – Comparação da resistividade elétrica dos materiais condutores, semicondutores e isolantes.



Fonte: Adaptada de (CHEGG, 2021).

Dentro da categoria dos semicondutores, existem diferentes formas de alterar a condutividade elétrica do material, além da temperatura. Uma delas é a aplicação de um campo magnético que forneça energia suficiente para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução, criando portadores de carga livres. Esse fenômeno é conhecido como efeito fotovoltaico e é utilizado pelas células solares para produzir eletricidade (NEAMEN, 2003; LIMA et al., 2019).

As propriedades ópticas e elétricas do semicondutor dependem da concentração de elétrons livres e lacunas na sua rede. Em um semicondutor intrínseco, como o Silício puro, todos os átomos estão ligados por quatro ligações covalentes e não há portadores de carga disponíveis. A 0 K, o material se comporta como um isolante perfeito. No entanto, se o semicondutor for dopado com um elemento que possui mais ou menos elétrons de valência do que o átomo hospedeiro, como o Fósforo (com cinco elétrons) ou o Boro (com três elétrons), haverá elétrons livres ou lacunas em excesso na rede, respectivamente. Esses portadores de carga podem ser excitados por fótons e contribuir para a corrente elétrica (PETER E CARDONA, 2010).

Quando o elétron obtém energia suficiente para sair da banda de valência e entrar na banda de condução, ele deixa um buraco em seu orbital anterior e

dependendo da força do elétron que deixa a banda de valência, o elétron pode ficar completamente livre ou ligado eletrostaticamente a um buraco. Elétrons e buracos ligados por energia eletrostática têm um potencial de reunificação. Como resultado, os elétrons devem perder energia igual à energia de banda e essa perda de energia pode ocorrer de duas formas, por dissipação de calor ou por radiação. Os pares elétron-buraco eletricamente ligados são chamados éxcitons e a distância entre o par elétron-buraco é chamada de raio de Bohr do éxciton (SANTOS et al., 2020). A seguir tem-se a equação que leva em considerando a massa efetiva do elétron, m_e^* , e do buraco de elétron, m_h^* , o raio de Bohr pode ser descrito pela Eq. 1 (BERA et al., 2010).

$$a_B = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\infty\hbar^2}{m_0e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (1)$$

onde, \hbar é a constante de Planck, m_0 é a massa do elétron, ε_0 é a permissividade do vácuo, m_e^* e m_h^* são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente e ε_∞ é a alta frequência relativa da constante dielétrica do meio.

Os materiais semicondutores podem ser formados por elementos isolados ou por compostos de diferentes elementos da tabela periódica. Os elementos isolados mais utilizados como semicondutores são o silício (Si) e o germânio (Ge), que pertencem ao grupo IV da tabela periódica e possuem quatro elétrons de valência cada um. O silício é o material semicondutor mais empregado atualmente, devido à sua abundância na natureza, ao seu baixo custo e à facilidade de formar uma camada isolante de óxido de silício em sua superfície (ZHANG et al., 2023).

Os compostos semicondutores podem ser binários, ternários ou quaternários, dependendo do número de elementos que os compõem. Os compostos binários são formados por elementos de dois grupos diferentes da tabela periódica, geralmente dos grupos II-VI ou III-V. Alguns exemplos de compostos binários são o seleneto de cádmio (CdSe), sulfeto de zinco (ZnS), o arseneto de gálio (GaAs) e o fosfeto de índio (InP) (MANSUR et al., 2011; CAIRES et al., 2020; YU et al., 2023). Esses compostos possuem propriedades ópticas e elétricas superiores às dos elementos isolados, como maior mobilidade dos elétrons, maior energia de *band gap* e emissão direta de luz. Os compostos

ternários são formados por elementos de três grupos diferentes da tabela periódica, geralmente dos grupos I-III-VI. Alguns exemplos de compostos ternários são o seleneto de cobre e índio (CuInSe_2), o sulfeto de prata e índio (AgInS_2) e o sulfeto de cobre e índio (CuInS_2), (LEE et al., 2014; SOUSA et al., 2020; SILVA et al., 2021). Esses compostos possuem a vantagem de terem o tamanho da energia de *band gap* e a constante de rede ajustáveis pela variação das proporções dos elementos que os constituem. Os compostos quaternários são formados por elementos de quatro grupos diferentes da tabela periódica, como o Zn-CuInS_2 e o Ag-CuInS_2 (SHENG et al., 2019; OTGONBAYAR et al., 2020). Esses compostos possuem propriedades semelhantes às dos compostos ternários, mas com uma maior flexibilidade na escolha dos parâmetros ópticos e elétricos.

2.2 PONTOS QUÂNTICOS

Os pontos quânticos (PQs) são nanocristais semicondutores do tipo fluorescente, geralmente na faixa de 1 nm a 10 nm, dependendo do material. Por causa desse tamanho, os pontos quânticos se comportam de maneira diferente dos sólidos da mesma forma. Essa modificação estrutural se deve ao efeito de confinamento quântico (MANSUR, 2010).

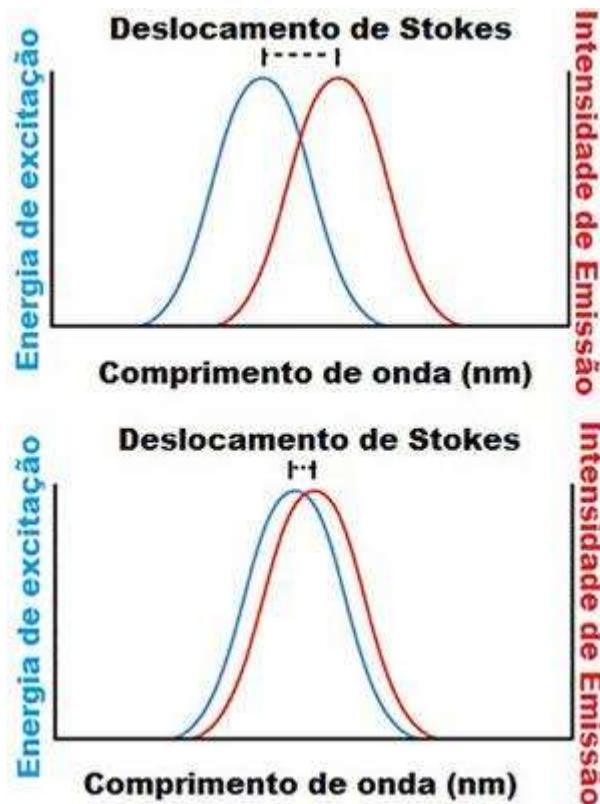
A primeira aparição científica do termo “*quantum dot*” como um material que mostra efeitos de confinamento quântico em todas as dimensões, foi em 1986, no trabalho de Reed et al. Antes disso, os primeiros pontos quânticos foram sintetizados em uma matriz de vidro por Alexey Ekimov em 1981 e em suspensão coloidal por Louis Brus em 1983. Desde então, a síntese destes materiais e o estudo dessa tecnologia têm sido continuamente aprimorados.

Os pontos quânticos binários de CdS , CdSe e CdTe são nanocristais semicondutores que exibem propriedades ópticas e optoeletrônicas excepcionais, devido aos efeitos de confinamento quântico que ocorrem em todas as dimensões. Os pontos quânticos de CdS , CdSe e CdTe podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese, que influenciam na sua morfologia, tamanho e distribuição (HAO et al., 2019; LEE et al., 2020; MAHALAKHSMI et al., 2021). Esses materiais têm sido alvo de muitas pesquisas nas últimas décadas, especialmente para aplicações como sondas fluorescentes, células

solares e dispositivos emissores de luz, que têm diversas vantagens sobre os corantes orgânicos convencionais. Os PQs são importantes para o desenvolvimento de novas tecnologias baseadas na interação entre os nanocristais e a luz e podem oferecer soluções inovadoras para os desafios da energia, da comunicação e da saúde (HAO et al., 2019; LEE et al., 2020; MAHALAKHSMI et al., 2021).

Os PQs têm uma alta e comparável eficiência de fluorescência, sendo mais fotostáveis e podem suportar horas de iluminação contínua quando comparado aos cromóforos. A fluorescência desse material ocorre quando um fóton é absorvido e eleva o sistema ao nível energético excitado mais alto e depois um fóton é emitido e retorna o sistema ao nível energético fundamental mais baixo. Uma vantagem dos PQs é o seu desvio de Stokes que é a diferença entre o pico de absorção e o pico de emissão (CUI et al., 2018), como mostrado na figura 2.

Figura 2 – Deslocamento de stokes em amostras luminescentes, superior grande deslocamento de stokes, inferior pequeno deslocamento.

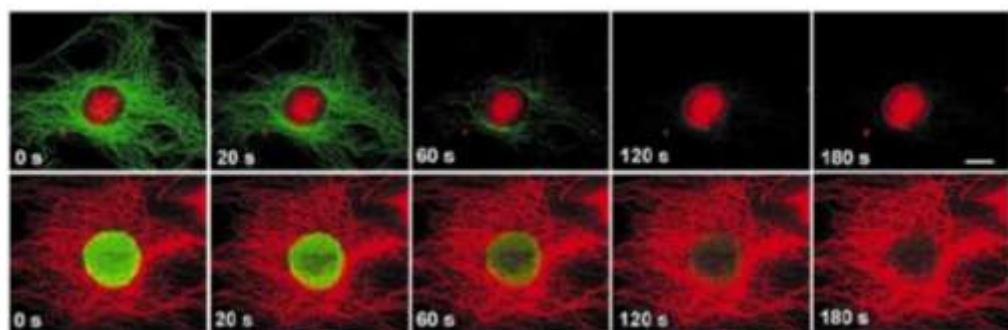


Fonte: adaptado de (PAVONI et al., 2014).

O deslocamento de Stokes é fundamental para a detecção da fluorescência, especialmente em aplicações biológicas, uma vez que moléculas com grandes deslocamentos de Stokes tem fluorescência facilmente detectável, enquanto que a fluorescência de moléculas com pequenos deslocamentos de Stokes é de difícil detecção (PAVONI et al., 2014). Enquanto cromóforos possuem pequeno deslocamento de Stokes ($dS < 50$ nm), que é a distância entre o máximo da banda de absorção (λ_{abs}) para o máximo da banda de emissão (λ_{em}), os PQs possuem $dS > 50$ nm, propiciando aos PQs uma maior gama de aplicações devido à diminuição da reabsorção de fôtons ocasionada pela proximidade do comprimento de onda de absorção e de emissão. Experimentalmente, são necessárias ferramentas menos específicas para aquisição de dados para os PQs, como filtros, devido a não sobreposição das bandas espectrais de absorção e emissão (SMYDE E KRAUSS, 2011).

As limitações dos fluoróforos convencionais motivaram diversas pesquisas voltadas para o desenvolvimento e a aplicação de PQs em biodetecção e bioimagem (GALVÃO et al., 2015). A figura 3 mostra a fotodegradação em função do tempo, com diferentes combinações de marcação celular: nos painéis superiores, os pontos quânticos com o núcleo de vermelho e o corante Alexa 488 cora as fibras de actina de verde; no painel inferior, a rotulagem é invertida. A imagem revela que os pontos quânticos apresentam maior fotoestabilidade do que os fluoróforos.

Figura 3 – Comparação de fotoestabilidade entre PQs e o corante Alexa 488.



Fonte: adaptado de (WU, et al., 2003).

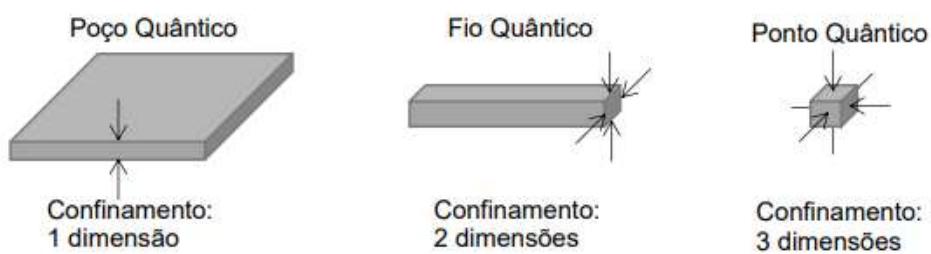
Muitos pesquisadores investigaram as propriedades e usos de pontos quânticos, pois os PQs possuem uma estrutura rígida que fornece uma grande área de aplicação. A nanotecnologia evoluiu e tem evoluído por meio do estudo

dos materiais e da compreensão das propriedades que estes possuem, inicialmente em nível macroscópico e depois microscópico, chegando à escala nanométrica nos dias atuais. A criação, manipulação e a aplicação de estruturas nanométricas, são competências da nanotecnologia e continua avançando, criando relações estreitas com novos materiais e propriedades que surgem a cada dia (KAWASAKI; PLAYER, 2005; COTTA, 2020; KANG et al., 2020; JOHN et al., 2021).

2.3 CONFINAMENTO QUÂNTICO

O confinamento quântico é um fenômeno que ocorre quando os portadores de carga (elétrons e buracos) em um material semicondutor ficam limitados em uma ou mais direções espaciais, alterando as suas propriedades físicas. A partir da ativação desse efeito, surgem três potenciais para nanoestruturas semicondutoras. As três formas são: poço quântico, fio quântico e ponto quântico (Figura 4). A primeira possibilidade, chamada de poço quântico, indica confinamento quântico em apenas uma dimensão. Quando o confinamento quântico ocorre em duas dimensões, temos fios quânticos. No ponto quântico, o confinamento quântico acontece em três dimensões, ou seja, os portadores de carga não podem se mover livremente em nenhuma direção. O confinamento quântico em três dimensões é o mais intenso e o que mais modifica as propriedades ópticas e eletrônicas das nanoestruturas semicondutoras (GALPERING, 2014).

Figura 4 – Modelos de nanoestruturas de semicondutores.



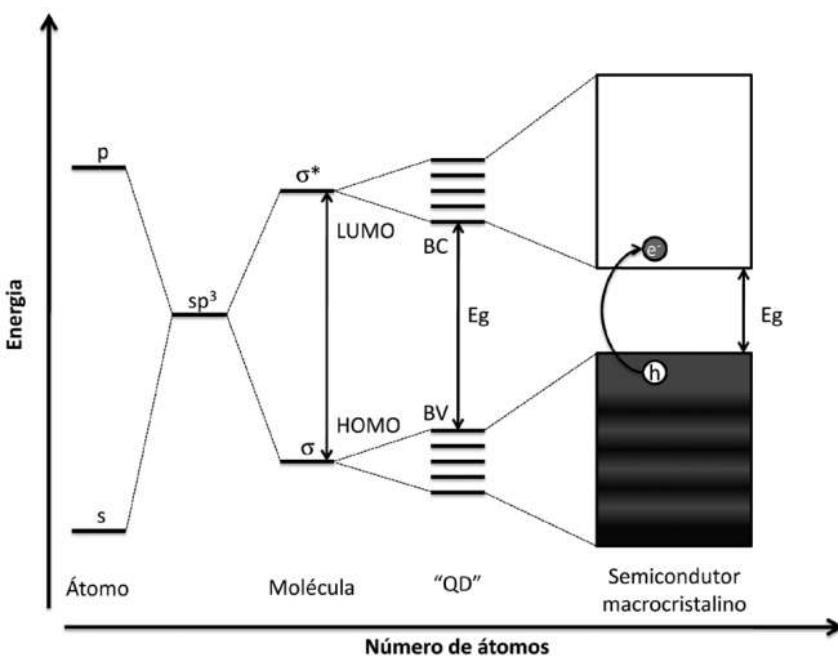
Fonte: Adaptada de (EDVINSSON, 2018).

O confinamento quântico é um efeito físico que ocorre quando há elétrons e buracos em uma partícula à medida que o tamanho da partícula se aproxima do raio de Bohr do material, que é uma constante física que representa a distância mais provável entre o núcleo e o elétron em um átomo de hidrogênio no estado fundamental. Éxitons, que são limitados em material semicondutor, têm raios específicos de Bohr (HAUG E KOCH, 1994).

Em geral, o efeito de confinamento quântico é causado devido à divisão dos níveis de energia em pontos quânticos, causando aumento na energia de banda proibida do semicondutor com diminuição no tamanho do nanocrystal (GIDWANI et al., 2021). Existem três possibilidades de confinamento quântico: forte, moderada e fraca. Eles são formados de acordo com a relação entre o raio da nanopartícula e o raio de Bohr do elétron e do buraco. O confinamento fraco ocorre quando o raio de Bohr é menor que o raio da nanopartícula, de modo que os portadores de carga não ficam restritos espacialmente. O confinamento forte ocorre o inverso, sendo quando o raio de Bohr é maior que o raio da nanopartícula, de modo que os portadores de carga ficam confinados em uma região menor que seu comprimento de onda. O confinamento moderado ocorre quando o raio de Bohr e o raio da nanopartícula são próximos (HAUG E KOCH, 1994, SANTOS et al., 2020).

Os PQs são constituídos por centenas de átomos. No entanto, devido ao confinamento quântico, a estrutura eletrônica do material se posiciona como um estado intermediário entre os níveis discretos dos átomos, das moléculas e os níveis quase contínuos do corpo do nanocrystal, onde não há restrição espacial, como observado na figura 5. Na estrutura dos PQs, existem milhares de átomos interagindo uns com os outros. Não se trata de um comportamento energético de um átomo isolado, mas de uma combinação linear dos orbitais atômicos ou moleculares. Devido à proximidade entre os orbitais, os níveis de energia tornam-se discretos (MARTINS E TRINDADE, 2012).

Figura 5 – Níveis eletrônicos presentes em átomos, moléculas, pontos quânticos e corpos massivos.



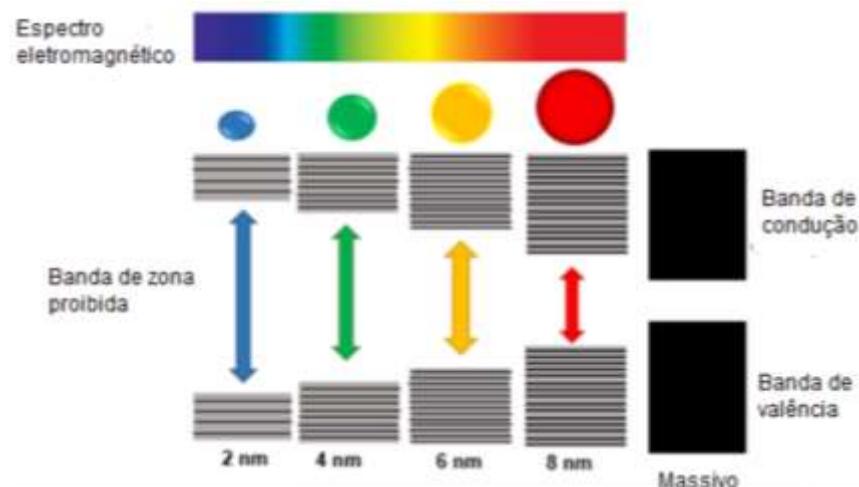
Fonte: Adaptado de (MARTINS E TRINDADE, 2012).

O rearranjo estrutural faz com que ocorra uma nova estrutura eletrônica correspondente ao material cristalino como um todo, não mais referente ao sistema individual. Essa nova estrutura assemelha-se aos orbitais moleculares precursores e é chamada de estrutura de bandas. Nessa estrutura, a banda de menor energia é chamada de banda de valência (BV) e a de maior energia, de banda de condução (BC). Em uma rede cristalina ideal, sem presença de defeitos, as bandas são separadas por uma banda proibida, pela qual nenhum elétron presente na BV pode transitar. Essa banda proibida é chamada de energia de gap, “*band gap*” ou gap de energia (E_g) (IBACH; LÜTH, 2003).

A discretização dos estados de energia leva à situação análoga à de uma partícula contida numa caixa de barreira de energia potencial infinita. No caso específico dos semicondutores, o tamanho do nanocrystal terá efeito direto na diferença de energia entre as bandas de valência e condução, E_g . Esse comportamento específico promove propriedades optoeletrônicas únicas aos PQs. Como visto anteriormente, os PQs são considerados materiais com dimensão zero e, por isso, apresentam propriedades ópticas fortemente dependentes do tamanho do nanocrystal. De acordo com a figura 6, é possível observar a relação entre tamanho e luminescência nesses semicondutores, visto

que quando o material se desloca para comprimentos de onda maiores do espectro eletromagnético também ocorre um aumento no tamanho da partícula (LAN et al., 2014).

Figura 6 – Variação da luminescência e da energia de banda proibida de acordo com os tamanhos dos nanocristais.



Fonte: adaptado de (LAN et al., 2014).

A relação entre o tamanho da partícula e o tamanho do *band gap*, evidencia-se na relação em que quanto menor o tamanho da nanopartícula maior o valor da separação de cargas. E consequentemente, quanto maior o valor de E_g maior será a energia necessária para promover o elétron da BV para BC, sendo assim, o elétron ao retornar ao seu estado fundamental libera um valor alto de energia resultando em uma luminescência em menores valores de comprimento de onda (ALCÁCER, 1994; FREITAS, et al., 2013; KOCH et al., 1993). O efeito de confinamento quântico ocorre quando os níveis de energia dos pontos quânticos se separam, fazendo com que a energia da banda proibida do semicondutor aumente à medida que o nanocristal diminui de tamanho (GIDWANI et al., 2021).

Uma maneira de chegar ao valor de *band gap* é através da equação proposta por Brus (1986), o cálculo realiza uma aproximação da massa do elétron (m_e^*) e da massa do buraco (m_h^*) somada a energia de gap do bulk (E_g^{bulk}). Outros valores importantes são a constante dielétrica do sólido (ϵ), constante de Planck (h), carga elementar do elétron (e) e o raio do nanomaterial

(R). A equação 2 expressa o *band gap* em função do tamanho da partícula (BRUS, 1986).

$$E_g(QDs) = E_g(bulk) + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{me^*} + \frac{1}{mh^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R} \quad (2)$$

A equação mostra como o PQ se comporta de forma quântica por causa dos efeitos do tamanho de partícula, permitindo avaliar o comportamento quântico da nanopartícula. Por exemplo, esta equação é muito útil para estimar o tamanho médio de partículas esferoides a partir de análise de dados de espectros eletrônicos experimentais, ou seja, é possível obter diferentes comprimentos de onda de emissão variando-se apenas o tamanho das nanopartículas de um mesmo semicondutor, pois na equação o raio do material e a energia da transição do elétron são inversamente proporcionais.

Outro método para estimar o valor do *band gap* é a proposta por Tauc (1968), baseado na conversão da curva de absorção em energia de transição inter-bandas. A curva de absorção é obtida por um espectrofotômetro que mede a absorbância da substância em diferentes comprimentos de onda. A conversão é feita usando uma relação empírica entre o coeficiente de absorção e a energia do fóton incidente. O valor do *band gap* pode ser determinado traçando uma reta tangente ao ponto de inflexão da curva de Tauc (MAKULA et al., 2018).

2.4 DEFEITOS ESTRUTURAIS

A maioria dos compostos inorgânicos são sólidos e neles podem existir diversos tipos de ligações químicas, sendo um tipo dessas ligações predominante (OLIVEIRA, 2005). Esses compostos são formados por átomos, íons ou moléculas que de forma ordenada preenchem o espaço com uma estrutura simétrica (cristalina), ou amorfa, mantidas rígidas por forças eletrostáticas de atração e repulsão. As estruturas cristalinas compostas por íons são mantidas rígidas pela mesma atração eletrostática entre as cargas elétricas que se ordenam alternadamente formando ligação iônica. Após sua formação, formam-se orbitais moleculares que determinam a natureza química e física do sistema, conforme o compartilhamento de elétrons entre os átomos. Essas características mostram que a unidade básica com a qual todo o cristal pode ser construído é chamada de célula unitária. Sendo frequentemente utilizada para definir a simetria e posição dos átomos no cristal (CALLISTER, 2018).

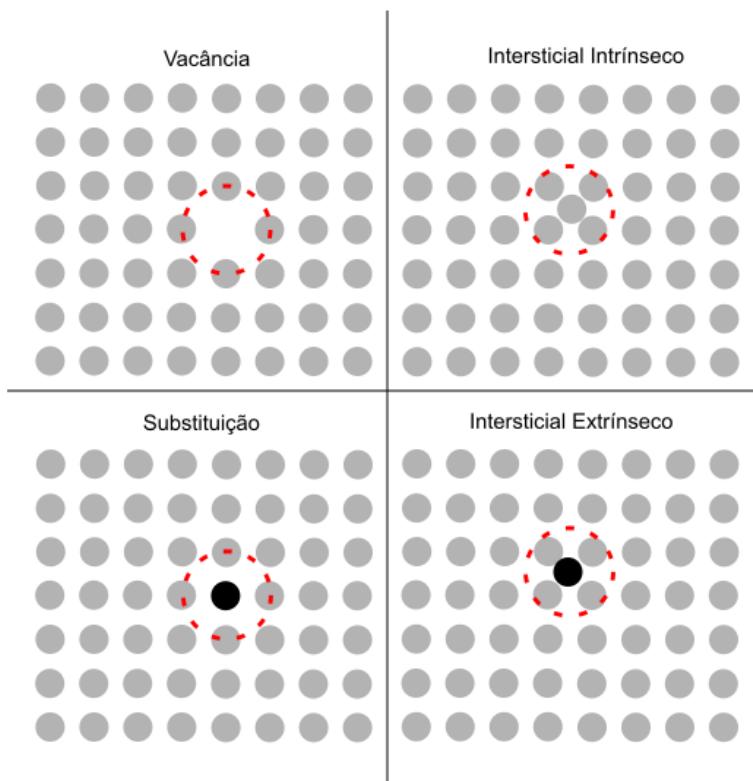
O estudo dos defeitos na estrutura cristalina de semicondutores altera o material, podendo aumentar o número de defeitos na rede cristalina à medida que varia a composição do material. O semicondutor CuInS₂ possui excelentes propriedades eletrônicas e ópticas e baixa toxicidade para sistemas biológicos, o material CuInS₂ possui uma lista de possíveis interações entre seus componentes devido à sua estrutura química e cristalina que compõe a estrutura Cu_xIn_yS_z. Desta forma, as propriedades ópticas e eletrônicas do CuInS₂ podem ser modificadas alterando a estrutura do CuInS₂ para uma forma não estequiométrica, fornecendo assim estruturas suficientes para o sistema desejado (COUGHLAN et al., 2017).

Um sólido que possui defeitos estruturais em algumas posições atômicas em sua célula unitária, apresenta defeitos pontuais, ou puntiformes. Os defeitos permitem a modulação de algumas propriedades, como: resistência, condutividade, e propriedades ópticas. Portanto, a adição de impurezas cria estados doadores e aceitadores de elétrons, ocasionando o aumento no número de recombinações de carga e a presença de impurezas aumenta a diversidade de aplicações desses materiais (MARTINS, 2012).

As propriedades eletrônicas dos materiais semicondutores são fortemente influenciadas pela presença de defeitos pontuais na estrutura cristalina desses

materiais e esses defeitos podem ser internos (espaços e lacunas de um componente) ou externos (substituições e lacunas de diferentes componentes) (MAHAJAN, 2000). A figura 7 ilustra quatro configurações possíveis de defeitos pontuais.

Figura 7– Tipos de defeitos pontuais em estruturas cristalinas.



Fonte: Adaptado de (CALLISTER, 2018).

Os defeitos geralmente atuam como receptores ou doadores eletrônicos. Por exemplo, na estrutura cristalina de CuInS_2 , o átomo de cobre se ioniza e libera um elétron livre formando Cu^+ e deixa um elétron desemparelhado perto do defeito, que pode receber um elétron de outro nível de energia do material. Essas lacunas criam diferentes níveis de energia dentro dos espaços das bandas dos materiais, afetando os mecanismos de produção e recombinação. Isso altera a absorção e a fotoluminescência que o material apresenta (PARK et al., 2018).

2.5 PONTOS QUÂNTICOS TERNÁRIOS

Existem diferentes tipos de pontos quânticos nas mais diversas combinações de elementos da tabela periódica e de forma geral podem ser divididos entre binários, ternários e quaternários a depender da quantidade de diferentes elementos na estrutura. Os PQs binários possuem dois elementos químicos em sua composição como, por exemplo, o CdS, CdSe, CdTe, que são do tipo II-VI; os PQs ternários são compostos por três elementos diferentes, como (AgIn_5Se_8 , AgIn_5Se_8 , AgInTe_2 , e CuInS_2) (SOUZA et al., 2020a, SOUZA et al., 2020b; SILVA et al., 2021; SOUZA et al., 2021), que são do tipo I-III-VI₂; os quaternários são compostos por quatro elementos, como o ZnCuInS₂, que é do tipo II-I-III-VI₂ (JUNG et al., 2013). Os PQs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ e $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ que aqui serão estudados são ternários do tipo II-VI-VI.

O uso e pesquisa acerca de pontos quânticos têm aumentando consideravelmente. Nos últimos anos, os PQs de calcogenetos de cádmio (CdX, X=S, Se ou Te) têm atraído mais atenção na pesquisa de células solares sensibilizadas por pontos quânticos (ZENG ET AL., 2017). As atividades de pesquisa em torno de PQs de CdX deve-se às suas propriedades distintas, como facilidade de fabricação, modularidade da energia de banda através do controle de tamanho e possível geração de múltiplos excitons. Nota-se que o CdX absorve fótons de forma eficiente porque possui uma energia de banda acima de 1,3 eV energia de banda para CdS, CdSe e CdTe são 2,25 eV, 1,73 eV e 1,49 eV respectivamente, mas esses valores podem variar de acordo com método de síntese, defeitos e tamanho na nanopartícula (PETER, 2011).

Os PQs ternários tendem a ter alta concentração de defeitos (como por exemplo, vacâncias), fazendo com que haja recombinações elétron-buraco entre as BV e BC, levando a relaxações não-radiativas e reduzindo a luminescência. Assim, ocorre influência sobre o transporte de carga e, consequentemente, as propriedades eletrônicas, termoelétricas e optoeletrônicas (COUGHLAN et al, 2017). À medida que se aumenta o número de elementos presentes em um composto (binário, ternário, quaternário), a sua obtenção torna-se mais complexa, mas como há numerosas possibilidades de estruturas e substituições, há uma evolução nas propriedades que podem ser configuradas para uma determinada aplicação, mas de modo geral, as propriedades dos ternários

tendem a ser intermediárias às de seus binários respectivos (COUGHLAN et al., 2017).

Em pontos quânticos ternários, os espectros de luminescência resolvidos no tempo, particularmente as curvas de tempo de vida, mostram a tendência de que os pontos quânticos ternários possuem tempos de vida mais longos que os PQs binários, devido ao maior número de recombinações radiativas dos estados aceitadores-doadores. A energia de banda dos ternários depende de forma dependente do tamanho do nanocristal e pela composição dos cátions e dos ânions presentes na rede cristalina. Existem uma série de fatores que influenciam as propriedades ópticas dos pontos quânticos ternários, como composição, fase cristalina, grau de cristalinidade e passivação da superfície (VARGHESE, 2020).

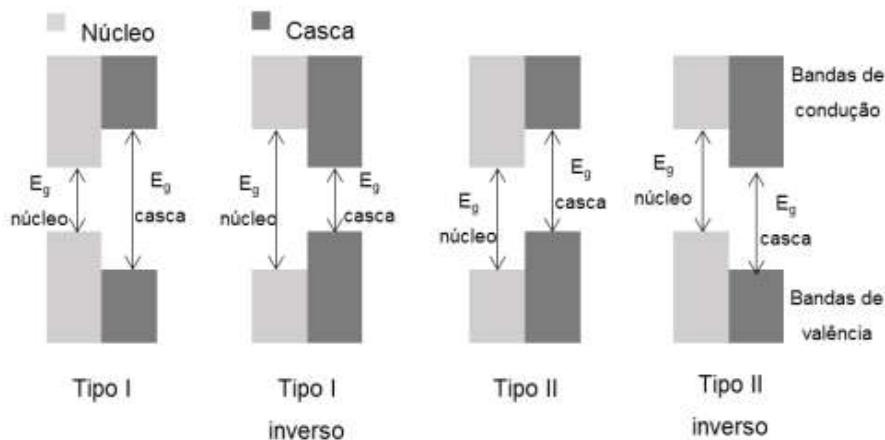
Por fim, o seleneto de cádmio (CdSe), sulfeto de cádmio (CdS) e o telureto de cádmio (CdTe) são semicondutores binários de grande importância. Nos últimos anos, as ligas ternárias desses semicondutores binários são candidatos potenciais e interessantes no campo de dispositivos optoeletrônicos (ZHAO et al., 2016; SANTHOSH et al., 2017; ZENG et al., 2017). O ajuste das propriedades ópticas dessas ligas ternárias são de muita importância, pois permite o estudo e desenvolvimento de novos materiais com novas propriedades e aplicações (LE NA et al, 2022; ALAMO-NOLE et al., 2023).

2.6 PONTOS QUÂNTICOS NÚCLEO/CASCA E ESTABILIZANTES

O estado de superfície dos PQs é determinante para suas propriedades ópticas, onde os modelos de estrutura de bandas são representações simplificadas dos sistemas atuais de PQs. Para aumentar o rendimento quântico dos PQs, Bavendi et al., (1996), propuseram a formação de uma camada inorgânica na superfície dessas nanopartículas. Essa camada é eficiente e aumentou o rendimento quântico dessas nanopartículas devido à passivação da superfície e redução de defeitos superficiais. Essa estrutura de camadas é chamada núcleo-casca ou do inglês (*core-shell*).

Com dois materiais distintos, como o CdSe e o ZnS, pode-se formar duas estruturas com a união entre essas (heterojunção), o CdSe sendo o núcleo e o ZnS a casca, e, o inverso: CdSe/ZnS e ZnS/CdSe. Dependendo das energias das bandas, pode-se ter 4 tipos de sistemas núcleo-casca e os PQs podem ser divididos em 4 grupos de acordo com a distância entre os núcleos e a espessura das bandas (Figura 8).

Figura 8 – Configurações sugeridas para as bandas proibidas de pontos quânticos núcleo casca.



