

Desenvolvimento de materiais coloidais para aplicações em sensores de infravermelho

Augusto Cezar Gomes dos Santos^{1,2,3}, Gustavo Soares Vieira² e João Batista Souza Junior³

¹ Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos/SP – Brasil

² Instituto de Estudos Avançados (IEAv), São José dos Campos/SP – Brasil

³ Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), Campinas/SP – Brasil

Resumo – Pontos quânticos coloidais (CQDs) de seleneto de prata (Ag_2Se) são materiais promissores e de baixa toxicidade para a produção de sensores infravermelho, atendendo à crescente demanda por tecnologias ambientalmente sustentáveis. Neste trabalho, investigou-se a síntese de CQDs de Ag_2Se por injeção a quente sob diferentes condições reacionais, com o objetivo de compreender o efeito destes parâmetros. Foram produzidos cinco lotes explorando precursores, ligantes, temperatura, tempo, sequência de adição e ambiente de síntese. Os resultados demonstram que o controle rigoroso da atmosfera é fundamental para a estabilidade coloidal e para evitar a degradação. Os desafios principais observados incluem a ampla distribuição de tamanhos e a formação de aglomerados sob determinadas condições, indicando a necessidade de otimização adicional da síntese. O estudo fornece uma compreensão inicial da influência dos parâmetros sintéticos nas propriedades físico-químicas dos CQDs de Ag_2Se , apontando possíveis caminhos para maior reprodutibilidade e estabilidade.

Palavras-Chave – Pontos Quânticos Coloidais (CQDs), Seleneto de Prata (Ag_2Se), Infravermelho; Síntese por Injeção a Quente; Estabilidade Coloidal.

I. INTRODUÇÃO

Os pontos quânticos coloidais (CQDs) consolidam-se como materiais-chave na nanotecnologia, permitindo o ajuste controlado de suas propriedades ópticas e eletrônicas ao longo do espectro, do ultravioleta (UV) até o terahertz (THz) [1-3]. Esse controle espectral, aliada à possibilidade de processamento em solução, torna os CQDs candidatos estratégicos para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, entre eles detectores infravermelhos compactos e arranjos de plano focal (FPA). Componentes de grande relevância para aplicações militares, tais como vigilância noturna, imageamento, sistemas de alerta e sensores embarcados [1].

A tecnologia de detecção infravermelha desempenha papel estratégico fundamental em plataformas modernas de defesa. Embora tecnologias de alta performance, como os fotodetectores de infravermelho de poço quântico (QWIPs) baseados em semicondutores III-V, tenham sido desenvolvidas em matrizes de plano focal de grande área e alta uniformidade [4], a busca por soluções que aliem eficácia operacional a crescentes exigências de sustentabilidade, segurança e conformidade ambiental tem impulsionado a pesquisa em novas classes de materiais. Neste contexto, os

Pontos Quânticos Coloidais (CQDs) emergiram como materiais promissores para detecção de luz devido à sua sintonizabilidade espectral e processamento via solução. Contudo, muitos dos CQDs pioneiros explorados para detecção na faixa infravermelha eram baseados em elementos tóxicos como chumbo (Pb) e mercúrio (Hg), cuja utilização é restringida por rigorosa legislação ambiental e de segurança (a exemplo da Diretiva RoHS) [2], limitando sua aplicabilidade em larga escala e conformidade internacional. Diante dessa limitação, o seleneto de prata (Ag_2Se) destaca-se como uma alternativa promissora [5-9], combinando menor toxicidade com propriedades ópticas ajustáveis e potencial para operação na faixa infravermelha, sendo o foco de investigação neste trabalho.

Embora avanços relevantes tenham sido reportados [2,6-7], desafios persistem no que tange à escala, estabilidade e controle morfológico dos CQDs de Ag_2Se , aspectos críticos para sua adoção em ambientes operacionais. O delineamento do processo de síntese, o rigor na manutenção da atmosfera inerte e o entendimento da interação entre ligantes e superfície dos CQDs são fatores determinantes para garantir estabilidade coloidal, pureza estrutural e desempenho ótimo do material frente às demandas militares [11-12].

