



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

WALLISON CHAVES COSTA

**SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS PARA DISPOSITIVOS
OPTOELETRÔNICOS**

Florianópolis

2019

Wallison Chaves Costa

SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS PARA DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Física.
Orientador: Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold.

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Costa, Wallison Chaves

Síntese de Pontos Quânticos para Dispositivos
Optoeletrônicos / Wallison Chaves Costa ; orientador, Ivan
Helmuth Bechtold, 2019.

114 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Física. 2. Síntese de Quantum dots. 3. Cristal Líquido.
4. Semicondutores orgânicos. 5. Dispositivos Optoeletrônicos.
I. Bechtold, Ivan Helmuth. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

Wallison Chaves Costa

Síntese de Pontos Quânticos para Dispositivos Optoeletrônicos

Este presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

Universidade Estadual Paulista (UNESP - Rio Claro/FSC)

Prof^ª. Dr^ª. Lizandra Maria Zimmermann

Universidade Regional de Blumenau (FURB/QMC)

Prof^ª. Dr^ª. Juliana Eccher

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC/FSC)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Física.

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold

Coordenador do Programa

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold

Orientador

Florianópolis, 2019.

Dedico esta tese de doutorado aos meus pais, a minha esposa
Deidilene e aos meus filhos Ana Maria e Gabriel.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me abençoar e por me orientar a cada dia.

Aos meus pais e meus irmãos, pelo apoio e carinho.

A minha esposa Deidilene, pelo amor, companheirismo e incentivo.

Aos meus filhos Ana Maria e Gabriel.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Ivan Bechtold, pela amizade, pelos ensinamentos, dedicação, confiança, incentivo, paciência e motivação ao longo desses anos.

Aos amigos do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA), pela amizade, carinho e pelas discussões e trocas de conhecimentos. Em especial ao Cristian Salla por sua participação e colaboração neste trabalho e as amigas Gisele e Michele por todo apoio, incentivo e carinho. À Prof^ª. Juliana, pela amizade, incentivo e por todas as contribuições e discussões deste trabalho. À Prof^ª. Marta, pela amizade e por todas as contribuições e apoio.

Ao amigo Sr. Fernando e toda sua família, pelo apoio e incentivo.

Aos integrantes do Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos pela disponibilidade e convivência. Em especial ao Prof. Hugo Gallardo, Saúl, Edivandro, Priscila, Marli e Welisson.

À Prof^ª. Lizandra Zimmermann, da FURB, pela amizade, contribuições e discussões no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Harald Bock do CRPP- Bordeaux - França pela síntese do composto e discussões.

Dr. Fernando Ely do Centro de Tecnologia da Informação (CTI) de Campinas pela amizade e colaborações.

Aos integrantes do Grupo de Nanoestruturas e Polímeros (GNEP), da FURB, especialmente a Samara e Ana Silva, pelas medidas realizadas.

Aos integrantes do Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LABSIN), em especial a Prof^ª. Dr. Maria Luiza Sartorelli pela disponibilidade dos equipamentos.

Aos integrantes do Laboratório de Catálise Biomimética (LACBio), em especial a Prof. Dr. Josiel Domingos pela disponibilidade dos equipamentos.

Aos integrantes do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS), especialmente ao Prof. Dr. André Avelino Pasa, pela disponibilidade na utilização de equipamentos.

Aos professores membros da banca por aceitarem o convite e pelas contribuições ao trabalho.

Aos professores Programa de Pós-Graduação em Física da UFSC que direta e indiretamente contribuíram para minha formação acadêmica.

Ao secretário Programa de Pós-Graduação em Física da UFSC, Antônio Machado, pela atenção e prestatividade.

A CAPES e o INEO pelo suporte financeiro.

“Você pode sonhar, criar, desenhar e construir o lugar mais maravilhoso do mundo. Mas é necessário ter pessoas para transformar seu sonho em realidade.”

(Walt Disney)

RESUMO

O desenvolvimento de nanomateriais e nanoestruturas resultam em impactos importantes na ciência e na tecnologia. Na última década, as nanopartículas inorgânicas semicondutoras conhecidas como pontos quânticos (QDs – *quantum dots*) têm sido objeto de pesquisa por causa de suas propriedades únicas devido ao efeito do confinamento quântico e a dependência das emissões com o tamanho das nanopartículas. QDs são bons candidatos para aplicação em dispositivos optoeletrônicos, especialmente diodos emissores de luz e células solares, identificador biológico e liberação de drogas. Os QDs de óxido de zinco (ZnO) são considerados amigáveis ao meio ambiente. O *band gap* do ZnO na sua fase *bulk* é cerca de 3,37 eV à temperatura ambiente e uma emissão em torno de 500 nm. No presente trabalho, QDs de ZnO foram sintetizados na presença de uma molécula à base de perileno que apresenta característica líquido cristalina. As propriedades fotofísicas do sistema foram investigadas por UV-Vis e espectrofotometria de fluorescência. Surpreendentemente, o cristal líquido atuou como estabilizante da dispersão coloidal de QDs de ZnO. Métodos computacionais foram empregados partindo-se da estrutura cristalina wurtzita do ZnO para determinar o plano de interação com o cristal líquido. Experimentos fotocatalíticos demonstraram que o sistema ZnO + cristal líquido não foi afetado pela exposição à luz solar, mas atuou na fotocatalise de descoloração do azul de metileno. Os resultados da fotocatalise juntamente com testes de dopagem do cristal líquido com os QDs de ZnO, sugerem que este sistema de dois semicondutores tipo-*n* possui potencial de aplicação em células solares. Para os QDs de perovskita MAPbBr₃, (MA = CH₃NH₃), um estudo de acompanhamento temporal levou ao tempo otimizado de 60 minutos para todas as sínteses. A solução precursora é produzida em um solvente altamente polar, DMF, e, em seguida, um volume preciso desse precursor é depositado em três solventes não polares diferentes, diclorobenzeno, tolueno e anisol, iniciando a formação dos QDs. As propriedades fotofísicas dos QDs foram investigadas por UV-Vis, rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY) em solução e em filmes finos. A forma e a estrutura cristalina dos QDs foram analisadas por medidas de TEM e difração de raios-X. A morfologia dos filmes revestidos por *spin-coating* foi caracterizada por microscopia de força atômica. Os QDs apresentaram boa estabilidade coloidal durante os dias de armazenamento à temperatura ambiente, com PLQY superior a 90%. Este sistema demonstrou resultados satisfatórios como camada down-conversion em diodos emissores de luz-UV.

Palavras-chave: Pontos Quânticos. Cristal Líquido. Perovskita. Sistemas Híbridos. Eletrônica Orgânica.

ABSTRACT

The development of nanomaterials and nanostructures results in important impacts on science and technology. In the last decade, semiconductor inorganic nanoparticles known as quantum dots (QDs) have been the subject of research because of their unique properties due to the effect of quantum confinement and the dependence of emissions on nanoparticle size. QDs are good candidates for application in optoelectronic devices, especially light-emitting diodes and solar cells, biological labels and drug delivery. Zinc oxide (ZnO) QDs are considered environmentally friendly. The ZnO band gap in its bulk phase is about 3.37 eV at room temperature and an emission range around 500 nm. In the present work, ZnO QDs were synthesized in the presence of a perylene-based molecule, which presents liquid crystalline characteristics. The photophysical properties of the system were investigated by UV-Vis fluorescence spectrophotometry. Surprisingly, the liquid crystal acted as stabilizer for the ZnO QDs colloidal dispersion. Computational methods were employed based on the ZnO wurtzite crystal structure to determine the interaction plane with the liquid crystal. Photocatalytic experiments showed that the ZnO + liquid crystal system was not affected by sunlight exposure, but it performed photocatalysis of methylene blue discoloration. The photocatalysis results together with liquid crystal doping tests with ZnO QDs suggest that this two n-type semiconductor system has potential for solar cell application. For MAPbBr₃ perovskite QDs (MA = CH₃NH₃), a time-tracking study led to an optimized time of 60 minutes for all syntheses. The precursor solution is produced in a highly polar solvent, DMF, and then an accurate volume of this precursor is deposited in three different nonpolar solvents, dichlorobenzene, toluene and anisole, initiating the formation of QDs. The photophysical properties of QDs were investigated by UV-Vis, quantum photoluminescence yield (PLQY) in solution and in thin films. The shape and crystal structure of the QDs were analyzed by TEM and X-ray diffraction measurements. The morphology of spin-coated films was characterized by atomic force microscopy. The QDs presented good colloidal stability during the storage days at room temperature, with PLQY above 90%. This system demonstrated satisfactory results as down-conversion layer in UV-light emitting diodes.

Keywords: Quantum dots. Liquid crystal. Perovskite. Hybrid Systems. Organic Electronics.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Diferenças entre os níveis de energia das bandas de valência e de condução, para condutores, semicondutores e isolantes. A linha tracejada representa o nível de Fermi a partir do qual não existem estados ocupados a uma temperatura $T = 0 K$28
- Figura 2.** Densidade de estados em uma banda de um semicondutor em função do tamanho e da dimensão: (a) um semicondutor *bulk* (3D) apresenta uma densidade de estados contínua, pois não há limitação ao movimento dos portadores de carga; (b) poço quântico (2D), refere-se a materiais onde os portadores de carga apresentam uma limitação ao movimento, movimentando-se em um plano bidimensional; (c) fio quântico (1D), diz respeito a materiais onde o grau de liberdade é unidimensional e (d) QD (0D), são sistemas que não apresentam grau de liberdade para o movimentos dos portadores de carga.....29
- Figura 3.** (a) Níveis eletrônicos presentes em átomos, moléculas, corpos massivos e em QDs e (b) variação da fotoluminescência e da energia de banda proibida de acordo com os diâmetros dos nanocristais.....30
- Figura 4.** Diagrama de LaMer para formação de QDs (nucleação homogênea). C_s corresponde a solubilidade, C_{min}^* é a concentração mínima para nucleação, isto é, o nível mínimo de supersaturação para nucleação homogênea e C_{max}^* é a concentração máxima para nucleação. As regiões I, II e III representam pré-nucleação, nucleação e estágio de crescimento, respectivamente.....32
- Figura 5.** Células unitárias de um cristal de ZnO do tipo: (a) sal de rocha (cúbica), (b) blenda de zinco (cúbica) e wurtzita (hexagonal). As esferas cinzas e pretas representam os átomos de Zn e O, respectivamente.....34
- Figura 6.** Mecanismo geral da fotocatalise. No processo fotocatalítico ideal, os poluentes orgânicos são mineralizados em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e ácidos minerais na presença de partículas de ZnO e espécies oxidantes reativas, como oxigênio ou ar, formando os radicais superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e hidroxila (OH^{\bullet}).35
- Figura 7.** Estrutura cristalina da perovskita cúbica ABX_3 . A esfera verde representa o cátion monovalente. Caso a perovskita for híbrida, o cátion A pode ser a molécula metilamônio $CH_3NH_3^+$ (MA); as esferas cinzas e lilás representam os cátions bivalente e átomos de X (Cl, I, Br), respectivamente.....36
- Figura 8.** Ilustração do (a) sistema π -conjugado representado pelo trans-poliacetileno, mostrando a alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono da cadeia