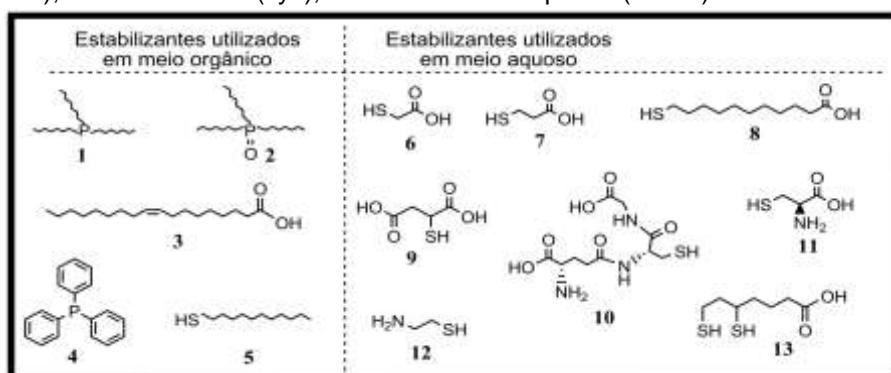
Fonte: Adaptado de (ABOUELHAMID; AL-SALLAL E HASSAN, 2019).

O tipo I corresponde à estrutura núcleo-casca em que a casca possui um espaço maior que o núcleo. Nessa configuração, a superfície dos pontos quânticos é passivada, resultando em maior rendimento quântico e fotoluminescência. Os excitons ficam confinados em uma estrutura do tipo I no interior do núcleo. No tipo I inverso, a casca possui um espaço menor que o

núcleo. Nessa configuração, os excitons são delimitados por uma camada de pontos quânticos, de modo que a espessura da camada controla a absorção e emissão do ponto quântico. No tipo II e tipo II inverso, o espaço entre núcleo e casca é igual, mas os níveis de banda de valência e banda de condução são diferentes. Um exemplo de pontos de núcleo/casca é o CuInS₂/ZnS, que é do tipo I. O controle da casca é importante porque o rendimento quântico aumenta com a espessura até certo ponto e depois diminui (VASUDEVAN et al. 2015; RAVIKUMAR, SCHIFFMAN E GEETHA, 2018).

Para obter uma suspensão coloidal estável de PQs, além da estrutura núcleo-casca, é necessário o uso de grupos estabilizantes nas superfícies dos nanocristais. Esses grupos são moléculas orgânicas que interagem tanto com a superfície do nanocristal, como com o solvente, e evitam a aglomeração, dissolução e choque entre as partículas. Além disso, eles também possibilitam a funcionalização da superfície (ROGACH et al., 1999; ATKINS et al., 2010). Os estabilizantes podem variar de acordo com o meio em que os PQs são dispersos, sendo mais comuns os ácidos graxos e os fosfatos em meio orgânico e os polímeros e as proteínas em meio aquoso. A figura 9 mostra alguns exemplos de moléculas utilizadas como estabilizantes em diferentes meios.

Figura 9 – Estabilizantes utilizados nas metodologias não-aquosas e aquosas de PQs; 1 - trioctilfosfina (TOP), 2 - óxido de trioctilfosfina (TOPO), 3 - ácido oleico, 4 - trifenilfosfina (TPP), 5 - dodecanotiol, 6 - ácido tioglicólico (TGA), 7 - ácido mercaptoprop (AMP), 8 - ácido mercaptoundecanóico (MUA), 9 - ácido mercaptosuccínico (MSA), 10 - glutationa (GLU), 11 - l-cisteína (l-cis), 12 - cisteamina (cys), 13 - ácido dihidrolipídico (DHLA).

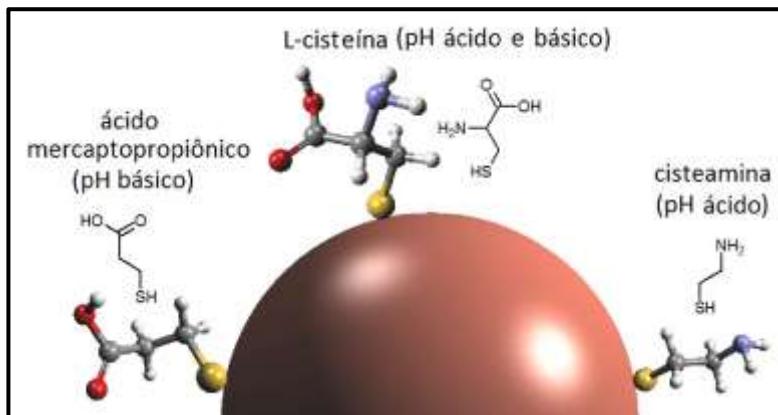


Fonte: Adaptada de (LESNYAK; GAPONIK; EYCHMÜLLER, 2012; SPERLING; PARAK, 2010).

Os estabilizantes são moléculas orgânicas que impedem tanto o crescimento desordenado quanto a aglomeração das nanopartículas (ROGACH et al., 1999). Além disso, eles também influenciam na escolha da metodologia

de síntese dos PQs, que pode ser aquosa ou não aquosa, dependendo da solubilidade do estabilizante. A figura 10 ilustra a relação entre o tipo de estabilizante e a faixa de pH utilizada na síntese dos PQs.

Figura 10 – Estabilizantes usados em sínteses aquosas de PQs e faixa de pH estável.



Fonte: Adaptada de (ZHAO *et al.*, 2013).

As funções orgânicas dos estabilizantes dos pontos quânticos facilitam os processos de funcionalização e bioconjugação, permitindo interações com sistemas biológicos (ZHAO *et al.*, 2013).

2.7 APLICAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS

2.7.1 Aplicação em meio biológico

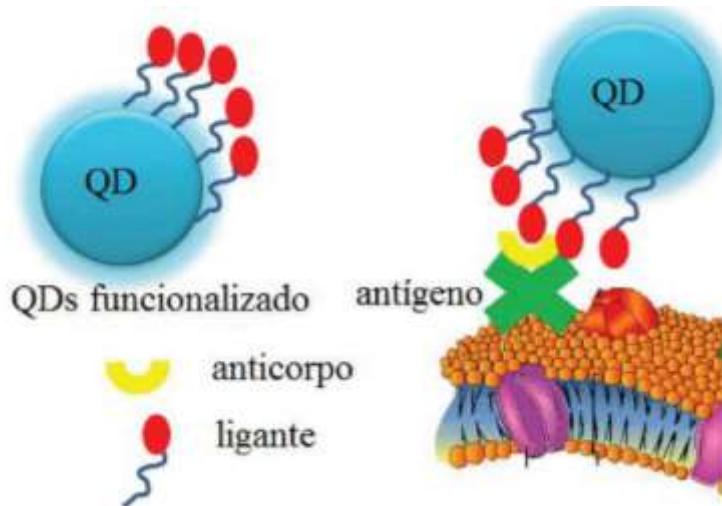
Devido a efeitos de confinamento quântico, os pontos quânticos (PQs) são nanopartículas semicondutoras que exibem propriedades ópticas que variam com o tamanho. Essas propriedades conferem aos PQs um grande potencial para aplicações biológicas, como bioimagem, detecção, rastreamento e monitoramento em tempo real. Os PQs também são denominados átomos artificiais, devido à presença do mesmo número de elétrons e átomos, e mostram seu movimento tridimensional com níveis de energia eletrônica estreitos (JAMIESON et al., 2007; DELEHANTY et al., 2009).

No sistema de entrega de drogas, são utilizados PQs biocompatíveis que contribuem para a solubilidade aquosa, como PQs de carbono, PQs de grafeno e PQs de óxido de zinco. Por exemplo, PQs de carbono são preferidos para a entrega de mitomicina (agente anticâncer) (JAMIESON, et al., 2007; ZHAO, et al., 2016). Para fins de imagem e detecção, são usados principalmente PQs como ZnCuInS/ZnS e PQs CdTe. Os PQs revestidos com ácido orgânico são usados para imagens celulares in vivo de tumor e coloração de células in vitro (BIJU et al., 2010).

Como já mencionado anteriormente, os PQs são marcadores biológicos que apresentam vantagens sobre as moléculas orgânicas, como a biocompatibilidade, que pode ser obtida por meio da funcionalização da superfície ou pelo uso de PQs não-tóxicos (ZHAO E ZENG, 2015). A superfície dos PQs pode ser modificada para se ligar a biomoléculas específicas.

Uma forma de modificar a superfície dos PQs é conjugá-los com biomoléculas, como anticorpos, que podem interagir com antígenos específicos. A figura 11 mostra um esquema de um PQ conjugado com biomoléculas, em que o sistema pode ser liberado de forma controlada em locais ou órgãos que se quer monitorar, como por exemplo, por apresentarem sinais de doença. O monitoramento é feito pela luminescência dos PQs nas regiões marcadas pelos antígenos, devido à especificidade e à complementaridade do sistema (MADANI et al., 2013, SANDRI et al., 2017).

Figura 11 – Representação de um sistema que atua como marcador biológico a partir de uma unidade sinalizadora óptica com PQ.

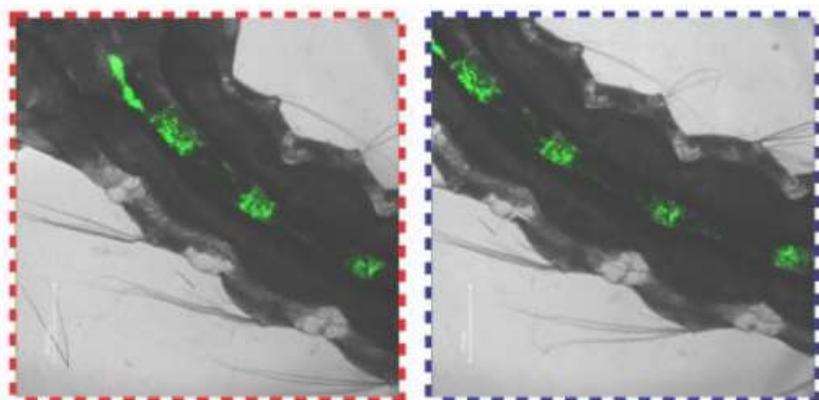


Fonte: Extraído de (MADANI et al., 2013), com adaptação de (SANDRI et al., 2017).

Um exemplo de aplicação biológica de pontos quânticos (PQs) é o estudo da atividade larvicida da lectina WSMoL em larvas de *Aedes aegypti*, um vetor de doenças como dengue, zika e chikungunya. Lectinas são proteínas que se ligam a carboidratos presentes na superfície celular de forma específica e reversível, apresentando uma série de propriedades biológicas, sendo promissor para fins biotecnológicos e biomédicos (COELHO et al., 2017).

Arruda e colaboradores usaram PQs de CdTe estabilizados com L-glutationa (GSH) como biomarcadores para marcar as larvas e acompanhar a ação da lectina. Os PQs foram bioconjungados à lectina por meio de ligações de hidrogênio na superfície das nanopartículas, sem alterar as propriedades ópticas dos PQs (CdTe-GSH). O produto da bioconjugação foi denominado CdTe-GW. As imagens de fluorescência das larvas marcadas com CdTe-GW mostraram o acúmulo das nanopartículas ao longo do trato digestivo, especialmente em regiões ricas em quitina, onde a matriz peritrófica está presente. A figura 12 ilustra esse resultado. Além disso, o CdTe-GW foi sensível ao pH intestinal da larva, marcando mais intensamente a região do intestino médio anterior. A bioconjugação dos PQs foi importante para compreender a interação da lectina com a larva e seu mecanismo de ação (ARRUDA et al., 2019).

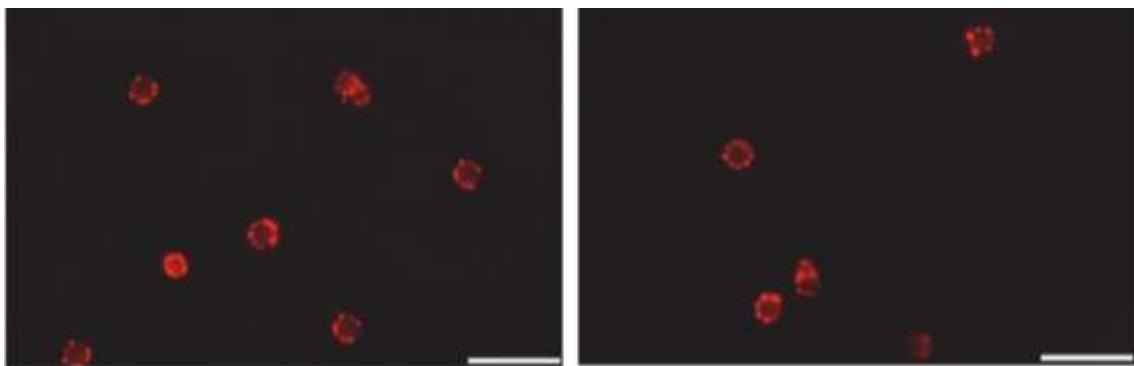
Figura 12 – Resposta fluorescente na larva do Aedys E.



Fonte: Adaptado de (ARRUDA et al., 2019).

Um estudo recente de Silva e colaboradores (2021), utilizou pontos quânticos (PQs) conjugados com lectinas de origem vegetal como nanoferramentas fluorescentes para investigar a superfície celular de *Cryptococcus neoformans*, um fungo patogênico que causa criptococose, uma infecção oportunista em indivíduos imunocomprometidos. As lectinas utilizadas foram extraídas das folhas de *Schinus terebinthifolia* (SteLL) e da sarcotesta de *Punica granatum* (PgTeL), que apresentam afinidade por carboidratos presentes na parede celular do fungo. As lectinas foram conjugadas com PQs de CdTe estabilizados com ácido mercaptossuccínico (MSA) por meio de adsorção física, formando os conjugados SteLL-CdTe e PgTeL-CdTe. Os conjugados mantiveram as propriedades ópticas dos PQs e a atividade hemaglutinante das lectinas (SILVA et al., 2021). A microscopia de fluorescência revelou que os conjugados marcaram intensamente as superfícies celulares de *C. neoformans*, como mostra a figura 13, demonstrando o potencial dos PQs conjugados com lectinas como sondas para detecção e caracterização de fungos patogênicos.

Figura 13 – Micrografias de células de *Cryptococcus neoformans* marcadas com conjugados PQs-SteLL (A) e PQs-PgTel imagens obtidas por microscopia de fluorescência.



Fonte: Adaptado de (SILVA et al., 2021).

Ainda segundo os autores, este estudo estimulará futuras avaliações do uso desses conjugados preparados para investigar infecções microbianas, monitorar a patogenicidade de microrganismos e como ferramenta teranóstica fúngica quando associada a outros compostos. Os nanossistemas preparados também têm potencial para serem usados em uma variedade de investigações glicobiológicas (SILVA et al., 2021).

Uma classe de pontos quânticos que vem crescendo em trabalhos de pesquisa são ponto quântico de grafeno (PQGs), devido a suas propriedades não tóxicas. Recentemente, Félix e colaboradores conjugaram PQG com imatinibe, que é um medicamento usado para o tratamento da leucemia, e mostraram que é possível realizar a conjugação do PQG ao imatinibe preservando a segurança biológica e mesmo assim induzindo a morte de células leucêmicas com menor toxicidade quando comparado ao imatinibe puro. O estudo mostrou que o uso de nanopartículas de carbono como carreadores de fármacos tem apresentado eficiência no tratamento do câncer, pois contribui no direcionamento dos fármacos ao seu alvo específico, bem como apresentam menos efeitos tóxicos nas células saudáveis (FELIX et al., 2021).

2.7.2 Aplicação em células solares

A energia solar é uma fonte de energia renovável, limpa e verde, que possui vantagens únicas sobre as fontes de energia convencionais, baseadas em combustíveis fósseis (PARIDA et al., 2011). Por isso, o desenvolvimento de dispositivos que aproveitam a energia solar é uma ótima alternativa sustentável para o futuro (KUSUMA et al., 2018).

Entre os dispositivos mais promissores estão as células solares sensibilizadas por pontos quânticos (CSSPQs), que utilizam nanoestruturas semicondutoras de pontos quânticos (PQs) para absorver e converter a luz solar em eletricidade. Os PQs possuem propriedades optoeletrônicas excepcionais, como energia de banda ajustável, alto coeficiente de absorção e níveis de energia discretos, que são influenciados pelo efeito de confinamento quântico (KOKAL et al., 2019). Além disso, os PQs podem gerar múltiplos excitons a partir de um único fóton, o que pode aumentar a eficiência teórica das CSSPQs (CHEBROLU et al., 2019). No entanto, as CSSPQs ainda enfrentam alguns desafios, como a baixa eficiência de conversão de luz (ECL) e o uso de PQs tóxicos, que limitam o seu desenvolvimento intensivo. Por isso, há uma busca por alternativas de PQs ternários de baixo custo e não tóxicos, que possam melhorar a ECL das CSSPQs. Uma das opções são os PQs do tipo I–III–VI₂, que têm despertado um interesse significativo na literatura recente (LIU et al., 2019; LOGU et al., 2019).

Esses PQs apresentam uma banda de energia ideal para dispositivos de células solares, com uma banda de energia direta de 1,9 eV e uma banda de energia indireta de 0,95 eV. Além disso, eles podem ser sintetizados a partir de diferentes compostos semicondutores que incluem compostos do grupo II-VI, III-V, IV-VI e III-VI₂. Dessa forma, os PQs do tipo I–III–VI₂ se mostram como materiais promissores para aplicação em CSSPQs.

Para aprimorar ainda mais a eficiência de aplicação de PQs como CSSPQs, Esparza e colaboradores (2017) aumentaram a eficiência em células solares sensibilizadas por pontos quânticos de CdSeTe melhorando a absorção de luz na região VIS-NIR, além disso, identificou que tanto os valores de fotocorrente quanto a eficiência são aprimorados à medida que o tamanho do CdSeTe aumenta relacionando essa melhora de desempenho ao aumento da

absorção de luz na região NIR à medida que o tamanho dos PQs de CdSeTe aumente (ESPARZA et al., 2017).

Em outro trabalho, a razão molar S/Se na liga ternária $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, também foi estudada para obter uma forma adequada para a injeção de elétrons e aumentar a eficiência da fotoconversão. Nesse estudo, foi proposto um mecanismo de transferência de portadores de carga para explicar a função de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ como um sensibilizador externo e os estados de energia Cd-Cd em um processo fotovoltaico, para diminuir a recombinação de carga e aumentar o tempo de vida do elétron nos materiais (GUALDRÓN-REYES et al., 2019). Esses resultados mostram que a composição e a estrutura dos pontos quânticos ternários podem influenciar significativamente o seu desempenho como sensibilizadores em CSSPQs.

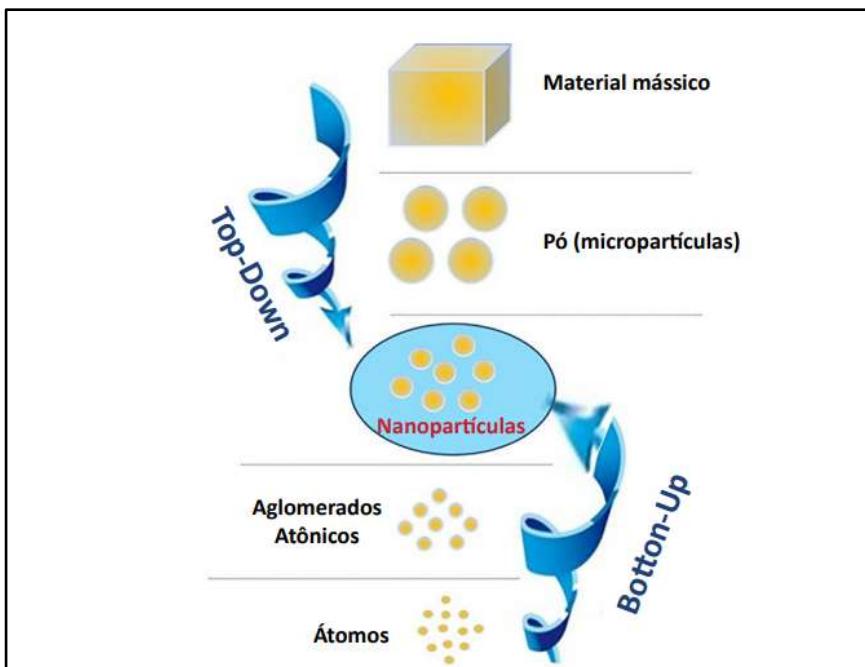
Para obter pontos quânticos ternários com as propriedades desejadas, é necessário um controle cuidadoso das condições de síntese, que podem afetar o tamanho, a forma, a cristalinidade e a estabilidade dos pontos quânticos. No próximo tópico, serão apresentados alguns desses métodos e as suas vantagens e desvantagens para a produção de pontos quânticos.

2.8 SÍNTSE DE PONTOS QUÂNTICOS

Com a descoberta das promissoras propriedades dos PQs, a comunidade científica vem desenvolvendo e aperfeiçoando vários métodos de síntese. A escolha da rota sintética para produzir PQs depende das características que se pretendem obter e da aplicação desejada. Um desafio na produção de PQs é controlar, por meio da síntese, o tamanho e a estabilidade das partículas, além de obter uniformidade e pureza nas dispersões (SANDRI et al., 2017). A manipulação dessas variáveis é de extrema importância, pois permite a obtenção das propriedades ópticas e elétricas desejáveis dos PQs, como alta luminescência e pureza nas cores de emissão (ALIZADEH-GHODSI et al., 2019).

Dois métodos principais são empregados nas metodologias de sínteses de nanopartículas: o método *top-down* (de cima para baixo), que é uma metodologia baseada na quebra ou diminuição das dimensões de dispositivos, até escalas nanométricas. A base desse mecanismo é uma abordagem física, como, por exemplo, técnicas de ablação, cortes, moagem, litografia, ultrassom entre outros, para atingir estruturas em nanoescala (TERRA et al., 2014; SIDDIQI et al., 2018; MENEGHETTI, 2020). O método *bottom-up* (de baixo para cima) baseia-se no crescimento e montagem de partículas e átomos, moléculas ou clusters que interagem entre si a partir de suas propriedades químicas até as dimensões nanométricas desejadas como, por exemplo, a técnica de sol-gel, eletroquímico, hidrotérmico, entre outros. Esse mecanismo dispõe de uma maior customização e melhor controle na qualidade e tamanho dos nanocristais que vão se aglomerando de forma organizada até formarem uma estrutura em nanoescala (MENEGHETTI, 2020). Ambos os métodos *top-down* e *bottom-up* estão ilustrados na figura 14.

Figura 14 – Abordagens top-down e bottom-up para a produção de nanopartículas.

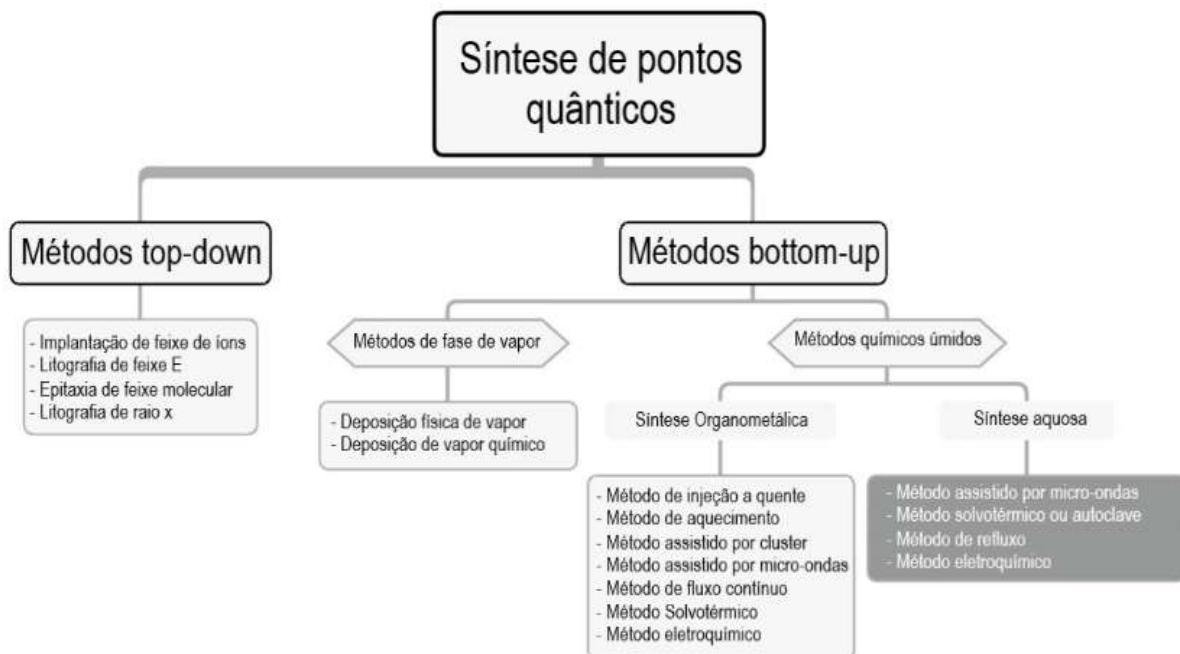


Fonte: Adaptado de (MENEGETTI, 2020).

A síntese de PQs ternários pode ocorrer via *top-down* ou *bottom-up* e a formação das nanopartículas advém de precursores químicos. Há diversos métodos hidrotérmicos, solvotérmicos, eletroquímicos, micro-ondas, entre outros (Fig. 15), e, dependendo da rota sintética, a nanopartícula pode apresentar propriedades físicas e químicas diferentes.

Cada método tem suas vantagens e desvantagens, dependendo do tipo de nanopartícula que se deseja obter. O método *top-down* permite uma maior produção em escala industrial, mas pode gerar defeitos estruturais e baixa homogeneidade nas nanopartículas. O método *bottom-up* permite um maior controle sobre a forma, o tamanho e a composição, porém, pode ser mais trabalhoso e gerar subprodutos tóxicos (CALLAN E RAYMO, 2013; SOUSA et al., 2020). Na figura 15 temos a esquematização dos métodos de síntese baseados nos métodos *top-down* e *bottom-up*.

Figura 15 – Métodos sintéticos para formação de pontos quânticos ternários.



Fonte: Adaptada de (MUÑOZ et al., 2021).

A síntese de PQs requer o controle de vários parâmetros que afetam as propriedades ópticas e eletrônicas das nanopartículas. Além disso, é preciso considerar os impactos ambientais e econômicos dos métodos de síntese, buscando minimizar o uso de materiais nocivos ou custosos e maximizar a eficiência e a reproduzibilidade dos processos (ALIZADEH-GHODSI et al., 2019).

2.8.1 Métodos não convencionais

2.8.1.1 Litografia por feixe de elétrons

A litografia por feixe de elétrons (LFE) é uma técnica avançada de nanofabricação que permite a criação de estruturas com dimensões abaixo de 10 nm. A LFE consiste em usar um feixe de elétrons acelerados para transferir um padrão desejado em um substrato revestido com uma camada de material sensível ao feixe, chamado de resistência. A LFE foi proposta pela primeira vez na década de 1960 e desde então tem sido amplamente empregada para a fabricação de dispositivos eletrônicos, ópticos e biológicos em escala nanométrica. A LFE requer o uso de diversos componentes e elementos envolvidos no processo, tais como: a fonte de elétrons, o sistema de vácuo, o

sistema de exposição, a resistência e o sistema de operação. Cada um desses componentes têm um papel fundamental na determinação da qualidade, precisão e eficiência da LFE (TSENG et al., 2003; PALANKAR et al., 2013).

A LFE permite a fabricação de matrizes de PQs com padrões micro/nano definidos geometricamente, o que pode melhorar o seu desempenho e funcionalidade. Por exemplo, Palankar et al., (2013) relataram a fabricação de microarrays baseados em PQs usando LFE para aplicações em sensoriamento e dinâmica celular, demonstrando que os PQs mantiveram sua fluorescência e bioafinidade. Essa técnica é versátil para a nanofabricação de estruturas complexas e funcionais (FARZIN E ABDOOS, 2021).

2.8.1.2 Ablação a laser

O método de ablação a laser consiste em gerar nanopartículas de diversos tipos, como PQs semicondutores (CALABRO et al., 2018), nanopartículas metálicas (MENAZEA, 2020) ou nanopartículas *core-shell* (RIEDEL et al., 2020), entre outras, por meio da nucleação e crescimento de espécies vaporizadas a laser em um gás de fundo. Esse processo envolve uma rápida extinção do vapor, o que permite produzir nanomateriais de alta pureza e tamanho quântico (<10 nm) (KIM et al., 2017). A distribuição do tamanho dos nanomateriais resultantes depende de fatores como a potência do laser, o comprimento de onda do laser, a largura do pulso e o tamanho do ponto focalizado, além da composição dos precursores (CALABRO et al., 2018).

A técnica de ablação a laser tem possibilitado aumentar a eficiência da dopagem de nanomateriais semicondutores, um artifício crucial para inúmeras aplicações tecnológicas. Calabro e colaboradores (2019) relataram a dopagem controlada de nitrogênio de PQGs por ablação a laser em soluções aquosas para aplicações de fotoluminescência e eletrocatalíticas. Eles mostraram que os N-PQGs sintetizados podem atuar como eletrocatalisadores para reduzir o oxigênio a peróxido de hidrogênio, um composto amplamente utilizado em aplicações industriais.

A ablação a laser é uma abordagem sintética que apresenta vantagens sobre as sínteses químicas tradicionais na produção de PQs e eletrocatalisadores. Essa abordagem permite obter materiais limpos, sem

contaminação da superfície dos sítios ativos, usando menos produtos químicos e uma única etapa sintética (FARZIN E ABDOOS, 2021).

2.8.2 Métodos convencionais

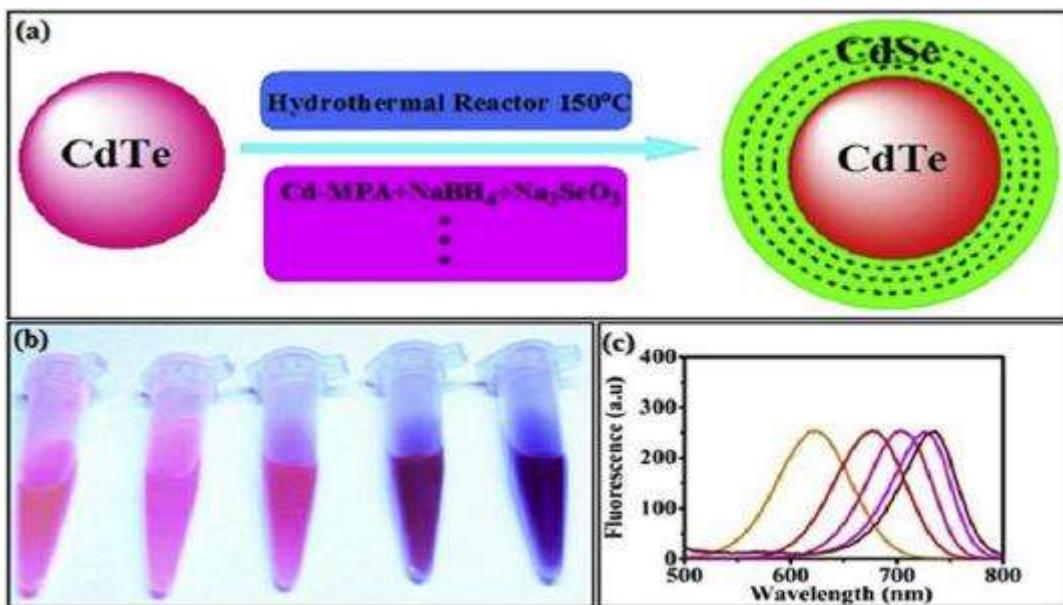
2.8.2.1 Método hidrotérmico

A síntese hidrotérmica é um método de baixo custo e amigável ao meio ambiente para a preparação de PQs monocristalinos. No entanto, esse método gera resíduos que podem ser prejudiciais. Esse processo consiste em colocar o precursor em um reator de Teflon® inserido em um copo de aço inoxidável e aquecê-lo em um forno mufla, sem necessidade de aparelhos específicos para a reação (LIN et al., 2020).

Esse método tem sido aplicado para diversas finalidades, como na preparação de sondas de fluorescência para biotecnologia. Li e colaboradores (2007) sintetizaram PQs de CdTe por meio da síntese hidrotérmica a uma temperatura relativamente baixa e os conjugaram com albumina sérica bovina (BSA). Os resultados experimentais indicaram que os PQs de CdTe sintetizados são adequados para a aplicação na biotecnologia.

A síntese hidrotérmica de PQs também permite a obtenção de PQs de núcleo-casca que emitem na região do infravermelho próximo. Wang e Han (2010) usaram um método hidrotérmico simples para sintetizar PQs de CdTe/CdSe solúveis em água emitindo no infravermelho próximo, de alta qualidade (Figura 16). Eles usaram PQs de CdTe com tiol como núcleos e CdCl₂ e Na₂SeO₃ como precursores de casca. Os PQs de CdTe@CdSe do núcleo-casca apresentaram uma emissão desviada para o vermelho em relação aos PQs de núcleo de CdTe originais, cuja cor pode ser controlada entre as regiões visível e NIR (620-740 nm) pela espessura da casca de CdSe.

Figura 16 – (A) Ilustração esquemática da preparação de PQs core-shell de CdTe/CdSe e (B) suas imagens observadas sob a radiação de uma lâmpada UV e (C) os espectros de fluorescência correspondentes.