Neste contexto, investigamos a síntese de CQDs de Ag_2Se por rotas coloidais via injeção a quente, explorando a influência de diferentes precursores, solventes, temperaturas e condições atmosféricas sobre a formação, morfologia, estabilidade e propriedades físico-químicas desses nanomateriais. A caracterização incluiu difração de raios X (DRX) para determinação de fase cristalina, espectroscopia no infravermelho (FTIR) — com ênfase em análises por reflectância total atenuada universal (UATR) — para avaliar a resposta espectral, a persistência de ligantes e estabilidade, e microscopia eletrônica de transmissão (MET) para análise morfológica e de distribuição de tamanhos, complementada por avaliação visual da estabilidade coloidal. Com base nos resultados obtidos, busca-se aprimorar a compreensão dos fatores críticos do processo de síntese, com vistas à futura integração dos CQDs de Ag_2Se em dispositivos optoeletrônicos robustos para aplicações em defesa.

II. METODOLOGIA

Augusto Cezar Gomes dos Santos, augusto.cezar@eb.mil.br; Gustavo Soares Vieira, gvieira@ieav.cta.br e João Batista Souza Junior, joao.junior@lnnano.cnpeem.br.

Este trabalho foi parcialmente financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Financiamento código 001.

A. Químicos

Foram utilizados reagentes de alta pureza, sem purificação adicional, incluindo óxido de trioctilfosfina (TOPO, Sigma- Aldrich, 90%), oleilamina (Sigma-Aldrich, 70%), trioctilfosfina (TOP, Sigma-Aldrich, 90%), selênio (em pellets, Sigma-Aldrich, 99,99%), acetato de prata (AgAc, Sigma-Aldrich, 98%), nitrato de prata (AgNO₃, Sigma-Aldrich, 99%), 1-octadeceno (Sigma-Aldrich, 90%), além de solventes como isopropanol Labsynth, ACS reagent grade), metanol (J.T. Baker, anidro), acetona (Labsynth, ACS reagent grade), hexano (Labsynth, ACS reagent grade) e tolueno (Labsynth, ACS reagent grade). O ambiente inerte foi garantido pelo uso contínuo de nitrogênio gasoso durante todo o processo sintético e de purificação, especialmente para as amostras de referência.

B. Preparação de precursores, síntese e purificação

Os CQDs de Ag₂Se foram sintetizados via injeção a quente de precursores de prata e selênio. De modo geral, as sínteses foram realizadas em um balão de três gargalos sob vácuo inicial, com a mistura reacional sendo aquecida a uma taxa de 10 °C/min até uma temperatura intermediária (entre 100 °C e 120 °C). Após uma hora sob vácuo, a atmosfera foi trocada para nitrogênio. A temperatura foi então elevada para a injeção dos precursores. Após a injeção, a reação foi mantida por um tempo específico na temperatura final de reação e interrompida por resfriamento rápido ou adição de solventes frios. Os CQDs foram purificados (lavados) seguindo protocolo de precipitação com solventes apolares (8 a 10 mL de isopropanol, metanol ou acetona), seguida de centrifugação (14 minutos a 7000 RPM) e redispersão em pequena alíquota de hexano ou tolueno. Nas amostras MAJ001, MAJ002 e MAJ005 essa etapa foi realizada sem controle de atmosfera, enquanto as amostras MAJ007 e MAJ11 foram processadas exclusivamente sob atmosfera de nitrogênio.

Os precursores foram assim preparados: TOP-Se (1,0 M ou 1,7 M) por dissolução de selênio elementar (pellets) em TOP a 80 °C sob agitação; e TOP-Ag (1,0 M) por dissolução de acetato de prata em TOP.