principal; (b) da hibridização sp^2 para a molécula de eteno com suas respectivas ligações σ e π e (c) níveis de energia dos orbitais moleculares σ e π , onde a menor excitação eletrônica é entre o orbital ligante π e o orbital antiligante π^* .	38
Figura 9. Esquema ilustrativo da relação da mesofase líquido-cristalina com a fase líquida e com a fase sólida.	40
Figura 10. Ilustração dos cristais líquidos termotrópicos na (a) mesofase calamítica e na (b) mesofase discótica, onde \mathbf{n} representa o vetor diretor.	41
Figura 11. Ilustração das mesofases colunares (a) hexagonal (Col_h), (b) retangular (Col_r), (c) oblíqua (Col_{ob}), (d) plástica (Col_p), (e) helicoidal e (f) lamelar.	42
Figura 12. Representação da mesofase colunar atuando como um sistema de condução quase unidimensional.	43
Figura 13. Representação do (a) alinhamento homeotrópico (<i>face-on</i>) e (b) alinhamento planar (<i>edge-on</i>) da mesofase discótica colunar. A seta na ilustração indica a direção do transporte de carga.	44
Figura 14. (a) Arquitetura de um LED usando QDs como camada ativa. (b) O diagrama de energia para este tipo de dispositivo. A injeção e transporte de buracos (h^+) e elétrons (e^-) dentro do dispositivo sob aplicação de um potencial elétrico externo são mostrados.	47
Figura 15. (a) Arquitetura de uma CS sólida de bicamada de QD. (b) Diagrama de energia para este tipo de dispositivo. e^- (elétrons) e h^+ (buracos) dissociados movendo-se dentro da BC e BV dos QDs, respectivamente.	48
Figura 16. Esquema do diagrama de Perrin-Jablonski e a representação ilustrativa das posições dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência. Os estados eletrônicos singletos fundamental, primeiro e segundo estado excitado são representados por S_0 , S_1 e S_2 , respectivamente. Os estados descritos por T_1 e T_2 correspondem, respectivamente, ao primeiro e segundo estado tripleto excitado. Os níveis vibracionais denotados por 0, 1, 2... estão associados a cada estado eletrônico.	50
Figura 17. Estrutura molecular do material líquido-cristalino 3,4,9,10-perileno-tetracarboxílico dianidrido, denominado H1.	52
Figura 18. Diagrama ilustrando os níveis de energia dos materiais H1 e QDs de ZnO.	53
Figura 19. Representação esquemática da lei de Bragg. Dois feixes de comprimento de onda idênticos são refletidas especularmente por dois planos na rede cristalina que estão separados por uma distância d .	56

Figura 20. (a) Representação esquemática do espectrofotômetro de PLQY. (b) Exemplo de uma medida da referência e da amostra. S_0 corresponde à área do pico de excitação da referência com comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 350$ nm; S_1 e S_2 representam as áreas integradas dos picos de espalhamento e emissão da amostra, respectivamente.....	59
Figura 21. Sinais gerados a partir da interação de um feixe incidente de elétrons de alta energia e uma amostra.....	60
Figura 22. Espectros de absorção da evolução temporal das dispersões coloidais dos QDs de ZnO ($2,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹) puro durante 40 dias, onde a reação foi interrompida após 120 min e o espectro de PL após 120 min de reação. O comprimento de onda de excitação foi de $\lambda_{ex} = 335$ nm.....	66
Figura 23. Determinação do <i>band gap</i> óptico dos QDs de ZnO após (a) 120 min de reação e (b) após 40 dias de armazenamento, a temperatura ambiente.....	67
Figura 24. Espectros de absorção e emissão do composto H1 em etanol nas concentrações de (a) e (b) $1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , (c) e (d) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , a temperatura ambiente. Os espectros de PL em (a) e (c) foram excitados em $\lambda_{ex} = 335$ nm e em (b) e (d) foram excitados em $\lambda_{ex} = 467$ nm.....	68
Figura 25. Espectros de absorção da evolução temporal das dispersões coloidais dos QDs de ZnO ($2,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹) + H1 ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹) sem estabilizante durante 10 dias e o espectro de PL após 120 min de reação. O comprimento de onda de excitação foi de $\lambda_{ex} = 335$ nm.....	69
Figura 26. Espectros de absorção da evolução temporal das dispersões coloidais dos QDs de ZnO ($2,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹) + H1 ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) sem estabilizante durante 10 dias e o espectro de PL após 120 min de reação. O comprimento de onda de excitação foi de $\lambda_{ex} = 335$ nm.....	69
Figura 27. Fotografias das dispersões coloidais de QDs de ZnO com adição do composto H1 no início da reação nas duas concentrações ($1,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ em (A) e (B), respectivamente; e com QDs de ZnO puro (C e D). As dispersões em cima estão sob luz ambiente e em baixo sob luz UV ($\lambda_{ex} = 365$ nm). A concentração de $2,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ dos QDs de ZnO é a mesma em todas as dispersões. (D) representa (C) após a agitação da solução durante 5 min.....	71
Figura 28. Imagens de MOLP do composto H1 (a, b, c) e do H1 dopado com 5,4% de QDs de ZnO (d, e, f) observadas em (a, d) 155 °C (b, e) 135 °C e (c, f) temperatura ambiente, respectivamente. As imagens foram capturadas com a amostra confinada entre duas lamínulas	

de vidro e colocada entre os polarizadores cruzados do MOLP. A ampliação das imagens é de 100×. A barra de escala corresponde a 50 μm.	72
Figura 29. Imagens de TEM e os histogramas de distribuição de tamanhos das amostras preparadas dos (a) QDs de ZnO puro na concentração de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e dos (c) QDs com o composto H1 ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Imagens de HRTEM de alta resolução dos (b) QDs de ZnO puro e (d) dos QDs com o composto H1. As magnificações das imagens de HRTEM são de 1200000× e 1000000×, respectivamente.	73
Figura 30. (a) Espectros de absorção UV-vis da dispersão coloidal de QDs de ZnO ($2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) com adições sucessivas da solução de H1 na concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	74
Figura 31. (a) Valores de absorbância a 345 nm em função da razão da concentração em quantidade de matéria entre o H1 e ZnO por adições crescentes do composto H1. O <i>inset</i> corresponde à ampliação da banda de absorção dos QDs de ZnO. (b) Determinação da razão [H1]/[ZnO] a partir da titulação de absorção na banda do composto H1 a 468 nm.....	75
Figura 32. Estrutura otimizada de uma partícula de 972 unidades de ZnO.	76
Figura 33. Possíveis planos para a interação do composto H1 com as superfícies de ZnO....	76
Figura 34. Representações gráficas da energia de ligação para os três possíveis planos da partícula de ZnO interagindo com H1.	77
Figura 35. Espectros de absorção UV-vis e determinação das constantes de velocidade da fotocatalise do AM com os (a) QDs de ZnO e os (b) QDs de ZnO + H1 em etanol, antes e após a exposição da luz solar durante 2 horas. As concentrações dos compostos AM, ZnO e H1, são respectivamente, $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	78
Figura 36. Parâmetros dependentes do tempo monitorados durante a síntese dos PQDs de MAPbBr ₃ utilizando o precursor com 10% de excesso de chumbo (MABr:PbBr ₂ = 1:1,10) com (a) diclorobenzeno, (b) tolueno e (c) anisol como anti-solventes.....	79
Figura 37. Efeito do anti-solvente nos espectros de (a) absorção UV-vis e da (b) fotoluminescência dos PQDs de MAPbBr ₃ em solução, utilizando o precursor com 10% de excesso de chumbo (MABr:PbBr ₂ = 1:1,10), a temperatura ambiente. O comprimento de onda de excitação foi de $\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$. As fotografias das soluções coloidais em anisol, DCB e tolueno sob luz ambiente e sob luz UV ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) estão inseridas em (a) e (b), respectivamente.	81
Figura 38. Efeito do anti-solvente nos espectros de emissão dos PQDs de MAPbBr ₃ em solução, utilizando o precursor com 10% de excesso de Pb (MABr:PbBr ₂ = 1:1,10),	

sintetizado em temperatura de 60 °C. O comprimento de onda de excitação foi de $\lambda_{ex} = 390$ nm.	82
Figura 39. Efeito do anti-solvente nos espectros de (a) absorção e (b) fotoluminescência dos PQDs de MAPbBr ₃ em filmes, a temperatura ambiente. O comprimento de onda de excitação foi de $\lambda_{ex} = 390$ nm. A dispersão coloidal utilizada foi preparada usando o precursor com 10% de excesso de chumbo (MABr:PbBr ₂ = 1:1,10), a temperatura ambiente.	82
Figura 40. Imagens de TEM de baixa e alta resolução para PQDs de MAPbBr ₃ preparadas a partir de (a, b) anisol, (c, d) tolueno e (e, f) DCB como anti-solventes usando o precursor contendo 10% de excesso de Pb.	84
Figura 41. DRX dos PQDs MAPbBr ₃ (MABr:PbBr ₂ = 1:1,10) em filme <i>casting</i> e de um único cristal MAPbBr ₃ obtido em pó, a temperatura ambiente.	85
Figura 42. Medidas de PLQY e FWHM das dispersões coloidais de MAPbBr ₃ usando o diclorobenzeno como o anti-solvente, a temperatura ambiente.	85
Figura 43. Efeito de envelhecimento do precursor em (a) PLQY e (b) FWHM dos PQDs de MAPbBr ₃ preparados a partir de diclorobenzeno como anti-solvente, a temperatura ambiente.	86
Figura 44. Imagens de AFM (5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) das superfícies dos filmes finos dos PQDs de MAPbBr ₃ preparados com os precursores contendo 10% de excesso de Pb e sintetizados em (a) anisol, (b) tolueno e (c) diclorobenzeno como anti-solventes, e redispersos em tolueno.	87
Figura 45. Caracterização elétrica dos LEDs UV, verde comercial e de PQDs como camada <i>down-conversion</i> . (a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos. Em (b) a eficiência de corrente e EQE em função da densidade de corrente dos dispositivos LEDs.	88
Figura 46. (a) Fotografia de um dispositivo LED UV de $\lambda = 400$ nm. (b) O dispositivo fabricado de PQDs de MAPbBr ₃ sobre o LED UV sob a tensão aplicada de 9 V. (c) Espectros de eletroluminescência dos LEDs UV, verde comercial e o PQDs de MAPbBr ₃	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Efeito do anti-solvente e da temperatura na síntese de PQDs de MAPbBr ₃ . O diâmetro médio é determinado por medidas de TEM. Os valores para todos os PQDs foram adquiridos após 60 minutos de reação e após a purificação.....	80
Tabela 2. Propriedades ópticas dos filmes dos PQDs de MAPbBr ₃ . Todos os PQDs foram purificados como descrito na seção experimental, redispersos em tolueno e filtrados antes da deposição por <i>spin-coating</i> a partir de uma concentração de 22 mg L ⁻¹ . Todas as amostras foram excitadas em $\lambda_{\text{ex}} = 390$ nm.....	83
Tabela 3. Valores da rugosidade média da superfície (RMS) e da espessura dos filmes de PQDs de MAPbBr ₃	88
Tabela 4. Valores de luminância (L), eficiência de corrente (η_L), eficiência de potência (η_P), EQE, coordenadas de cromaticidade CIE e os comprimentos de onda de emissão dos dispositivos LEDs UV, verde comercial e dos PQDs de MAPbBr ₃	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a_B - Raio de Bohr do éxciton do material

AO - ácido oleico

AFM - Microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy*)

Al - Alumínio

AM - Azul de metileno

BC - Banda de condução

BE - Energia de ligação (*Binding energy*)

BV - Banda de valência

CIS - Cruzamento intersistemas

CI - Conversão interna

CSs - Células solares

CLs - Cristais líquidos

CLDs - Cristais líquidos discóticos

DCB - Orto-Diclorobenzeno

DMF - Dimetilformamida

DRX - Difração de raios X

ETL - Camada transportadora de elétrons (*Electron Transport Layer*)

E_g - Gap de energia (*band gap*)