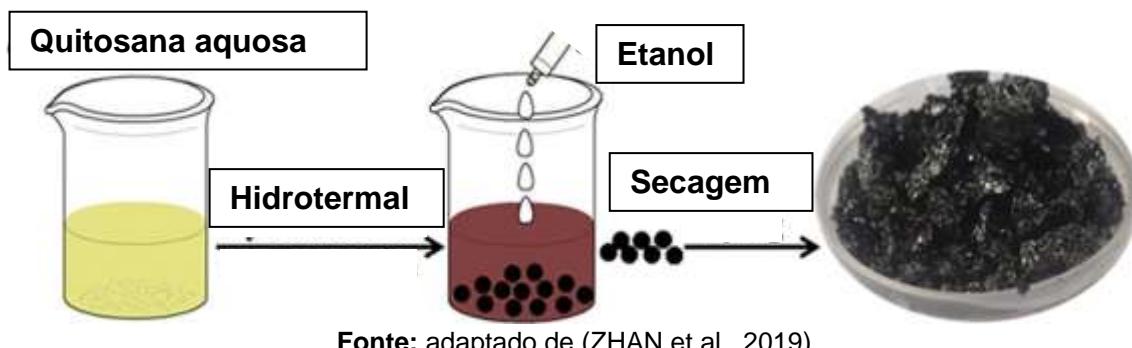


Fonte: adaptada de (WANG & HAN, 2010).

Lin e colaboradores (2020), sintetizaram um novo material núcleo-casca de nanopartículas pelo método hidrotérmico, no qual os PQs foram encapsulados em uma rede metal orgânica e revestidos com O-carboximetilquitosana, formando o MOFs/CDs@OCMC. Esse material foi desenvolvido para melhorar a biocompatibilidade e a propriedade de resposta ao pH dos PQs, bem como para possibilitar o carregamento eficiente e a liberação controlada de doxorrubicina (DOX), uma droga anticancerígena. Os resultados experimentais confirmaram a formação de nanopartículas MOFs/CDs@OCMC com grande potencial para formação de imagens e entrega de drogas anticancerígenas (LIN et al., 2020).

Zhan e colaboradores (2019), preparam pontos quânticos de carbono dopados com nitrogênio (NCQDs) a partir de quitosana por meio de uma reação hidrotérmica. Eles mostraram que os NCQDs tinham diâmetros na faixa de 2 a 10 nm, boa dispersibilidade em água e precipitação por etanol. O método foi de alto rendimento e demonstrou que os NCQDs derivados de quitosana são promissores para detecção de íons metálicos (ZHAN et al., 2019). Esse trabalho pode beneficiar as aplicações de NCQDs em larga escala. A figura 17 ilustra os detalhes da síntese de NCQDs

Figura 17 – Síntese hidrotermal de NCQDs a partir de solução aquosa de quitosana.



O procedimento da síntese ilustrado na figura 17 mostra que o pó de quitosana foi dissolvido em solução de ácido cítrico e aquecido. Em seguida, a solução aquosa resultante foi misturada com CH_2Cl_2 e a fase aquosa inferior foi separada. A fase aquosa foi filtrada e precipitada com etanol. O precipitado foi centrifugado e o produto final foi obtido.

2.8.2.2 Método Solvotérmico

O método Solvotérmico é idêntico ao método hidrotérmico, exceto que uma variedade de solventes além da água pode ser usada para este processo. No entanto, a temperatura pode ser elevada muito mais do que no método hidrotérmico, uma vez que uma variedade de solventes orgânicos com altos pontos de ebulição podem ser escolhidos (MALEKSHAHY et al., 2013).

O método solvotérmico normalmente tem melhor controle das distribuições de tamanho, forma e da cristalinidade do que o método hidrotérmico, essas características podem ser alteradas com a modificação de certos parâmetros experimentais, incluindo temperatura de reação, tempo de reação, tipo de solvente, tipo de tensoativo e tipo de precursor (MALEKSHAHY et al., 2013; DIAS, et al., 2017; RAFIENIA et al., 2018).

Dias et al., (2017), descreveram a fabricação de PQs de Cu_2SnS_3 pela técnica solvotérmica com poli (vinilpirrolidona) (PVP) como surfactante. Os PQs preparados foram usados em fotodetectores de infravermelho próximo. Vashisht e colaboradores (2020), sintetizaram pelo método solvotérmico pontos quânticos de nitreto de carbono grafite funcionalizados com fosfato para sensoriamento

óptico de íons de Fe. A alta seletividade dos pontos quânticos sintetizados é relacionada à funcionalização fosfato sobre a superfície do PQ (Ph-g-CN) que se liga particularmente aos íons Fe^{+2} e Fe^{+3} . Dos dois íons, o Fe^{+3} se liga com maior afinidade em relação a Fe^{+2} devido à maior densidade de carga. O método desenvolvido tem sido aplicado a amostras de água coletadas de diferentes fontes e é simples para a determinação de íons Fe^{+2} e Fe^{+3} (VASHISHT *et al.*, 2020).

2.8.2.3 Síntese assistida por micro-ondas

A síntese assistida por micro-ondas é uma técnica que usa a radiação eletromagnética na faixa do micro-ondas para aquecer e ativar os reagentes na formação de pontos quânticos (PQs). Esse método é rápido, eficiente, seletivo, de baixo consumo de solvente e geração de resíduos, seguindo os princípios da Química Verde. Ele diminui o tempo de reação e produz partículas com tamanho mais uniforme pelo aquecimento transiente. Ele também aumenta o rendimento de pontos quânticos de alta qualidade (LIU *et al.*, 2019). Os pontos quânticos sintetizados por micro-ondas se destacam pelas oportunidades únicas do aquecimento dielétrico por micro-ondas. Essa tecnologia permite controlar os parâmetros de reação, como temperatura, rampa e tempos de espera (MOGHADDAM *et al.*, 2012).

Temos também o método hidrotermal assistido por micro-ondas (FARZIN & ABDOOS, 2021) que é uma técnica que permite a síntese rápida e reproduzível de pontos quânticos (PQs) sem o uso de alta temperatura por longos períodos de tempo. Essa técnica reduz a duração do crescimento de PQs de várias horas para alguns minutos ou até segundos, tornando-a mais adequada para a produção em massa industrial de PQs do que o método hidrotermal convencional.

Alguns estudos relataram a síntese de pontos quânticos de carbono (PQCs) por esse método usando fontes verdes e econômicas de carbono e nitrogênio. Zheng *et al.*, (2018) usaram amido de batata como fonte de carbono e obtiveram PQCs com rendimento quântico máximo de 2,46% após tratamento hidrotérmico a 220 °C por 30 min. Quando adicionaram etilenodiamina como fonte de nitrogênio, o rendimento quântico dos PQCs dopados com N foi o dobro

dos não dopados. Ambos os tipos de PQCs apresentaram solubilidade em água, estabilidade térmica e fluorescência azul sob luz UV, sendo mais intensa nos dopados com N.

Yang *et al.*, (2018) propuseram um método mais simples e direto para produzir PQCs dopados com N em uma única etapa usando uma solução de xilana de amônia como precursor. Eles aplicaram uma potência de entrada de 200 W e uma temperatura de tratamento de 200 °C por apenas 10 min e obtiveram PQCs com alta qualidade de cristal, propriedades favoráveis de fotoluminescência e alta tolerância a sais e íons metálicos. Eles também demonstraram que os PQCs dopados com N exibiam alta seletividade e sensibilidade para detectar antibióticos de tetraciclina por meio de um efeito de filtro interno. Rodríguez-Padrón e colaboradores (2018), também relataram preparação catalisada por micro-ondas de PQCs a partir de resíduos lignocelulósicos. Neste estudo, um resíduo lignocelulósico da indústria de papel e celulose foi empregado para obter PQs fluorescentes à base de carbono.

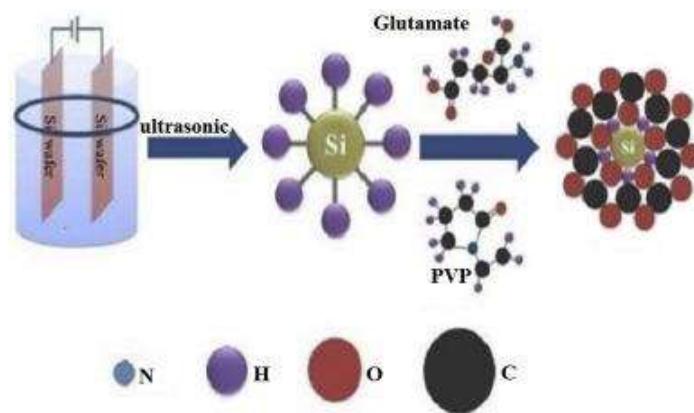
As técnicas de micro-ondas eliminam o uso de alta temperatura por longos períodos de tempo e também permitem a síntese rápida e reproduzível de PQs. O crescimento hidrotérmico de PQs geralmente leva muito tempo, sendo assim, foi explorado um método rápido e eficaz auxiliando com micro-ondas, o chamado método hidrotermal assistido por micro-ondas (FARZIN & ABDOOS, 2021). A hidrotermia geralmente leva várias horas, portanto, o método não é ideal para a produção em massa industrial de PQs. É possível encurtar a duração do crescimento de PQs para alguns minutos ou até segundos, auxiliando com micro-ondas (FARZIN & ABDOOS, 2021).

2.8.2.4 Métodos eletroquímicos

A eletroquímica é um método de produção de pontos quânticos (PQs) que apresenta vantagens como baixo custo e propriedades físico-químicas únicas e excepcionais. O método eletroquímico é uma técnica baseada na dissolução anódica de um metal, que requer que o ânodo e o cátodo sejam do mesmo material para evitar efeitos indesejados (FARZIN E ABDOOS, 2021).

O silício (Si) é um dos metais mais promissores para a síntese de PQs de Si (SiPQs) por via eletroquímico, pois permite obter SiPQs com emissão de fluorescência do azul ao vermelho e com distribuição de tamanho estreita. Chen e colaboradores (2019), relataram a preparação de SiPQs fotoestáveis por via eletroquímica e sua modificação com glutamato e polivinilpirrolidona (PVP). O glutamato aumentou a intensidade de fluorescência dos SiPQs e o PVP melhorou sua dispersão. O processo de síntese e modificação dos SiPQs foi simples e está ilustrado na figura 18.

Figura 18 – Esquema sintético de SiPQs modificados de dois componentes.



Fonte: Adaptada de (CHEN et al., 2019).

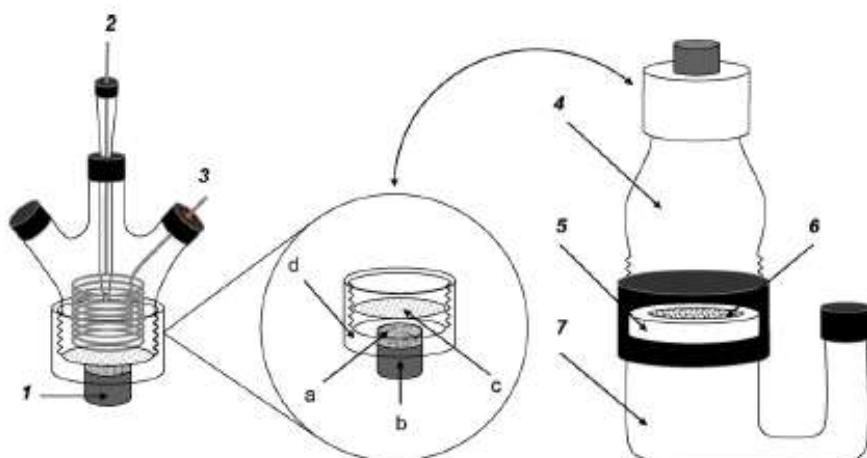
A síntese eletroquímica de pontos quânticos (PQs) é uma alternativa promissora às metodologias tradicionais que utilizam agentes redutores tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente, a eletrossíntese permite uma reação *bottom-up* através da aplicação da célula de cavidade livre de agentes redutores, com nanopartículas de baixa dispersividade e boa cristalinidade, controle dos parâmetros de síntese, mínima interferência do operador e adição controlada de precursores. Esse método é reportado para nanocristais binários (CdS, CdSe,

CdTe, Bi₂S₃, e ZnSe) (FREITAS, *et al.*, 2017;2018, PASSOS *et al.*, 2020) e ternários (AgIn₅Se₈, AgIn₅Se₈, AgInTe₂, e CuInS₂) (SOUZA *et al.*, 2020a; SOUSA, *et al.*, 2020b; SILVA *et al.*, 2021).

Freitas e colaboradores (2014), com o objetivo de diminuir a toxicidade dos PQs formados e reduzir danos ao meio ambiente, devido à presença de agentes redutores presentes nas metodologias de síntese tradicionais, desenvolveu uma metodologia de síntese eletroquímica para síntese de PQs de CdTe e CdSe estabilizados pelo ácido tioglicólico (TGA). A metodologia de síntese eletroquímica desenvolvida consiste na redução eletroquímica de alguns calcogênios (telúrio e selênio) em solução aquosa de NaOH 0,2 mol L⁻¹ (pH = 13) e atmosfera inerte, para posterior reação com o precursor metálico, CdCl₂/TGA (FREITAS *et al.*, 2014).

O grupo de Areias (2008) adaptaram uma célula eletroquímica de cavidade para realizar o acoplamento eletrorredutivo em uma célula não dividida (Figura 19). O cátodo consistia em uma mistura do reagente com pó de grafite separada da cavidade por um vidro poroso e em uma haste de grafite onde a corrente passava. Eles usaram uma reação Reformatsky como um modelo para demonstrar as vantagens desse tipo de célula de eletrossíntese.

Figura 19 – Célula de cavidade. (1) Eletrodo de trabalho, (2) eletrodo de referência, (3) contra eletrodo ou eletrodo auxiliar, (4) Compartimento de extração, (5) junta SVL, (6) vidro poroso e (7) compartimento de coleta.



Fonte: Adaptado de (AREIAS *et al.*, 2008).

A célula descrita por Areias para reações de Reformatzky é preenchida com solução aquosa de KBr, onde a eletrólise é realizada a um potencial constante correspondente à redução do bromoéster. Vários parâmetros foram otimizados com relação ao rendimento do produto de acoplamento, incluindo a razão de bromoéster para benzaldeído, a pressão de compactação do pó do eletrodo dentro da cavidade e a influência do material catódico (AREIAS *et al.*, 2008).

Entretanto, apesar de já ser reportado a aplicação da célula de cavidade para a produção *bottom-up* de PQs para binários e ternários, a utilização de múltiplos calcogenetos não foi explorada anteriormente para os sistema ($\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ e $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$), onde esse método apresenta diversas vantagens na produção de nanocristais, tais como a completa ausência de reagentes redutores químicos, geração de íons calcogenetos diretamente no meio de reação e cinética de produção de precursor ajustável (eletrólise de corrente constante) (PASSOS, *et al.*, 2020).

Para diminuir a toxicidade e simplificar o procedimento de síntese, foram desenvolvidas metodologias em meio aquoso. As metodologias em meio aquoso são uma vantajosa alternativa por utilizar o solvente mais biocompatível, por não ser restrito à atmosfera inerte e pode ser funcionalizado por ligação covalente ou eletrostática. Passos e colaboradores (2015) adaptaram a célula de cavidade para síntese aquosa de pontos quânticos de telureto de cádmio estabilizados por ácido mercaptopropiônico e cisteamina. O método consiste na redução eletroquímica do telúrio metálico em pó em célula de cavidade. O Te^0 foi misturado ao grafite em pó (material do cátodo) e submetido a uma corrente controlada (-30 mA), que permitiu a geração das espécies reduzidas Te^{2-} e Te_2^{2-} . As espécies reduzidas de telúrio migram para um compartimento intermediário da célula de cavidade, na presença de sal de cádmio e um agente estabilizante orgânico possibilitaram a formação do CdTe coloidal em única etapa (PASSOS *et al.*, 2016).

Semicondutores binários como CdSe, CdS e CdTe têm atraído grande atenção devido às suas aplicações em dispositivos optoeletrônicos. Para ampliar o espectro de absorção e ajustar o gap de energia desses materiais, ligas ternárias baseadas nessas combinações binárias têm sido investigadas por diversos pesquisadores (ZHAO *et al.*, 2016; SANTHOSH *et al.*, 2017; ZENG *et*

al., 2017; LE NA *et al.*, 2022; ALAMO-NOLE *et al.*, 2023). Essas ligas ternárias apresentam propriedades ópticas distintas e versáteis, que podem ser moduladas pela composição e pela estrutura cristalina. O controle das variáveis de síntese dos PQs é fundamental para obter as propriedades ópticas e elétricas ajustáveis desses materiais, tais como alta luminescência e pureza espectral na emissão (ALIZADEH-GHODSI *et al.*, 2019). Essas propriedades são essenciais para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos baseados em PQs, como LEDs, lasers, células solares e sensores (LI *et al.*, 2019).

Neste trabalho, propomos um método eletroquímico inovador para a síntese de pontos quânticos (PQs) ternários de calcogenetos de cádmio ($\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ e $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$) estabilizados por ácido mercaptopropiônico (MPA) e avaliamos as características estruturais e ópticas em função da variação da composição química dos calcogenetos no meio reacional. Esses nanomateriais semicondutores apresentam propriedades ópticas e elétricas sintonizáveis em função da composição química. O método sintético é baseado em técnicas reportadas na literatura (AREIAS *et al.*, 2008, PASSOS *et al.*, 2016, FREITAS *et al.*, 2017), mas com aprimoramento para a geração simultânea de calcogenetos. Esse método é simples, de baixo custo e fácil execução, consistindo em apenas três etapas (preparação do eletrodo, eletrólise e tratamento térmico). Além disso, esse método é altamente versátil e pode ser estendido a outros sistemas. Dessa forma, contribuímos para o avanço do conhecimento e da tecnologia na área de nanomateriais semicondutores.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral deste trabalho é analisar as propriedades ópticas e estruturais de nanopartículas ternárias formadas por múltiplos calcogenetos, sintetizadas eletroquimicamente em célula de cavidade.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar calcogenetos de cádmio em célula eletroquímica de cavidade, estabilizados com ácido 3-mercaptopropiônico (MPA) em meio aquoso;
- ✓ Estudar as propriedades ópticas das nanopartículas obtidas, por meio de espectroscopia de absorção e de fotoluminescência, para determinar a energia de banda e a intensidade de luminescência dos nanocristais;
- ✓ Investigar o comportamento óptico das nanopartículas por meio de medidas de espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo;
- ✓ Caracterizar as propriedades estruturais das nanopartículas obtidas por meio de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de transmissão;
- ✓ Estudar o posicionamento de bandas dos nanocristais por meio de voltametrias cíclicas e lineares.

4 METODOLOGIA

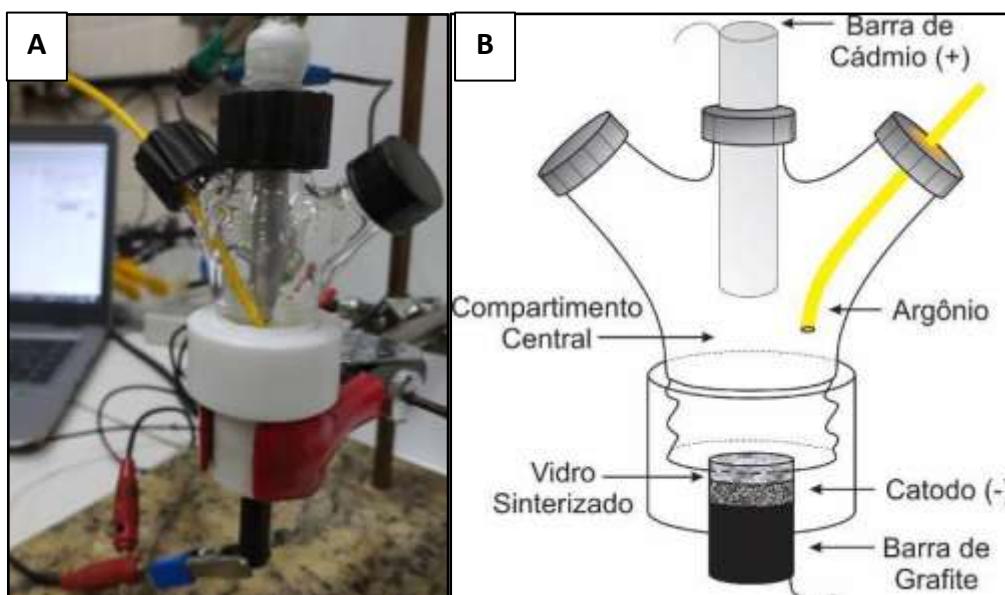
4.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho tiveram as seguintes procedências: Selênio (Se^0 , 99.9%, 100 mesh, Aldrich), Enxofre (S^0 , 99.9%, 100 mesh, Aldrich), telúrio (Te^0 , 99.8%, 100 mesh, Aldrich), grafite em pó (partícula < 20 nm, Aldrich), ácido 3-mercaptopropiônico (MPA) ($\geq 99\%$, Aldrich), ácido perclórico (HClO_4 , 70%, Aldrich), hidróxido de sódio (NaOH , 98%, Vetec), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, > 98 %, Vetec), gás Argônio, acetona e água destilada ultrapura com resistência de $18.2 \Omega\cdot\text{cm}$.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Uma primeira célula eletroquímica de cavidade foi construída em vidro (Figura 20). No entanto, devido aos problemas de fragilidade, custo e reparo desse material, optou-se por projetar uma nova célula mais simples e viável economicamente, baseada na célula de vidro.

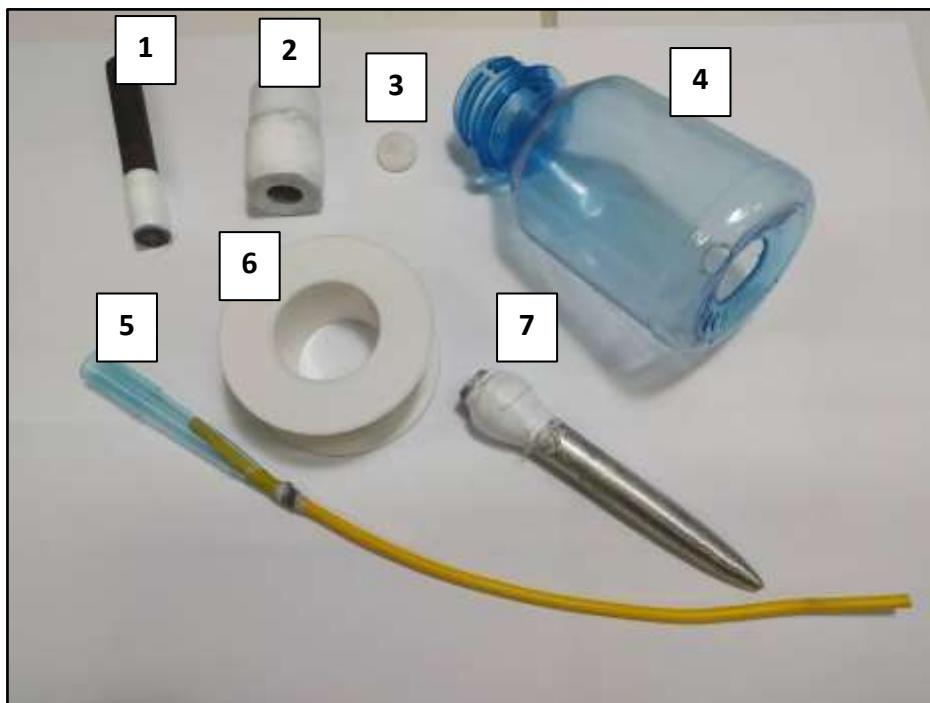
Figura 20 – (A) Célula de cavidade real. **(B)** esquema da célula de cavidade.



Fonte: a) o autor (2023). b) adaptado de (FREITAS. et al., 2017).

A partir da célula eletroquímica de cavidade de vidro (Figura 20), foi projetada uma nova célula mais simples e econômica, composta por uma cavidade de teflon, uma barra de grafite e uma garrafa PET (Figura 21). Essa célula apresenta vantagens como a facilidade de montagem, a menor quantidade de partes e a possibilidade de variar o volume da solução aquosa, escolhendo frascos de diferentes tamanhos, com capacidade para até dois litros por síntese. No entanto, o material policarbonato só pode ser usado em meio aquoso, pois solventes orgânicos podem dissolvê-lo.

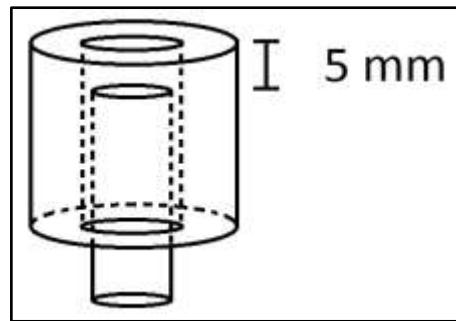
Figura 21 – Componentes da cela eletroquímica de cavidade: (1) barra de grafite (condutor); (2) base de teflon (cavidade); (3) vidro sinterizado (interface); (4) garrafa PET (cela; com três buracos na base para saída de gás, entrada de gás e entrada da barra de cádmio); (5) tubo para gás (Ar); (6) fita de teflon (vedação); (7) barra de cádmio (anodo).



Fonte: O autor (2023).

O procedimento de montagem para síntese eletroquímica aquosa de pontos quânticos foi realizado da seguinte forma: inicialmente uma das extremidades da barra de grafite foi recoberta com uma fita de teflon para evitar o contato direto com a solução eletrolítica. Em seguida, a barra foi introduzida na cavidade da base de teflon, deixando um espaço de cerca de 5 mm (Figura 22).

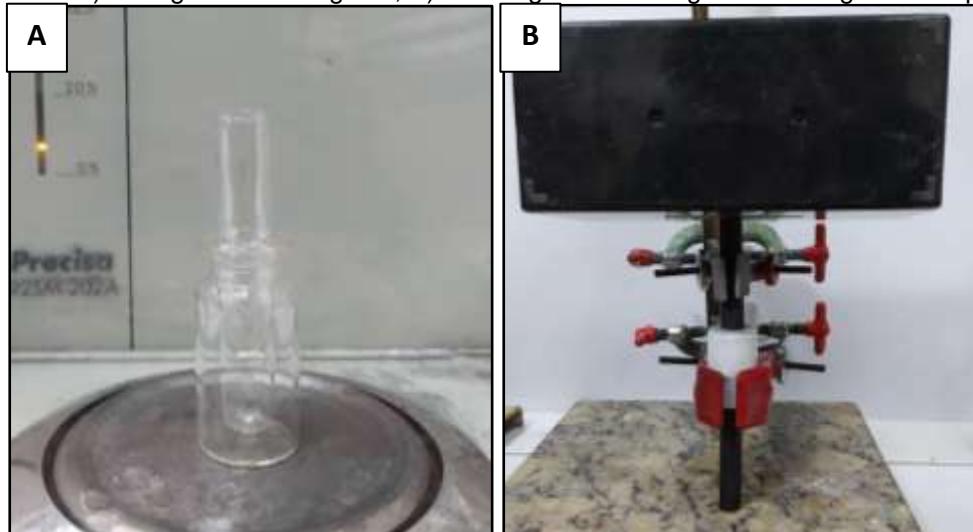
Figura 22 – Espaço da cavidade fechada abaixo com barra de grafite.



Fonte: Adaptado de (PASSOS, 2015).

Esse espaço foi preenchido com uma mistura de calcogênio (S, Se ou Te) e grafite em pó, previamente pesados em uma balança analítica com auxílio de um pequeno tubo de ensaio (Figura 23a). A mistura foi homogeneizada com uma espátula e prensada na cavidade da célula com uma barra de grafite (10 mm de diâmetro) sob $P = 3.2 \text{ kg.cm}^{-2}$, durante 10 min (Figura 23b). A cavidade foi fechada com um disco de vidro sinterizado poroso, que foi molhado com água destilada e eletrolito para eliminar o ar dos poros. As bordas do disco foram vedadas com fita teflon.

Figura 23 – A) Pesagem do calcogênio, B) Prensagem do calcogênio com o grafite em pó.



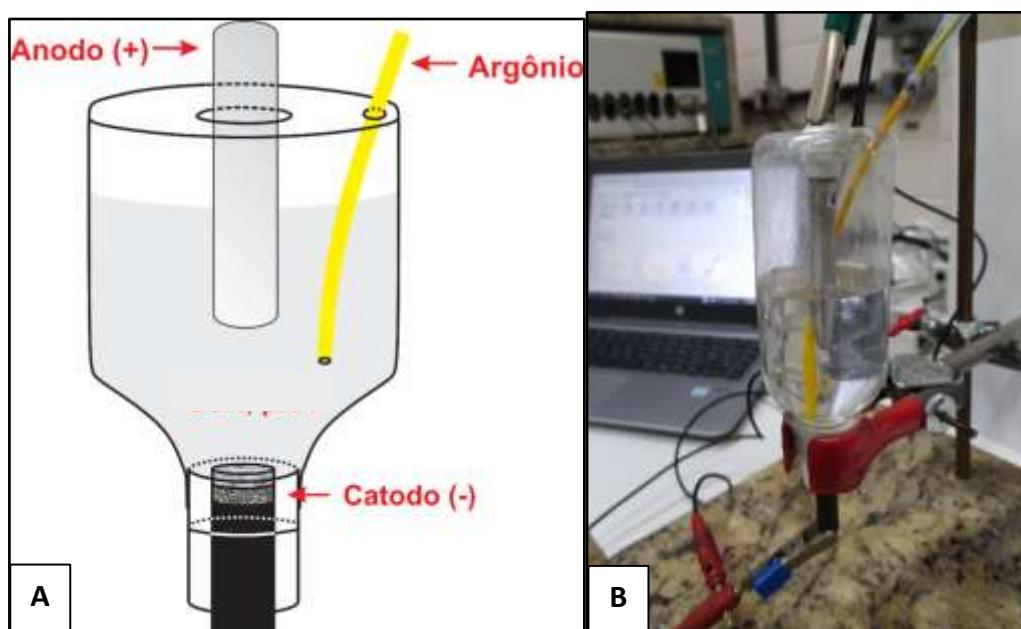
Fonte: O autor (2023).

A base de teflon contendo a cavidade com a mistura calcogênio/grafite em pó foi recoberta com fita teflon e encaixada na garrafa PET, formando a célula eletroquímica. Foi preparada uma solução aquosa contendo o estabilizante

ácido 3-mercaptopropiônico (MPA $6,0 \times 10^{-4}$ mol) e o eletrólito de suporte NaClO_4 0,1 mol.L⁻¹. O pH da solução foi ajustado para 9,0 com solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹. A solução foi transferida para um bêquer de 125 mL e foi adicionada à célula até cobrir completamente a cavidade.

O eletrodo de cádmio (ânodo de sacrifício) foi introduzido em um dos orifícios da célula, mergulhando 5 mm dentro da solução (Figura 24). A mangueira de entrada de gás argônio foi introduzida para desaerar a solução por 5 minutos antes da eletrólise e mantida durante o processo. Os eletrodos (ânodo e cátodo) foram conectados ao potenciómetro, sendo o polo negativo na barra de grafite e o positivo na barra de cádmio.

Figura 24 – (A) esquema da cela de cavidade, **(B)** foto da Cela montada.



Fonte: O autor (2023).

A síntese dos pontos quânticos de calcogenetos de cádmio (CdX , onde X = S, Se ou Te) e suas variantes ($\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ e $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$, onde $x = 0, 0,15, 0,35, 0,5, 0,75$ e 1) foi realizada de acordo com as matrizes (grafite + S⁰; grafite + Se⁰, grafite + Te⁰, grafite + Se⁰/S⁰, grafite + Se⁰/Te⁰ e grafite + Te⁰/S⁰) que foram preparadas nas proporções descritas na (Tabela 1, 2 e 3).

Tabela 1 – Proporção dos calcogênios para cada síntese de CdS_xSe_{1-x}.

| Entrada | PQs | S | Se |
|----------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| 1 | CdSe X = 0 | 0 | 7,8 mg (1,0x10 ⁻⁴ mol) |
| 2 | CdS_{0,15}Se_{0,85} X = 0,15 | 0,48 mg (1,49x10 ⁻⁵ mol) | 6,87 mg (8,7x10 ⁻⁵ mol) |
| 3 | CdS_{0,35}Se_{0,65} X = 0,35 | 1,12 mg (3,49x10 ⁻⁵ mol) | 5,2 mg (6,6x10 ⁻⁵ mol) |
| 4 | CdS_{0,50}Se_{0,50} X = 0,5 | 1,6 mg (4,99x10 ⁻⁵ mol) | 4,02 mg (5,09x10 ⁻⁵ mol) |
| 5 | CdS_{0,65}Se_{0,35} X= 0,65 | 2,08 mg (6,49x10 ⁻⁵ mol) | 2,84 mg (3,6x10 ⁻⁵ mol) |
| 6 | CdS_{0,85}Se_{0,15} X= 0,85 | 2,72 mg (8,48x10 ⁻⁵ mol) | 1,18 mg (1,5x10 ⁻⁵ mol) |
| 7 | CdS X= 1 | 3,2 mg (9,98x10 ⁻⁵ mol) | 0 |

Fonte: O autor (2023).

Tabela 2 – Proporção dos calcogênios para cada síntese de CdTe_xSe_{1-x}.

| Entrada | PQs | Te | Se |
|----------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|
| 1 | CdSe X=0 | 0 | 7,8 mg (1,0x10 ⁻⁴ mol) |
| 2 | CdTe_{0,15}Se_{0,85} X=0,15 | 1,90 mg (1,49x10 ⁻⁵ mol) | 6,87 mg (8,7x10 ⁻⁵ mol) |
| 3 | CdTe_{0,35}Se_{0,65} X=0,35 | 5,01 mg (3,49x10 ⁻⁵ mol) | 5,2 mg (6,6x10 ⁻⁵ mol) |
| 4 | CdTe_{0,50}Se_{0,50} X=0,5 | 6,38 mg (4,99x10 ⁻⁵ mol) | 4,02 mg (5,09x10 ⁻⁵ mol) |
| 5 | CdTe_{0,65}Se_{0,35} X=0,65 | 8,28 mg (6,49x10 ⁻⁵ mol) | 2,84 mg (3,6x10 ⁻⁵ mol) |
| 6 | CdTe_{0,85}Se_{0,15} X=0,85 | 10,82 mg (8,48x10 ⁻⁵ mol) | 1,18 mg (1,5x10 ⁻⁵ mol) |
| 7 | CdTe X=1 | 12,73 mg (9,98x10 ⁻⁵ mol) | 0 |

Fonte: O autor (2023).