Os parâmetros específicos para cada síntese são:

MAJ001: Iniciada com 5 g de TOPO e 0,5 mmol de acetato de prata. Sistema aquecido até 100 °C (1 h, vácuo); depois até 200 °C com injeção de 1 mL de TOP (nitrogênio); e finalmente até 300 °C para injeção de 0,6 mmol TOP-Se 1,7 M. Reação por 30 minutos, interrompida com isopropanol.

MAJ002: Iniciada com 3 mL de oleilamina contendo 34 mg de AgNO₃, aquecida a 100°C. Injeção de 0,6 mmol de TOP-Se (1,0 M) a 140 °C. Reação por 6 minutos, interrompida com banho de gelo.

MAJ005: Iniciada com 5 g de TOPO e 0,5 mmol de acetato de prata. Injeção de 0,6 mmol de TOP-Se (1,0 M) a 160 °C. Reação por 3 minutos, interrompida com metanol.

MAJ007: Iniciada com 7,8 g de TOPO em 6,6 mL de oleilamina. Injeção de 6 mL de TOP-Se (1,0 M) (~120 °C) e, a 140 °C, 4 mmol de Ag (4 mL de TOP-Ag 1,0 M). Reação por 1 minuto, interrompida com banho de gelo e isopropanol.

MAJ011: Iniciada com 10 mL de oleilamina. Injeção de 1 mL de TOP-Se (1,0 M) (~120 °C), seguida de 0,5 mL de

TOP- Ag (1,0 M) a 160 °C. Reação por 1 minuto (MAJ011A) e 5 minutos (MAJ011B), interrompida com banho de gelo.

C. Caracterizações

Inicialmente, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi empregada, utilizando um espectrômetro PERKIN-ELMER 1750 operando na região de 4000 a 500 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹, ganho 1, e 40 varreduras por medida. Foram utilizadas as técnicas de Reflectância Total Atenuada (ATR) e Universal (UATR).

Para a identificação morfológica e análise de distribuição de tamanhos, foi utilizada microscopia eletrônica de transmissão (MET) com um JEOL JEM-2100, equipado com fonte termiônica de LaB6 operando a 200 kV.

Para a determinação da fase cristalina e análise de microestrutura, foi empregada difração de raios X (DRX) em um difratômetro Bruker D8 Advance Eco. A radiação Cu K α (λ = 1.5406 Å) foi utilizada, sem monocromador, com o tubo operando a 40 kV e 25 mA. Os dados foram coletados em geometria Bragg-Brentano, com um tamanho de passo de 0,04° na faixa de 10° a 90° (2 θ).

Além disso, registros do comportamento visual, cor, estabilidade coloidal, grau de precipitação e redispersão após repouso prolongado em tolueno foram realizados para avaliação macroscópica da estabilidade dos dispersos e da tendência de agregação dos pontos quânticos. Esta abordagem consolidou a caracterização adotada neste estudo.

III. DISCUSSÃO

A série de sínteses realizadas permitiu um panorama sobre a influência dos parâmetros físico-químicos no controle da nucleação, crescimento e estabilidade coloidal dos pontos quânticos de Ag₂Se.

A. Protocolos sintéticos e parâmetros

Na primeira síntese, MAJ001, observou-se a importância das condições de nucleação para a obtenção do composto desejado. Visualmente, a solução resultante apresentou coloração cinza (fig. 1), um indicativo imediato de desvio da síntese esperada. Corroborando essa observação visual, os dados de DRX confirmaram a formação de prata metálica em detrimento do Ag₂Se. Esse resultado pode ser atribuído à ocorrência de redução dos íons Ag⁺, potencializada pelas altas temperaturas empregadas em presença de agentes redutores disponíveis no meio reacional [13].