FWHM - Largura à meia altura da banda de emissão (*Full Width at Half Maximum*)

HOMO - Orbital molecular mais alto ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

HI - Injeção a quente (*Hot-injection*)

HTL - Camada transportadora de buracos (*Hole Transport Layer*)

HRTEM - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*High-resolution transmission electron microscopy*)

i - Corrente elétrica

ICSD - Base de dados de estruturas cristalinas inorgânicas (*Inorganic Crystal Structure Database*)

ITO - Óxido de estanho e índio (*Indium Tin Oxide*),

J - Densidade de corrente

L - Luminância

LARP - Precipitação assistida por ligantes (*Ligand-assisted reprecipitation*)

LUMO - Orbital molecular mais baixo desocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

MOLP - Microscopia óptica de luz polarizada
OFETs - Transistores orgânicos de efeito de campo (*Organic Field Effect Transistors*)
OLEDs - Diodos orgânicos emissores de luz (*Organic Light Emitting Diodes*)
OLA - Oleilamina
OSCs - Células solares orgânicas (*Organic Solar Cells*)
PCE - Eficiência de conversão de energia (*Power Conversion Efficiency*)
PQDs - Quantum dots de perovskita (*Perovskite Quantum Dots*)
PLQY - Rendimento quântico de fotoluminescência (*Photoluminescence Quantum Yield*)
PL - Fotoluminescência
Poly-TPD - Poli[Bis (4-Fenil) (4-Butilfenil) Amina]
QDs - *Quantum dots*
QLEDs - Diodos emissores de luz de quantum dots (*Quantum Dot Light Emitting Diodes*)
RMS - Rugosidade média de superfície
S₀ - Estado eletrônico fundamental
S₁ - Primeiro estado excitado singleto
S₂ - Segundo estado excitado singleto
S_n - Estado excitado singleto
T₁ - Primeiro estado excitado tripleto
T₂ - Segundo estado excitado tripleto
T_n - Estado excitado tripleto
TEM - Microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy*)
UV - Ultravioleta
UFF - Campo de força universal (*Universal Force Field*)
V - Tensão
d - Espaçamento de rede de difração
e - Carga do elétron
h - Constante de Planck
 \hbar - constante de Planck dividido por 2π
 κ - constante dielétrica do nanocristal
n - Número inteiro de comprimento de onda
 \vec{n} - Vetor diretor
 Φ - Rendimento quântico
 ϵ - Constante dielétrica do semicondutor

θ - Ângulo de difração

λ - Comprimento de onda

λ_i - Comprimento de onda do raio X incidente

μ - massa efetiva do par elétron-buraco

k_{obs} - Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem

η_{EQE} - Eficiência quântica externa

η_L - Eficiência luminosa ou eficiência de corrente

η_P - Eficiência de potência

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	21
1.1 INTRODUÇÃO	21
1.2 OBJETIVOS GERAIS	24
1.2.1 Objetivos Específicos	24
CAPÍTULO 2	27
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	27
2.1 MATERIAIS SEMICONDUTORES	27
2.1.1 Quantum Dots	28
2.1.1.1 <i>Propriedades e Estrutura Cristalina do ZnO</i>	33
2.1.1.2 <i>Aplicações Fotocatalíticas do ZnO</i>	34
2.1.2 Perovskitas	36
2.1.3 Semicondutores Orgânicos	37
2.1.3.1 <i>Cristais Líquidos e sua Classificação</i>	40
2.1.3.2 <i>Cristais Líquidos Colunares</i>	42
2.2 DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS	44
2.2.1 Diodos Emissores de Luz	45
2.2.2 Células Fotovoltaicas	47
2.3 PROCESSOS FOTOFÍSICOS	49
2.3.1 Diagrama de Perrin-Jablonski	49
CAPÍTULO 3	52
MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1 MATERIAIS	52
3.1.1 Síntese de QDs Coloidais de ZnO e ZnO + H1	53
3.1.2 Síntese de PQDs de MAPbBr₃	54
3.1.2.1 <i>Purificação dos PQDs de Perovskita</i>	55
3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	56
3.2.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)	56
3.2.2 Difração de Raios X (DRX)	56
3.2.3 Caracterização Fotofísica	57
3.2.3.1 <i>Espectrofotometria de Absorção UV-vis e de Fluorescência</i>	57
3.2.3.2 <i>Rendimento Quântico Absoluto (PLQY)</i>	58
3.2.4 Caracterização Estrutural e Morfológica	59
3.2.4.1 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</i>	59
3.2.4.2 <i>Microscópio de Força Atômica (AFM)</i>	60

3.2.5 Estudos Teóricos.....	61
3.2.6 Caracterização Elétrica	61
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	62
3.3.1 Limpeza dos Substratos.....	62
3.3.2 Preparo das Soluções	62
<i>3.3.2.1 Preparação dos QDs Coloidais de ZnO e do Composto H1</i>	<i>62</i>
<i>3.3.2.2 Ensaios de Titulação no Estudo da Interação dos QDs de ZnO com o Composto H1</i>	<i>63</i>
<i>3.3.2.3 Preparação das Soluções no Estudo da Fotodegradação do Azul de Metileno com os QDs de ZnO e ZnO + H1.....</i>	<i>63</i>
<i>3.3.2.4 Preparação dos PQDs Coloidais de MAPbBr₃</i>	<i>64</i>
3.3.3 Deposição dos PQDs de MAPbBr₃ em Filmes	64
CAPÍTULO 4.....	66
RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1 CARACTERIZAÇÕES DO SISTEMA OBTIDO PELA SÍNTESE DOS QDs de ZnO NA PRESENÇA DA MOLÉCULA H1	66
4.1.1 Caracterização Fotofísica	66
4.1.2 Caracterização Mesomórfica	71
4.1.3 Caracterização Estrutural.....	73
4.1.4 Estudo da Interação de QDs de ZnO com o composto H1.....	74
4.1.5 Estudo Teórico da Interação dos QDs de ZnO com o Composto H1..	75
4.1.6 Estudo de Fotocatálise do Corante Azul de Metileno com os QDs de ZnO e ZnO + H1.....	78
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PQDs MAPbBr₃ SINTETIZADOS COM TRÊS DIFERENTES DOPAGENS DE Pb.....	79
4.2.1 Caracterização Fotofísica: Estudo do Tempo de Reação da Síntese ..	79
4.2.2 Caracterização Estrutural dos PQDs de MAPbBr₃.....	83
4.2.3 Efeito do Excesso de Pb e Estabilidade dos PQDs	85
4.2.4 Estabilidade do Precursor	86
4.2.5 Caracterização Morfológica.....	87
4.2.6 Propriedades Elétricas dos PQDs de MAPbBr₃.....	88
CAPÍTULO 5.....	90
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
APÊNDICE A – Artigo Científico Publicado.....	100

CAPÍTULO 1

Neste capítulo, apresenta-se uma abordagem entre os materiais semicondutores inorgânicos, utilizados como base da indústria eletrônica, e os novos e promissores materiais orgânicos. Serão discutidas as técnicas de processamento, aplicações, vantagens e desvantagens que cada um apresenta. Os objetivos gerais e específicos deste trabalho são apresentados no final deste capítulo.

1.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a eletrônica orgânica tem se mostrado uma área de pesquisa com um crescimento significativo e com uma ampla gama de aplicações em dispositivos optoeletrônicos, tais como os diodos emissores de luz (OLEDs – *Organic Light Emitting Diodes*), as células solares orgânicas (OSCs – *Organic Solar Cells*), os transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs – *Organic Field Effect Transistors*), sensores, células de memória e fotodetectores. Um dos principais fatores para o avanço destes dispositivos é a disponibilidade de uma grande variedade de moléculas orgânicas com diferentes propriedades optoeletrônicas [1].

Os semicondutores orgânicos têm a capacidade de absorver e emitir luz e conduzir eletricidade, além disso, sua estrutura pode ser modificada por síntese química, proporcionando, por exemplo, materiais com propriedades ópticas distintas. As principais vantagens destes materiais são o baixo custo de produção, grande versatilidade de processos de síntese, possibilidade de construção de dispositivos ultrafinos e flexíveis e com baixo consumo de energia. Isto torna os semicondutores orgânicos materiais atraentes para aplicações em dispositivos portáteis como telas flexíveis e transparentes, monitores, painéis de iluminação, entre outros [1, 2].

A mobilidade de portadores de carga é um dos parâmetros mais importantes na eletrônica orgânica e revela a eficiência do transporte de carga no dispositivo, o qual requer uma estrutura que facilite a injeção dos portadores de carga de forma eficiente e balanceada nos OLEDs e a coleta de carga nas OSCs. Os avanços na eletrônica orgânica têm se dado com o aumento contínuo da mobilidade de carga nos semicondutores orgânicos, os quais já superam a mobilidade do silício amorfo ($\sim 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) aplicado comercialmente em

monitores de tela plana. Porém, apesar da alta mobilidade já alcançada, os materiais orgânicos apresentam algumas limitações na estabilidade e na processabilidade [3].

Existem duas classes de semicondutores orgânicos, as moléculas pequenas e os polímeros conjugados. As moléculas pequenas são usualmente processadas por evaporação térmica a alto vácuo, enquanto os polímeros são depositados a partir de solução. As propriedades destes materiais, como *band gap*, solubilidade, estabilidade, entre outras, podem ser ajustadas alterando apenas a composição química.

Embora muitos trabalhos com polímeros conjugados e moléculas pequenas estejam sendo realizados, recentemente os cristais líquidos (CLs) têm despertado o interesse da comunidade científica para serem aplicados em OLEDs, OFETs, OSCs e sensores [4-6]. Uma característica intrínseca destes materiais é a auto-organização molecular, a qual leva a elevadas mobilidades eletrônicas. A mobilidade nestes materiais está intimamente ligada ao grau de ordenamento molecular, o qual depende, principalmente, do tipo de molécula e das interações intermoleculares. Aliada a essas características, os mesmos ainda apresentam a facilidade de serem processados por solução, onde os filmes finos podem ser obtidos por *spin-coating*. Além disso, estes materiais podem ser depositados a vácuo.

Com o intuito de melhorar estes dispositivos optoeletrônicos, os materiais híbridos (orgânico-inorgânico) surgem como alternativas promissoras para a eletrônica devido a uma série de propriedades vantajosas, tais como, flexibilidade, leveza e baixo custo oriundo dos materiais orgânicos, enquanto que os materiais inorgânicos possuem boa estabilidade física e química e alta mobilidade de portadores de carga [7, 8].

Materiais híbridos são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas. Esses materiais são homogêneos devido à mistura dos componentes em nível molecular, usualmente em escala de nanômetro a sub-micrômetro [9]. Dentre os materiais inorgânicos possíveis para aplicação em dispositivos, os pontos quânticos (*Quantum dots* - QDs) têm atraído muito interesse em função, principalmente, de suas propriedades ópticas dependentes do tamanho das nanopartículas.

Os QDs são partículas nanocristalinas de material semicondutor de dimensão variando de 2 a 10 nm. Estes nanomateriais são representados por elementos do grupo II-VI (CdSe, CdTe, CdS, ZnTe, ZnSe, ZnS), III-V (InP, InAs), IV-VI (PbS, PbSe, PbTe), II₃-V₂ (Cd₃As₂) com propriedades distintas, como de elevada absorção, fotoestabilidade, larga região do

espectro de excitação e estreitas bandas de emissão [10]. Com esse conjunto de características, os nanocristais semicondutores apresentam inúmeras aplicações, tais como: em diodos emissores de luz (LEDs) [11], *lasers* [12], transistores [13], células solares (CSs) [14], biomedicina e biossensores [15].