Tabela 3 – Proporção dos calcogênios para cada síntese de CdS_xTe_{1-x}.

| Entrada | PQs | S | Te |
|----------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| 1 | CdTe X=0 | 0 | 13,0 mg (1,0x10 ⁻⁴ mol) |
| 2 | CdS_{0,15}Te_{0,85} X=0,15 | 0,48 mg (1,49x10 ⁻⁵ mol) | 11,05 mg (8,7x10 ⁻⁵ mol) |
| 3 | CdS_{0,35}Te_{0,65} X=0,35 | 1,12 mg (3,49x10 ⁻⁵ mol) | 8,45 mg (6,6x10 ⁻⁵ mol) |
| 4 | CdS_{0,50}Te_{0,50} X=0,5 | 1,6 mg (4,99x10 ⁻⁵ mol) | 6,5 mg (5,09x10 ⁻⁵ mol) |
| 5 | CdS_{0,65}Te_{0,35} X=0,65 | 2,08 mg (6,49x10 ⁻⁵ mol) | 4,55 mg (3,6x10 ⁻⁵ mol) |
| 6 | CdS_{0,85}Te_{0,15} X=0,85 | 2,72 mg (8,48x10 ⁻⁵ mol) | 1,95 mg (1,5x10 ⁻⁵ mol) |
| 7 | CdS X=1 | 3,2 mg (9,98x10 ⁻⁵ mol) | 0 |

Fonte: O autor (2023).

A síntese foi realizada por meio de uma técnica de eletrólise pareada, utilizando uma célula de cavidade mostrada na figura 24. Nessa técnica, uma barra de cádmio foi usada como ânodo de sacrifício para gerar íons Cd²⁺, enquanto íons calcogeneto (S²⁻, Se²⁻, Te²⁻) foram gerados na cavidade catódica (macroeletrodo de grafite) que continha o meio aquoso básico (pH 9,0, 100 mL), contendo o estabilizante ácido 3-mercaptopropiônico (MPA 6,0x10⁻⁴ mol) e o eletrólito de suporte NaClO₄ 0,1 mol.L⁻¹, sob atmosfera de argônio.

Após a célula montada, foi aplicada uma corrente constante de 30mA, uma carga de 59 C e aplicado o tempo calculado para se obter a carga previamente determinada para a total redução do calcogeneto e oxidação do cádmio necessários para a proporção desejada entre os componentes metal/calcogeneto/estabilizante. Após a eletrólise, a solução resultante contendo os pontos quânticos foi transferida para um balão, onde o tratamento térmico realizou a maturação e crescimento das nanopartículas durante 2 h. Após o resfriamento, as amostras foram armazenadas no refrigerador a 8°C.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Espectroscopia de fotoluminescência

As medidas de fluorescência foram obtidas através do espectrofluorímetro Horiba Jobin-Yvon, modelo Fluorolog-3. Todas as medidas foram realizadas adicionando 2 mL de PQ à cubeta de 4 faces lisas, sob comprimento de onda de excitação fixo de 365 nm. O equipamento possui lâmpada contínua de xenônio com potência de 450 W como fonte de excitação, uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P acoplada além de um monocromador de excitação e emissão. As medidas de espectroscopia de emissão resolvida no tempo foram realizadas no Fluorolog3, usando como fonte de excitação o Nanoled – Horiba, com λ_{exc} : 339 nm, observando o máximo de emissão para cada amostra, com contagem de 1000, T = 25 °C.

4.3.2 Espectroscopia de absorção

Os espectros de absorção de UV-Vis foram registrados no espectrofotômetro Agilent 8453 com espectro contínuo. As medidas de absorção foram realizadas adicionando-se 2 mL de PQ à cubeta de quartzo com duas faces lisas e caminho óptico de 1 cm no espectrofotômetro Cary 50/Varian (Lâmpada de Xenônio) e as curvas de Tauc foram utilizadas para determinar a energia de banda óptico.

4.3.3 Difração de Raio X

Para analisar a estrutura das partículas por difração de raio-X (DRX), foram realizadas medidas no equipamento Bruker de modelo D8 Advance com uma fonte de CuK α (λ = 1,54 nm), na faixa de 10 - 70° (2 θ) passo de 0,01°/min, as amostras foram preparadas através da mistura em proporção 1:1 (v/v) de PQ:acetona que foi centrifugada em seguida, foram secas a vácuo, maceradas em almofariz de ágata e o pó armazenado em atmosfera seca.

4.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

A morfologia dos PQs foi analisada por meio da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) Tecnai G2-20-FEI (FEI Company, EUA). Essa técnica consiste em usar um microscópio eletrônico que emite um feixe de elétrons com alta energia (200 kV) para atravessar uma amostra muito fina e produzir uma imagem ampliada. O microscópio usado foi o modelo Tecnai G2-20-FEI, fabricado pela empresa FEI Company, localizada nos Estados Unidos. Para preparar a amostra, foram usados pequenos pedaços de cobre com furos cobertos por uma camada de carbono (holey carbon), que serviram como suporte para as nanopartículas. Esses pedaços de cobre foram comprados da empresa Electron Microscopy Sciences, também localizada nos Estados Unidos. Depois de colocar as nanopartículas sobre o suporte, a amostra foi deixada secar por 24 horas para evitar a presença de água que poderia interferir na imagem. A partir das imagens de HRTEM, foi possível medir o tamanho das nanopartículas usando um programa de computador chamado ImageJ, que é gratuito e desenvolvido pelo National Institutes of Health. Foram medidas 200 nanopartículas escolhidas aleatoriamente para obter a distribuição de tamanhos das nanopartículas.

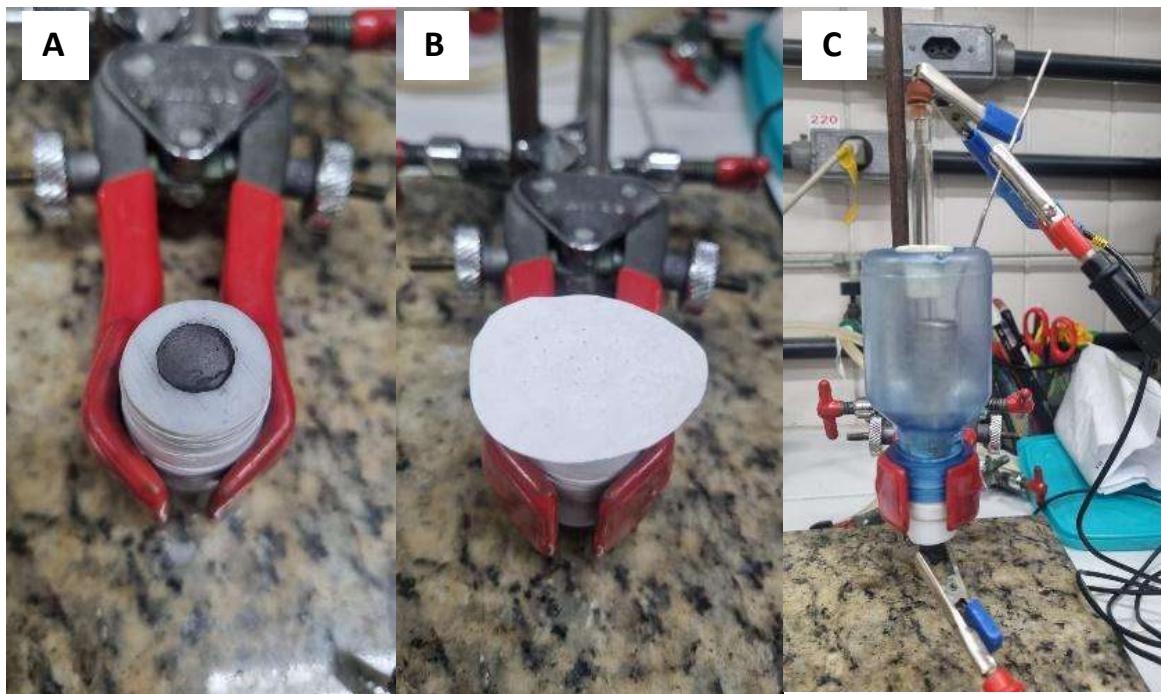
4.3.5 Caracterização eletroquímica

As medidas eletroquímicas (voltametrias cíclica e linear) foram realizadas para determinar os potenciais de pico de redução e oxidação dos PQs sintetizados, que podem ser associados às energias das bandas de condução (BC) e valência (BV), respectivamente, e também à energia de *band gap* eletroquímico ($E_{g\text{ eletr}}$). Todas as caracterizações eletroquímicas foram realizadas em um potenciómetro/galvanômetro Autolab PGSTAT 128N (Metrohm), usando o software Nova 2.1.5. Nos experimentos de voltametria cíclica, foram usados três eletrodos: disco de carbono vítreo ($\lambda = 3$ mm) como eletrodo de trabalho, fio de Pt como contra eletrodo, e Ag|AgCl (3.0 mol.L⁻¹ KCl) como eletrodo de referência. As voltametrias cíclicas (VCs) foram realizadas usando 2,0 mg de PQs estabilizados por MPA, suspensos em 3 mL de eletrólito de suporte 0,01 mol.L⁻¹ Na₂SO₄ (pH 5). A voltametria cíclica foi realizada na faixa de potencial de -1,8 a

+1,8 V, iniciando no potencial 0 V, a velocidade de varredura foi 0,1 V.s⁻¹. Antes de todos os experimentos a solução eletrolítica foi borbulhada com argônio para diminuir a concentração de oxigênio dissolvido.

Para aumentar a intensidade e resolução dos picos anódicos e catódicos, foram realizadas voltametrias lineares (VLs), conforme figura 25, usando pó de grafite misturado aos PQs como macroeletrodo de trabalho. Os eletrodos de trabalho foram preparados misturando 2,0 mg do PQs suspensos em 50 uL de água, pH = 5,5 adicionado a 40 mg de grafite previamente prensado na cavidade da célula com uma barra de grafite (10 mm de diâmetro) sob P = 3.2 kg.cm⁻², durante 10 min. O pó de grafite/PQs foi separado da solução por um papel filtro para evitar a dispersão do material do eletrodo. A célula da cavidade foi preenchida com 5 mL de solução eletrolítica 0,1 mol.L⁻¹ Na₂SO₄, pH 5. A varredura anódica foi realizada no intervalo de potencial de 0 V a +2.0 V (vs. Ag/AgCl, 3.0 mol.L⁻¹ KCl), e a varredura catódica foi realizada no intervalo de potencial de 0 V a -2.0 V, ambas iniciando em 0 V e velocidade de varredura de 0.5 mV.s⁻¹. Antes de cada voltametria linear anódica ou catódica, um novo macroeletrodo grafite/PQs deve ser preparado.

Figura 25 – Montagem da célula de cavidade usada nas voltametrias lineares de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. (A) Macroeléktodo de pó de grafite contendo $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$; (B) papel de filtro aplicado como separador do macroeléktodo e compartimento anódico; (C) configuração final da célula eletroquímica, usando uma garrafa pet como compartimento anódico, eletrodo de platina como contra-eletrodo e $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl} (3,0 \text{ mol.L}^{-1})$ como eletrodo de referência em solução eletrolítica de $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.



Fonte: O autor (2023).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na síntese e caracterização de nanopartículas de CdS, CdSe e CdTe, e suas misturas ($\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ e $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$, onde x pode variar de 0 até 1), estabilizadas com ácido 3-mercaptopropiônico (MPA). Esse método envolveu a eletrólise pareada, na qual os íons cádmio são produzidos pela oxidação da barra de Cd^0 e simultaneamente à redução do calcogênio elementar. Os resultados serão divididos em duas seções: uma para $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ e outra para $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ e $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$.

5.1 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$

5.1.1 Obtenção do precursor de selênio e enxofre para a síntese dos PQs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$

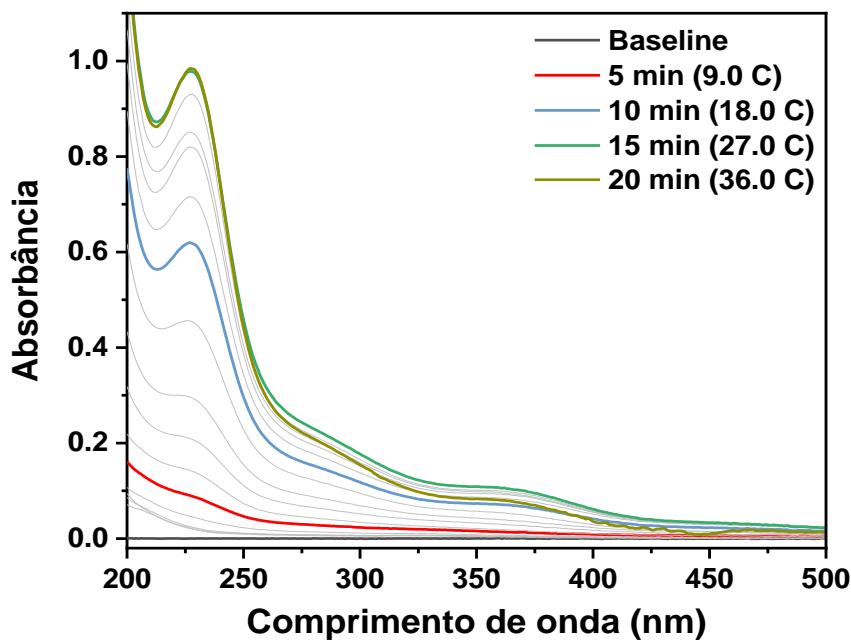
Para obter os precursores de Se e S em pH 9, foi estudada a eletrorredução do selênio e enxofre em pó com grafite em uma célula eletroquímica com as mesmas condições de síntese descrita na metodologia, mas sem a presença de Cádmio como eletrodo de trabalho. Para isso, foi utilizada uma solução contendo NaClO_4 como eletrólito de suporte e MPA. O pó de selênio elementar (Se^0 4,02mg, $5,09 \times 10^{-5}$ mol) e enxofre (S^0 1,6mg $4,99 \times 10^{-5}$ mol) foram misturados com 40mg de grafite em pó e colocados na cavidade da célula. No compartimento anódico foi utilizado uma solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH que foi separado do central através de uma membrana de Nafion®. A eletrólise foi realizada sob carga de -30 mA e atmosfera inerte durante 17 minutos. Durante o processo, foram feitos espectros de absorção por UV-Vis a cada minuto para acompanhar as espécies formadas na solução eletrolítica (Fig. 26).

A geração eletroquímica de íons S^{2-} e Se^{2-} ocorreu no macroeletrodo de pó de grafite e depois eles migraram para a solução devido à repulsão entre os ânions e o cátodo negativo. Após 3 minutos de eletrólise, foi observada uma banda em 228 nm, atribuída ao íon HS^- , que foi formado pela protonação do íon S^{2-} em solução aquosa (Eq. 3 e 4). O íon Se^{2-} também foi formado pela redução

do selênio em uma etapa de dois elétrons (Eq. 3 e 4). Os íons HS^- e Se^{2-} são os precursores desejados para a síntese dos nanomateriais (MYERS, 1986; VAN 'YSEK, 2005).



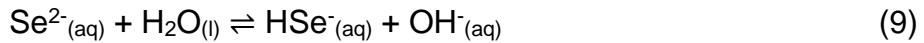
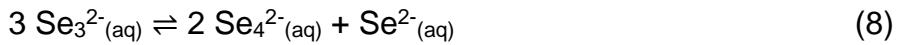
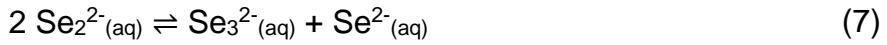
Figura 26 – Espectroscopia de UV-Vis dos produtos da eletrorredução simultânea do enxofre e selênio na ausência de íons Cd^{2+} na célula de cavidade.



Fonte: O autor (2023).

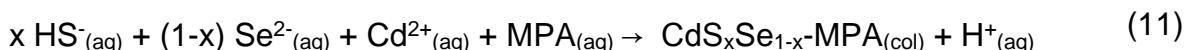
A eletrorredução do selênio elementar também ocorreu por meio de um processo de transferência de dois elétrons, gerando íons Se^{2-} (Eq. 5) que migram para o compartimento central da célula e podem ser caracterizados pela onda em 274 nm (Fig. 26). Uma fração dos íons Se^{2-} reage com o selênio elementar presente no macroeletrodo de pó de grafite, formando íons Se_2^{2-} (Eq. 6). Devido à instabilidade do íon Se_2^{2-} , podem ocorrer reações de desproporcionamento, gerando os polisselenetos Se_3^{2-} (Eq. 7) e Se_4^{2-} (Eq. 8), com ondas em 375 e 470 nm, respectivamente (SILVA, et al., 2014). De acordo com o diagrama de Pourbaix, em pH menor que 14 pode ser formado o íon HSe^- , que apresenta uma onda em 245 nm, mas não foi observada nos espectros (Eq. 9) (BOUROUSHIAN, 2010). Assim, de acordo com as condições de reação,

confirma-se a produção simultânea de íons HS^- e Se^{2-} como precursores de calcogenetos para a preparação de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$.



5.1.2 Síntese dos PQs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$

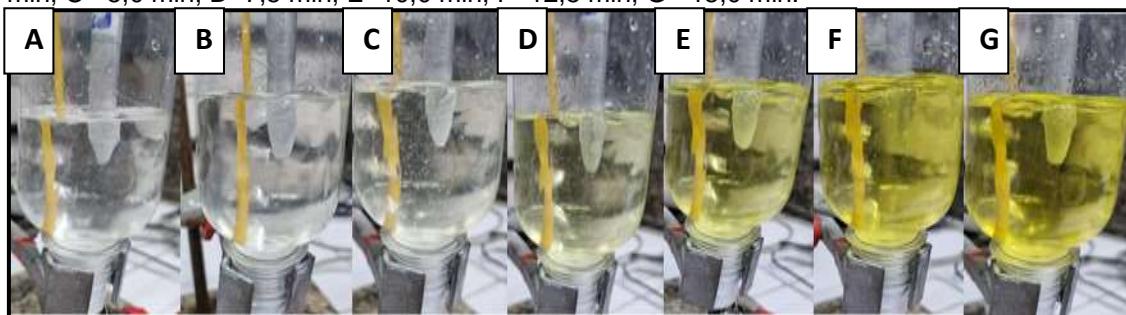
A metodologia de célula eletroquímica de cavidade estudada por (Passos, 2015) foi adaptada para aplicação na síntese de PQs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. Na síntese, os íons Cd^{2+} , S^{2-} e Se^{2-} são simultaneamente introduzidos no compartimento anódico contendo o MPA em solução aquosa e eletrólito de suporte (NaClO_4). O pH influencia diretamente no potencial de redução dos calcogênios e nas espécies formadas na solução. Como a eletrólise ocorre em pH 9, de acordo com os diagramas de Pourbaix para o Se e o S, é possível obter a espécie X^{2-} ($X = \text{Se}$ e S) somente no interior do macroeletrodo de grafite em pó (Eq. 5). Assim, a eletrossíntese de PQs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ foi realizada usando um eletrodo de barra de cádmio como ânodo sacrificial, produzindo íons Cd^{2+} (Eq. 10) na solução eletrolítica na presença de MPA. A eletrólise acoplada promoveu a produção simultânea de HS^-/HSe^- , conforme descrito nas Eqs. 3 e 5, resultando em uma solução coloidal amarela de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}\text{-MPA}$ (Eq. 11).



Com relação a oxidação do anodo de sacrifício que ocorre dentro do compartimento anódico da célula eletroquímica simultaneamente, promovendo a formação dos íons Cd^{2+} em solução (Eq. 10) de modo constante. As espécies

reduzidas de enxofre e selênio (S^{2-} e Se^{2-}) migram para o compartimento central onde já estão presentes o precursor metálico (Cd^{2+}) e o estabilizante (MPA), nessa solução aquosa, gradativamente a coloração vai ficando com uma tonalidade amarelada (Fig. 27).

Figura 27 – Registro de imagens da síntese de $CdS_{0,5}Se_{0,5}$ a cada 2,5 min. A= 0 min; B= 2,5 min; C= 5,0 min; D=7,5 min; E=10,0 min; F=12,5 min; G= 15,0 min.



Fonte: O autor (2023).

Os íons gerados Cd^{2+} continuam a ser produzidos após o consumo total dos calcogênios presente na cavidade, gerando um excesso de dois equivalentes em mol de Cd^{2+} em solução. Durante este período, a água presente no vidro sinterizado (que faz interface entre a solução do compartimento anódico e o grafite em pó) sofre redução, sendo possível observar a liberação de bolhas de hidrogênio da cavidade. Ao fim do processo de síntese, os PQs são tratados termicamente, como descrito na metodologia, para crescimento dos nanocristais apresentando mudança na coloração da solução e luminescência.

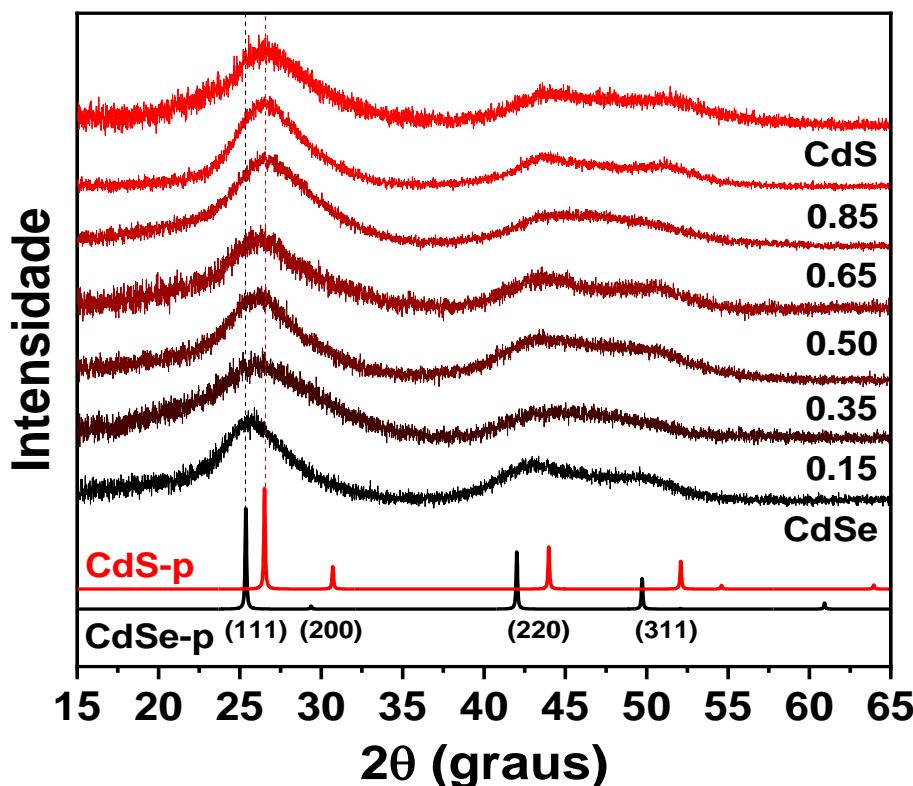
5.1.3 Caracterização estrutural do PQs de CdS_xSe_{1-x}

Após a síntese, os cristais de PQs foram obtidos colocando-os em tubos falcon com uma proporção de 1:1 amostra/acetona, a mistura foi homogeneizada e levada para centrífugar em 6000 rpm por 20 min e o sobrenadante foi descartado. O precipitado foi seco em vácuo (55 mBar) sob temperatura de 70 °C formando um pó que foi bem triturado no almofariz e armazenado para ser submetido a análise de raio-X (DRX).

A fim de verificar a evolução dos parâmetros de rede com a mudança da razão percentual entre S/Se os PQs de CdS_xSe_{1-x} ($x = 0, 0.15, 0.35, 0.5, 0.65, 0.85$ e 1) foram caracterizados por difração de raios X em pó (DRX), Fig. 28. Os

difratogramas de diferentes composições mostram picos dos planos (111), (220) e (311), associados à fase cúbica da mistura de zinco de CdS (ICSD: 29278), CdSe (ICSD: 41528) e $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, respectivamente (MÜLLER et al., 1933; LAO et al., 1993).

Figura 28 – padrão de DRX $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ (tempo de aquecimento: 120 min).



Fonte: O autor (2023).

O pico de difração associado ao plano (111) de CdSe é progressivamente deslocado para valores maiores de 2θ , em direção ao grau 2θ de CdS de acordo com o aumento da razão de íons sulfeto na rede. Esse comportamento está associado à substituição de ânions de maior tamanho (Se^{2-} , $r_i = 1,98 \text{ \AA}$) por menores (S^{2-} , $r_i = 1,84 \text{ \AA}$), reduzindo assim as distâncias interplanares nos PQs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ (SHANNON 1976). O efeito também foi observado nos planos (220) e (311), porém de forma menos pronunciada devido ao alargamento dos picos, que pode ser associado à polidispersividade de tamanhos dos PQs. Esse resultado também é observado nos planos (220) e (311), mas de forma menos acentuada devido aos efeitos de escala dos PQs sintetizados, que causam alargamento dos picos e menor definição (REY e MUCCILLO, 2002;

YAZDANPARAS e MCLAURIN, 2020). Além disso, o DRX dos PQs de CdS_xSe_{1-x} sugere a formação de nanoligas devido ao posicionamento dos picos de difração entre os picos de CdS e CdSe.

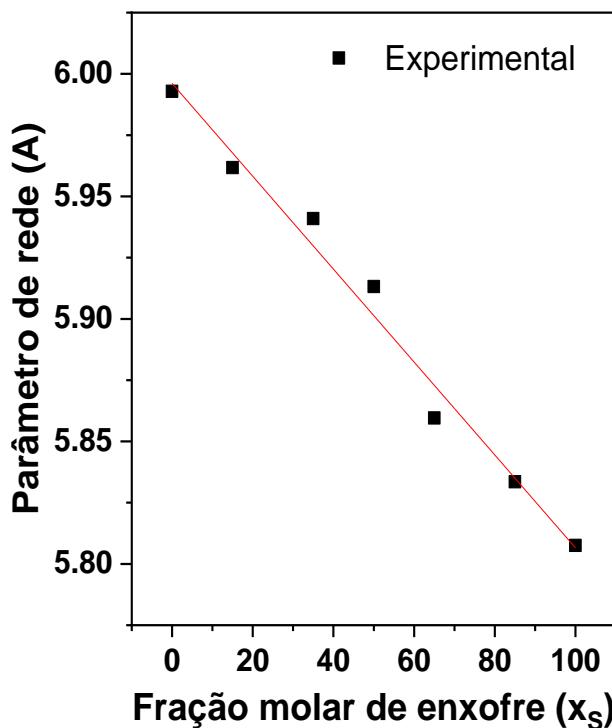
A partir da equação que define a lei de Bragg (Eq. 12), as distâncias interplanares das nanoligas cúbicas de CdS_xSe_{1-x} foram usadas para determinar os parâmetros de rede (Eq. 13) das nanoligas produzidas. A variável lambda λ é um parâmetro experimental nesse caso o comprimento de onda da (1.54 Å KαCu) o d é a distância entre os planos, o θ é a orientação desses planos em relação ao feixe, ângulo de Bragg, e o n é a ordem de difração (número inteiro 1,2,3), portanto, podemos calcular a distância interplanar (d) para cada uma das composições de liga CdS_xSe_{1-x}. Os valores de distância interplanar calculados para cada uma das proporções de S_x/Se_{1-x}, ($x = 0,00, 0,15, 0,35, 0,50, 0,65, 0,85, 1,00$) podem ser aplicados na Eq. 13, onde h, k, l são índices de Miller de planos em um cristal e a é o parâmetro de rede, e calcular o parâmetro de rede das estruturas cristalinas em função da fração molar de enxofre (x).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (12)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (13)$$

A equação correlaciona os índices de Miller para o conjunto de planos (h, k, l) com a distância interplanar (d_{hkl}) dos mesmos, para estrutura cúbica. Se registrarmos os feixes difratados segundo a metodologia do DRX e obtermos o difratograma semelhante ao da Fig. 29. Com as informações estruturais do difratograma como os ângulos de difração e dados experimentais pode-se usar as informações necessárias para calcular os parâmetros de rede que são usados para descrever células unitárias de uma estrutura cristalina. (NAPOLITANO, et al., 2007).

Figura 29 – Parâmetros de rede em função da composição de enxofre.



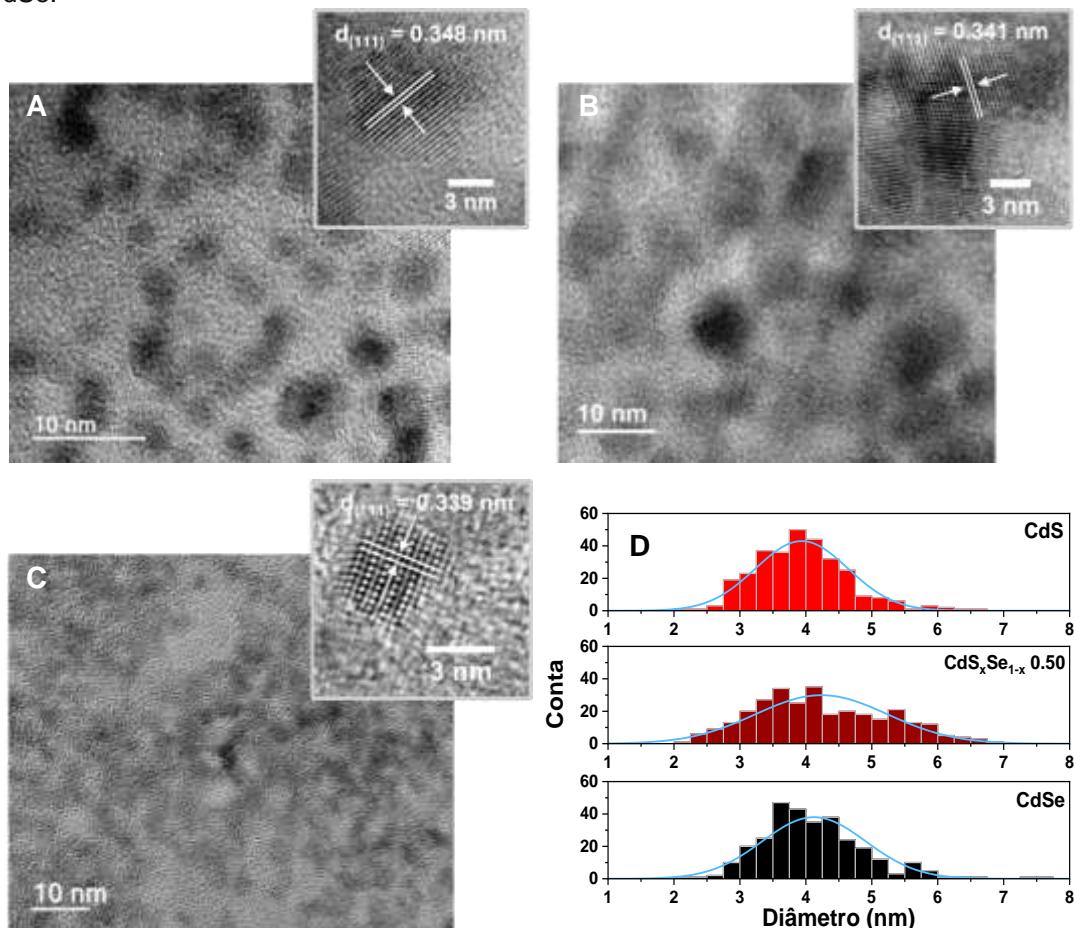
Fonte: O autor (2023).

Os parâmetros de rede das nanoligas cúbicas de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ mostram uma tendência linear de queda à medida que a fração molar de sulfeto é aumentada na estrutura cristalina, conforme esperado pela lei de Vegard, que é aplicada a misturas sólidas formadas pela distribuição aleatória dos íons, assumindo que a variação dos parâmetros de rede da célula unitária versus composição é governada apenas pelo tamanho dos átomos ou íons (REY e MUCCILLO, 2002). Essa tendência está alinhada com relatos da literatura para sistemas baseados em $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ (PAN et al., 2005).

Essa variação dos parâmetros de rede também foi observada na análise de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) das nanopartículas. O MET foi realizado para analisar o tamanho e a forma das nanoligas de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ (Figuras 30A, 30B e 30C). Nanopartículas esféricas foram observadas para as três composições S/Se avaliadas (1:0, 1:1, 0:1). Amostras de trezentas nanopartículas foram usadas para determinar os histogramas de diâmetro médio de $3,94 \pm 0,70$ nm (CdS), $4,23 \pm 1,00$ nm ($\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, $x = 0,5$) e $4,12 \pm 0,78$ nm (CdSe) como mostra a figura 30D. Os valores de diâmetro das nanopartículas são estatisticamente iguais e dentro da

faixa de erro. A tendência observada em DRX foi confirmada na análise HRTEM, com distâncias interplanares iguais a 0,348, 0,341 e 0,339 nm, respectivamente.

Figura 30 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de (A) CdS, (B) Cd_{0.5}Se_{0.5} e (C) CdSe. As imagens no interior mostram as distâncias interplanares dos nanocristais, respectivamente. (D) Histogramas de diâmetro médio das nanopartículas CdS, Cd_xSe_{1-x} 0,50 e CdSe.