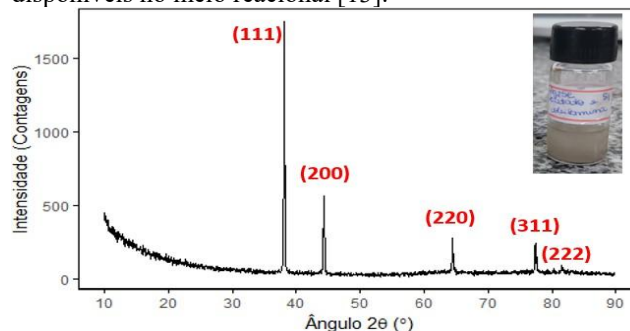


Fig. 1. Difração de Raios X (DRX) comparando MAJ001 e o padrão de difração da Prata (Ag) metálica (JCPDS 04-0783) – destaque para picos associados à prata metálica e ausência dos picos característicos do Ag₂Se em MAJ001.

Visualmente a amostra MAJ002 apresentou uma solução preta, conforme esperado [1-2]. O seu padrão de DRX, fig. 2a, sugere a coexistência de diferentes fases do Ag_2Se . Observou-se um pico proeminente em aproximadamente $34,75^\circ$ (2θ , $d \approx 2,58 \text{ \AA}$), o qual se alinha fortemente com o espaçamento interplanar característico da Naumannita, a fase ortorrômbica do Ag_2Se . Adicionalmente, picos em $33,47^\circ$ ($d \approx 2,68 \text{ \AA}$) e $44,98^\circ$ ($d \approx 2,01 \text{ \AA}$) também apresentaram boa correlação com esta fase ortorrômbica, confirmando sua presença significativa [13].

Adicionalmente, outros picos observados nos dados de DRX, como os de $30,71^\circ$ (2θ , $d \approx 2,91 \text{ \AA}$), $36,22^\circ$ ($d \approx 2,48 \text{ \AA}$), e notavelmente os picos em $38,10^\circ$ ($d \approx 2,36 \text{ \AA}$) e $44,30^\circ$ ($d \approx 2,05 \text{ \AA}$), demonstram correlação com a fase tetragonal do Ag_2Se [2]. Embora os picos em $38,10^\circ$ e $44,30^\circ$ apresentem um alinhamento similar com a prata metálica (Ag (111) e Ag (200), respectivamente), a coloração preta da amostra, que é característica dos CQDs de Ag_2Se e distintamente diferente da aparência prateada da prata metálica, sugere que a contribuição predominante para esses picos provém da fase tetragonal do seleneto de prata, possivelmente com uma sobreposição ou traços de prata metálica em estado nanoparticulado.

Essa coexistência de fases é um fenômeno comum em nanocristais e, aliada a desafios inerentes à identificação inequívoca de picos em materiais nanocristalinos, impede uma atribuição de fase única definitiva [15]. Este cenário sugere que a rota de síntese via AgNO_3 em oleilamina, com injeção de TOP-Se a temperaturas moderadas (140°C) e com tempo de reação curto, levou à formação de uma amostra multifásica.

Essa característica multifásica, favorecida nas condições sintéticas e na escala nanométrica, também é detalhada em estudos recentes, os quais demonstram que as transições entre as fases ortorrômbica, tetragonal e cúbica podem ser incompletas ou simultâneas em nanocristais, tornando a presença de múltiplos polimorfos praticamente inevitável conforme as condições de síntese adotadas [16].

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), fig. 2b e 2c, apontam para partículas de morfologia disforme e uma acentuada polidispersidade no tamanho. A análise estatística detalhada da distribuição de diâmetros equivalentes de área (média de $9,01 \text{ nm}$, variando de $4,61 \text{ nm}$ a $16,79 \text{ nm}$), apresentada no histograma da Fig. 2d, revelou um elevado coeficiente de variação (CV) de 24%, indicando uma ampla heterogeneidade na população de partículas. Adicionalmente, a distribuição exibiu assimetria positiva (0,65) e curtose (3,58), e o teste de normalidade de Shapiro-Wilk ($p = 0,0133$) rejeitou a hipótese de uma distribuição gaussiana. Essas características (alta polidispersidade, assimetria e não-normalidade) são consistentes com a ocorrência de crescimento não-uniforme.