A pesquisa envolvendo QDs instiga para a interdisciplinaridade entre as várias áreas do conhecimento, destacando a Química, a Física, a Biologia e a Ciência dos Materiais [16]. Surgem, então, inúmeras possibilidades para estudo, já que estes nanocristais podem ser obtidos por vários métodos e a partir de diversos elementos. Nesse aspecto, os métodos sintéticos bem como as técnicas de caracterização tornam-se fundamentais [17].

Os primeiros sistemas coloidais bem sucedidos de QDs com aplicação em dispositivos, CdS, CdSe, CdTe, apresentavam média e elevada toxicidade, sendo ainda bastante utilizados [10]. Neste ponto, surge a demanda pelo preparo de sistemas livres de materiais tóxicos e, portanto, ecologicamente e ambientalmente toleráveis. Dentre as diversas opções, pode-se citar: carbono, PbS, SiO₂, Ag₂S, TiO₂, ZnS, ZnO, etc. Entre estes, o óxido de zinco (ZnO) demonstrou ser um candidato em potencial para uso em dispositivos eletrônicos por causa de seu alto *band gap*, bom transporte de elétrons e baixo custo de produção.

Os QDs de ZnO possui uma energia de ligação do éxciton de 60 meV à temperatura ambiente e apresentam baixa toxicidade [18]. Na fase *bulk*, O ZnO possui um *band gap* de 3,37 eV (à temperatura ambiente), absorção máxima em 360 nm com emissão em torno de 520 nm, além de ótima estabilidade térmica e mecânica. Uma propriedade muito interessante dos QDs de ZnO é a capacidade de emitir fluorescência na faixa do azul ao amarelo, dependendo do diâmetro das partículas diante da excitação com luz ultravioleta (UV) [19]. A fotoluminescência dos QDs de ZnO à temperatura ambiente, consiste, basicamente, de duas emissões competitivas: uma na região do UV e a outra na região do visível, na faixa do verde ao amarelo. A emissão no UV é resultado de um efeito excitônico da recombinação de um elétron e um buraco na região de interface das bandas de valência e condução ou pela presença de estados ionizados na superfície. Já a emissão no visível, com uma banda mais larga, ocorre devido aos defeitos estruturais, tais como as vacâncias de oxigênio e de zinco intersticiais, ou devido às impurezas superficiais [18].

Nanoestruturas de ZnO têm demonstrado ser um dos semicondutores mais adequados para o processo fotocatalítico devido à capacidade das partículas em absorver a energia UV e transformar em energia química. Dentre as reações fotocatalíticas, estão aquelas capazes de

promover a degradação de compostos potencialmente tóxicos, gerando uma tecnologia que pode ser aplicável em processos de tratamentos de efluentes, oxidação seletiva, descontaminação do ar e destruição de poluentes de maneira geral [20, 21].

A dispersão de QDs em compostos líquido cristalinos vem sendo investigada na comunidade científica com o intuito de melhorar as propriedades eletro-ópticas dos CLs [22, 23], visando à aplicação em dispositivos [24]. Por outro lado, o uso de CLs como “dopante” em sistemas coloidais ainda não foram explorados.

Neste trabalho foi usado um CL na síntese dos QDs de ZnO e avaliada suas propriedades ópticas, bem como suas propriedades fotocatalíticas. Com a continuidade no estudo de QDs, foram sintetizados QDs de perovskita e analisadas suas propriedades eletro-ópticas.

1.2 OBJETIVOS GERAIS

Os objetivos desta tese são:

- Caracterizar o sistema obtido pela síntese inédita de QDs de ZnO na presença do CL colunar, contendo centro aromático perileno e avaliar a estabilidade e propriedades fotofísicas dos QDs com diferentes concentrações do CL, bem como a interação entre estes dois nanomateriais.
- Caracterizar os QDs de perovskita MAPbBr_3 sintetizados com três diferentes dopagens de chumbo (Pb) inéditas, e aplicá-los em LEDs.

1.2.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram divididos em duas partes:

I. Caracterizar o sistema obtido pela síntese inédita de QDs de ZnO contendo a molécula líquido cristalina com base no centro perileno (H1).

- Estudar das propriedades fotofísicas através de espectrofotometria de UV-Vis e espectrofotometria de fotoluminescência;
- Caracterizar as propriedades mesomórficas do sistema obtido pela mistura dos QDs com o composto líquido-cristalino através da técnica de microscopia de luz polarizada (MOLP);

➤ Determinar a morfologia, dispersão e os parâmetros da rede cristalina dos QDs de ZnO e ZnO + CL através da microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Através das imagens de TEM, estimar a distribuição média dos diâmetros dos QDs;

➤ Estimar a energia de ligação do QD com o composto H1 a partir de estudos teóricos;

➤ Avaliar a atividade catalítica dos QDs + CL em meio reacional através da degradação fotocatalítica do corante azul de metileno por meio da espectrofotometria de UV-Vis;

II. Caracterizar os QDs de perovskita MAPbBr_3 sintetizados com três diferentes dopagens de Pb

➤ Analisar a cinética de nucleação e crescimento dos QDs dopado com 10% de Pb utilizando o diclorobenzeno como o não-solvente. Preparar os QDs variando o excesso de Pb (0% e 5%);

➤ Usar o anisol e o tolueno como não-solventes na síntese dos QDs e analisar os aspectos da cinética de reação;

➤ Estudar as propriedades fotofísicas através de espectrofotometria de UV-Vis e espectrofotometria de fotoluminescência realizada em solução e em filme finos;

➤ Caracterizar as propriedades estruturais dos QDs por meio da difração de raios X (DRX);

➤ Avaliar a estabilidade temporal da solução precursora e das dispersões coloidais;

➤ Determinar a morfologia, dispersão e os parâmetros da rede cristalina dos QDs através da microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A partir das imagens de TEM, estimar a distribuição média dos diâmetros dos QDs;

➤ Investigar as configurações adequadas para a obtenção de filmes finos homogêneos, com baixa rugosidade, depositados por *spin-coating*, e em seguida realizar estudos morfológicos dos filmes obtidos por meio da microscopia de força atômica (AFM - *Atomic Force Microscope*);

➤ Aplicar os QDs em um conversor de luz-UV e caracterizar as propriedades eletro-ópticas, estimando os valores de eficiência dos LEDs produzidos.

Dessa forma, esta tese foi dividida em cinco capítulos. O primeiro capítulo apresentou a motivação e os objetivos gerais e específicos deste trabalho. O segundo possui caráter teórico e apresenta algumas noções fundamentais sobre semicondutores inorgânicos, quantum dots, propriedades do ZnO, perovskitas, semicondutores orgânicos, cristais líquidos e os mecanismos de funcionamento dos dispositivos LEDs e CSs. O terceiro capítulo é destinado aos materiais utilizados, os métodos experimentais de produção das amostras e as técnicas de caracterização. O quarto capítulo aborda a discussão dos resultados, o qual está dividido em duas partes: caracterização do sistema formado pela síntese inédita de QDs de ZnO na presença de um CL e caracterização dos QDs de perovskita e aplicação em LEDs. O quinto capítulo apresenta as conclusões e as perspectivas.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo inicia-se com apresentação de algumas noções de semicondutores inorgânicos e uma breve introdução sobre os QDs. Em seguida, são apresentadas as principais características dos QDs de ZnO e de perovskita. Logo após são abordadas as principais características dos semicondutores orgânicos, destacando as propriedades e as principais classes de cristais líquidos. Por fim, são abordados os mecanismos básicos de operação dos dispositivos, tais como os LEDs e as CSs.

2.1 MATERIAIS SEMICONDUCTORES

Os semicondutores são a essência da eletrônica moderna. Os transistores, os diodos emissores de luz, as CSs e os sensores são dispositivos construídos a partir de materiais semicondutores e podem ser empregados como elementos isolados de um circuito ou compondo os denominados circuitos integrados.

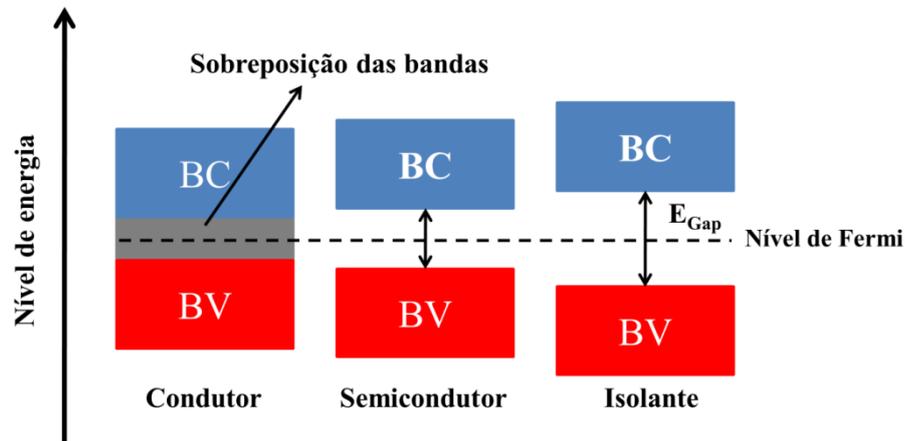
A classificação dos materiais pode ser realizada através da condutividade. Materiais condutores possuem condutividade elétrica entre 10^2 e 10^8 $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, semicondutores entre 10^2 e 10^{-9} $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ e isolantes entre 10^{-9} e 10^{-18} $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [25]. Dessa forma, os semicondutores são materiais que se situam entre os condutores e os isolantes.

Os semicondutores são caracterizados por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia ou parcialmente preenchida, separadas por uma banda de energia proibida ou *band gap* E_g , a qual corresponde a energia necessária para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução. Em geral, para materiais semicondutores o *band gap* é inferior a 3,5 eV, enquanto que os materiais condutores não apresentam *band gap* (devido a sobreposição das bandas de valência e condução), e para os materiais isolantes esta energia é superior a 3,5 eV [26], como mostra a Figura 1.

Os semicondutores podem ser divididos em dois grupos: os intrínsecos e os extrínsecos. O semicondutor é dito intrínseco quando é puro, ou seja, não foi submetido a processos de dopagem para aumentar sua condutividade elétrica. Por sua vez, um semicondutor é dito extrínseco quando dopado por impurezas, de modo que podem ser classificados em tipo-*p* ou tipo-*n*, dependendo da valência do átomo utilizado na dopagem. Esta característica relaciona-se aos portadores de carga majoritários existentes no cristal,

elétrons para o tipo-*n* e buracos para o tipo-*p*. A dopagem de um semiconductor condiciona a localização de regiões do tipo-*p* e tipo-*n*, que são as *junções p-n*, responsáveis pelo desempenho destes materiais em dispositivos eletrônicos [27].

Figura 1. Diferenças entre os níveis de energia das bandas de valência e de condução, para condutores, semicondutores e isolantes. A linha tracejada representa o nível de Fermi a partir do qual não existem estados ocupados a uma temperatura $T = 0 K$.

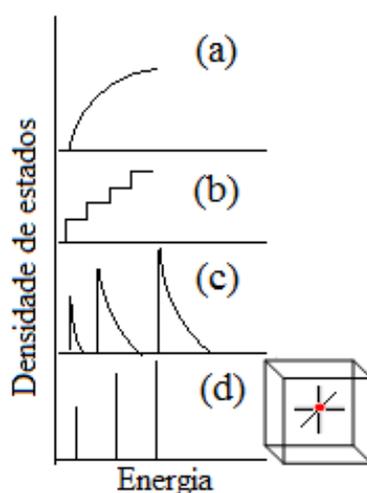


Fonte: Ilustração elaborada pelo autor.