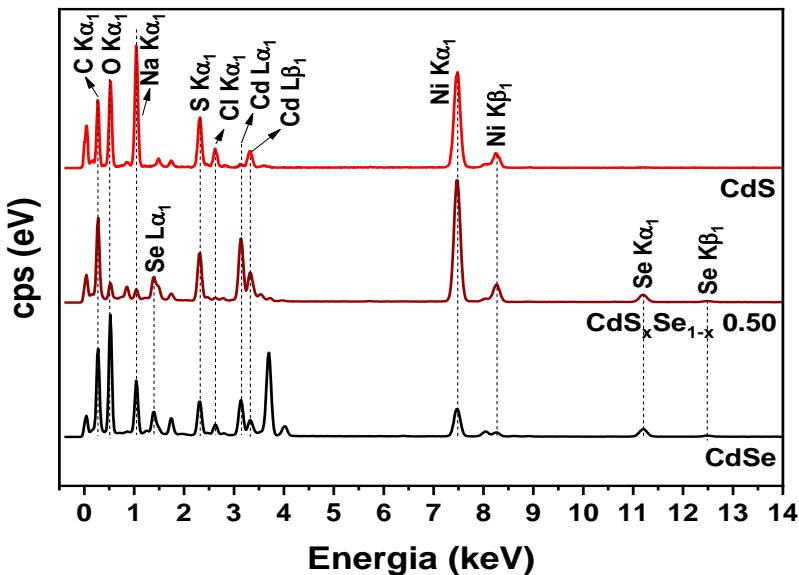
Fonte: O autor (2023).

Esses resultados mostram que a geração simultânea dos dois calcogenetos e a formação das nanoligas não afetam o tamanho e a morfologia das nanopartículas, evidenciando assim a eficiência do método eletroquímico de síntese.

A análise de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), figura 31, mostra os picos identificados no espectro correspondem às transições dos seguintes elementos: C K_{α1} (0.28 KeV), O K_{α1} (0.52 KeV), Na K_{α1} (1.04 KeV), Se L_{α1} (1.37 KeV), S K_{α1} (2.30 KeV), Cl K_{α1} (2.62 KeV), Cd L_{α1} (3.13 KeV), Cd

$L_{\beta 1}$ (3.31 KeV), $Ni K_{\alpha 1}$ (7.48 KeV), $Ni K_{\beta 1}$ (8.26 KeV), $Se K_{\alpha 1}$ (11.22 KeV), e $Se K_{\alpha 1}$ (12.50 KeV).

Figura 31 – Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS). de CdS, CdS_{0.5}Se_{0.5} e CdSe.



Fonte: O autor (2023).

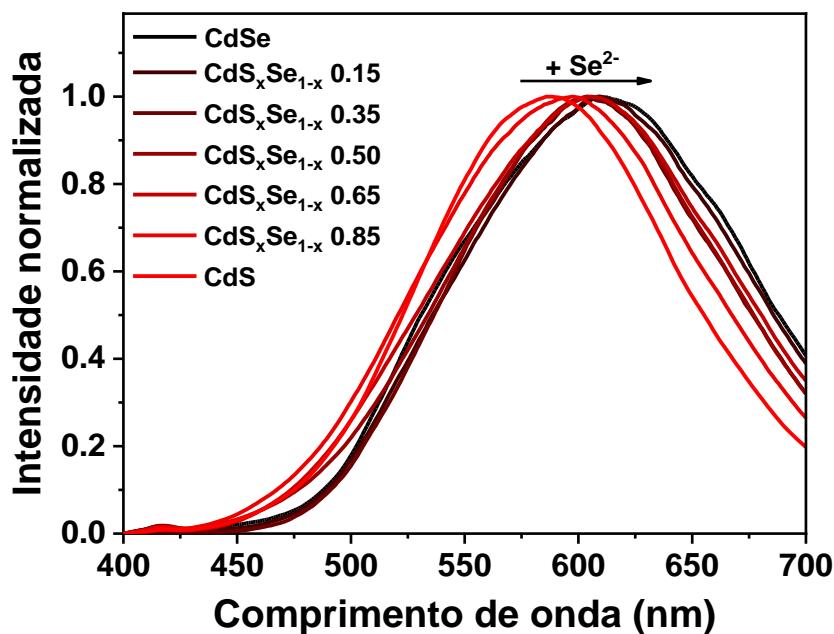
A análise de EDS revela a presença dos elementos que compõem o (CdS_xSe_{1-x}), bem como o agente estabilizante ($C_3H_6O_2S$). Além disso, os sinais de Na e Cl indicam a presença de resíduos do eletrólito ($NaClO_4$) na amostra, o que pode ser removido por lavagens adicionais e os sinais de Ni são provenientes da grade metálica que suporta as amostras e não interferem na análise dos nanocristais. Esses resultados confirmam a formação das nanoligas de CdS_xSe_{1-x} com diferentes composições de S/Se, assim como a incorporação do estabilizador na superfície dos nanocristais.

5.1.4 Caracterização óptica

A partir dos resultados de análise estrutural das nanopartículas de CdS_xSe_{1-x} , foi possível identificar a formação de ligas homogêneas nas diferentes proporções de S/Se. Portanto, nesta etapa foi realizado o estudo das propriedades ópticas do CdS_xSe_{1-x} por espectroscopia de absorção no UV-vis e fotoluminescência. Os espectros de UV-vis e emissão das ligas de CdS_xSe_{1-x} foram obtidos após as eletrossínteses realizadas e aquecimento das soluções coloidais durante 2 horas a 95°C.

Os espectros de emissão dos PQs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ são mostrados na figura 32. Espectros simétricos são observados, com emissão máxima na faixa entre 587 – 609 nm para as composições entre CdS e CdSe, respectivamente. Um deslocamento batocrômico é observado com o aumento da razão molar de Se^{2-} .

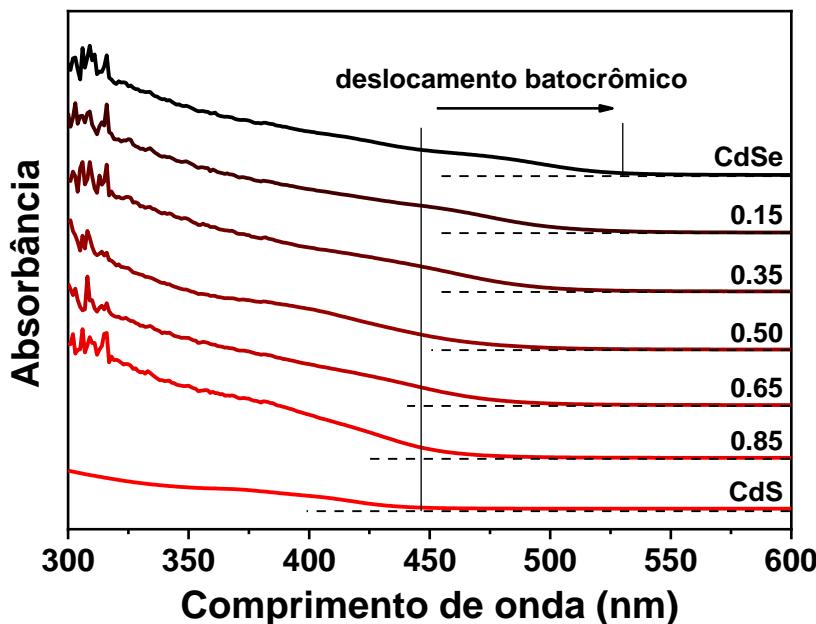
Figura 32 – Fotoluminescência do $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ sintetizado nas proporções ($x = 0,00, 0,15, 0,35, 0,50, 0,65, 0,85, 1,00$).



Fonte: O autor (2023).

Os espectros de UV-Vis mostram bandas na região visível, com absorção máxima entre 376 nm (CdS, $\lambda = 437$ nm) e 485 nm (CdSe, $\lambda = 529$ nm), podendo-se observar que o aumento da razão de Se^{2-} na composição do nanocristal provoca um deslocamento batocrômico (Figura 33).

Figura 33 – Espectro de UV-Vis de CdS_xSe_{1-x} ($x = 0, 0,15, 0,35, 0,5, 0,65, 0,85$ e 1).



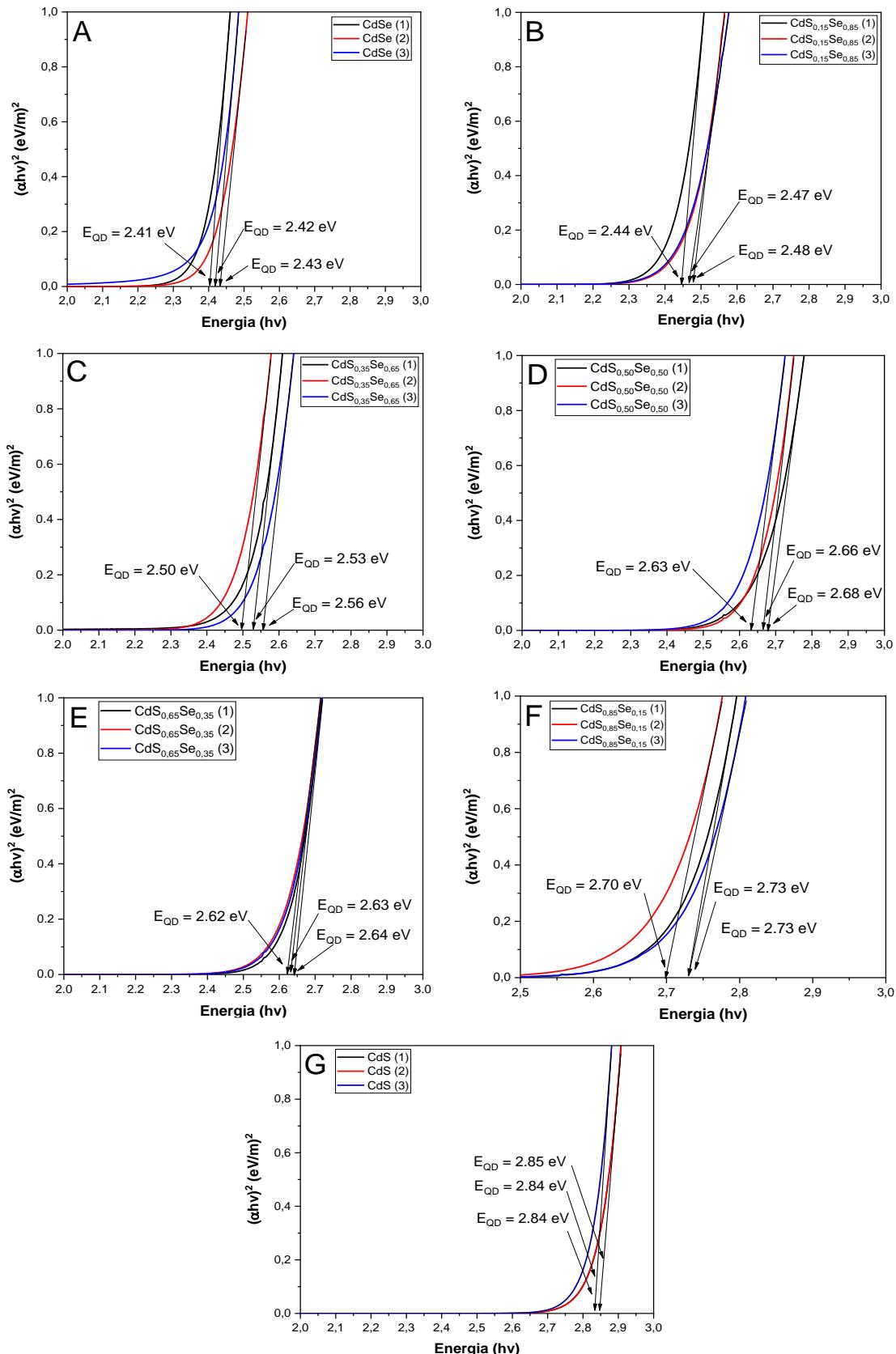
Fonte: O autor (2023).

Os Espectros UV-vis de CdS_xSe_{1-x} de todas as amostras foram realizados em triplicata e utilizados para examinar o efeito da composição S/Se sobre a variação da energia de banda. O deslocamento do comprimento de onda de absorção máxima indica uma variação de E_g , que é analisada através da relação do gráfico de Tauc, Eq. 14 (MAKUŁA *et al.*, 2018).

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^n \quad (14)$$

Onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação e E_g é a energia do gap de banda. O expoente n está relacionado com a natureza das transições eletrônicas, apresentando valores iguais a 3, 2, 3/2 e 1/2 para processos de bandas de energia indiretas proibidas, indiretas permitidas, diretas proibidas e diretas permitidas, respectivamente (SURAM *et al.*, 2016). De acordo com o caráter de transição direta proibida das nanoligas de CdS_xSe_{1-x}, $n = 1/2$, gráficos de Tauc foram construídos e são mostrados na figura 34.

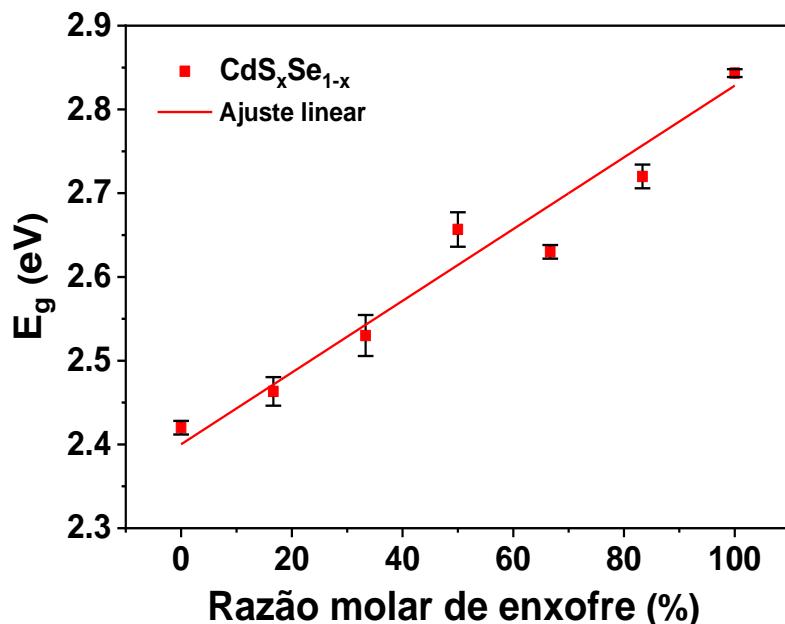
Figura 34 – Energia de banda do (A) CdSe, (B) CdS_{0,15}Se_{0,85}, (C) CdS_{0,35}Se_{0,65}, (D) CdS_{0,50}Se_{0,50}, (E) CdS_{0,65}Se_{0,35}, (F) CdS_{0,85}Se_{0,15}, (G) CdS.



Fonte: O autor (2023).

A energia de banda dos PQs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ (com diferentes proporções de S/Se) depende da eletronegatividade dos elementos, sendo maior para o S do que para o Se. Assim, a E_g das ligas aumenta conforme a quantidade de enxofre na liga (CHUNG *et al.*, 2018). Dessa forma, podemos controlar a energia de banda dos PQs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ variando a fração molar de S/Se na liga. A tabela 4 mostra os valores de E_g do $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0,0, 0,15, 0,35, 0,5, 0,65, 0,85$ e $1,0$) determinados: 2,42, 2,47, 2,53, 2,66, 2,63, 2,73 e 2,84 eV, com o aumento de enxofre, respectivamente. Esses valores são maiores do que os dos semicondutores em massa (1,74 eV para CdSe e 2,44 eV para CdS) devido ao efeito de confinamento quântico nos nanocristais (CHUNG *et al.*, 2018; MOGER *et al.*, 2020). Como o S é mais eletronegativo do que o Se, todas as composições das nanoliga de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ têm energia maior do que as nanopartículas de CdSe (2,42 eV). Portanto, a E_g dos nanocristais de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ pode ser ajustada sem alterar o tamanho dos nanocristais, como mostrado nos histogramas da figura 30D. A figura 35 mostra uma relação linear entre a E_g e a composição S/Se dos PQs $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. É notável que no ponto de equilíbrio dos elementos S/Se (fração molar 0,5), há um valor de E_g acima da reta obtida pela regressão linear dos pontos, que pode ser atribuído ao alto número de defeitos na rede cristalina.

Figura 35 – Energia de banda dos PQs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0,00, 0,15, 0,35, 0,50, 0,65, 0,85, 1,00$) em função da composição S/Se.



Fonte: O autor (2023).

As propriedades ópticas dos PQs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ são resumidas na Tabela 4. A largura à meia altura da banda de emissão (*full width at half maximum*, FWHM), que representa o grau de polidispersidade e a presença de defeitos eletrônicos nos nanossistemas, não mostra tendências lineares de aumento, com um valor mínimo para CdS (132 nm) e um valor maior para CdSe (157 nm), Tabela 4, entradas 1 e 7, respectivamente, onde as nanoligas de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ apresentam valores intermediários de FWHM entre eles, entradas 2 a 6, respectivamente. Os valores obtidos mostram que os PQs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ têm uma polidispersidade moderada, sendo mais uniformes para CdS e menos uniformes para CdSe.

Tabela 4 – Sumário das propriedades ópticas do sistema $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ aquecidos por 120 min, comprimento de onda de absorção (λ_{abs}), banda de energia (E_g), comprimento máximo de emissão (λ_{em}), largura a meia altura (FWHM) e deslocamento de Stokes (ΔS).

| Entrada | $S_x\text{Se}_{1-x}$ | λ_{abs} (nm) | E_g (eV) | λ_{em} (nm) | FWHM (nm) | ΔS (nm) |
|---------|----------------------|-----------------------------|------------|----------------------------|-----------|-----------------|
| 1 | 0.00 | 485 | 2.42 | 609 | 157 | 124 |
| 2 | 0.15 | 462 | 2.47 | 608 | 149 | 146 |
| 3 | 0.35 | 435 | 2.53 | 603 | 140 | 168 |
| 4 | 0.50 | 397 | 2.66 | 607 | 143 | 210 |
| 5 | 0.65 | 410 | 2.63 | 606 | 152 | 196 |
| 6 | 0.85 | 390 | 2.73 | 597 | 146 | 207 |
| 7 | 1.00 | 376 | 2.84 | 587 | 132 | 211 |

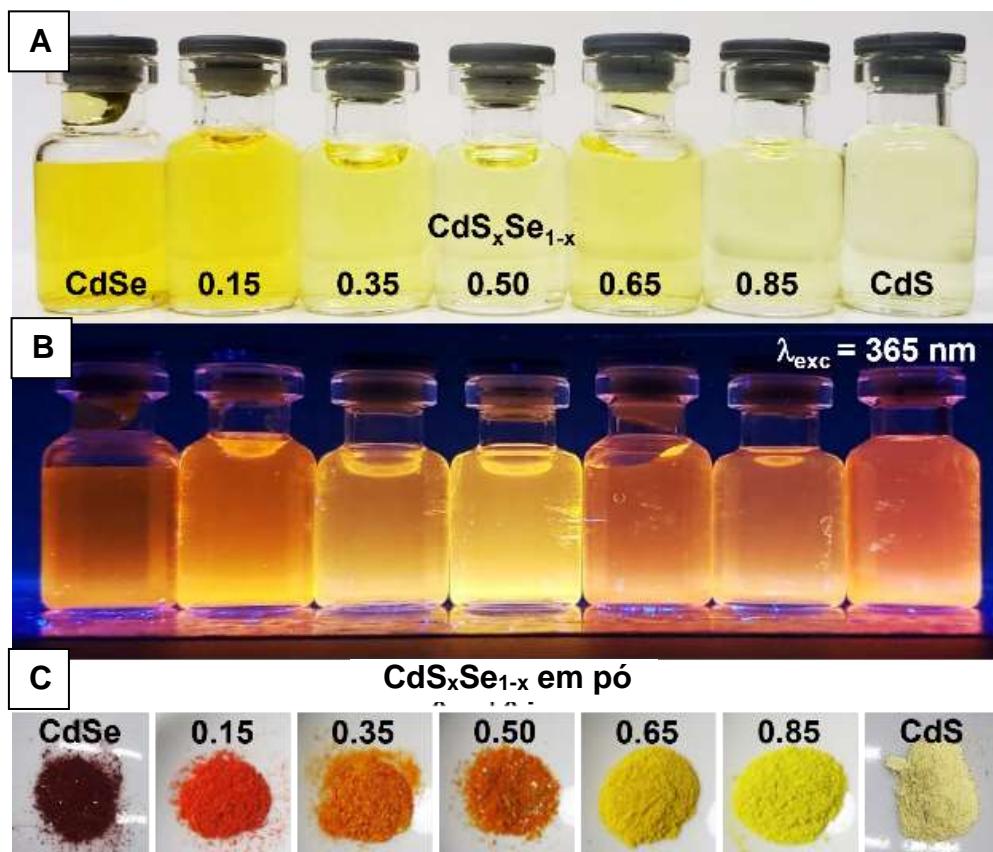
Fonte: O autor (2023).

A diferença entre as ondas de emissão e absorção máximas, definida como o deslocamento de Stokes (ΔS), mostrou uma tendência de aumento à medida que a razão molar do íon S^{2-} aumenta, com valores iniciando em 124 nm para CdSe (Tabela 4, entrada 1), atingindo 211 nm (entrada 7) para o CdS, onde as nanoligas de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ apresentaram valores intermediários de ΔS , entradas 2 a 6.

Na figura 36 temos os registros fotográficos dos PQs ternários de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, onde na (Fig. 36A) temos as amostras sob a luz visível, na (Fig. 36B) e as amostras apresentaram emissão de luz na região do visível sob irradiação UV ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm). A sensação de cor por emissão mostra que a variação de cor ficou entre o laranja e amarelo, onde as cores da luz de emissão para todos

os PQs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ quando X foi alterado de 0 para 1 podem ser bem consistentes. Na (Fig. 36C) tem-se as amostras em pó sob a luz visível, observa-se que as amostras ricas em Se apresentam coloração avermelhada e na medida em que aumenta-se a proporção de enxofre a coloração vai mudando gradativamente para alarenjada e amarelo para as mais ricas em enxofre.

Figura 36 – (A) Solução coloidal $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ sob luz visível e (B) luz ultravioleta (365 nm). (C) $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ sólido sob luz visível.



Fonte: O autor (2023).

Portanto, os resultados desta seção indicam que a variação da composição S/Se dos PQs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ influencia suas propriedades ópticas, permitindo o controle da energia de banda pela alteração da fração molar dos calcogenetos na síntese.

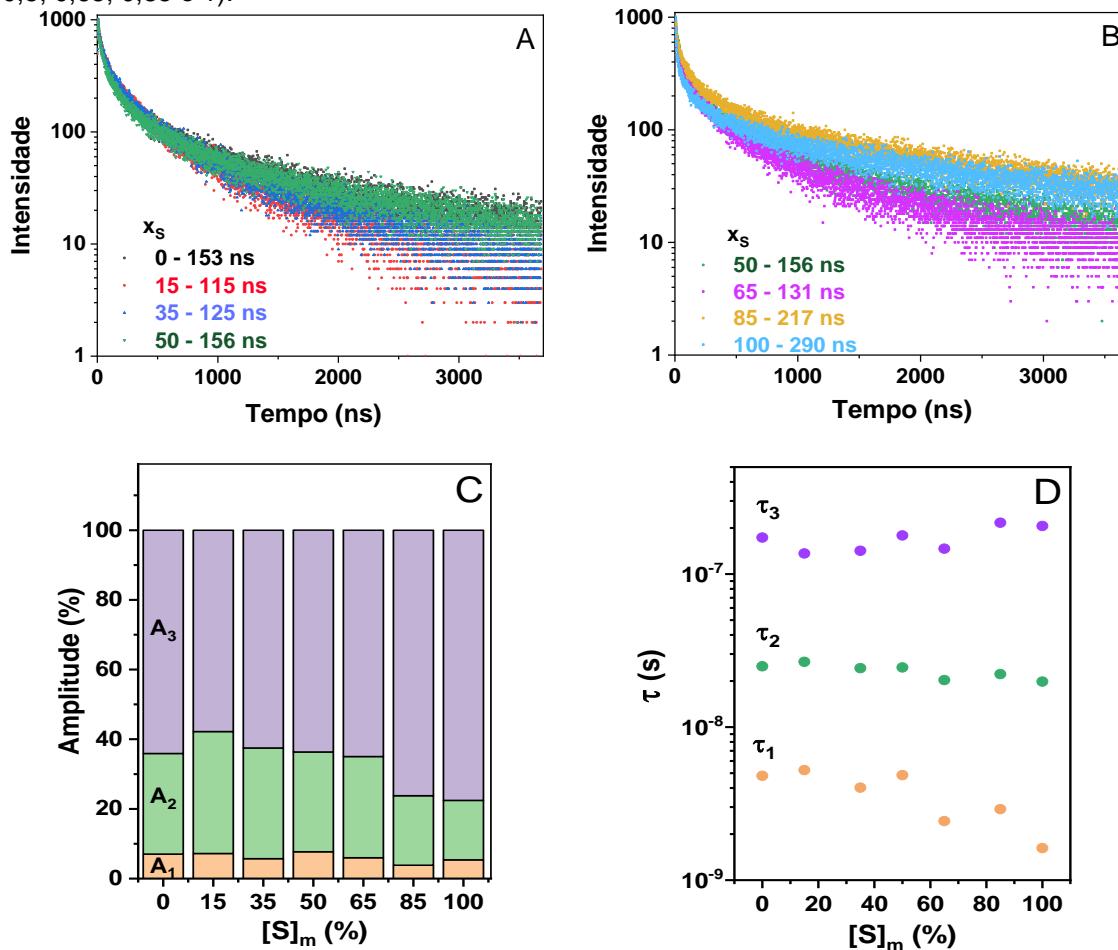
5.1.5 Curvas de decaimento de fotoluminescência de PQs de CdS_xSe_{1-x}

Espectros de fotoluminescência resolvidos no tempo dos CdS_xSe_{1-x} foram obtidos excitando as amostras em seus máximos de emissão e foi realizado para entender os processos de transferência de elétrons envolvendo nanocristais de diferentes razões molares de S²⁻/Se²⁻. O método usado permite quantificar a participação de diferentes mecanismos de recombinação excitônica, que é o fenômeno em que um elétron excitado volta ao seu estado fundamental e emite luz. A figura 37A e 37B mostram as curvas que representam o tempo de vida médio dos elétrons excitados em função do comprimento de onda da luz emitida. Essas curvas podem ser ajustadas por uma equação matemática (Eq. 14), que envolve três termos exponenciais, cada um relacionado a um processo diferente de recombinação excitônica (LEMMETYINEN *et al.*, 2014).

$$I(t) = A_1 \cdot e(-t/\tau_1) + A_2 \cdot e(-t/\tau_2) + A_3 \cdot e(-t/\tau_3) \quad (14)$$

Nesta equação, $I(t)$ representa a quantidade de luz emitida pelos PQs em função do tempo t após a excitação. As constantes A_1 , A_2 e A_3 indicam as intensidades relativas dos três mecanismos de decaimento da luminescência, que têm tempos de vida diferentes: τ_1 , τ_2 e τ_3 (UEMATSU *et al.*, 2016). O mecanismo mais rápido (τ_1) corresponde à emissão direta dos elétrons e buracos excitados nos PQs. Os mecanismos mais lentos (τ_2 e τ_3) estão associados à presença de defeitos na superfície dos PQs, que podem capturar os portadores de carga e alterar o processo de emissão. O defeito τ_2 provoca uma recombinação radiativa dos portadores capturados, que pode ser causada por átomos mal coordenados ou impurezas na superfície. O defeito τ_3 envolve uma transferência de energia entre um estado doador e um estado aceitador na superfície, que resulta em uma luminescência com tempo de vida longo (CHEVALLIER *et al.*, 2016; CHETTY *et al.*, 2016.). Para calcular o tempo de vida médio dos PQs (τ_{ave}), é preciso fazer uma média ponderada dos três tempos de vida pelos seus respectivos pesos (A_1 , A_2 e A_3). A Tabela 5 mostra os valores obtidos para cada amostra de PQs.

Figura 37 – Espectros de fotoluminescência resolvidos no tempo para ligas com diferentes razões de S/Se (A) CdSe (preto), CdS_{0,15}Se_{0,85} (vermelho), CdS_{0,35}Se_{0,65}(azul escuro), CdS_{0,50}Se_{0,50} (verde), (B) CdSe_{0,50}S_{0,50}(verde), CdSe_{0,65}S_{0,35} (lilás), CdSe_{0,85}S_{0,15} (amarelo), CdSe_{0,50}S_{0,50} (azul claro), (C) (B) Amplitude (%) vs. razão molar de enxofre, (D) constantes de tempo (τ_1 , τ_2 e τ_3) vs. razão molar de enxofre presente nos PQs de CdS_xSe_{1-x} ($x = 0; 0,15; 0,35; 0,5; 0,65; 0,85$ e 1).



Fonte: O autor (2023).

Quando a razão molar de S²⁻ nos nanocristais aumenta, há uma diminuição na abundância relativa do termo τ_1 , ou seja, os processos de emissão excitônica pura (A₁, Figs. 37C e 37D). Isso pode estar relacionado com a estrutura do CdS, que apresenta uma alta densidade de defeitos cristalinos/eletrônicos, resultantes da diferença nos tamanhos e níveis de energia dos orbitais dos íons Cd²⁺ e S²⁻ envolvidos na formação dos nanocristais e estados/bandas de energia discretos (RAZGONIAEVA et al., 2017). A modificação das propriedades ópticas, causada pela substituição do ânion, pode ser considerada pelas mudanças progressivas nos nanocristais de CdSe para CdS. Os nanocristais de CdSe são formados seguindo a combinação linear dos

orbitais, de acordo com as configurações eletrônicas: Cd²⁺ ([Kr]: 5s⁰, 4d¹⁰) e Se²⁻ ([Ar]: 4s², 3d¹⁰, 4p⁶), onde, uma banda de valência formada pelos orbitais Cd²⁺/4d e Se²⁻/4p e uma banda de condução formada pelos orbitais vazios Cd²⁺/5s e Se²⁻/5s são sugeridos (KALEDIN *et al.*, 2019).

Tabela 5 – Dados espectrais de fotoluminescência resolvidos no tempo dos CdS_xSe_{1-x}, onde S²⁻ (%) é a porcentagem de S²⁻ no nanocristal, A₁, A₂ e A₃ são as amplitudes, e τ₁, τ₂ e τ₃ representam os tempos de vida de cada processo de decaimento.

| Entrada | S ²⁻ (%) | A ₁ (%) | τ ₁ (ns) | A ₂ (%) | τ ₂ (ns) | A ₃ (%) | τ ₃ (ns) | τ _{ave} (ns) |
|---------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|
| 1 | 0 | 7.0 | 4.80 | 28.9 | 37.0 | 64.1 | 221 | 153 |
| 2 | 15 | 7.2 | 5.23 | 35.0 | 39.6 | 57.8 | 174 | 115 |
| 3 | 35 | 5.7 | 4.02 | 31.8 | 36.0 | 62.5 | 181 | 125 |
| 4 | 50 | 7.7 | 4.85 | 28.6 | 36.4 | 63.7 | 228 | 156 |
| 5 | 65 | 6.0 | 2.43 | 29.1 | 30.1 | 65.0 | 187 | 131 |
| 6 | 85 | 3.8 | 2.91 | 20.0 | 32.9 | 76.2 | 276 | 217 |
| 7 | 100 | 5.4 | 1.62 | 17.1 | 29.4 | 77.5 | 263 | 209 |

Fonte: O autor (2023).

A adição de 15% de íons S²⁻ na rede de CdSe promoveu uma queda de 153 ns (CdSe, Tabela 5, entrada 1) para 115 ns (CdS_xSe_{1-x} 0.15, entrada 2) no τ_{ave}, que corresponde a um aumento da abundância relativa de emissão, associada ao termo τ₂, e uma diminuição da abundância, associada ao τ₃. Esses resultados evidenciam o aumento dos defeitos de superfície nos nanocristais de CdS_xSe_{1-x}, mas com uma redução nos estados intragap resultantes de estados doadores-aceitadores, devido aos pontos de recombinação de lacunas de Se²⁻ (V_{Se}). Em pontos intermediários da razão molar S/Se, há uma redução progressiva da amplitude A₂ e um aumento da amplitude A₃ (Tabela 5, entradas 2 - 6), relacionados ao aumento da razão de S²⁻ nas nanoligas de CdS_xSe_{1-x}. Essa tendência pode ser associada ao aumento dos estados doadores/aceitadores de

carga associados aos pontos de recombinação de lacunas de S^{2-} (V_s), bem como à redução dos defeitos de superfície nas nanoligas de CdS_xSe_{1-x} (LEE *et al.*, 2018). Assim, é possível observar que as nanoligas ricas em Se^{2-} (CdS_xSe_{1-x}) mostram um aumento na contribuição dos processos puramente excitônicos (A_1) e dos defeitos de superfície (A_2), enquanto as nanoligas ricos em S^{2-} apresentam uma maior contribuição pelos estados doadores-aceitadores (A_3). O ajuste das propriedades ópticas pela troca iônica na rede (Se^{2-}/S^{2-}), gerando defeitos $S_{Se^{2-}}^{2-}$ ^x, não modifica o equilíbrio local de carga, mas aumenta o gap de banda (PARK *et al.*, 2018). Isso está associado à diferença de nível de energia entre os orbitais ligantes de Se^{2-} e S^{2-} , onde elétrons do nível de energia $S^{2-}/3p$ contribuem para a banda de valência do nanocristal em contraste com elétrons do nível de energia $Se^{2-}/4p$, gerando assim novos orbitais combinados que formam a estrutura de banda das nanoligas ternários CdS_xSe_{1-x} .

O estudo da fotoluminescência resolvida no tempo (Fig. 37) pode ajudar a entender o deslocamento de Stokes observado entre os espectros de emissão e absorção das nanoligas de CdS_xSe_{1-x} (Figs. 32 e 33). O deslocamento de Stokes (ΔS) do nanocristal de CdSe aumenta de 124 nm (Tabela 4, entrada 1) para 210 nm na nanliga de CdS_xSe_{1-x} ($x = 0,15$ a $0,50$, entradas 2 a 4), oscilando levemente na faixa de $x = 0,50$ a $0,85$, estabilizando em 211 nm para CdS (entradas 5 a 7). Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento da amplitude A_3 , ou seja, pela predominância de processos de recombinação resultantes de estados intragap. No entanto, em nanocristais de CdS_xSe_{1-x} com maiores proporções molares de S^{2-} ($x = 5$ a 1), observa-se a diminuição da FWHM (Tabela 4, entradas 4 a 7) devido à redução dos defeitos superficiais, conforme descrito pela amplitude A_2 . Portanto, pode-se concluir que os defeitos superficiais presentes na nanliga de CdS_xSe_{1-x} estão indiretamente associados à FWHM e estão relacionados ao processo de recombinação excitônica.