A síntese MAJ005 evidenciou outro desafio recorrente: dificuldades no controle do processo de purificação e lavagem, resultando em contaminação e presença significativa de resíduos orgânicos. No espectro FTIR da amostra purificada sob condições menos controladas, observa-se banda larga na região entre 3 e $12 \text{ }\mu\text{m}$, típica de materiais com grande dispersão de tamanhos, como quantitativamente corroborado pelo elevado CV (24%) obtido na análise granulométrica da amostra MAJ002, e elevada concentração residual de ligantes.

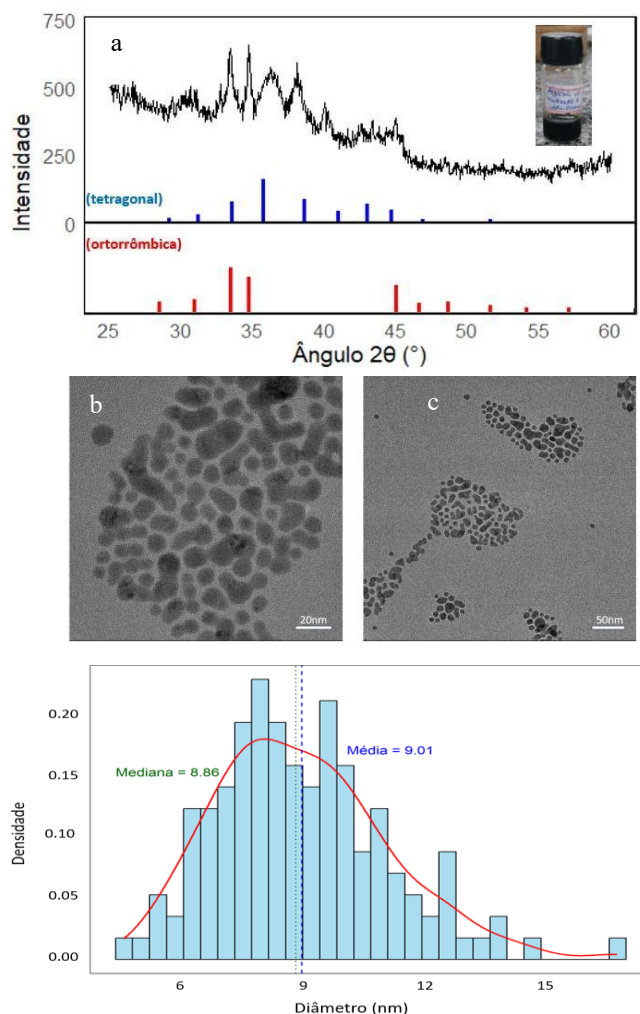


Fig. 2. (a) Difratoograma de Raios-X da amostra MAJ002, evidenciando a presença de picos correlacionados às fases ortorrômbica e tetragonal do Ag_2Se . (b) e (c) microscopia da amostra MAJ002 com magnificação diferentes e (d) histograma da distribuição de tamanhos das partículas.

Amostras submetidas a protocolos mais rigorosos de atmosfera inerte, como MAJ007, conferiram superioridade tanto na preservação das características espectrais quanto no aspecto coloidal: a amostra manteve sua dispersibilidade e coloração escura, mesmo após manipulações subsequentes. Espectros FTIR dessa amostra evidenciam um pico intenso em torno de $3,5 \text{ }\mu\text{m}$ (2857 cm^{-1}), atribuível ao estiramento C-H da oleilamina, indicando que o ligante está eficazmente associado à superfície dos pontos quânticos e, consequentemente, ajudando a preservar as propriedades coloidais e evitar oxidação.