2.1.1 Quantum Dots

No início da década de 1980 apareceram os primeiros estudos para uma nova classe de nanocristais com capacidade de exibir propriedades espectroscópicas dependentes do tamanho [28], advindas do efeito de confinamento quântico. O confinamento quântico é resultado da mudança da densidade de estados eletrônicos, que por sua vez, está relacionada com a posição e momento para partículas livres e confinadas. De acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg, quando a energia e o momento são definidos, a posição destas partículas não pode ser definida com precisão. Se considerada a relação entre energia e momento para a fase sólida massiva, é como pensar que uma série de vibrações que ocorrem com pequenas diferenças de energia nesta fase serão comprimidas, gerando uma transição intensa e única em um QD [29]. A Figura 2 ilustra a densidade de estados partindo de um material massivo, tridimensional (a) e que, progressivamente, sofre o confinamento em uma das dimensões (b)-(d) [30].

Figura 2. Densidade de estados em uma banda de um semiconductor em função do tamanho e da dimensão: (a) um semiconductor *bulk* (3D) apresenta uma densidade de estados contínua, pois não há limitação ao movimento dos portadores de carga; (b) poço quântico (2D), refere-se a materiais onde os portadores de carga apresentam uma limitação ao movimento, movimentando-se em um plano bidimensional; (c) fio quântico (1D), diz respeito a materiais onde o grau de liberdade é unidimensional e (d) QD (0D), são sistemas que não apresentam grau de liberdade para o movimentos dos portadores de carga.



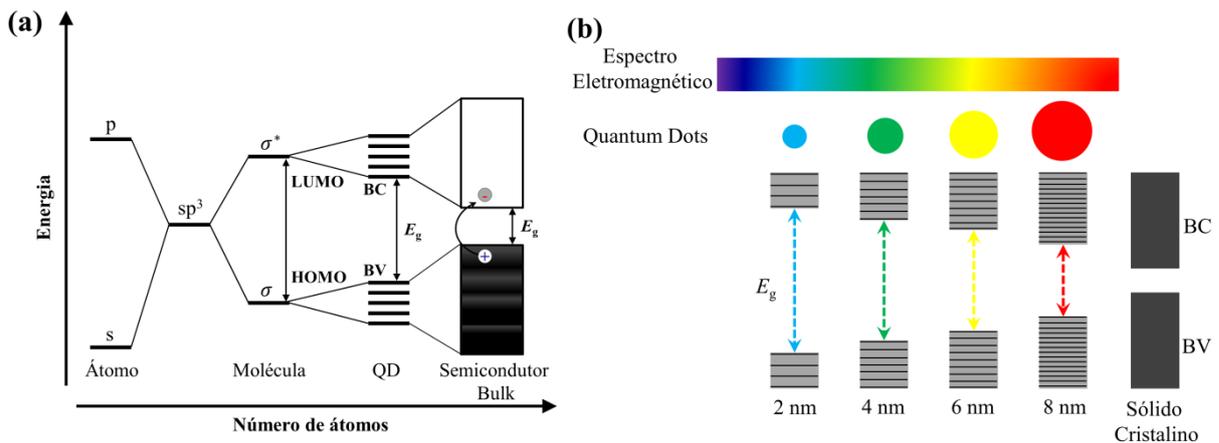
Fonte: Sandri, C., et al. [30].

Um QD é definido como um sistema no qual o confinamento dos portadores de carga acontece nas três dimensões espaciais, resultando num espectro discreto de energia. Pelo fato dos QDs apresentarem o efeito de confinamento quântico, pode-se caracterizá-los como materiais intermediários entre átomos, moléculas e um sólido cristalino, como representado na Figura 3a. De acordo com a teoria dos orbitais moleculares, n orbitais atômicos geram n orbitais moleculares, e, assim, em um corpo massivo, o valor de n é tão grande que ocorre a aproximação dos níveis de energia, tornando-os um *quasi*-contínuo [9]. Entretanto, para os QDs, são observados níveis discretos de energia e o *band gap* maior, o que é justificado pelo número reduzido de átomos e moléculas contidas nesse material [29].

À medida que o tamanho dos QDs diminui, o confinamento quântico aumenta, influenciando diretamente nas propriedades ópticas do nanocristal. A principal consequência é que seus níveis de energia se tornam cada vez mais espaçados, fazendo com que os QDs apresentem níveis de energia semelhantes a átomos, muitas vezes chamados por esse motivo de átomos artificiais [9]. De acordo com a Figura 3b, é possível perceber a relação entre o tamanho e a fluorescência nos QDs, visto que, quando ocorre um aumento no tamanho da partícula, a luminescência do material se desloca para comprimentos de onda maiores do

espectro eletromagnético. Este fato atribui aos QDs uma vantagem, do ponto de vista experimental, de criar partículas que possuem os espectros de absorção e emissão óptica sintonizáveis, o que aumenta consideravelmente as possibilidades de aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

Figura 3. (a) Níveis eletrônicos presentes em átomos, moléculas, corpos massivos e em QDs e (b) variação da fotoluminescência e da energia de banda proibida de acordo com os diâmetros dos nanocristais.



Fonte: Adaptado da ref. [31].

Os QDs podem confinar portadores de cargas e manter uma coerência de spin destes transportadores em um período de tempo maior que os correspondentes materiais massivos; característica essa, fundamental para o desenvolvimento de tecnologia baseada em sistemas quânticos e da manifestação de efeitos excitônicos expressivos, os quais dependem da forma e tamanho da estrutura de confinamento [32]. A incidência de radiação eletromagnética, com comprimento de onda coincidente com o espectro de absorção do QD, pode promover um elétron para a banda de condução, gerando um buraco (teoricamente uma partícula que apresenta carga de sinal oposto ao do elétron) na banda de valência. Nessas circunstâncias, é possível formar um par elétron-buraco chamado de éxciton que se mantém ligado pela atração coulombiana, sendo considerado uma “quase-partícula” neutra em um estado excitado. A recombinação do éxciton pode ser acompanhada de emissão de luz. Para ser considerado um QD, o tamanho do nanocristal de semicondutor deve ser da mesma ordem do raio de Bohr do éxciton do material ($a_B = \hbar^2 \kappa / \mu e^2$, onde \hbar é a constante de Planck, κ corresponde a constante dielétrica do nanocristal, μ é a massa efetiva do par elétron-buraco e e representa a

carga do elétron), o qual seus níveis discretos de energia podem ser analiticamente aproximados como uma partícula em um potencial esférico [32].

Com a descoberta das promissoras propriedades dos QDs, a comunidade científica vem desenvolvendo e aperfeiçoando vários métodos de síntese. A escolha da rota sintética para produzir QDs, depende de quais características pretendem ser obtidas e para qual aplicação. Um desafio na produção de QDs é, através da síntese, controlar o tamanho e estabilidade das partículas, além de obter uniformidade e pureza nas dispersões [29]. A manipulação destas variáveis é de extrema importância, pois permite a obtenção das propriedades ópticas e elétricas desejáveis dos QDs, como alta luminescência e pureza nas cores de emissão [17].

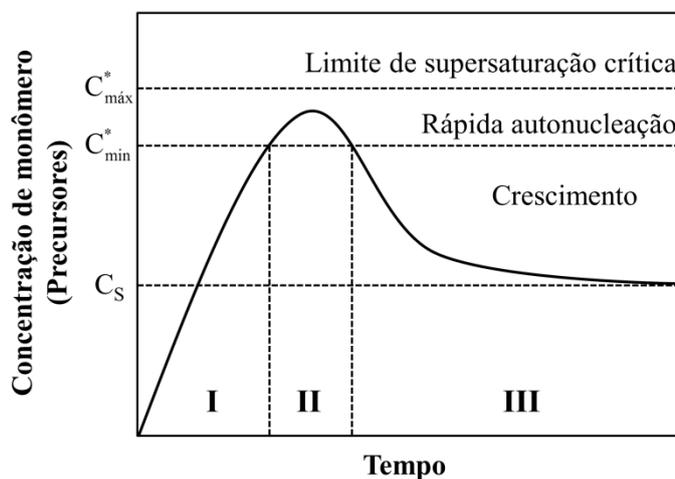
As sínteses de nanomateriais são subdivididas em duas categorias gerais de métodos, conhecidos como “*bottom-up*” e “*top-down*”. Este último método, “de cima para baixo”, consiste em tentar construir os nanocristais a partir de materiais *bulk* [33], realizando técnicas físicas, como a litografia por feixes de íons ou *lasers* [34], corrosão por íons reativos [35], corrosão química em solução [36], e eletrodeposição [37]. Esses métodos trazem vantagens na obtenção de QDs com elevado grau de pureza e são facilmente aplicáveis para produção em larga escala. Em contrapartida, é difícil controlar o tamanho das partículas e obter uma dispersão uniforme, o que pode comprometer as propriedades dos materiais.

Os métodos “*bottom-up*”, “de baixo para cima”, produzem materiais a partir de rotas sintéticas em sistemas coloidais, com maior homogeneidade da dispersão. As técnicas de síntese da química coloidal trazem ainda mais vantagens em relação aos métodos “*top down*”, pois além de controlar com maior precisão e uniformidade o tamanho dos nanocristais, permitem modificar a superfície dos QDs no mesmo meio reacional [38].

Atualmente, as vias químicas de síntese são as mais utilizadas e estudadas para produção de QDs por envolverem métodos simples, uso de materiais de baixo custo e com maior acessibilidade. Entre as diversas sínteses reportadas na literatura, algumas se destacam por serem reproduzidas com os precursores em solução, tendo os QDs como a fase coloidal, o que permite controlar a cristalização através dos processos de nucleação e crescimento [39]. Estes dois processos consistem em três estágios, como pode ser visto no diagrama de LaMer

na Figura 4. Na primeira etapa (I) chamada de pré-nucleação, as moléculas monoméricas¹ são inicialmente acumuladas em solução. Assim, não ocorre nucleação apreciável, embora a concentração de monômero exceda o nível de solubilidade (C_s) do sólido *bulk* [40]. Na etapa II (supersaturação mínima ou crítica), a concentração de monômeros atinge um nível crítico (C_{\min}^*) para a nucleação e subseqüentemente a nucleação ocorre embora a uma taxa muito lenta. No passo III (supersaturação máxima), a nucleação é dramaticamente acelerada à medida que a concentração de monômero atinge o nível máximo (C_{\max}^*). Nesta fase, a acumulação dos monômeros e seu consumo é equilibrada tanto pela nucleação quanto pelo crescimento. Quando a concentração dos monômeros é menor que o nível crítico de supersaturação, não ocorre mais nucleação devido à baixa concentração dos monômeros, dando início a etapa de crescimento. Posteriormente, o crescimento dos nanocristais é encerrado quando a concentração de monômeros se aproxima do nível de solubilidade (C_s) do material sólido *bulk* [40].

Figura 4. Diagrama de LaMer para formação de QDs (nucleação homogênea). C_s corresponde a solubilidade, C_{\min}^* é a concentração mínima para nucleação, isto é, o nível mínimo de supersaturação para nucleação homogênea e C_{\max}^* é a concentração máxima para nucleação. As regiões I, II e III representam pré-nucleação, nucleação e estágio de crescimento, respectivamente.



Fonte: Adaptado da ref. [40].

¹ Um monômero é uma unidade mínima estrutural que se repete e constitui um polímero.

Como exemplos da utilização destes métodos estão as sínteses de redução [41], decomposição térmica e sol-gel [19, 42]. Neste trabalho foi utilizado o método sol-gel para a produção de QDs de ZnO.