A partir dos indicativos estruturais de formação de ligas homogêneas com diferentes razões de Se/S, investigamos a sua influência nas propriedades ópticas dos semicondutores obtidos, baseando-se no efeito variação da composição. A metodologia eletroquímica se mostra uma eficiente ferramenta para produção de dicalcogenetos de cádmio, possibilitando a modulação das propriedades ópticas dos nanocristais em função da variação da composição entre os íons S^{2-} e Se^{2-} .

5.1.6 Caracterização eletroquímica por Voltametria cíclica e linear

Objetivando determinar os níveis energéticos das bandas de valência e de condução e energia de banda (via eletroquímica) dos pontos quânticos, foram realizadas voltametrias cíclicas e lineares das soluções coloidais dos PQs sintetizados. A análise voltamétrica determina o potencial de transferência de elétrons entre um analito e o eletrodo de trabalho em relação a um eletrodo de referência, medido pelos picos de redução (E_{red}) ou oxidação (E_{ox}), que podem ser relacionados com a energia dos elétrons necessária para atingir os níveis das bandas de condução (EBC) ou de valência (EBV) do material semicondutor, respectivamente. Em vantagem aos métodos ópticos, que são usados para determinar a energia da lacuna de banda, a eletroquímica pode ser usada para determinar as energias das bordas de banda (AMÉLIA *et al.*, 2012). Assim, os níveis de energia da BV e da BC podem ser determinados pelas Eqs. 15 e 16, e por consequência a energia da lacuna de banda, Eq 17. O valor de 4,71 eV corresponde ao potencial de transferência de elétrons no vácuo quando o eletrodo de referência Ag/AgCl é usado (HYUN *et al.*, 2008; MATOS *et al.*, 2016).

$$E_{CB} = -(E_{red} + 4,71) \text{ eV} \quad (15)$$

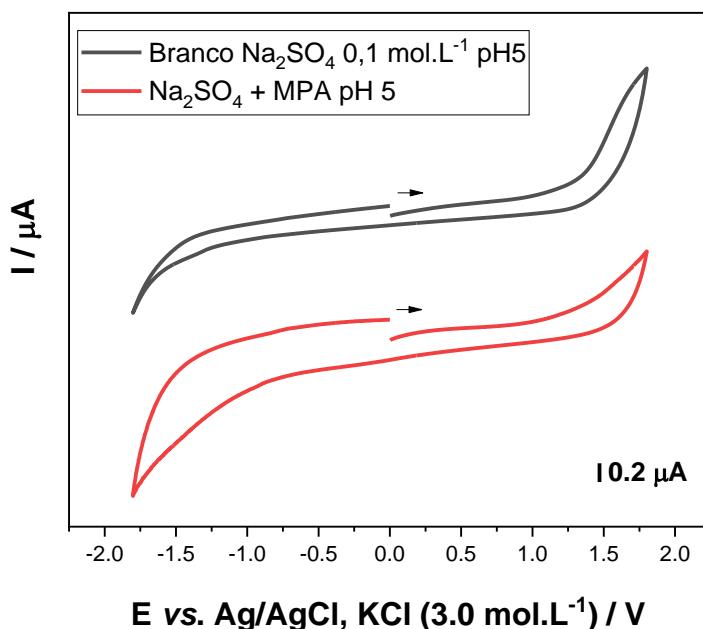
$$E_{VB} = -(E_{ox} + 4,71) \text{ eV} \quad (16)$$

$$E_{g\ elec} = -(E_{red} - E_{ox}) = E_{VB} - E_{CB} \quad (17)$$

Duas técnicas diferentes de análise voltamétrica, voltametria cíclica e de varredura linear, foram usadas para determinar os picos de redução e oxidação dos nanocristais de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ sintetizados. Primeiramente, a janela de potencial do meio foi estabelecida por voltametria cíclica, usando um disco de carbono vítreo como eletrodo de trabalho e um fio de platina como eletrodo auxiliar, e Ag/AgCl, KCl (3,0 mol.L⁻¹) foi usado como eletrodo de referência. Solução de Na_2SO_4 0,01 mol.L⁻¹ (pH 5, solução eletrolítica) e solução de ácido mercaptopropiônico 3,4 mmol.L⁻¹ (MPA, pH 5), uma substância usada para estabilização dos pontos quânticos. A Fig. 38 mostra o voltamograma cíclico da solução eletrolítica em pH 5, após desaeração com argônio, e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

Na janela -1,8 V a +1,8 V, observa-se a ausência de picos de redução ou oxidação, respectivamente, mostrando apenas os limites de descarga potencial do eletrólito. Também no voltamograma cíclico do MPA 3,4 mmol.L⁻¹, não foram observados picos de corrente.

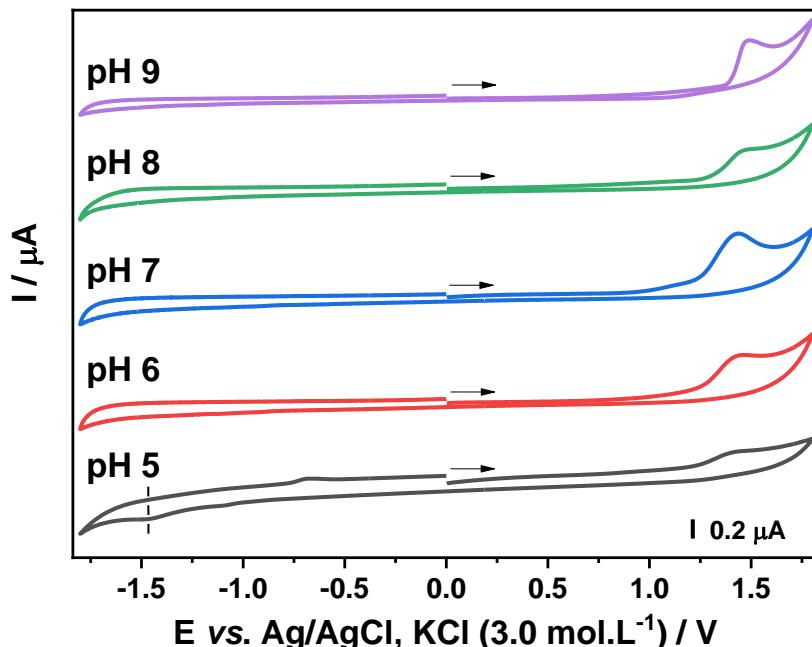
Figura 38 – Voltametrias cíclicas do eletrólito Na₂SO₄ 0,01 mol.L⁻¹, pH 5 e MPA 2,0 × 10⁻³ mol.L⁻¹. Carbono vítreo foi utilizado como eletrodo de trabalho, fio de Pt como eletrodo auxiliar, Ag/AgCl, KCl (3,0 mol.L⁻¹) como eletrodo de referência e $v = 100$ mV.s⁻¹. Varredura inicial na direção anódica.



Fonte: O autor (2023).

A figura 39 mostra voltamogramas cíclicos dos PQs de CdS-MPA com varredura anódica inicial, em diferentes valores de pH (5 a 9). Em pH 9, observa-se um pico anódico em 1,48 V, que está relacionado à perda de elétrons (oxidação) da banda de valência do nanocristal de CdS-MPA (HARAM et al., 2001). Nenhum pico de redução foi observado. Voltamogramas cíclicos também foram realizados em pHs 8, 7 e 6; mostrando o mesmo comportamento, ou seja, pico anódico em ~1,44 V e ausência de pico catódico. No entanto, no voltamograma cíclico varrido em pH 5, foi observado um pico de redução em -1,48 V, que corresponde à transferência de elétrons para a banda de condução dos PQs de CdS-MPA (HARAM et al., 2001).

Figura 39 – Voltametria cíclica do CdS-MPA 1,5 mg/mL, pH 5 a 9. Varredura inicial na direção anódica. Eletrolito Na₂SO₄ 0,01 mol.L⁻¹; eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo auxiliar de fio de Pt, Ag/AgCl, KCl (3,0 mol.L⁻¹) e v = 100 mV.s⁻¹.



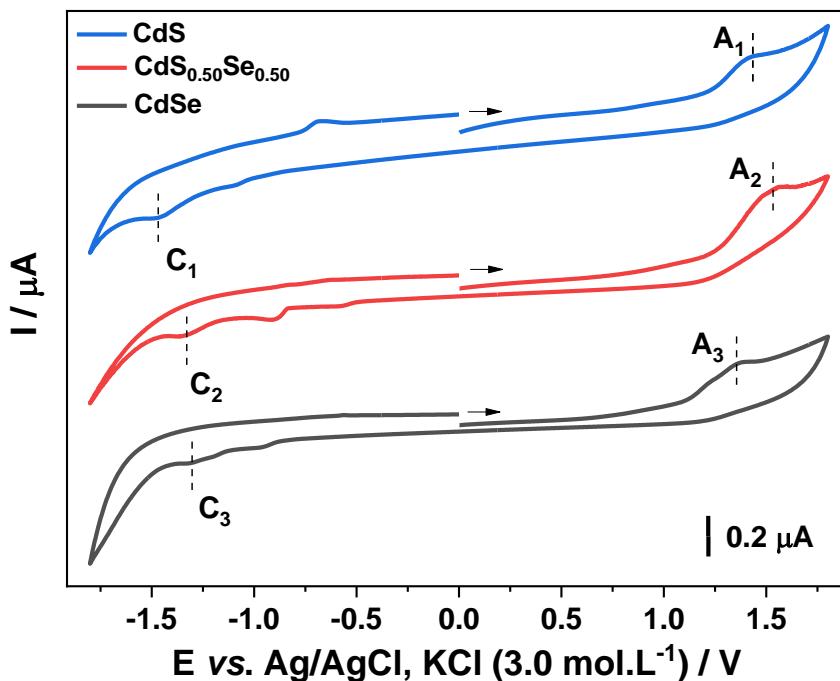
Fonte: O autor (2023).

A superfície do CdS-MPA é negativamente carregada em pH superior a 5 (potencial zeta = $-19,6 \pm 0,9$ mV) devido ao grupo ácido carboxílico desprotonado do MPA ($pK_a = 4,34$), assim, a transferência de elétrons no potencial catódico se torna difícil devido à superfície do eletrodo polarizada negativamente. No entanto, em pH = 5, o MPA está parcialmente protonado e a carga negativa da superfície da nanopartícula encapsulada é minimizada, permitindo a difusão das nanopartículas para a superfície do eletrodo e o processamento da transferência de elétrons. Portanto, a análise eletroquímica das amostras de CdS, CdS_{0,5}Se_{0,5} e CdSe foi investigada por voltametria cíclica em pH 5.

A figura 40 mostra o voltamograma cíclico dos PQs de CdS, com um pico catódico (C_1) em -1,48 V e um pico anódico (A_1) em 1,44 V. O mesmo comportamento foi observado no voltamograma cíclico dos PQs de CdS_{0,5}Se_{0,5}, com um pico catódico (C_2) em -1,33 V e um pico anódico (A_2) em 1,52 V. O voltamograma cíclico do CdSe mostra um pico catódico (C_3) em -1,30 V e um pico anódico (A_3) em 1,37 V. Assim, de acordo com as Eqs. 15 e 16, os valores de EBC (região catódica) e EBV (região anódica) foram determinados para os PQs estudados, Tabela 6, que podem variar dependendo da composição

química do nanocristal, tamanho e número de defeitos presentes na superfície dos PQs (QU *et al.*, 2021).

Figura 40 – Voltametrias cíclicas de 1,5 mg/mL CdS_xSe_{1-x}-MPA PQs ($x = 0, 0,5$ e 1). Eletrólito Na₂SO₄ 0,01 mol.L⁻¹, pH 5; eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo auxiliar de fio de Pt, Ag/AgCl, KCl (3,0 mol.L⁻¹) e $v = 100$ mV.s⁻¹. Varredura inicial na direção anódica.



Fonte: O autor (2023).

Embora os níveis de energia dos PQs de CdS e CdSe sejam conhecidos na literatura (HARAM *et al.*, 2001; QUERNER *et al.*, 2005; AMÉLIA *et al.*, 2012), a caracterização eletroquímica fornece uma forma rápida e simples de determinar EBC e EBV, fornecendo também a caracterização dos PQs ternários de CdS_{0.5}Se_{0.5} e a análise comparativa entre os PQs estudados. Além disso, o método eletroquímico permite uma medição direta da energia do elétron nas bandas de condução e valência, que é influenciada não só pelo material semicondutor, mas também pelo tamanho da nanopartícula, que está associado ao efeito de confinamento quântico (QUERNER *et al.*, 2005). Considerando o processo redox dos PQs estudados, o intervalo de potencial entre os processos de oxidação e redução pode ser usado para calcular a energia necessária para gerar o par elétron-buraco, Eq. 17, ou seja, a energia da banda proibida pode ser determinada por voltametria cíclica (HYUN *et al.*, 2008; AMÉLIA *et al.*, 2012; MATOS *et al.*, 2016).

A partir dos potenciais de redução e oxidação determinados por voltametria cíclica, foram calculados os valores de EBC e EBV dos PQs estudados, na Tabela 6, entradas 1 a 3. É possível observar uma pequena diminuição dos valores de EBC entre os PQs CdS, CdS_{0,5}Se_{0,5} e CdSe (-3,23, -3,38 e -3,41 eV, respectivamente), e um aumento dos valores de EBV (-6,15, -6,23 e -6,08 eV, respectivamente). Assim, os valores de $E_g \text{ electr}$ dos PQs podem ser determinados, Tabela 6, entradas 1 a 3. Observou-se que o aumento da razão Se²⁻ promove uma queda no $E_g \text{ electr}$ do nanocristal. Quando comparado ao processo de excitação óptica, $E_g \text{ opt}$ (Tabela 6) pode-se observar uma pequena diferença entre a energia da banda proibida dos PQs, que pode ser atribuída aos ambientes dielétricos eletroquímicos, ligantes de capamento e interações de Coulomb associadas aos processos de injeção de carga (AMÉLIA *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2014). Assim, espera-se que $E_g \text{ Elect}$ seja maior do que $E_g \text{ opt}$ e a correlação entre eles é descrita pela Eq. 18.

$$E_{g \text{ opt}} = E_{g \text{ Electr}} - J_{e^*/h^+} - E_{\text{lig}} \quad (18)$$

onde, J_{e^*/h^+} é a energia total de interação de Coulomb entre elétrons/buracos observada apenas no processo de excitação óptica, e E_{lig} é a energia adicional de barreira de injeção/extracção proveniente dos ligantes de capamento superficial.

Tabela 6 – Potenciais de redução (E_{red}), oxidação (E_{ox}) e energias das bandas de condução (EBC) e valência (EBV), potencial de banda proibida eletroquímica ($E_g \text{ electr}$) e energia de banda proibida óptica ($E_g \text{ opt}$).

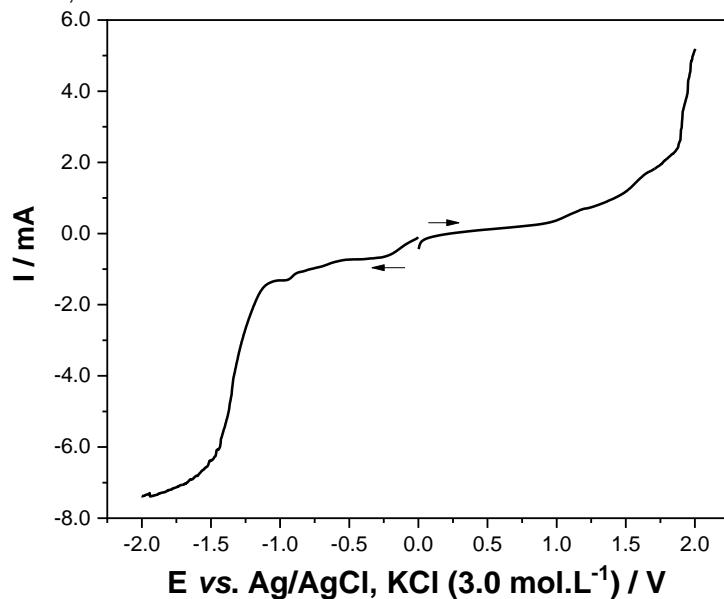
| Entrada | PQs | E_{red} (V) | E_{ox} (V) | E_{CB} (eV) | E_{VB} (eV) | $E_g \text{ eletr}$ (V) | $E_g \text{ opt}$ (eV) |
|---------|--------------------------------------|-------------------------|------------------------|------------------|------------------|----------------------------|---------------------------|
| 1 | CdS | -1.48 | +1.44 | -3.23 | -6.15 | 2.92 | 2.84 |
| 2 | CdS _{0,5} Se _{0,5} | -1.33 | +1.52 | -3.38 | -6.23 | 2.85 | 2.66 |
| 3 | CdSe | -1.30 | +1.37 | -3.41 | -6.08 | 2.67 | 2.42 |

* $E_{g \text{ Electr}} = (E_{CB} - E_{VB})$.

Fonte: O autor (2023).

Após a análise eletroanalítica, também foi realizada a voltametria de varredura linear, tentando melhorar a sensibilidade e a resolução dos picos redox dos PQs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0, 0.15, 0.35, 0.5, 0.65, 0.85$ e 1) (AMÉLIA *et al.*, 2012). Os experimentos foram realizados em uma célula de cavidade (AREIAS *et al.*, 2008), precipitando os PQs e misturando-os com o pó de grafite usado como macroeletrodo (PETRIS *et al.*, 2017). Assim, a transferência de elétrons ocorre através da interface entre os PQs e o eletrodo de trabalho, aumentando a intensidade dos picos redox devido à maior área superficial entre os PQs e o eletrodo. Como a transferência de elétrons ocorre na superfície do macroeletrodo de pó de grafite, a velocidade de varredura dos voltamogramas foi muito lenta, ou seja, $v = 0.5 \text{ mV.s}^{-1}$ para limitar a queda ôhmica e as correntes capacitivas (AREIAS *et al.*, 2008; ELGRISHI *et al.*, 2018). Inicialmente, foi investigada a janela eletroquímica do macroeletrodo de pó de grafite em solução eletrolítica de $\text{Na}_2\text{SO}_4 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$. A figura 41 mostra os voltamogramas lineares no intervalo entre -2.0 V a $+2.0 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl , mostrando a ausência de picos anódicos e catódicos. A descarga catódica e anódica do eletrólito ocorreu em -1.5 V e $+1.8 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl , respectivamente.

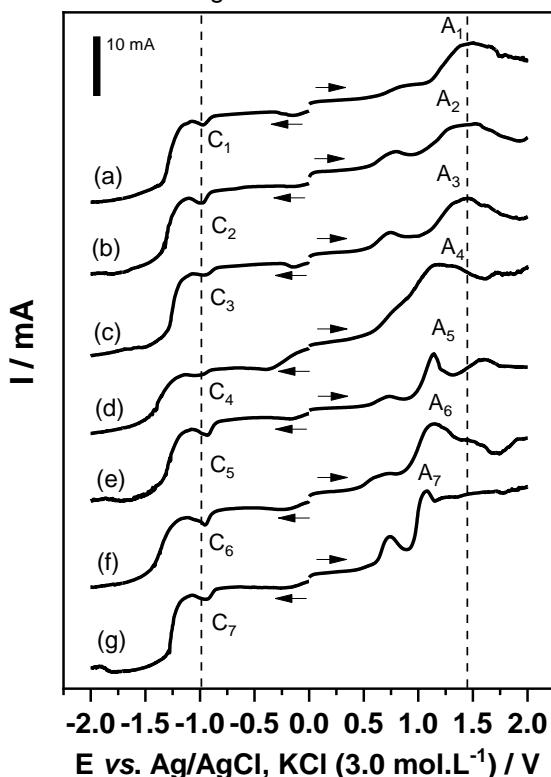
Figura 41 – Voltametria linear do eletrólito suporte Na_2SO_4 0.1 mol.L⁻¹, pH 5, usando Ag/AgCl, KCl (3.0 mol.L⁻¹) como eletrodo de referência, pó de grafite como eletrodo de trabalho, fio de Pt como eletrodo auxiliar, e $v = 0.5 \text{ mV.s}^{-1}$.



Fonte: O autor (2023).

A figura 42 mostra a voltametria linear de CdS, $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0,15, 0,35, 0,5, 0,65$ e $0,85$) e PQs de CdSe realizados em macroeletrodo de pó de grafite. Todas as amostras apresentaram um pico na região catódica, na faixa entre -0,93 V (CdSe) e -0,97 V (CdS) vs. Ag/AgCl, Tabela 7. Long e colaboradores estudaram a estrutura eletrônica das ligas Cd-S-Se em ambas as fases cristalinas (blendita de zinco e wurzita) via teoria do funcional da densidade (DFT). Foi evidenciado que a formação e o posicionamento relativo da banda de condução da nanopartícula ocorrem através dos estados de energia mais baixos não ocupados, próximos à energia de Fermi, e vêm de uma mistura de estados Cd 5s, S 3s/3p e Se 4s/4p. Os orbitais d de Cd²⁺ são importantes, mas são orbitais de casca cheia, então a maioria dos estados híbridos formados vem dos orbitais Cd 5s, com energia próxima aos níveis Se 4p e S 3p (LONG *et al.*, 2018).

Figura 42 – Voltametria de varredura linear de (a) CdS, CdS_xSe_{1-x} (b) x = 0,15, (c) x = 0,35, (d) x = 0,50, (e) x = 0,65, (f) x = 0,85 e (g) PQs de CdSe. Eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹, pH 5; macroeletrodo de pó de grafite (40 mg de grafite + 2 mg de PQs), eletrodo auxiliar de grade Pt, Ag/AgCl, KCl (3,0 mol.L⁻¹). As varreduras catódicas e anódicas foram sempre realizadas separadamente, com novas amostras de grafite/PQs a v = 1 mV.s⁻¹.



Fonte: O autor (2023).

Na varredura anódica, a voltametria linear de CdS, CdS_xSe_{1-x} e CdSe (Fig. 41) mostra picos de oxidação nos potenciais entre 1,1 V (CdSe) e 1,45 V (CdS), com os potenciais dos picos de CdS_xSe_{1-x} posicionados nessa faixa de potencial, Tabela 7. Nos semicondutores do tipo II-VI, o deslocamento da banda de valência (EBV) diminui à medida que o número atômico do ânion aumenta SANCHEZ-RAMIREZ et al., 2014). No caso das ligas CdS_xSe_{1-x}, o fator de covalência do semicondutor aumenta com o aumento da razão de Se. Para ambos os ânions (S²⁻ e Se²⁻), a interação entre os orbitais d do cátion e os orbitais p dos ânions ocorre de acordo com o grupo de simetria T_d (WEI et al., 1987). Na interação entre estados de igual simetria com outros, o nível de repulsão é gerado pela interação entre os orbitais p dos ânions e os orbitais d dos cátions. O orbital p de S²⁻ é mais profundo do que o de Se²⁻, portanto os orbitais p de S²⁻ se acoplam mais aos orbitais d de Cd²⁺ do que os p de Se²⁻ (SANCHEZ-RAMIREZ et al., 2014). À medida que o fator eletrostático diminui com o aumento

da razão de Se²⁻, ocorre a diminuição do posicionamento relativo da banda de valência da liga ternária. Esse resultado corrobora os fenômenos ópticos relacionados às nanoligas CdS_xSe_{1-x}, onde o efeito de hibridização dos orbitais s-p dos ânions Se²⁻ e S²⁻ é evidenciado através da modulação do gap de banda, tornando-o mais estreito nas nanoligas CdS_xSe_{1-x} mais ricas em Se²⁻ (Tabela 7).

Tabela 7 – Potenciais de redução (E_{red}), oxidação (E_{ox}) e energias de banda de condução (EBC) e valência (EBV), potencial de gap de banda eletroquímico ($E_g \text{ electr}$) e energia de gap de banda óptica ($E_g \text{ opt}$), determinados para CdS, CdS_xSe_{1-x} (x = 0,15, 0,35, 0,5, 0,65 e 0,85) e PQs de CdSe.

| Entrada | PQs | E_{red} (V) | E_{ox} (V) | E_{CB} (eV) | E_{VB} (eV) | $E_g \text{ Elect}$ (eV) | $E_g \text{ opt}$ (eV) |
|---------|----------------------------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 1 | CdS | -0,97 | +1,44 | -3,74 | -6,15 | 2,41 | 2.84 |
| 2 | CdS _{0,85} Se _{0,15} | -0,99 | +1,39 | -3,72 | -6,10 | 2,38 | 2.73 |
| 3 | CdS _{0,65} Se _{0,35} | -0,96 | +1,37 | -3,75 | -6,08 | 2,33 | 2.63 |
| 4 | CdS _{0,50} Se _{0,50} | -1,02 | +1,25 | -3,69 | -5,90 | 2,27 | 2.66 |
| 5 | CdS _{0,35} Se _{0,65} | -0,93 | +1,14 | -3,78 | -5,85 | 2,07 | 2.53 |
| 6 | CdS _{0,15} Se _{0,85} | -0,95 | +1,11 | -3,76 | -5,82 | 2,06 | 2.47 |
| 7 | CdSe | -0,94 | +1,07 | -3,64 | -5,78 | 2,01 | 2.42 |

Fonte: O autor (2023).

Na figura 42, também podem ser observados picos anódicos (E_{def}), entre 0,70 V e 0,80 V, devido aos defeitos cristalinos/eletrônicos observados nas estruturas de PQs de CdS_xSe_{1-x} (INAMDAR *et al.*, 2008). Esses defeitos são causados por estados intragap, como ligações incompletas na superfície da nanopartícula, vacâncias de sulfeto ou seleneto ($V_{S^{2-}}^{++}$ e $V_{Se^{2-}}^{++}$), e defeitos complementares (Cd_i^{++}) (PARK *et al.*, 2018; SOUSA *et al.*, 2021). As energias de *band gap* foram calculadas de acordo com os dados de voltametria linear, Eqs. 14 a 15, e estão resumidas na Tabela 7, entradas 1 a 7. Pode-se observar uma menor diferença de potencial eletroquímico ($E_g \text{ Elect}$) entre os potenciais de redução e oxidação, que representa uma menor energia necessária para promover o elétron para a EBC ou remover do EBV. Os potenciais de redução determinados por voltametrias cíclica (Tabela 6) e linear (Tabela 7) podem ser comparados mostrando um ΔE de 510 mV (CdS), 310 mV (CdS_{0,50}Se_{0,50}) e 360

mV (CdSe), ou seja, as condições experimentais de voltametria linear promovem uma menor energia necessária para a transferência de elétrons para a banda de condução. Os potenciais de oxidação determinados pela voltametria linear também mostram valores menores do que a voltametria cíclica, que são 0 mV para CdS, 270 mV para CdS_{0,5}Se_{0,5} e 300 mV para CdSe (Tabelas 6 e 7). E_{g Elect} determinado pela voltametria linear mostra menores energias de *band gap* que podem ser atribuídas ao material do eletrodo (carbono vítreo vs. pó de grafite), ambientes dielétricos eletroquímicos (PQs solubilizados/eletrodo de carbono vítreo vs. PQs adsorvidos/eletrodo de pó de grafite), que podem diminuir os processos de transferência de elétrons. Assim, a energia da interação Coulombiana elétron/buraco, J_{e*/h+}, e a energia adicional da barreira de injeção/extração dos ligantes da superfície, E_{lig} (Eq. 18) não se tornam fatores significativos nas condições experimentais da voltametria linear (macroeletrodo de pó de grafite), de modo que E_{g Elect} se torna menor do que E_{g opt.}

Por fim, como observado nos valores de *band gap* óptico (E_{g opt}) dos CdS_xSe_{1-x} (x = 0,0, 0,15, 0,35, 0,5, 0,65, 0,85 e 1,0) (Tabela 8), determinados por espectros de absorção UV/vis, o E_{g electr} dos CdS_xSe_{1-x} determinado pela análise de voltametria linear, mostrou o mesmo comportamento de diminuição linear das energias de *band gap* (Tabela 8) de acordo com a diminuição da razão S²⁻ no nanocrystal. Esse resultado reafirma o comportamento de liga dos nanocrystalas de CdS_xSe_{1-x}, como previamente determinado pela caracterização por DRX.

5.2 SÍNTSE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO CdTe_xSe_{1-x} E CdS_xTe_{1-x}

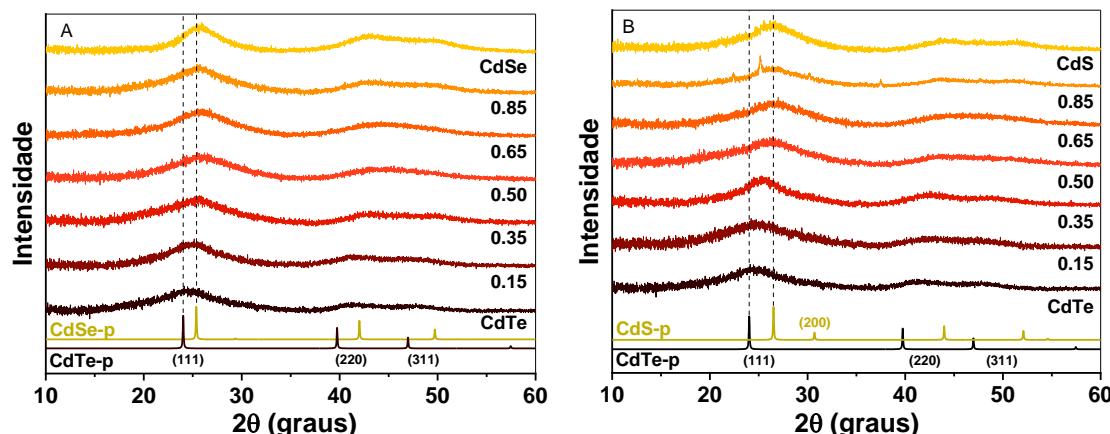
5.2.1 Caracterização estrutural do CdTe_xSe_{1-x} e CdS_xTe_{1-x}

A fim de verificar a evolução dos parâmetros de rede com a mudança da razão percentual entre Se/Te e S/Te os PQs de CdTe_xSe_{1-x} e CdS_xTe_{1-x} (x = 0, 0.15, 0.35, 0.5, 0.65, 0.85 e 1), estes nanocrystalas foram caracterizados por difração de raios X em pó (DRX). A síntese dos PQs de CdTe_xSe_{1-x} e CdS_xTe_{1-x} foram realizadas nas mesmas condições experimentais utilizadas para o CdS_xSe_{1-x}, descritas na seção anterior. Para a caracterização estrutural os cristais de PQs em pó foram obtidos colocando-os em tubos falcon com uma

proporção de 1:1 amostra/acetona, a mistura foi homogeneizada e levada para centrífugar em 6000 rpm por 20 min, em seguida o sobrenadante foi descartado. O precipitado foi seco sob vácuo (55 mBar) sob temperatura de 70 °C formando um pó que foi bem triturado no almofariz e armazenado para ser submetido a análise.

Os padrões de DRX (Fig. 43) dessas séries de amostras se assemelham à série de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ observada anteriormente (Fig. 28). Os principais picos de difração dos planos (111), (220) e (311) foram observados, correspondendo a uma estrutura típica de blenda de zinco. O padrão de DRX inferior (CdTe) e superior (CdSe) (Fig. 43A), inferior (CdTe) e superior (CdS) (Fig. 43B), com picos dos planos (111), (220) e (311), que podem ser indexados como as fases cúbicas da blenda de zinco de CdTe (JCPDS no. 65-0880) e CdSe (JCPDS no. 19-0191) e CdS (ICSD: 29278), (LAO et al., 1993; HUNG, et al., 2017; CA et al., 2019).

Figura 43 – padrão de DRX (A) $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ e (B) $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ (tempo de aquecimento: 120 min)



Fonte: O autor (2023).

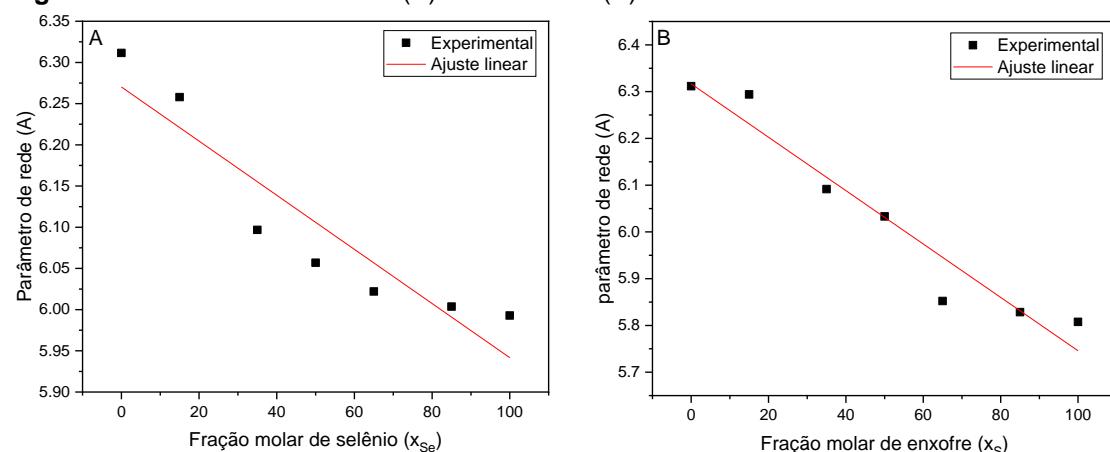
O pico de difração associado ao plano (111) do (CdTe) foi progressivamente deslocado para maiores valores de 2θ até o (CdSe) com o aumento do teor de seleneto. Este comportamento está associado à substituição de ânions de maior tamanho ($\text{Te}^{2-}, r_i: 2.21 \text{ \AA}$) por menores ($\text{Se}^{2-}, r_i: 1.98 \text{ \AA}$), alterando consequentemente as distâncias interplanares. O mesmo ocorre com o plano (111) do CdTe e CdS com o aumento do teor de enxofre, que está associado à substituição de ânions de maior tamanho ($\text{Te}^{2-}, r_i: 2.21 \text{ \AA}$) por menores ($\text{S}^{2-}, r_i: 1.84 \text{ \AA}$). O efeito também foi observado nos planos (220) e (311).

de ambas as séries, de forma menos pronunciada devido ao alargamento dos picos, associado à polidispersividade de tamanhos. Esse comportamento é consistente com os dados da literatura (REY e MUCCILLO, 2002; HUNG, *et al.*, 2017; YAZDANPARAST *et al.*, 2018).