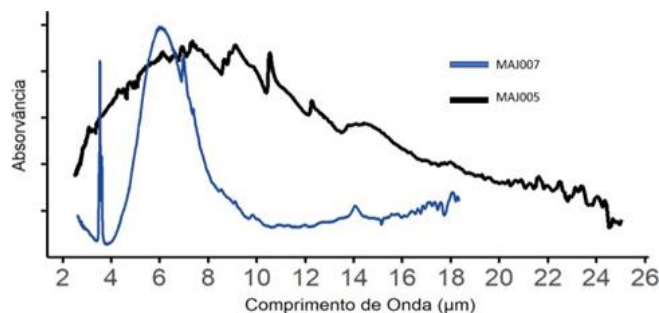


Fig. 3. Espectros FTIR das amostras MAJ005, evidenciando banda larga de absorção atribuída a ligantes residuais e aglomerados e a comparação com o espectro de MAJ007 em diferentes condições atmosféricas, com destaque para a preservação da banda da oleilamina ($3,5 \text{ }\mu\text{m}$).

B. Desafios observados e implicações

A amostra MAJ011 apresentou desafios significativos relacionados à estabilidade coloidal e homogeneidade das amostras. Imediatamente após a síntese, a solução exibia a coloração preta característica (fig. 4a). No entanto, observou-se rápida instabilidade após algumas horas em repouso (fig. 4b), parte dos CQDs começou a se depositar no fundo do recipiente, embora a coloração acastanhada da solução ainda fosse evidente. Esse processo progrediu drasticamente: após aproximadamente uma semana de repouso (fig. 4c), o líquido tornou-se translúcido e uma quantidade significativa de partículas grandes e aglomeradas pôde ser claramente observada no fundo do recipiente, formando duas fases distintas e indicando perda completa de dispersibilidade. Essas partículas não puderam ser solubilizadas, mesmo com agitação vigorosa, evidenciando uma falha crítica na estabilização coloidal [12].

Do ponto de vista espectroscópico, essa instabilidade refletiu-se diretamente no FTIR (fig. 4d), que revelou ausência de bandas definidas na faixa do infravermelho próximo e médio ($\sim 1\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$) e um aumento monotônico de absorção a partir de $5\text{ }\mu\text{m}$ até o limite do equipamento ($18\text{ }\mu\text{m}$), comportamento típico de sistemas altamente dispersos, heterogêneos ou fortemente aglomerados.

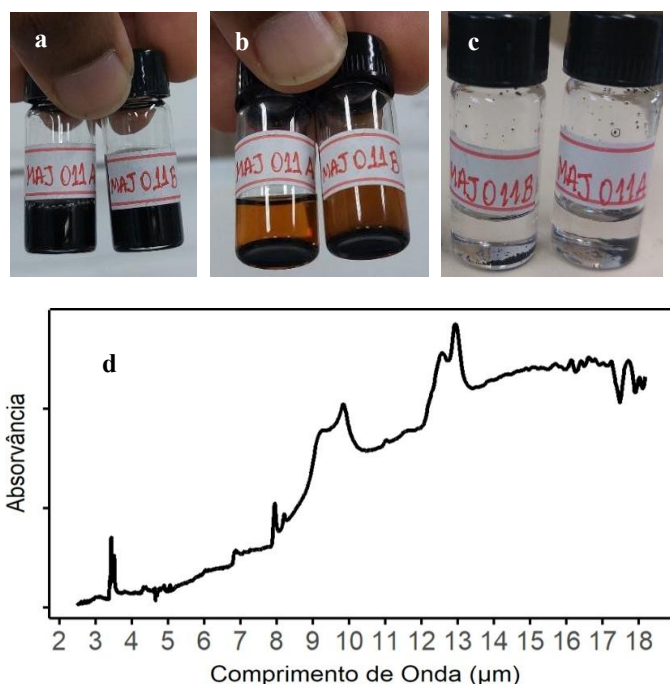


Fig. 4. Caracterização visual e espectral da síntese MAJ011. (a) Solução de Ag_2Se CQDs imediatamente após a síntese, (b) após algumas horas em repouso, (c) após uma semana de repouso e (d) Espectro FTIR do pó particulado retirado da amostra após evaporação.