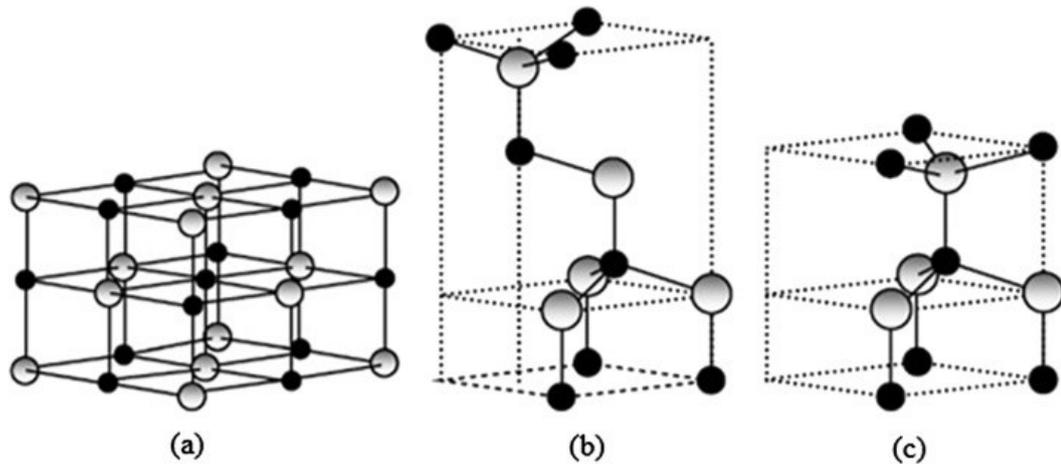
A preparação dos QDs de perovskita (PQDs - *Perovskite Quantum Dots*) pode ser realizada por vários métodos de síntese. No entanto, dois tipos de métodos são mais utilizados. O primeiro é a técnica de injeção a quente (HI - *Hot-injection*), comumente utilizada para a síntese de PQDs totalmente inorgânicos. Nesta técnica, os PQDs são geralmente preparados em solventes apolares sob temperaturas variando de 100 a 180 °C. Para a síntese de PQDs híbridos (por exemplo, MAPbBr₃) o método de reprecipitação à temperatura ambiente é frequentemente mais utilizado. Este método foi introduzido pela primeira vez por Zhang e colaboradores [43] como a reprecipitação assistida por ligantes (LARP - *Ligand-assisted reprecipitation*) e, após modificações, tem sido aplicada rotineiramente na síntese de diferentes PQDs híbridos [44]. A base deste método foi originalmente desenvolvida para nanomateriais orgânicos de baixa dimensionalidade e consiste na mistura rápida de uma pequena quantidade de solução estoque concentrada do material alvo (ou seu precursor molecular) com um grande excesso de anti-solvente, que é um solvente que reduz a solubilidade do precursor [45]. O microambiente criado pela mistura de solventes aumenta o grau de supersaturação e aciona as etapas de nucleação e crescimento, simultaneamente. Quando o grau de supersaturação diminui abaixo de um limite durante a nucleação, a reação se torna dominada pela etapa de crescimento dos nanocristais [40]. Especificamente, para PQDs existem vários fatores que afetam o crescimento do cristal por reprecipitação, incluindo a relação solvente/anti-solvente, quantidade e composição de ligantes, concentração do precursor e sequência de mistura de solventes. Neste trabalho, foi utilizado a técnica de LARP para a produção dos PQDs de MAPbBr₃.

2.1.1.1 Propriedades e Estrutura Cristalina do ZnO

ZnO é um material semicondutor composto por elementos do grupo II-VI da Tabela Periódica, podendo apresentar estruturas cristalinas na forma cúbica tipo blenda de zinco (*zinc blende*) e sal de rocha (*rocksalt*) e na forma hexagonal tipo wurtzita (*wurtzite*), conforme pode ser visto na Figura 5. A fase cristalina hexagonal é termodinamicamente mais estável em condições ambiente, enquanto que a estrutura blenda de zinco pode ser estabilizada apenas

pelo crescimento sobre substratos cúbicos e a estrutura sal de rocha (NaCl) pode ser obtida em pressões relativamente altas, aproximadamente 10 GPa [46].

Figura 5. Células unitárias de um cristal de ZnO do tipo: (a) sal de rocha (cúbica), (b) blenda de zinco (cúbica) e wurtzita (hexagonal). As esferas cinzas e pretas representam os átomos de Zn e O, respectivamente.



Fonte: Özgür, Ü., et al. [47].

Em um cristal de ZnO tipo wurtzita ideal, sua célula unitária hexagonal possui dois parâmetros de rede a e c na razão $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$, mas em um cristal de ZnO real, a razão c/a é geralmente menor do que a ideal. Os parâmetros de rede da estrutura de wurtzita real são $a = 3,26 \text{ \AA}$ e $c = 5,21 \text{ \AA}$, com razão $c/a \sim 1,6$, que é muito próxima do valor ideal de uma célula unitária [47].

O ZnO na sua forma pura é um semicondutor do tipo- n , devido a presença de defeitos intrínsecos e extrínsecos do material, atribuídos às vacâncias de oxigênio e zinco intersticial na estrutura cristalina da partícula. Semicondutores do tipo- n possuem maior mobilidade de elétrons do que de buracos, e são bons aceitadores de elétrons em dispositivos optoeletrônicos. Além da alta mobilidade eletrônica, filmes finos de ZnO tem boa transparência no visível e baixa resistividade em filmes finos de multicamadas [48], condições necessárias para aplicações em dispositivos como CSs, transistores e LEDs.

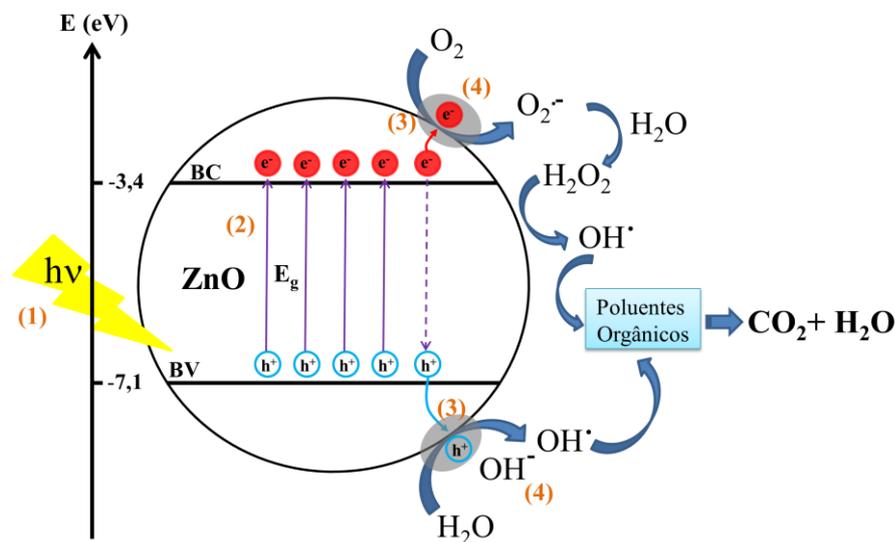
2.1.1.2 Aplicações Fotocatalíticas do ZnO

A fotocatalise é definida como a aceleração de uma fotorreação na presença de um catalisador [49]. A reação fotoquímica é qualquer tipo de reação química que foi provocada

pela ação da radiação UV, visível ou infravermelho. Já a catálise é o ato de adicionar uma substância que tenha função de aumentar a velocidade da reação química, chamada de catalisador. A fotocatalise heterogênea é um método que envolve fotorreações que ocorrem na superfície de um catalisador para a produção dos radicais hidroxila (OH^\bullet) e superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), que são poderosos agentes oxidantes, fundamental na degradação dos poluentes.

A reação de fotocatalise se inicia quando um fotocatalisador, como por exemplo, o ZnO, absorve fótons com uma energia solar incidente maior ou igual ao seu *band gap* (Figura 6). A absorção da radiação promove elétrons da BV preenchida para a BC vazia, deixando buracos na BV. Geralmente, as reações fotocatalíticas envolvem quatro etapas: (1) absorção de luz, (2) geração do par elétron-buraco (éxciton), (3) separação e migração de portadores de carga para a superfície do fotocatalisador e (4) a participação dos elétrons ou buracos para redução ou oxidação, produzindo os radicais superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e hidroxila (OH^\bullet).

Figura 6. Mecanismo geral da fotocatalise. No processo fotocatalítico ideal, os poluentes orgânicos são mineralizados em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e ácidos minerais na presença de partículas de ZnO e espécies oxidantes reativas, como oxigênio ou ar, formando os radicais superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e hidroxila (OH^\bullet).



Fonte: Adaptada da ref. [50].

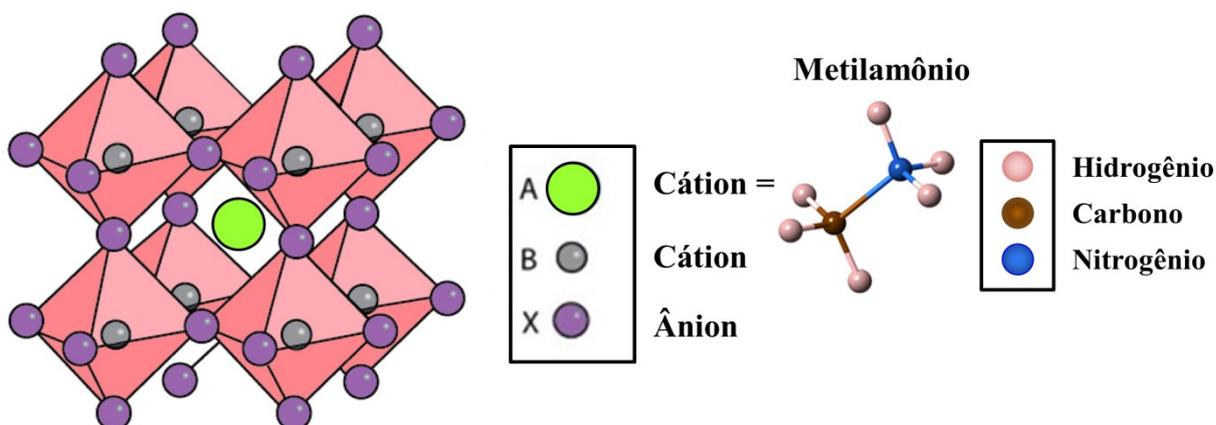
Nas últimas décadas, a comunidade científica têm se dedicado em explorar fotocatalisadores com um amplo espectro de absorção de luz, com o objetivo de aproveitar ao máximo a energia solar [49, 51].

Neste trabalho foi utilizado QDs de ZnO na presença do composto H1 para avaliar sua potencial atividade fotocatalítica na fotodegradação do corante azul de metileno, molécula modelo para poluentes em água. Esse corante possui a fórmula estrutural $C_{16}H_{18}ClN_3S$. Classifica-se como um corante orgânico, catiônico, solúvel em água ou álcool. É um dos corantes mais utilizados nas indústrias têxteis, de papel, plásticos e também em materiais biológicos [52].

2.1.2 Perovskitas

O termo “perovskita” refere-se à classe de compostos que possuem o mesmo tipo de estrutura cristalina que o mineral titanato de cálcio ($CaTiO_3$). A fórmula geral dos compostos de perovskita é ABX_3 , onde A e B são dois cátions de diferentes tamanhos (com A maior que B) e X é um ânion. A Figura 7 mostra a estrutura cristalina da perovskita ABX_3 com simetria cúbica. No caso de perovskitas de haletos metálicos, o termo A representa um cátion monovalente orgânico (por exemplo, a molécula de metilamônio $CH_3NH_3^+$ ilustrado na Figura 6), ou inorgânico (por exemplo, Cs^+); o elemento B corresponde a um cátion metálico bivalente (por exemplo, Pb^{2+}) e X é um ânion halogênio (Cl^- , I^- ou Br^-).