A análise dos padrões de DRX das amostras de $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ e $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ revela que os picos de difração dos compostos ternários estão localizados entre os picos das fases binárias de CdTe, CdSe e CdS, indicando a formação de nanoligas. A variação na composição dos PQs mostra que os parâmetros de rede variam linearmente com a razão percentual entre Te/Se e S/Te (IKHMAYIES, 2017; HUNG, *et al.*, 2017).

A partir da equação que define a lei de Bragg (Eq. 12), foi possível calcular as distâncias interplanares (d) dos planos cristalinos (hkl) das nanoligas a partir dos ângulos de difração (2θ) para cada sistema. As distâncias interplanares das nanoligas cúbicas de $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ e $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ foram usadas para determinar os parâmetros de rede (Eq. 13) das nanoligas produzidas. A partir desses valores, os parâmetros de rede (a) das nanoligas foram determinados pela Eq. 13, considerando-se as relações entre d e a para cada plano (hkl). Os valores de distância interplanar calculados para cada uma das proporções de $\text{Te}_x/\text{Se}_{1-x}$ e $\text{S}_x/\text{Te}_{1-x}$ ($x = 0,00, 0,15, 0,35, 0,50, 0,65, 0,85, 1,00$) estão apresentados na figura 44.

Figura 44 – Parâmetros de rede (A) $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ e (B) $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$.



Fonte: O autor (2023).

Os parâmetros de rede estão de acordo com a lei de Vegard, que se aplica à mistura sólida formada pela distribuição aleatória dos íons, considerando que a variação dos parâmetros de rede da célula unitária ocorre em função da

composição e é determinada somente pelo tamanho dos átomos ou íons (REY e MUCCILLO, 2002). A evolução dos parâmetros de rede seguiu a lei de Vegard e reproduziu os dados reportados anteriormente (PAN *et al.*, 2005; IKHMAYİES, 2017; HUNG, *et al.*, 2017).

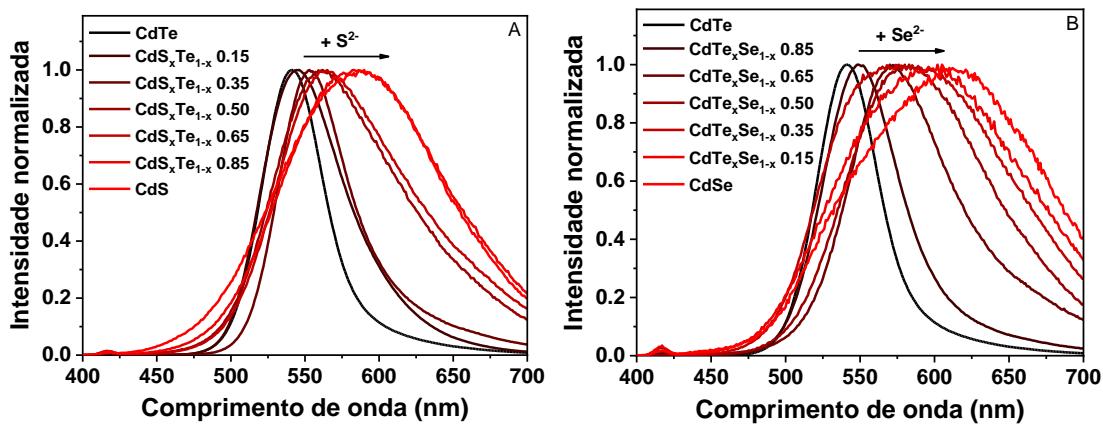
5.2.2 Caracterização óptica

A partir dos resultados obtidos na análise estrutural das nanopartículas de $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ e $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$, foi possível identificar a formação de ligas homogêneas com diferentes proporções de Te/Se e S/Te, respectivamente. Para investigar as propriedades ópticas dos PQs, foram realizadas espectroscopias de absorção no UV-vis e de fotoluminescência. Os espectros de absorção no UV-vis forneceram informações sobre as transições eletrônicas dos materiais, enquanto os espectros de fotoluminescência permitiram estudar a emissão de luz pelas nanopartículas. Esses espectros foram obtidos após as etapas de eletrossíntese e tratamento térmico das soluções coloidais a 95°C durante 2 horas.

Os espectros de emissão dos PQs de $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ são mostrados na figura 45(A). Os espectros apresentam picos de emissão na região do verde ao amarelo-alaranjado, entre 541 e 588 nm, de acordo com a composição das ligas entre CdTe e CdS, respectivamente. A figura 45B mostra os espectros de emissão dos PQs de $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$. Os espectros exibem picos de emissão na região do verde ao vermelho, entre 541 e 609 nm, conforme a composição das ligas entre CdTe e CdSe, respectivamente. Esses resultados indicam que a variação da razão molar de Se^{2-} e S^{2-} na estrutura dos PQs provoca um deslocamento batocrômico, isto é, um aumento do comprimento de onda da emissão, devido ao efeito de confinamento quântico.

O deslocamento batocrômico pode ser atribuído à variação da afinidade eletrônica dos átomos de S e Se, que afeta o potencial químico dos PQs. Assim, quanto maior a razão molar de Se^{2-} , maior é a afinidade eletrônica e menor é o potencial químico, resultando em uma menor energia de emissão. O contrário ocorre com o S^{2-} , que tem menor afinidade eletrônica e maior potencial químico, gerando uma maior energia de emissão (ZHANG *et al.*, 2014).

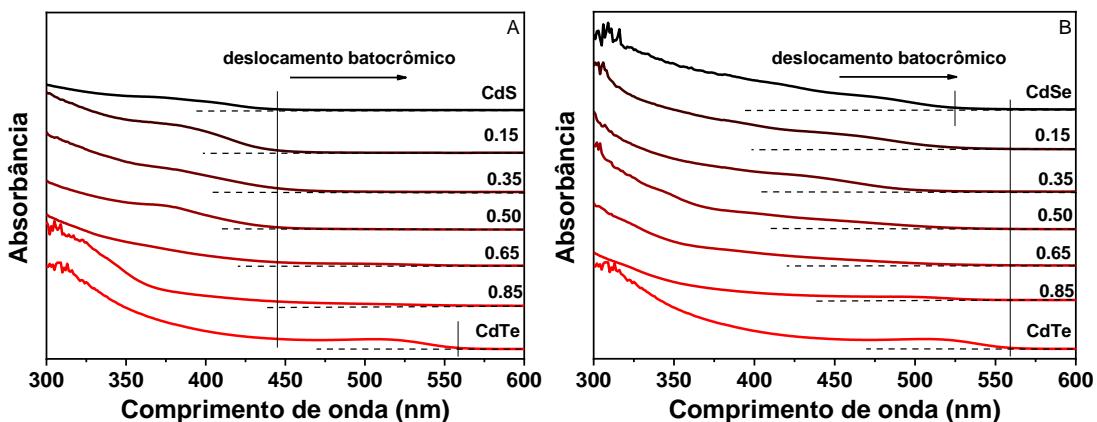
Figura 45 – Fotoluminescência do (A) CdS_xTe_{1-x} e (B) CdTe_xSe_{1-x} sintetizado nas proporções ($x = 0,00, 0,15, 0,35, 0,50, 0,65, 0,85, 1,00$).



Fonte: O autor (2023).

Os espectros de UV-Vis dos nanocristais de CdS, CdTe e CdSe revelam bandas de absorção na região visível do espectro, com máximos em comprimentos de onda distintos: 376 nm (CdS, $\lambda = 437$ nm) até o 485 nm (CdTe, $\lambda = 529$ nm) e 485 nm (CdSe, $\lambda = 529$ nm) até 510 nm (CdTe, $\lambda = 558$ nm). A figura 46 ilustra essa variação do espectro de UV-Vis conforme a mudança na composição do nanocristal, revelando claramente o efeito batocrômico e a relação entre a razão de S/Te e Te/Se.

Figura 46 – Espectro de UV-Vis de (A) CdS_xTe_{1-x} e (B) CdTe_xSe_{1-x} ($x = 0, 0,15, 0,35, 0,5, 0,65, 0,85$ e 1).



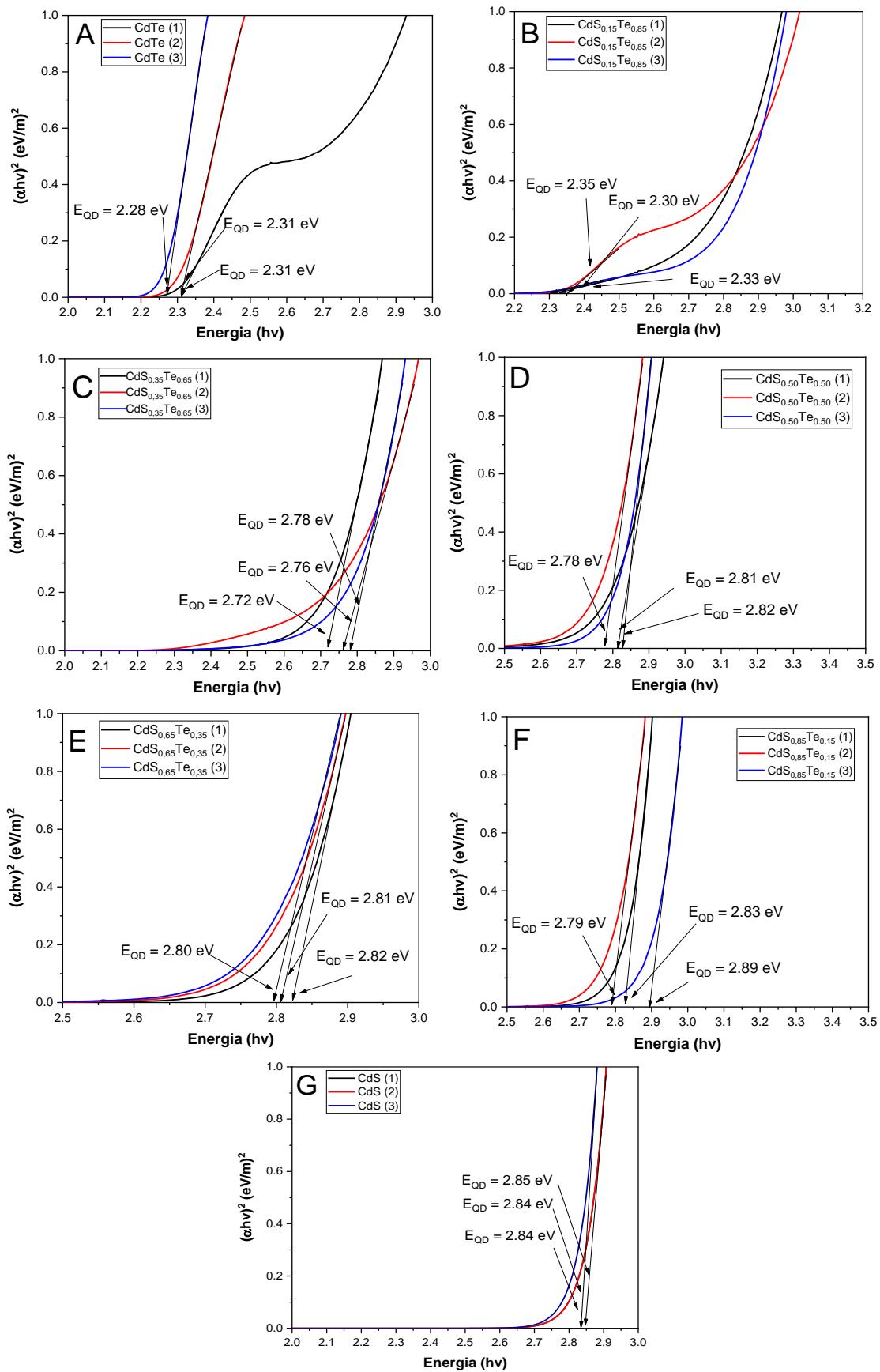
Fonte: O autor (2023).

Os Espectros UV-vis de CdTe_xSe_{1-x} e CdS_xTe_{1-x} de todas as mostras foram realizados em triplicata e utilizados para examinar o efeito da composição sobre a variação da energia de banda. O deslocamento do comprimento de onda

de absorção máxima indica uma variação de E_g , que é analisada através da relação do gráfico de Tauc, Eq. 14 (MAKUŁA *et al.*, 2018).

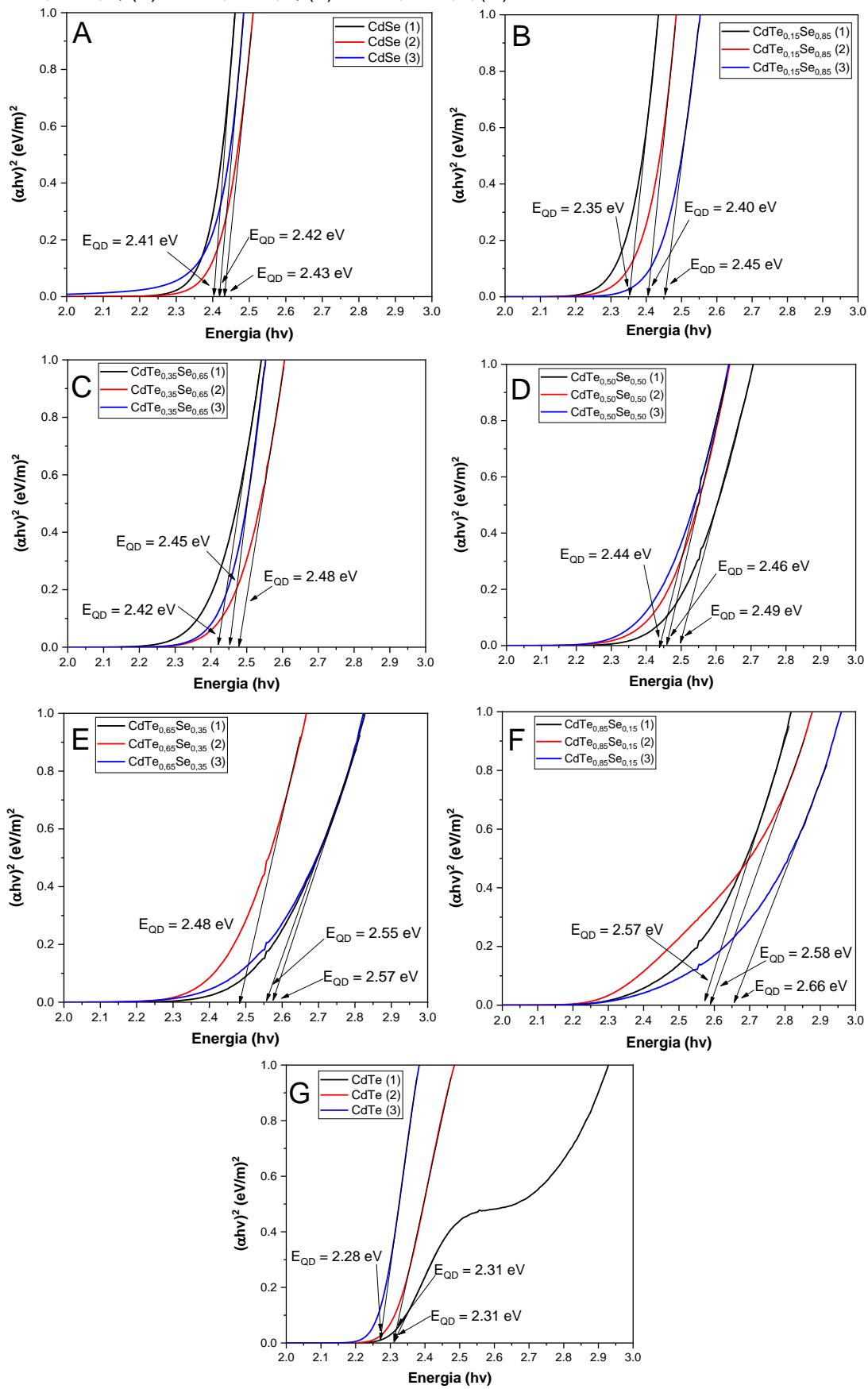
Os valores de *band gap* óptico dos nanocristais obtidos das amostras de $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ e $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ são apresentados nas figuras 47 e 48, os quais apresentaram valores de energia entre 2,30 - 2,42 eV e 2,29 - 2,84 eV, dependendo da razão Te/Se e S/Te, respectivamente (Tabelas 8 e 9). Onde, a determinação do *band gap* foi feita inicialmente considerando que o semicondutor ternário é um semicondutor de *band gap* direto (SURAM; NEWHOUSE; GREGOIRE, 2016).

Figura 47 – Energia de banda do (A) CdTe, (B) CdS_{0,15}Te_{0,85}, (C) CdS_{0,35}Te_{0,65}, (D) CdS_{0,50}Te_{0,50}, (E) CdS_{0,65}Te_{0,35}, (F) CdS_{0,85}Te_{0,15}, (G) CdS.



Fonte: O autor (2023).

Figura 48 – Energia de banda do (A) CdSe, (B) CdTe_{0,15}Se_{0,85}, (C) CdTe_{0,35}Se_{0,65}, (D) CdTe_{0,50}Se_{0,50}, (E) CdTe_{0,65}Se_{0,35}, (F) CdTe_{0,85}Se_{0,15}, (G) CdTe.



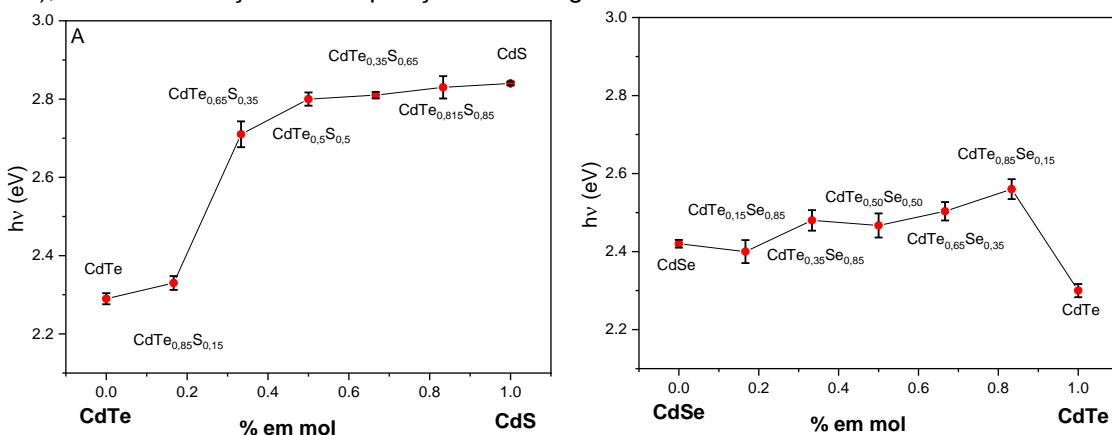
Fonte: O autor (2023).

Ao analisar a curva de absorção do CdTe e CdS_{0,15}Te_{0,85}, usando a técnica de Tauc, foi identificada uma faixa de absorção próxima ao *band gap* principal devido ao confinamento restrito de elétrons e buracos. Além disso, a curva pode mostrar transições ópticas diretas e indiretas. As transições diretas, em que elétrons saltam entre as bandas sem mudança de momento, têm maior probabilidade de ocorrer, resultando em maior absorção de luz do que as transições indiretas, que envolvem interações com fônon (MORALES et al., 2012; VALE et al., 2015). Ao traçar a tangente da curva e considerar a absorção na transição do *band gap* revela a energia do *band gap* principal, mas essa abordagem pode subestimar o valor real. Portanto, ao calcular o *band gap* do CdTe usando a curva de Tauc, é importante estar ciente desses aspectos e, se necessário, realizar análises adicionais para correção, possivelmente recorrendo à técnicas avançadas para uma estimativa precisa (MAKUŁA et al., 2018).

A energia de *band gap* dos PQs de CdS_xTe_{1-x} e CdTe_xSe_{1-x} (com diferentes proporções de S/Te e Te/Se, respectivamente) depende da eletronegatividade dos elementos, sendo maior para as mostras ricas em S no CdS_xTe_{1-x} e em Se para CdTe_xSe_{1-x}. Assim, a E_g das ligas aumenta conforme a quantidade de enxofre e selênio nas ligas (CHUNG et al., 2018). Dessa forma, podemos controlar a energia de banda dos PQs de CdS_xTe_{1-x} e CdTe_xSe_{1-x} variando a fração molar dos calcogenetos nas amostras.

A variação da energia de *band gap* em materiais semicondutores nem sempre segue uma tendência linear, pois é influenciada por uma combinação complexa de fatores, incluindo mudanças na estrutura cristalina, interações atômicas e a natureza eletrônica dos elementos envolvidos. A relação entre a composição e o *band gap* em ligações de semicondutores pode ser não-linear, resultando em propriedades ópticas e eletrônicas distintas para diferentes proporções dos componentes (PAWAR et al., 2018).

Figura 49 – Energia de banda (A) CdS_xTe_{1-x} e (B) CdTe_xSe_{1-x} ($x = 0, 0,15, 0,35, 0,5, 0,65, 0,85$ e 1), ambos em função da composição de calcogenetos.



Fonte: O autor (2023).

A razão para a maior energia de *band gap* (2.56 eV) do CdS_{0,15}Te_{0,85} em comparação com o CdTe (2.30 eV) pode ser explicada pelo fato de alguns átomos de Te serem substituídos por Se. Isso resulta em mudanças na massa efetiva dos buracos e elétrons nas bandas de valência e condução, respectivamente. Essas mudanças podem causar distorções ou modificações na estrutura, criando níveis de energia adicionais na estrutura de bandas resultante. Assim, o *band gap* do CdSe_{0,15}Te_{0,85} é maior, mesmo que o Se tenha um *band gap* menor que o Te na sua forma pura (YANG et al., 2019).

A tabela 8 mostra os valores de E_g do CdS_xTe_{1-x} ($x = 0,0, 0,15, 0,35, 0,5, 0,65, 0,85$ e 1,0) determinados: 2,29; 2,33; 2,71; 2,80; 2,81; 2,83; 2,84. Os resultados dos valores de energia de *band gap* (E_g) para o CdS_xTe_{1-x}, variando de 2,29 eV para x = 0 (CdTe) a 2,84 eV para x = 1 (CdS), mostram a dependência da composição no comportamento eletrônico desse material. Nota-se também que temos uma tendência crescente nos valores de E_g à medida que a composição se aproxima de CdS, sugerindo uma transição gradual da estrutura eletrônica do CdTe para a do CdS. Além disso, os valores intermediários de E_g para composições intermédias indicam que a mistura desses dois componentes está ocorrendo de forma relativamente uniforme e que o CdS_xTe_{1-x} pode ser aproveitada para aplicações em dispositivos fotovoltaicos e optoeletrônicos, por exemplo, em camada intermediária entre o CdS e o CdTe em células solares, para reduzir a descontinuidade de *band gap* e melhorar a eficiência da conversão de energia solar (IKHMAYIES, 2017).

Tabela 8 – Sumário das propriedades ópticas do sistema CdS_xTe_{1-x} aquecidos por 120 min, comprimento de onda de absorção (λ_{abs}), banda de energia (E_g), comprimento máximo de emissão (λ_{em}), largura à meia altura da banda de emissão (FWHM) e deslocamento de Stokes (ΔS).

| Entrada | S _x Te _{1-x} | λ_{abs} (nm) | E_g (eV) | λ_{em} (nm) | FWHM (nm) | ΔS (nm) |
|---------|----------------------------------|----------------------|------------|---------------------|-----------|-----------------|
| 1 | 0.00 | 510 | 2.29 | 541 | 49 | 31 |
| 2 | 0.15 | 504 | 2.33 | 545 | 66 | 41 |
| 3 | 0.35 | 395 | 2.71 | 553 | 57 | 158 |
| 4 | 0.50 | 392 | 2.80 | 561 | 103 | 169 |
| 5 | 0.65 | 388 | 2.81 | 563 | 107 | 173 |
| 6 | 0.85 | 383 | 2.83 | 585 | 130 | 199 |
| 7 | 1.00 | 376 | 2.84 | 588 | 132 | 212 |

Fonte: O autor (2023).

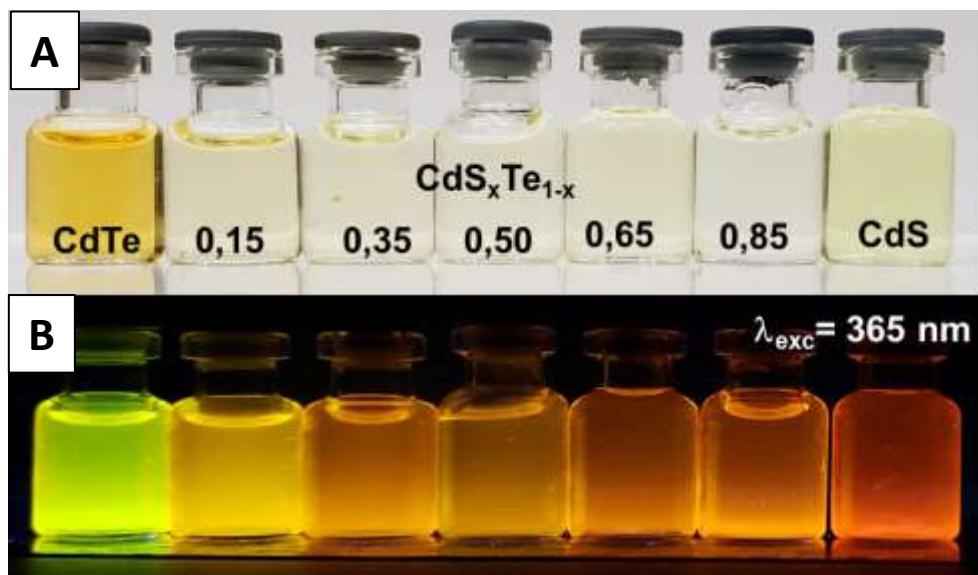
Com base nos dados apresentados na Tabela 8, é evidente que há variações significativas nas propriedades ópticas do material CdS_xTe_{1-x} em função da composição. Para x = 0, (CdTe) o comprimento de onda de absorção (λ_{abs}) é de 510 nm, enquanto para x = 1, (CdS) o λ_{abs} é de 376 nm, ou seja. Essa observação evidencia uma redução notável no comprimento de onda de absorção (λ_{abs}) à medida que a concentração de telúrio aumenta e a de enxofre diminui na liga.

No comprimento de onda de emissão máxima (λ_{em}), observamos que a liga emite luz com maior energia (menor comprimento de onda) quando possui maior concentração de enxofre. Da mesma forma, a largura à meia altura (full FWHM) da banda de emissão aumenta, sugerindo um aumento da concentração de defeitos e da polidispersividade do tamanho das nanopartículas. Também foi observado que o deslocamento de Stokes (ΔS) segue a mesma tendência de aumento proporcional à concentração de enxofre, indicando que a nanoliga dissipava mais energia durante a emissão. Essas observações ressaltam a importância da composição na determinação das propriedades ópticas do CdS_xTe_{1-x}, tendo implicações significativas para aplicações que dependem dessas características.

Na figura 50 temos os registros fotográficos dos PQs ternários de CdS_xTe_{1-x}, onde, a figura 50A mostra as soluções coloidais das nanopartículas sob a luz visível. A figura 50B mostra os pontos quânticos que apresentaram

emissão de luz na região do visível sob irradiação UV ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$). A luminescência dos PQs de $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ mostra que a variação de cor ficou entre o verde e amarelo-alaranjado, quando x foi variado de 0 para 1.

Figura 50 – (A) Solução coloidal $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ sob luz visível e (B) luz ultravioleta (365 nm).



Fonte: O autor (2023).

Os resultados descritos na Tabela 9 mostram as propriedades ópticas do sistema $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ após um tratamento térmico de 120 minutos. Observa-se que o λ_{abs} diminui conforme a fração de x de Te aumenta até atingir $x = 0,65$, o que indica um aumento da energia de *band gap* (E_g). Esse fenômeno pode ser associado à redução do tamanho médio das nanopartículas. Por outro lado, para valores de x acima de 0,65, observa-se um aumento em λ_{abs} , o que sugere uma diminuição na E_g . Isso pode ser atribuído à possível formação de fases secundárias ou defeitos na estrutura cristalina, que diminui a energia de *band gap* (KIPROTICH et al., 2018).

Nos espectros de luminescência, os λ_{em} do sistema $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ mostraram uma tendência crescente com o aumento de x , com exceção de $x = 0,15$, que apresentou um valor abaixo do esperado. Essa discrepância pode ser explicada pela presença de nanopartículas com diferentes tamanhos e formas no sistema, influenciando as propriedades de emissão. A largura à meia altura da banda de emissão (FWHM) aumenta de maneira linear, indicando um aumento na dispersão do tamanho das nanopartículas e uma maior

heterogeneidade do sistema (Tabela 9). Por outro lado, o deslocamento de Stokes ΔS aumenta com o aumento de x , exceto para $x = 0,85$, onde é menor do que o esperado. Isso pode ser atribuído a um efeito de confinamento quântico mais pronunciado nesta amostra, que reduz a perda de energia (ZHANG et al., 2014; KIPROTICH et al., 2018).

Tabela 9 – Sumário das propriedades ópticas do sistema CdTe_xSe_{1-x} aquecidos por 120 min, comprimento de onda de absorção (λ_{abs}), banda de energia (E_g), comprimento máximo de emissão (λ_{em}), largura à meia altura da banda de emissão (FWHM) e deslocamento de Stokes (ΔS).

| Entrada | T _x S _{e1-x} | λ_{abs} (nm) | E_g (eV) | λ_{em} (nm) | FWHM (nm) | ΔS (nm) |
|---------|----------------------------------|----------------------|------------|---------------------|-----------|-----------------|
| 1 | 0.00 | 485 | 2.42 | 609 | 154 | 124 |
| 2 | 0.15 | 480 | 2.40 | 597 | 150 | 117 |
| 3 | 0.35 | 454 | 2.45 | 582 | 147 | 128 |
| 4 | 0.50 | 470 | 2.46 | 581 | 113 | 111 |
| 5 | 0.65 | 475 | 2.53 | 570 | 82 | 100 |
| 6 | 0.85 | 498 | 2.60 | 550 | 61 | 52 |
| 7 | 1.00 | 510 | 2.30 | 541 | 49 | 31 |

Fonte: O autor (2023).

Na figura 51, são apresentados os registros fotográficos dos pontos quânticos ternários de CdTe_xSe_{1-x}. A figura 51A mostra as soluções coloidais das nanopartículas sob luz visível, enquanto a figura 51B mostra os pontos quânticos que exibem emissão de luz na faixa do espectro visível quando irradiadas com luz ultravioleta ($\lambda_{exc} = 365$ nm). A percepção de cor resultante da emissão de luz indica uma variação cromática que abrange tons que variam do alaranjado ao verde.

Figura 51 – (A) Solução coloidal CdTe_xSe_{1-x} sob luz visível e (B) luz ultravioleta (365 nm).



Fonte: O autor (2023).

Por fim, os resultados desta seção demonstram que a modificação das concentrações de enxofre (S), telúrio (Te) e selênio (Se) nos PQs de CdS_xTe_{1-x} e CdTe_xSe_{1-x} tem um impacto significativo em suas propriedades ópticas. Isso possibilita o controle da energia do *band gap* pela manipulação das frações molares dos calcogenetos durante o processo de síntese. Esses resultados fornecem uma compreensão das propriedades ópticas dessas nanoligas semicondutoras e abrem possibilidades para futuras aplicações em diversas áreas da ciência e da engenharia de materiais.

6 CONCLUSÃO

A eletrossíntese em célula de cavidade apresentou resultados satisfatórios para a preparação de pontos quânticos ternários de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ e $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$. Este método de síntese em uma única etapa foi conduzido em meio aquoso, seguindo os princípios da química verde, sem necessidade de agentes redutores, apresentando uma boa reproduzibilidade. As caracterizações do $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ por XRD, HRTEM, espectroscopias de absorção/emissão UV-Vis e análise voltamétrica revelaram um comportamento de nanoliga, onde as propriedades dos PQs ternários de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0,15$ a $0,85$) ficaram situadas entre os PQs binários de CdS e CdSe. Os valores de *band gap* determinados por espectroscopia de absorção e voltametria cíclica e linear mostraram resultados satisfatórios, compatíveis com a formação de nanoligas. Além disso, a voltametria linear em célula de cavidade demonstrou ser um método simples e eficaz para a determinação das energias das bandas de condução e valência. Em reação aos pontos quânticos de $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ e $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$, os mesmos também apresentaram propriedades ópticas ajustáveis pela variação das frações molares dos calcogênios. As análises por difração de raios-X revelaram parâmetros de rede que seguiram a lei de Vegard, indicando uma mistura homogênea dos componentes. No caso do $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ foi observada uma maior variação na distância interplanar, que afetou diretamente as propriedades ópticas. As espectroscopias de absorção/emissão UV-Vis mostraram uma diminuição na energia de *band gap* e deslocamento batocrômico da emissão com o aumento da concentração de telúrio ($\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$) ou selênio ($\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$). Esses resultados mostram que as propriedades dos PQs ternários podem ser afetadas pelo tamanho e concentração dos calcogênios, defeitos na estrutura e tamanho das nanopartículas, variando assim a energia de *band gap* e das bandas de valência e condução dos PQs.