Uma possível causa para esse comportamento pode ser atribuída à ineficiência na estequiometria dos ligantes durante a síntese, o que provavelmente contribuiu para a baixa estabilidade coloidal observada. Caso a quantidade de ligantes disponíveis seja insuficiente para recobrir totalmente a superfície das nanopartículas formadas, parte delas permanece descoberta e suscetível à agregação. Tais condições levam à rápida sedimentação e perda de dispersibilidade, como reportado de forma recorrente na literatura sobre nanocristais coloidais [12].

C. Perspectivas para ajustes e otimização

Os dados apresentados sugerem que, para a produção bem-sucedida de CQDs de Ag_2Se passíveis de aplicação em dispositivos optoeletrônicos (e, futuramente, plataformas de defesa), ainda são necessárias otimizações adicionais. Isso inclui a busca por protocolos de síntese mais robustos que garantam o controle preciso da fase cristalina e da estequiometria, minimizando a formação de subprodutos indesejados [1-3], como a prata metálica, e a coexistência de múltiplas fases do seleneto de prata. Adicionalmente, faz-se necessária a refinação das etapas de purificação e lavagem para otimizar a remoção de resíduos orgânicos e contaminantes, garantindo a pureza do material [17]. Outro ponto relevante reside no ajuste da síntese para que os ligantes promovam uma ancoragem superficial robusta, prevenindo a agregação e assegurando a estabilidade coloidal a longo prazo sob diversas condições atmosféricas.

IV. CONCLUSÃO

Neste trabalho, explorou-se a síntese e a caracterização de pontos quânticos coloidais de Ag_2Se por diferentes rotas químicas e condições de processamento. Observou-se que o controle rigoroso da atmosfera inerte, especialmente durante etapas de purificação e redispersão, mostrou-se fundamental para a preservação da estabilidade coloidal e para a manutenção das propriedades químicas dos CQDs. Destacou-se ainda a influência significativa dos parâmetros sintéticos (precursor, solvente, temperatura e tempo de reação) na obtenção de partículas com morfologia adequada e menores níveis de impurezas.

A utilização da técnica de UATR para FTIR se mostrou vantajosa em termos de praticidade e consumo de amostra, sem perda de qualidade espectral. Apesar do sucesso parcial observado em algumas sínteses, desafios relacionados à acentuada polidispersidade no tamanho, bem como à formação de aglomerados e à eficiência do processo de purificação e lavagem, persistem, evidenciando a necessidade de otimização adicional dos protocolos.

Os resultados obtidos fornecem uma base consistente para avanços futuros nos métodos de síntese e caracterização dos CQDs de Ag_2Se , visando maior reprodutibilidade, pureza e estabilidade coloidal, essenciais para aplicações optoeletrônicas em estágio mais avançado de maturidade tecnológica.

REFERÊNCIAS

- [1] S. Bin Hafiz, M. Scimeca, A. Sahu, and D. K. Ko, "Colloidal quantum dots for thermal infrared sensing and imaging," Dec. 01, 2019, Korea Nano Technology Research Society. doi: 10.1186/s40580-019-0178-1.
- [2] J. Qu et al., "Intraband Mid-Infrared Transitions in Ag_2Se Nanocrystals: Potential and Limitations for Hg-Free Low-Cost Photodetection," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 31, pp. 18161–18167, Aug. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b05699.
- [3] C. R. Kagan, E. Lifshitz, E. H. Sargent, and D. V. Talapin, "Building devices from colloidal quantum dots," *Science* (1979), vol. 353, no. 6302, Aug. 2016, doi: 10.1126/science.aac5523.
- [4] S. S. Li, "Recent progress in quantum well infrared photodetectors and focal plane arrays for IR imaging applications," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 50, no. 3, pp. 188–194, 1997, doi: 10.1016/s0254-0584(97)01917-2.
- [5] A. Sahu, A. Khare, D. D. Deng, and D. J. Norris, "Quantum confinement in silver selenide semiconductor nanocrystals," *Chemical*