Figura 7. Estrutura cristalina da perovskita cúbica ABX_3 . A esfera verde representa o cátion monovalente. Caso a perovskita for híbrida, o cátion A pode ser a molécula metilamônio $CH_3NH_3^+$ (MA); as esferas cinzas e lilás representam os cátions bivalente e átomos de X (Cl, I, Br), respectivamente.



Fonte: Adaptada da ref. [53].

O interesse pelo estudo das perovskitas baseadas em haletos organometálicos é devido a uma combinação de características, tais como: (1) são semicondutores de *band gap* direto

(devido ao alinhamento das bandas de valência e condução) e a largura de banda pode ser facilmente ajustada pela engenharia de composição. Como resultado, a emissão das perovskitas é capaz de cobrir toda a região da luz visível e até mesmo parte da região infravermelha [54]; (2) podem ser processados em solução à baixa temperatura [55]; (3) podem tolerar defeitos e alcançar facilmente um alto rendimento quântico de fotoluminescência [56] e (4) possuem altos valores de mobilidade de carga [57], entre outros.

Na fase *bulk*, a perovskita MAPbBr₃ apresenta uma estrutura cúbica em temperatura ambiente. É um semicondutor do tipo-*p* com *band gap* em torno de 2,3 eV [58]. Em solução, esse material apresenta bandas de absorção e emissão em 545 e 561 nm, respectivamente [59]. Já os QDs de MAPbBr₃ em solução, possuem *band gap* de 2,45 eV, um espectro de absorção na região visível na faixa de 300-510 nm, com uma banda em 437 nm e exibe uma emissão verde em 510 nm [60]. A energia de ligação do éxciton do QD de MAPbBr₃ é de 76 meV ($a_B = 20 \text{ \AA}$) [61] e esse valor aumenta significativamente à medida que o QD diminui, chegando a valores de ~300 a 400 meV [62]. Assim, a emissão desses QDs ocorre principalmente da recombinação de éxcitons, sendo este material promissor para ser usado na camada ativa de um LED.

2.1.3 Semicondutores Orgânicos

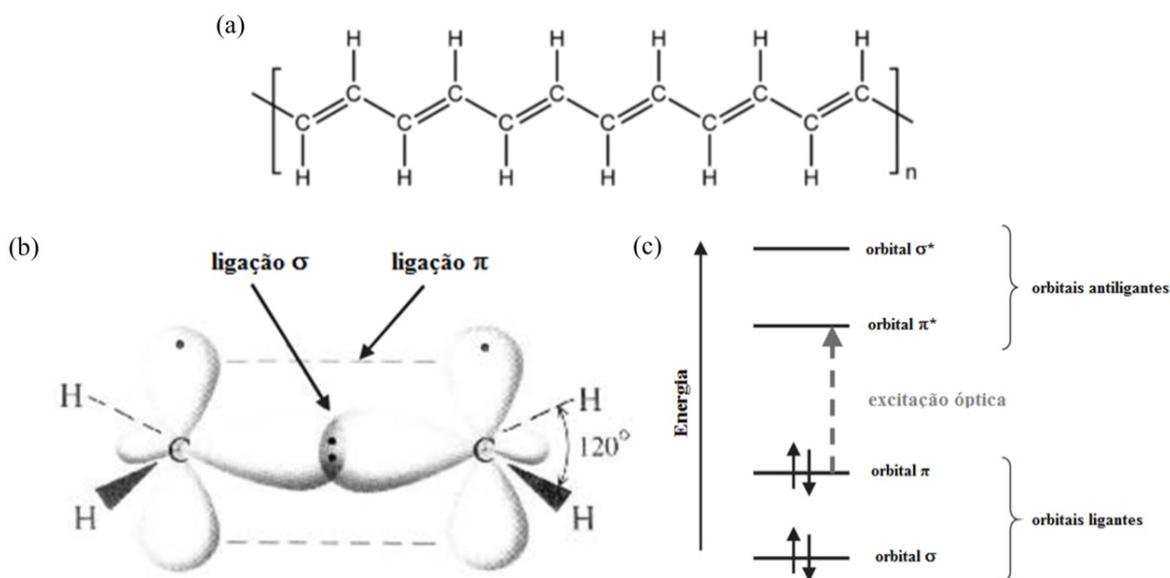
Os semicondutores orgânicos são materiais constituídos principalmente de átomos de carbono e apresentam propriedades típicas dos semicondutores inorgânicos, como a absorção e emissão de luz no espectro visível e condutividade elétrica suficiente para o funcionamento de dispositivos eletrônicos. Devido ao grande *band gap* nos semicondutores orgânicos, cerca de 1,5 a 3,0 eV, a geração de portadores de carga intrínsecos dificilmente ocorre [63]. A geração de pares elétron-buraco nos semicondutores orgânicos ocorre em uma pequena faixa do espectro visível (400-600 nm), sendo este um fator limitante para aplicações optoeletrônicas. Outro contraste é a constante dielétrica, que nos inorgânicos é alta ($\epsilon = 11$), e assim, os efeitos coulômbicos entre o elétron e buraco não são significativos, devido à blindagem dielétrica, enquanto que nos semicondutores orgânicos ela é baixa ($\epsilon \approx 4$), e as interações coulombianas são significativas, de modo que qualquer par elétron-buraco criado por excitação óptica é ligado por energia coulombica de 0,5-1,0 eV [1].

Os semicondutores orgânicos possuem um sistema π -eletrônico conjugado, com grande deslocalização da nuvem eletrônica, pois o comportamento dos seus orbitais

moleculares deve ser parecido com o comportamento das bandas eletrônicas de um semiconductor inorgânico. Como já foi mencionado, nas moléculas orgânicas o átomo de carbono é o elemento principal. No estado fundamental, o carbono possui quatro elétrons de valência, com distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$. Os orbitais de valência se hibridizam em três orbitais híbridos: sp , sp^2 ou sp^3 , onde o sobrescrito refere-se ao número de orbitais p envolvidos na hibridização.

Os materiais conjugados são caracterizados pela alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono da cadeia principal, como pode ser visto na Figura 8a. Assim, a ligação dupla entre dois átomos de carbono adjacentes com hibridização sp^2 , resulta na sobreposição de dois orbitais sp^2 dando origem a ligação σ e a sobreposição dos orbitais p_z em um plano perpendicular ao plano que contém as ligações σ , formando as ligações π (Figura 8b). Os elétrons desemparelhados e deslocalizados das ligações π ao longo da cadeia principal dão origem a uma distribuição aproximadamente contínua de estados energéticos que constituem bandas de energia. Cada ligação dupla de carbono apresenta uma ligação σ , que é uma ligação forte devido à formação de ligações covalentes entre átomos de carbono.

Figura 8. Ilustração do (a) sistema π -conjugado representado pelo trans-poliacetileno, mostrando a alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono da cadeia principal; (b) da hibridização sp^2 para a molécula de eteno com suas respectivas ligações σ e π e (c) níveis de energia dos orbitais moleculares σ e π , onde a menor excitação eletrônica é entre o orbital ligante π e o orbital antiligante π^* .



Fonte: Adaptada da ref. [64].

No entanto, na mesma ligação dupla temos uma ligação π , esta por sua vez é bem mais fraca que a ligação σ , ou seja, menos localizada, o que faz com que os elétrons das ligações π apresentem-se deslocalizados ao longo da cadeia principal. Alguns destes elétrons π , por apresentarem energia de ligação muito menor que a dos elétrons σ , podem ser excitados originando uma pequena condutividade, o que torna os materiais orgânicos que apresentam sistema conjugado não mais isolantes e sim semicondutores [64].

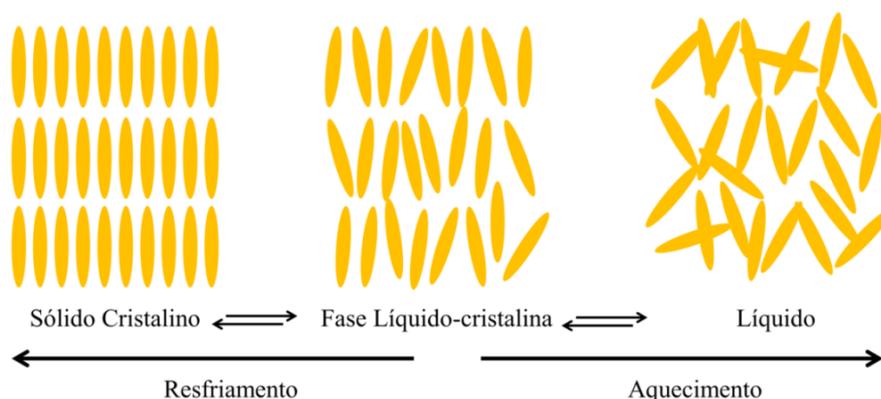
Nos semicondutores orgânicos a BC é conhecida como LUMO (Orbital Molecular mais baixo desocupado, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), e a BV denomina-se HOMO (Orbital Molecular mais alto ocupado, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*). Estes orbitais também recebem a denominação de orbitais de fronteira. Eles são responsáveis pelos processos ópticos e elétricos da molécula. Devido a uma forte interação de ressonância, os orbitais ligantes σ e antiligantes σ^* apresentam *band gap* alto (~ 8 eV), o que torna extremamente difícil ocorrer a injeção de carga a partir dos eletrodos em sólidos moleculares. Consequentemente, quando os orbitais de fronteira são os orbitais σ , as transições σ - σ^* estão no intervalo espectral ultravioleta. Entretanto, se as transições ocorrem entre os orbitais π e π^* , cujo *band gap* é próximo de $2,5 \pm 0,5$ eV, os níveis de energia são favoráveis para a injeção de carga a partir de eletrodos com materiais adequados, e com isso, esta estrutura é propícia para aplicações em semicondutores orgânicos [1]. Estes orbitais são responsáveis pelos processos ópticos de absorção e emissão de luz visível (Figura 8c).

No que diz respeito à mobilidade dos portadores de carga, os materiais orgânicos se baseiam em interações fracas, principalmente de van der Waals e interações dipolo-dipolo entre as moléculas vizinhas. Nos semicondutores orgânicos, as bandas de energia HOMO e LUMO apresentam certa desordem posicional e energética, diferentemente dos semicondutores inorgânicos, os quais possuem duas bandas de energia deslocalizadas separadas por um *band gap*. A densidade de estados nos semicondutores orgânicos é ampliada devido à desordem e pode ser modelada por uma distribuição gaussiana de energia, resultando em estados localizados. Dessa forma, o mecanismo de condução de portadores de carga é realizado por salto (conhecido comumente por *hopping*), ou seja, os portadores de carga saltam de sítio em sítio, ocorrendo para materiais poliméricos e amorfos. Em temperaturas elevadas o transporte de carga é beneficiado, uma vez que os portadores de carga recebem energia necessária para superarem as barreiras, e saltarem entre os estados vizinhos [65].