6.1 PERSPECTIVAS

- Analisar a caracterização estrutural das nanopartículas de $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ e $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ obtidas através da Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução;
- Estudar o posicionamento de bandas dos nanocristais de $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ e $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ através de voltametrias cíclica e linear;
- Aplicar a metodologia para calcogenetas de prata e índio ($\text{AgInS}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{AgInS}_x\text{Se}_{1-x}$ e $\text{AgInSe}_x\text{Te}_{1-x}$) para aplicação mais específicas como biodetectão e bioimagem, podendo esse método proporcionar uma maior modulação dos parâmetros ópticos dos PQs obtidos.

REFERÊNCIAS

- ABOUELHAMD, Amira R.; AL-SALLAL, Khaled A.; HASSAN, Ahmed. Review of core/shell quantum dots technology integrated into building's glazing. **Energies**, v. 12, n. 6, p. 1058, 2019.
- ALCÁCER, Luís. Física do estado sólido. **São Paulo: Ist**, 1994.
- ALIZADEH-GHODSI, M., et al. State-of-the-Art and Trends in Synthesis, Properties, and Application of Quantum Dots-Based Nanomaterials. **Particle & Particle Systems Characterization**, v.36, p. 1800302, 2019.
- AMELIA, Matteo et al. Electrochemical properties of CdSe and CdTe quantum dots. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 17, p. 5728-5743, 2012.
- AREIAS, Madalena et al. A novel electrosynthesis cell with a compressed graphite powder cathode and minimal organic solvent content: Application to the Reformatsky reaction. **Electrochimica acta**, v. 53, n. 22, p. 6477-6483, 2008.
- ARRUDA, Camila CL et al. CdTe-GSH as luminescent biomarker for labeling the larvicidal action of WSMoL lectin in Aedes aegypti larvae. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 187, p. 110672, 2020.
- ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D. Solid State Physics. College Edition, Orlando: Harcourt Inc., 1976.
- ATKINS, P.; DE PAULA, Julio; FRIEDMAN, Ronald. Quanta, Matéria e Mudança: Uma abordagem moléculas para a físico-química. 2010.
- AUGUSTYN, Adam et al. Semiconductor. In: *Enciclopédia Britânica*, 5 de março de 2021. Disponível em:
<https://www.britannica.com/science/semiconductor>. Acesso em 24 de janeiro de 2022.
- BACCARO, Alexandre LB; GUTZ, Ivano GR. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41, p. 326-339, 2018.
- BERA, Debasis et al. Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review. **Materials**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 2260–2345, 2010.
- BIJU, Vasudevanpillai et al. Bioconjugated quantum dots for cancer research: present status, prospects and remaining issues. **Biotechnology advances**, v. 28, n. 2, p. 199-213, 2010.
- BOUROUSHIAN, M. Electrochemistry of the chalcogens. In: BOUROUSHIAN, M. Electrochemistry of metal chalcogenides. Berlin: Springer, 2010. cap. 2, p. 57-75.

BRAGG, William Henry; BRAGG, William Lawrence. The reflection of X-rays by crystals. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 88, n. 605, p. 428-438, 1913.

BRUS, L. Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 90, i. 15, p. 2555-2560, 1986.

CA, N. X. et al. Photoluminescence properties of CdTe/CdTeSe/CdSe core/alloyed/shell type-II quantum dots. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 787, p. 823-830, 2019.

CAIRES, Anderson J. et al. Green synthesis of ZnS quantum dot/biopolymer photoluminescent nanoprobes for bioimaging brain cancer cells. **Materials Chemistry and Physics**, v. 244, p. 122716, 2020.

CALABRO, Rosemary L.; YANG, Dong-Sheng; KIM, Doo Young. Controlled nitrogen doping of graphene quantum dots through laser ablation in aqueous solutions for photoluminescence and electrocatalytic applications. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 11, p. 6948-6959, 2019.

CALABRO, Rosemary L.; YANG, Dong-Sheng; KIM, Doo Young. Liquid-phase laser ablation synthesis of graphene quantum dots from carbon nano-onions: Comparison with chemical oxidation. **Journal of colloid and interface science**, v. 527, p. 132-140, 2018.

CALLAN, John; RAYMO, Francisco M. (Ed.). **Quantum dot sensors: technology and commercial applications**. CRC Press, 2013.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 9. ed, p. 882, 2018.

CHEBROLU, Venkata Thulasivarma; KIM, Hee-Je. Recent progress in quantum dot sensitized solar cells: an inclusive review of photoanode, sensitizer, electrolyte, and the counter electrode. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, n. 17, p. 4911-4933, 2019.

CHEN, Ying et al. Fluorescent-stable and water-soluble two-component-modified silicon quantum dots and their application for bioimaging. **Journal of Luminescence**, v. 215, p. 116644, 2019.

CHENG, Kong-Wei et al. Physical properties of AgIn₅S₈ polycrystalline films fabricated by solution growth technique. **Materials Chemistry and Physics**, v. 108, n. 1, p. 16-23, 2008.

CHETTY, S. Shashank et al. Sustainable, rapid synthesis of bright-luminescent CuInS₂-ZnS alloyed nanocrystals: Multistage nano-xenotoxicity assessment and intravital fluorescence bioimaging in zebrafish-embryos. **Scientific reports**, v. 6, n. 1, p. 26078, 2016.

- CHEVALLIER, Théo; LE BLEVENNEC, Gilles; CHANDEZON, Frédéric. Photoluminescence properties of AgInS₂-ZnS nanocrystals: the critical role of the surface. **Nanoscale**, v. 8, n. 14, p. 7612-7620, 2016.
- CHEVALLIER, Théo; LE BLEVENNEC, Gilles; CHANDEZON, Frédéric. Photoluminescence properties of AgInS₂-ZnS nanocrystals: the critical role of the surface. **Nanoscale**, v. 8, n. 14, p. 7612-7620, 2016.
- CHUNG, Yueh-Chi et al. Synthesis and characterization of CdS_xSe_{1-x} alloy quantum dots with composition-dependent band gap and paramagnetic properties. **RSC Advances**, v. 8, n. 52, p. 30002-30011, 2018.
- CLARK, Gregory W. Materials Physics. Manchester: [s. n.], 2019.
- COELHO, Luana Cassandra Breitenbach Barroso et al. Lectins, interconnecting proteins with biotechnological/pharmacological and therapeutic applications. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2017, 2017.
- COUGHLAN, Claudia et al. Compound copper chalcogenide nanocrystals. **Chemical reviews**, v. 117, n. 9, p. 5865-6109, 2017.
- DELEHANTY, James B. et al. Quantum dots: a powerful tool for understanding the intricacies of nanoparticle-mediated drug delivery. **Expert opinion on drug delivery**, v. 6, n. 10, p. 1091-1112, 2009.
- DIAS, Sandra et al. Solvothermal synthesis of Cu₂SnS₃ quantum dots and their application in near-infrared photodetectors. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 4, p. 2198-2203, 2017.
- EDVINSSON, Lars et al. CGRP as the target of new migraine therapies—successful translation from bench to clinic. **Nature Reviews Neurology**, v. 14, n. 6, p. 338-350, 2018.
- EKIMOV, A. I.; ONUSHCHENKO, A. A. Quantum size effect in the optical-spectra of semiconductor micro-crystals. **Soviet Physics Semiconductors-USSR**, v. 16, n. 7, p. 775-778, 1982.
- ELGRISHI, Noémie et al. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. **Journal of chemical education**, v. 95, n. 2, p. 197-206, 2018.
- ESPARZA, Diego et al. Enhancement of efficiency in quantum dot sensitized solar cells based on CdS/CdSe/CdSeTe heterostructure by improving the light absorption in the VIS-NIR region. **Electrochimica Acta**, v. 247, p. 899-909, 2017.
- FARZIN, Mohammad Ali; ABDOOS, Hassan. A critical review on quantum dots: From synthesis toward applications in electrochemical biosensors for determination of disease-related biomolecules. **Talanta**, v. 224, p. 121828, 2021.

FELIX, Daniele Mendes et al. Graphene quantum dots decorated with imatinib for leukemia treatment. **Journal of drug delivery science and technology**, v. 61, p. 102117, 2021.

FREITAS, Denilson V. et al. Electrochemical synthesis of TGA-capped CdTe and CdSe quantum dots. **Green Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 3247-3254, 2014.

FREITAS, Denilson V. et al. Enhanced visible-light photoelectrochemical conversion on TiO₂ nanotubes with Bi₂S₃ quantum dots obtained by in situ electrochemical method. **ACS Applied Energy Materials**, v. 1, n. 8, p. 3636-3645, 2018.

FREITAS, Denilson V. et al. Toward greener electrochemical synthesis of composition-tunable luminescent CdX-based (X= Te, Se, S) quantum dots for bioimaging cancer cells. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 250, p. 233-243, 2017.

GALVÃO, Gabriela Fávero. Nanopartículas à base de óxido de zinco dopadas com magnésio e com superfície modificada para aplicação em bioimagem. 2015.

GIDWANI, Bina et al. Quantum dots: Prospectives, toxicity, advances and applications. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 61, p. 102308, 2021.

GUALDRÓN-REYES, Andrés F. et al. Hidden energy levels? Carrier transport ability of CdS/CdS_{1-x}Se_x quantum dot solar cells impacted by Cd–Cd level formation. **Nanoscale**, v. 11, n. 2, p. 762-774, 2019.

HARAM, Santosh K.; QUINN, Bernadette M.; BARD, Allen J. Electrochemistry of CdS nanoparticles: a correlation between optical and electrochemical band gap. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 36, p. 8860-8861, 2001.

HARAM, Santosh K.; QUINN, Bernadette M.; BARD, Allen J. Electrochemistry of CdS nanoparticles: a correlation between optical and electrochemical band gaps. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 36, p. 8860-8861, 2001.

HARDMAN, Ron. A toxicologic review of quantum dots: toxicity depends on physicochemical and environmental factors. **Environmental health perspectives**, v. 114, n. 2, p. 165-172, 2006.

HAUG, H., KOCH, S. W. Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors, 3^a edição. World Scientific, 1994.

HENGLEIN, A. Photo-Degradation and Fluorescence of Colloidal-Cadmium Sulfide in Aqueous Solution. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 86, n. 4, pág. 301-305, 1982.

HUNG, Le Xuan et al. Near-infrared emitting CdTeSe alloyed quantum dots: Raman scattering, photoluminescence and single-emitter optical properties. **RSC advances**, v. 7, n. 76, p. 47966-47974, 2017.

HYUN, Byung-Ryool et al. Electron injection from colloidal PbS quantum dots into titanium dioxide nanoparticles. **ACS nano**, v. 2, n. 11, p. 2206-2212, 2008.

IKHMAYİES, Shadia. Properties of the CdS_xTe_{1-x} solid solution: As a single product and as a part of the CdS/CdTe solar cell. **Journal of Energy Systems**, v. 1, n. 3, p. 102-111, 2017.

IKHMAYİES, Shadia. Properties of the CdS_xTe_{1-x} solid solution: As a single product and as a part of the CdS/CdTe solar cell. **Journal of Energy Systems**, v. 1, n. 3, p. 102-111, 2017.

INAMDAR, Shaukatali N.; INGOLE, Pravin P.; HARAM, Santosh K. Determination of band structure parameters and the quasi-particle gap of CdSe quantum dots by cyclic voltammetry. **ChemPhysChem**, v. 9, n. 17, p. 2574-2579, 2008.

INGOLE, Pravin P. et al. Band gap Bowing at Nanoscale: Investigation of CdS_xSe_{1-x} Alloy Quantum Dots through Cyclic Voltammetry and Density Functional Theory. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 14, p. 7376-7383, 2013.

JAFFE, J. E.; ZUNGER, Alex. Theory of the band-gap anomaly in ABC₂ chalcopyrite semiconductors. **Physical Review B**, v. 29, n. 4, p. 1882–1906, 1984.

JAMIESON, Timothy et al. Biological applications of quantum dots. **Biomaterials**, v. 28, n. 31, p. 4717-4732, 2007.

JUNG, Hyunchul et al. Characterization of surface modified ZnCuInS₂ nanocrystals and its application to white light-emitting diodes. **Applied optics**, v. 52, n. 10, p. 1992-1997, 2013.

KALEDIN, Alexey L. et al. A bulk adjusted linear combination of atomic orbitals (BA-LCAO) approach for nanoparticles. **Journal of computational chemistry**, v. 40, n. 1, p. 212-221, 2019.

KIM, Kyujung et al. A quantitative analysis of the intracellular transport of quantum dot-peptide in live cells using total internal reflection and confocal microscopy. In: **Genetically Engineered and Optical Probes for Biomedical Applications IV**. International Society for Optics and Photonics, 2007. p. 64490K.

KIPROTICH, Sharon; ONANI, Martin O.; DEJENE, Francis B. A comparison investigation of optical, structural and luminescence properties of CdO_xTe_{1-x} and CdTe_xSe_{1-x} nanoparticles prepared by a simple one pot method. **Physica B: Condensed Matter**, v. 535, p. 72-78, 2018.

KOCH, Stephan W. et al. **Semiconductor quantum dots**. World Scientific, 1993.

KOKAL, Ramesh K. et al. Solid-State Succinonitrile/Sulfide Hole Transport Layer and Carbon Fabric Counter Electrode for a Quantum Dot Solar Cell. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 12, p. 7880-7887, 2019.

KUSUMA, J.; BALAKRISHNA, R. Geetha. A review on electrical characterization techniques performed to study the device performance of quantum dot sensitized solar cells. **Solar Energy**, v. 159, p. 682-696, 2018.

LAN, Xinzhen; MASALA, Silvia; SARGENT, Edward H. Charge-extraction strategies for colloidal quantum dot photovoltaics. **Nature materials**, v. 13, n. 3, p. 233-240, 2014.

LAO, P. D. et al. Optical-phonon behavior in Zn $1-x$ Mn x Se: Zinc-blende and wurtzite structures. **Physical Review B**, v. 48, n. 16, p. 11701, 1993.

LE NA, Vo Thi et al. The shape-controlled synthesis of alloyed CdS $_x$ Se $1-x$ nanocrystals and their applications in LEDs. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 13, n. 4, p. 045010, 2022.

LEE, Fang-Yun et al. Electrochemical properties of an AgInS₂ photoanode prepared using ultrasonic-assisted chemical bath deposition. **RSC Advances**, v. 4, n. 66, p. 35215-35223, 2014.

LEE, T. et al. Controlling the dimension of the quantum resonance in CdTe quantum dot superlattices fabricated via layer-by-layer assembly. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 5471, 2020.

LEE, TaeGi; SHIMURA, Kunio; KIM, DaeGwi. Surface modification effects on defect-related photoluminescence in colloidal CdS quantum dots. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 17, p. 11954-11958, 2018.

LEMMETYINEN, Helge et al. Time-resolved fluorescence methods (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 86, n. 12, p. 1969-1998, 2014.

LI, Mengying et al. Hydrothermal synthesis of highly luminescent CdTe quantum dots by adjusting precursors' concentration and their conjunction with BSA as biological fluorescent probes. **Talanta**, v. 72, n. 1, p. 89-94, 2007.

LICHT, Stuart; FOROUZAN, Fardad. Speciation analysis of aqueous polyselenide solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 5, p. 1546, 1995.

LIMA, Ariane A. et al. Uma revisão dos princípios da conversão fotovoltaica de energia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 42, 2019.

LIN, Caixue et al. Carbon dots embedded metal organic framework@ chitosan core-shell nanoparticles for vitro dual mode imaging and pH-responsive drug delivery. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 293, p. 109775, 2020.

LIU, Jinjin et al. Electrochemical studies of the effects of the size, ligand and composition on the band structures of CdSe, CdTe and their alloy nanocrystals. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 10, p. 4778-4788, 2014.

LIU, Liwang et al. The conversion of CuInS₂/ZnS core/shell structure from type I to quasi-type II and the shell thickness-dependent solar cell performance. **Journal of colloid and interface science**, v. 546, p. 276-284, 2019.

LIU, Ruohua et al. 3-Mercaptopropionic/3-Mercaptoisobutyric Acids Used as Novel Selective Depressants for Improved Flotation of Chalcopyrite from Galena. **Minerals**, v. 10, n. 3, p. 258, 2020.

LOGU, T. et al. Specific Al mole ratio doping aided flake-like ZnO surface morphology nanostructures film for efficient window layer in CuInS₂ photovoltaic cells. **Solar Energy**, v. 177, p. 108-117, 2019.

LONG, Debing et al. Theoretical investigation of the structural, electronic, and thermodynamic properties of CdS_{1-x}Se_x alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 123, n. 10, 2018.

MADANI, Seyed Yazdan et al. Conjugation of quantum dots on carbon nanotubes for medical diagnosis and treatment. **International journal of nanomedicine**, v. 8, p. 941, 2013.

MAHALAKHSMI, A. et al. Greener synthesis and characterization of cadmium-tellurium quantum dots using aqueous extract of waste orange peel. **Indian Journal of Biochemistry and Biophysics (IJBB)**, v. 58, n. 1, p. 56-61, 2021.

MAKUŁA, Patrycja; PACIA, Michał; MACYK, Wojciech. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra. **The journal of physical chemistry letters**, v. 9, n. 23, p. 6814-6817, 2018.

MALEKSHAH BYRANVAND, M. et al. A review on synthesis of nano-TiO₂ via different methods. **Journal of nanostructures**, v. 3, n. 1, p. 1-9, 2013.

MANSUR, H. S. Quantum dots and nanocomposites. **Wiley interdisciplinary reviews. Nanomedicine and nanobiotechnology**, v. 2, n. 2, p. 113–29, 2010.
MARÍN, Giovanni et al. Crystal Growth, Structural and Optical Characterization of the Ordered Vacancy Compounds of the I-III₃-VI₅ and I-III₅-VI₈ Families. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 39, n. S1, p. 44, 2000.

MARTINS, Manuel A.; TRINDADE, Tito. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química nova**, v. 35, p. 1434-1446, 2012.

MATOS, Charlene Regina Santos et al. Study of the aqueous synthesis, optical and electrochemical characterization of alloyed ZnxCd_{1-x}Te nanocrystals. **Materials Chemistry and Physics**, v. 178, p. 104-111, 2016.

MAYERS, R. S. The chemistry of selenium, tellurium and polonium. In: TROST, B. M.; FLEMING, I. (Ed.). **Comprehensive organic synthesis: selectivity, strategy and efficiency in modern organic chemistry**. Oxford: Pergamon Press, 1986. p. 103-128.

MAYSINGER, Dusica et al. Fate of micelles and quantum dots in cells. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 65, n. 3, p. 270-281, 2007.

MENAZEA, A. A. Femtosecond laser ablation-assisted synthesis of silver nanoparticles in organic and inorganic liquids medium and their antibacterial efficiency. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 168, p. 108616, 2020.

MENEGHETTI, Mario Roberto. Automontagem de nanopartículas metálicas, um importante processo para o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos nanoestruturados. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 1, 2020.

MOGER, Sahana Nagappa et al. Colour tunable co-evaporated CdS_xSe_{1-x} (0 ≤ x ≤ 1) ternary chalcogenide thin films for photodetector applications. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 120, p. 105288, 2020.

MOGHADDAM, Mojtaba Mirhosseini et al. Microwave-assisted synthesis of CdSe quantum dots: can the electromagnetic field influence the formation and quality of the resulting nanocrystals?. **Nanoscale**, v. 4, n. 23, p. 7435-7442, 2012.

MORALES, Oswaldo Morales et al. CÁLCULO DE BANDA DE ENERGÍA PROHIBIDA DE CdTe POR EL MÉTODO DE PUNTO DE INFLEXION. In: **XIX Simposio Peruano de Energía Solar y del Medio Ambiente**. 2012. p. 5.

MÜLLER, W. J.; LÖFFLER, G. Zur Kenntnis Der Farbung von Gefällem Cadmiumsulfid. **Angewandte Chemie**, v. 46, n. 33, p. 538-539, 1933.

MUÑOZ, Raybel et al. Ternary Quantum Dots in Chemical Analysis. Synthesis and Detection Mechanisms. **Molecules**, v. 26, n. 9, p. 2764, 2021.

MYERS, Rollie J. The new low value for the second dissociation constant for H₂S: its history, its best value, and its impact on the teaching of sulfide equilibria. **Journal of Chemical Education**, v. 63, n. 8, p. 687, 1986.

NAPOLITANO, Hamilton B. et al. Análise da difração dos raios X. **Revista Processos Químicos**, v. 1, n. 1, p. 35-45, 2007.

NEAMEN, Donald A. Semiconductor physics and devices 3rd Edition. **Editorial: Mc Graw Hill**, 2003.

OTGONBAYAR, Zambaga; CHO, Kwang Youn; OH, Won-Chun. Novel Micro and Nanostructure of a AgCuInS₂–Graphene–TiO₂ Ternary Composite for Photocatalytic CO₂ Reduction for Methanol Fuel. **ACS omega**, v. 5, n. 41, p. 26389-26401, 2020.

PADILHA, A. F. Engenharia de Materiais microestrutura e propriedades. **São Paulo, Hemus**, 1997.

PALANKAR, Raghavendra et al. Fabrication of quantum dot microarrays using electron beam lithography for applications in analyte sensing and cellular dynamics. **ACS nano**, v. 7, n. 5, p. 4617-4628, 2013.

PAN, Anlian et al. Color-Tunable Photoluminescence of Alloyed CdS_xSe_{1-x} Nanobelts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 45, p. 15692-15693, 2005.

PARIDA, Bhubaneswari; INIYAN, Selvarasan; GOIC, Ranko. A review of solar photovoltaic technologies. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 15, n. 3, p. 1625-1636, 2011.

PARK, Ji Sang et al. Point defect engineering in thin-film solar cells. **Nature Reviews Materials**, v. 3, n. 7, p. 194-210, 2018.

PASSOS, Sergio GB et al. Paired electrosynthesis of ZnSe/ZnS quantum dots and Cu²⁺ detection by fluorescence quenching. **Journal of Luminescence**, v. 228, p. 117611, 2020.

PAVONI, J. F. et al. Uma montagem experimental para a medida de fluorescência. **Revista brasileira de ensino de física**, v. 36, 2014.

PAWAR, Vani et al. Band-gap engineering in ZnO thin films: a combined experimental and theoretical study. **Physical Review Applied**, v. 9, n. 5, p. 054001, 2018.

PÉREZ, F. V. et al. Structural properties of and morphology of the quaternary semiconductor AgIn₄GaTe₈. **Journal of Material Sciences & Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1-4, 2015.

PETER, Laurence M. The gratzel cell: where next?. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 15, p. 1861-1867, 2011.

PETER, Y. U.; CARDONA, Manuel. **Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties**. Springer Science & Business Media, 2010.

PETRIS, Dimitri et al. Purification processes of cadmium based quantum dots in aqueous medium: a comparative study. **Materials Research Express**, v. 4, n. 7, p. 075048, 2017.

PU, Xipeng et al. Rapid chemical synthesis and optical properties of ZnO ellipsoidal nanostructures. **Advanced Powder Technology**, v. 21, n. 3, p. 344-349, 2010.

QU, Senlin et al. Aqueous synthesis of composition-tuned defects in CuInSe₂ nanocrystals for enhanced visible-light photocatalytic H₂ evolution. **Nanoscale Advances**, v. 3, n. 8, p. 2334-2342, 2021.

QUERNER, Claudia et al. Size and ligand effects on the electrochemical and spectroelectrochemical responses of CdSe nanocrystals. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 17, p. 3204-3209, 2005.

RAFIENIA, Mohammad; BIGHAM, Ashkan; HASSANZADEH-TABRIZI, Seyed Ali. Solvothermal synthesis of magnetic spinel ferrites. **Journal of Medical Signals and Sensors**, v. 8, n. 2, p. 108, 2018.

RAMANERY, F. P., MANSUR, A. A. P., MANSUR, H. S. Synthesis and Characterization of Áqua-dispersed CdSe/CdS Core-Shell Quantum Dots Prepared via Layer-by-Layer Method Capped with Carboxylic-functionalized Poly(Vinyl Alcohol). **Materials Research**, 2014.

RAVIKUMAR, C. H., SCHIFFMAN, J. D., GEETHA, B. R. Quantum dots as fluorescent probes: Synthesis, surface chemistry, energy transfer mechanisms, and applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.258, p.1191-1214, 2018.

RAZGONIAEVA, Natalia et al. One-dimensional carrier confinement in “Giant” CdS/CdSe excitonic nanoshells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 23, p. 7815-7822, 2017.

REY, J. F. Q.; MUCCILLO, E. N. S. Parâmetros de rede em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita: estudo da solução sólida céria-ítria. **Cerâmica**, v. 48, p. 157-162, 2002.

RIBEIRO, Rogério T. et al. Electrochemical synthetic route for preparation of CdTe quantum-dots stabilized by positively or negatively charged ligands. **Green Chemistry**, v. 15, n. 4, p. 1061-1066, 2013.

ROCHA, T. L. et al. Environmental behaviour and ecotoxicity of quantum dots at various trophic levels: A review. **Environment International**, v. 98, p. 1–17, jan. 2017.

SANCHEZ-RAMIREZ, E. A. et al. Nanocrystalline CdS_{1-x}Se_x alloys as thin films prepared by chemical bath deposition: Effect of x on the structural and optical properties. **Journal of alloys and compounds**, v. 615, p. S511-S514, 2014.

SANDRI, Crislaine et al. Pontos quânticos ambientalmente amigáveis: destaque para o óxido de zinco. **Química Nova**, v. 40, p. 1215-1227, 2017.

SANTHOSH, T. C. M.; BANGER, Kasturi V.; SHIVAKUMAR, G. K. Synthesis and band gap tuning in CdSe (1-x) Te (x) thin films for solar cell applications. **Solar Energy**, v. 153, p. 343-347, 2017.

SANTOS, Calink IL et al. Síntese e caracterização de pontos quânticos ambientalmente amigáveis, um meio simples de exemplificar e explorar aspectos da nanociência e nanotecnologia em cursos de graduação. **Química Nova**, v. 43, p. 813-822, 2020.

SANTOS, Calink Indiara do Livramento et al. Synthesis, optical characterization, and size distribution determination by curve resolution methods of water-soluble CdSe quantum dots. **Materials Research**, v. 19, p. 1407-1416, 2016.

SANTOS, José Augusto Lucena dos. **Síntese e caracterização de pontos quânticos de CdS, CdSe E CdTe para aplicação em células solares**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

SCHMIDT, P. et al. eds. Applied Mineralogy in Research Economy Technology Ecology and Culture: Proceedings of the Sixth International Congress on Applied Mineralogy ICAM 2000 Göttingen Germany 17-19 July 2000 Volume II of II. Berlin: Springer Science & Business Media; 2002.

SHANNON, Robert D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.

SHENG, Pengtao et al. Preciously Determining Energy Levels and Screening Extraction Medium to Design Highly Efficient Carriers Transport Pathways for Zn-CuInS₂ Quantum Dots Based H₂ Generation Application. **ChemistrySelect**, v. 4, n. 17, p. 4913-4919, 2019.

SILVA, Abdênego Rodrigues et al. Quantum dots conjugated to lectins from Schinus terebinthifolia leaves (StELL) and Punica granatum sarcotesta (PgTeL) as potential fluorescent nanotools for investigating Cryptococcus neoformans. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 192, p. 232-240, 2021.

SILVA, R. F. et al. Green synthesis of CdS_xSe_{1-x}-MPA ternary quantum dots using a graphite powder macroelectrode. **Green Chemistry**, v. 16, n. 7, p. 3669-3675, 2014.

SILVA, Richardson R. et al. Synthesis of CuInS₂ and CuInS₂@ ZnX (X= S, Se) nanoparticles for bioimaging of cancer cells using electrochemically generated S₂-and Se₂. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 853, p. 156926, 2021.

SILVA, Richardson R. et al. Synthesis of CuInS₂ and CuInS₂@ ZnX (X= S, Se) nanoparticles for bioimaging of cancer cells using electrochemically generated S2-and Se2. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 853, p. 156926, 2021.

SMYDER, J. A.; KRAUSS, T. D. Coming attractions for semiconductor quantum dots. **Materials Today**, v. 14, n. 9, p. 382–387, 2011.

SONG, Shuaishuai et al. MoS₂-MoO_{3-x} hybrid cocatalyst for effectively enhanced H₂ production photoactivity of AgIn₅S₈ nano-octahedrons. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 228, p. 39-46, 2018.

SOUSA, F. L. N. et al. Tunable emission of AgIn₅S₈ and ZnAgIn₅S₈ nanocrystals: electrosynthesis, characterization and optical application. **Materials Today Chemistry**, v. 16, p. 100238, 2020.

b. SOUSA, Felipe LN et al. Aqueous electrosynthesis of silver indium selenide nanocrystals and their photothermal properties. **Green Chemistry**, v. 22, n. 4, p. 1239-1248, 2020.

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

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

TSENG, Ampere A. et al. Electron beam lithography in nanoscale fabrication: recent development. **IEEE Transactions on electronics packaging manufacturing**, v. 26, n. 2, p. 141-149, 2003.

UEMATSU, Taro et al. Evaluation of surface ligands on semiconductor nanoparticle surfaces using electron transfer to redox species. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 29, p. 16012-16023, 2016.

VALE, Brener RC et al. Efeito da estrutura molecular de ligantes de superfície em pontos quânticos de CdTe dispersos em água. **Química Nova**, v. 38, p. 22-29, 2015.

VAN 'YSEK, J.; HORÁNYI, G.; NAGYBÉRNI, Z.; PUNGOR, E. Determination of sulfide and polysulfide ions in aqueous solutions by UV-visible spectrophotometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 538, n. 1-2, p. 283-288, 2005.

VAN 'YSEK, Petr. **Electrochemical Series BT. CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 87 ed. New York: CRC Press. p. 1–10, 2005.

VASHISHT, Devika et al. Solvothermal assisted phosphate functionalized graphitic carbon nitride quantum dots for optical sensing of Fe ions and its

thermodynamic aspects. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 228, p. 117773, 2020.

VASUDEVAN, Divya et al. Core–shell quantum dots: Properties and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 636, p. 395-404, 2015.

WANG, Hui-Zhi et al. Detection of tumor marker CA125 in ovarian carcinoma using quantum dots. **Acta biochimica et biophysica Sinica**, v. 36, n. 10, p. 681-686, 2004.

WANG, Jing; HAN, Heyou. Hydrothermal synthesis of high-quality type-II CdTe/CdSe quantum dots with near-infrared fluorescence. **Journal of colloid and interface science**, v. 351, n. 1, p. 83-87, 2010.

WEI, Su-Huai; ZUNGER, Alex. Role of d orbitals in valence-band offsets of common-anion semiconductors. **Physical review letters**, v. 59, n. 1, p. 144, 1987.

WU, Xingyong et al. Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots. **Nature biotechnology**, v. 21, n. 1, p. 41-46, 2003.

XIA, Chenghui et al. Size-dependent band-gap and molar absorption coefficients of colloidal CuInS₂ quantum dots. **ACS nano**, v. 12, n. 8, p. 8350-8361, 2018.

YAGHINI, Elnaz; SEIFALIAN, Alexander M.; MACROBERT, Alexander J. Quantum dots and their potential biomedical applications in photosensitization for photodynamic therapy. 2009.

YANG, Jingxiu; WEI, Su-Huai. Enhancing CdTe Solar Cell Performance by Reducing the "Ideal" Bandgap of CdTe through CdTe_{1-x}Se Alloying. **arXiv preprint arXiv:1902.05700**, 2019.

YANG, Pei et al. Microwave-assisted synthesis of xylan-derived carbon quantum dots for tetracycline sensing. **Optical Materials**, v. 85, p. 329-336, 2018.

YANG, Zhenyu et al. Mixed-quantum-dot solar cells. **Nature communications**, v. 8, n. 1, p. 1-9, 2017.

YAZDANPARAST, Mohammad S.; MCLAURIN, Emily J. Microwave-Assisted Synthesis and Assembly of Hyperbranched Supra Quantum Dot CdE (E= S, Se, Te) Nanocrystals. **Crystal Growth & Design**, v. 20, n. 3, p. 1442-1450, 2019.

YE, Ling et al. A pilot study in non-human primates shows no adverse response to intravenous injection of quantum dots. **Nature nanotechnology**, v. 7, n. 7, p. 453-458, 2012.

YU, Jiahao; CHEN, Rui. Optical properties and applications of two-dimensional CdSe nanoplatelets. **InfoMat**, v. 2, n. 5, p. 905-927, 2020.

YU, Xinge; MARKS, Tobin J.; FACCHETTI, Antonio. Metal oxides for optoelectronic applications. **Nature materials**, v. 15, n. 4, p. 383-396, 2016.

ZHAN, Jun et al. Ethanol-precipitation-assisted highly efficient synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots from chitosan. **ACS omega**, v. 4, n. 27, p. 22574-22580, 2019.

ZHANG, Ruili; WANG, Jianrong; YANG, Ping. Facile Synthesis and Photoluminescence of Near-Infrared-Emitting CdTe_xSe_{1-x} and CdTe_xSe_{1-x}/Cd_yZn_{1-y}S Quantum Dots. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 3, p. 2539-2545, 2014.

ZHANG, Y., Wang, X., Wen, X., & Zhang, J. (2014). **Tuning the electronic affinity of CdSe quantum dots via surface engineering**. *Nanoscale*, 6(9), 4678-4684¹

ZHAO, Mei-Xia; ZHU, Bing-Jie. The research and applications of quantum dots as nano-carriers for targeted drug delivery and cancer therapy. **Nanoscale research letters**, v. 11, n. 1, p. 1-9, 2016.

ZHAO, T. et al. Phosphorescent sensing of Cr³⁺ with protein-functionalized Mn-doped ZnS quantum dots. *The Analyst*, v. 138, n. 21, p. 6589–94, 7 nov. 2013.

ZHENG, Jing-xia et al. Rapid and green synthesis of fluorescent carbon dots from starch for white light-emitting diodes. **New carbon materials**, v. 33, n. 3, p. 276-288, 2018.