Communications, vol. 48, no. 44, pp. 5458–5460, May 2012, doi: 10.1039/c2cc30539a.

- [6] S. B. Hafiz, M. R. Scimeca, P. Zhao, I. J. Paredes, A. Sahu, and D. K. Ko, "Silver Selenide Colloidal Quantum Dots for Mid-Wavelength Infrared Photodetection," *ACS Appl Nano Mater*, vol. 2, no. 3, pp. 1631–1636, Mar. 2019, doi: 10.1021/acsanm.9b00069.
- [7] M. Park, D. Choi, Y. Choi, H. B. Shin, and K. S. Jeong, "Mid-Infrared Intraband Transition of Metal Excess Colloidal Ag₂Se Nanocrystals," *ACS Photonics*, vol. 5, no. 5, pp. 1907–1911, May 2018, doi: 10.1021/acsphotonics.8b00291.
- [8] S. Bin Hafiz et al., "Ligand engineering of mid-infrared Ag₂Se colloidal quantum dots," *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 124, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.physe.2020.114223.
- [9] S. Bin Hafiz, M. M. Al Mahfuz, S. Lee, and D. K. Ko, "Midwavelength Infrared p-n Heterojunction Diodes Based on Intraband Colloidal Quantum Dots," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 41, pp. 49043–49049, Oct. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c14749.
- [10] S. Bin Hafiz, M. M. Al Mahfuz, and D. K. Ko, "Vertically Stacked Intraband Quantum Dot Devices for Mid-Wavelength Infrared Photodetection," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 1, pp. 937–943, Jan. 2021, doi: 10.1021/acsami.0c19450.
- [11] D. V. Talapin, J. S. Lee, M. V. Kovalenko, and M. Scheele, "Colloidal Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications," *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 1, pp. 389–458, Jan. 2010, doi: 10.1021/cr900137k.
- [12] M. V. Kovalenko et al., "Prospects of Nanoscience with Nanocrystal Colloids," *ACS Nano*, vol. 9, no. 2, pp. 1012–1057, Feb. 2015, doi: 10.1021/nn506223h.
- [13] N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, "Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution," *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 15, pp. 7610–7630, July 2014, doi: 10.1021/cr400544s.
- [14] A. G. Abdullayev, R. B. Shafizade, E. S. Krupnikov, and K. V. Kiriluk, "Phase formation and kinetics of the phase transition in Ag₂Se thin films," *Thin Solid Films*, vol. 106, pp. 175–184, 1983.
- [15] A. Sahu, L. Qi, M. S. Kang, D. Deng, and D. J. Norris, "Facile Synthesis of Silver Chalcogenide (Ag₂E; E = Se, S, Te) Semiconductor Nanocrystals," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 17, pp. 6509–6512, Apr. 2011, doi: 10.1021/ja2002734.
- [16] J. Wang, W. Fan, J. Yang, Z. Da, X. Yang, K. Chen, H. Yu, and X. Cheng, "Tetragonal–Orthorhombic–Cubic Phase Transitions in Ag₂Se Nanocrystals," *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 19, pp. 5622–5631, Sep. 2014, doi: 10.1021/cm5022338.
- [17] Y. Shen, M. Y. Gee, and A. B. Greytak, "Purification technologies for colloidal nanocrystals," *Chemical Communications*, vol. 53, no. 5, pp. 827–841, 2017, doi: 10.1039/c6cc07998a.