2.1.3.1 Cristais Líquidos e sua Classificação

Os cristais líquidos (CLs) apresentam um grau de ordem molecular intermediário entre a ordem posicional e orientacional de longo alcance do sólido cristalino, e a desordem posicional de longo alcance do líquido isotrópico, de forma que, com o aumento da temperatura há um aumento no grau de desordem, conforme ilustrado na Figura 9. Os CLs possuem propriedades anisotrópicas como os sólidos cristalinos e propriedades fluidas como os líquidos isotrópicos. Entretanto, assim como nos sólidos, líquidos e gases, as fases líquido-cristalinas são estados termodinamicamente estáveis da matéria. A forma molecular do cristal líquido, as interações moleculares específicas e a auto-organização são fatores importantes, os quais conduzem à formação de diversas fases líquido-cristalinas. Estas mesofases são frequentemente sensíveis a pequenas perturbações, como campo elétrico e magnético e efeitos de superfície [66].

Figura 9. Esquema ilustrativo da relação da mesofase líquido-cristalina com a fase líquida e com a fase sólida.



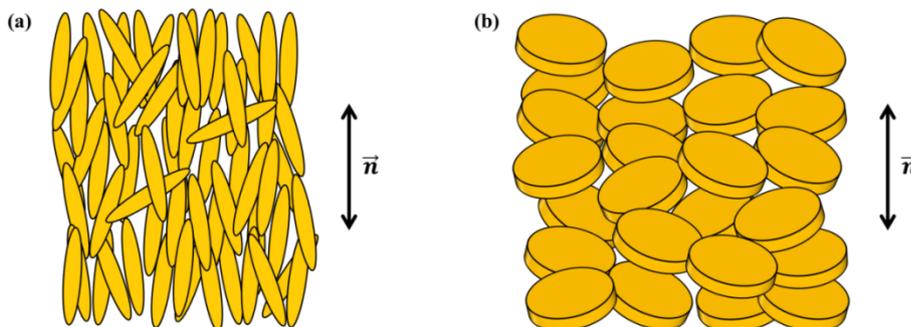
Fonte: Adaptada da ref. [67].

As moléculas que apresentam propriedades líquido-cristalinas são por definição denominadas mesógenos, enquanto que as fases que existem entre a sólida e a líquida são chamadas de mesofases. As mesofases líquido-cristalinas são geralmente divididas em duas categorias: os liotrópicos e os termotrópicos. As mesofases liotrópicas são atingidas por dissolução do material anfifílico (constituído de uma parte polar e hidrofílica e uma parte apolar e hidrofóbica) em solventes adequados, sendo que neste caso, a concentração é o parâmetro mais importante para as transições de fase. As mesofases termotrópicas são alcançadas por efeito da temperatura sobre o material puro ou sobre uma mistura dos

materiais durante o processo de aquecimento do sólido cristalino ou resfriamento do líquido isotrópico. Para que os cristais líquidos termotrópicos exibam mesofase, o mesógeno, isto é, a molécula responsável pela formação da fase líquido-cristalina, deve apresentar característica anisométrica, isto é, apresentar formas alongadas, achatadas, etc. A direção de orientação média das moléculas é fornecida por um vetor unitário chamado diretor (\vec{n}).

Em geral, os cristais líquidos termotrópicos normalmente são divididos em dois grupos, os calamíticos e os discóticos. Os cristais líquidos calamíticos são moléculas que apresentam formato de bastão, como mostra a Figura 10a. Elas representam a maioria das fases líquido-cristalinas tradicionais e formam as fases classificadas em nemática, colestérica e esmética. Os cristais líquidos discóticos apresentam forma molecular de disco (Figura 10b), onde a característica estrutural é a ligação de seis grupos terminais flexíveis a um núcleo rígido. Na fase colunar, as moléculas se auto-organizam em colunas e estas colunas podem se arranjar de formas diferentes, levando às mesofases colunares: hexagonal, retangular, etc. Além disso, as moléculas discóticas também podem exibir a mesofase nemática discótica.

Figura 10. Ilustração dos cristais líquidos termotrópicos na (a) mesofase calamítica e na (b) mesofase discótica, onde \vec{n} representa o vetor diretor.



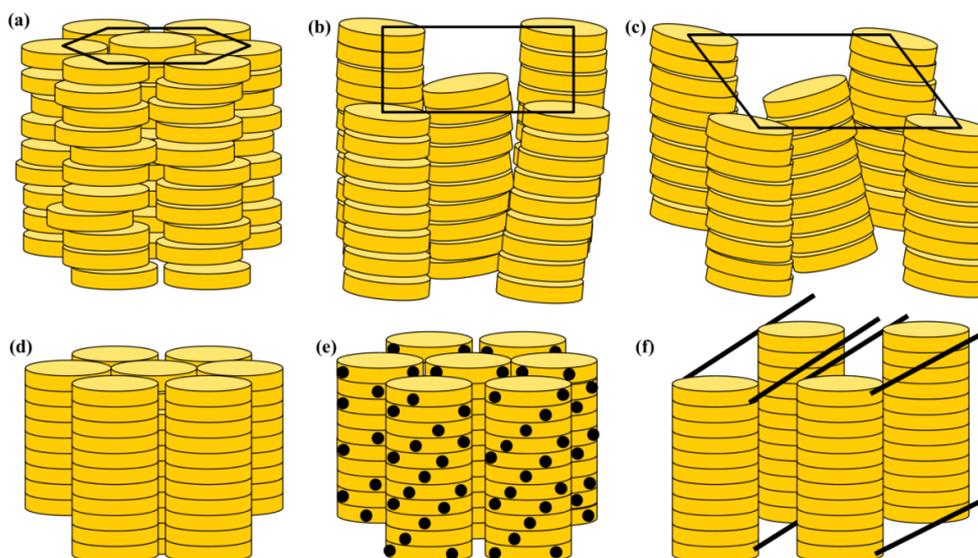
Fonte: Adaptada da ref. [68].

A caracterização da mesofase pode ser feita por diversas técnicas experimentais. A primeira identificação da mesofase é feita por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), a fim de visualizar as texturas características. A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é realizada para determinar as temperaturas de transição de fase e as entalpias associadas com as transições. Utiliza-se a difração de raios X para confirmar o arranjo estrutural, o grau da ordem molecular e o tamanho da molécula. Nesta tese, a identificação da mesofase do composto H1 foi verificada através de microscopia óptica de luz polarizada.

2.1.3.2 Cristais Líquidos Colunares

Com a descoberta dos cristais líquidos discóticos (CLDs) em 1977 por Chandrasekhar, inúmeras pesquisas foram desenvolvidas, muitos esforços foram realizados na exploração dos cristais líquidos discóticos para aplicações em dispositivos eletrônicos orgânicos. S. Kumar fez uma revisão detalhada dos aspectos químicos dos CLDs, e relatou a existência de seis fases colunares distintas: colunar hexagonal (Col_h) (Figura 11a), colunar retangular (Col_r) (Figura 11b), colunar oblíqua (Col_{ob}) (Figura 11c), colunar plástica (Col_p) (Figura 11d), colunar helicoidal (Figura 11e) e colunar lamelar (Figura 11f). As mesofases colunar hexagonal e colunar retangular são as mais comumente observadas. É importante ressaltar que alguns materiais líquido-cristalinos apresentam polimorfismo, ou seja, a existência de mais de uma mesofase colunar.

Figura 11. Ilustração das mesofases colunares (a) hexagonal (Col_h), (b) retangular (Col_r), (c) oblíqua (Col_{ob}), (d) plástica (Col_p), (e) helicoidal e (f) lamelar.

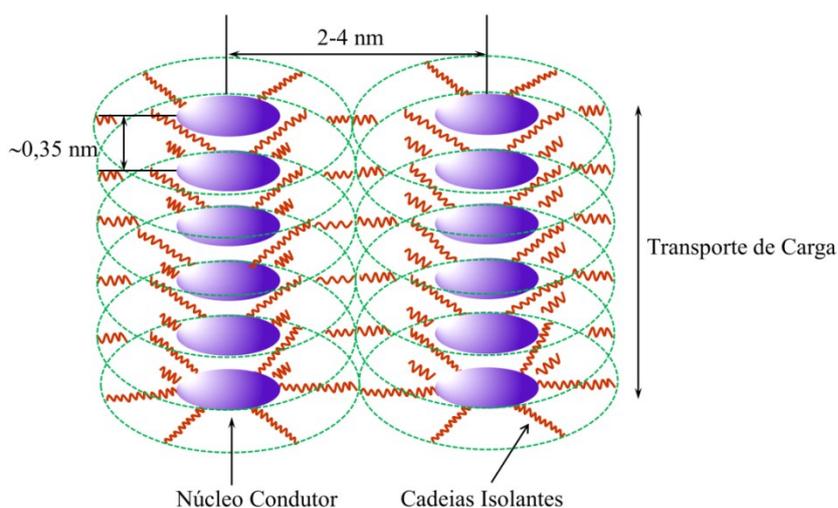


Fonte: Adaptada da ref. [66].

Na mesofase colunar, a distância intracolunar, ou seja, a distância núcleo-núcleo ao longo da direção da coluna é tipicamente da ordem de 0,35 nm (Figura 12), a qual é suficiente para permitir o salto dos portadores de carga entre as moléculas vizinhas, ao longo do eixo colunar. À distância intercolunar, ou seja, a distância entre duas colunas adjacentes é tipicamente da ordem de 2-4 nm, dependendo do comprimento das cadeias laterais. Com isso, as interações entre as moléculas vizinhas dentro de uma mesma coluna (intracolunares) são

mais fortes do que as interações entre as colunas vizinhas (intercolunares). Além disso, as cadeias flexíveis em torno do núcleo atuam como isolantes, levando a anisotropia na mobilidade. As colunas dos CLDs alinhados são referidas como fios condutores quase unidimensionais, de forma que a estrutura do núcleo conjugado regula suas propriedades eletrônicas, enquanto que as cadeias periféricas flexíveis juntamente com os núcleos aromáticos controlam a auto-organização.

Figura 12. Representação da mesofase colunar atuando como um sistema de condução quase unidimensional.



Fonte: Adaptada da ref. [69].

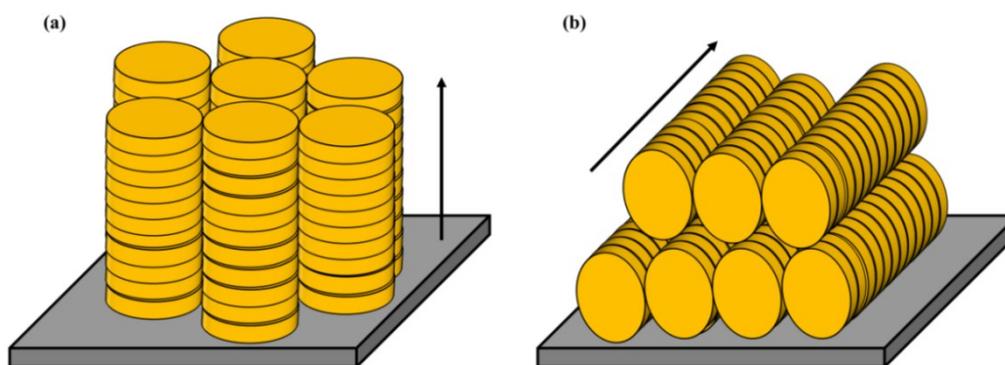
A magnitude da mobilidade de carga nos CLDs é determinada, fundamentalmente, pelo grau de ordem, pelo dinamismo dos discos (movimentos rotacionais e translacionais das moléculas), e pela sobreposição dos orbitais π ao longo das colunas. Com isso, a capacidade de controlar a ordem estrutural e o alinhamento dos CLDs é crucial para se obter uma mobilidade de portadores de carga elevada ($0,2-1,3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [70]. Dependendo do potencial de ionização ou da afinidade eletrônica, os CLDs, sob algumas condições, podem ser portadores de elétrons, ou de buracos ou de ambos. No entanto, na literatura os CLDs, em sua maioria, são transportadores de buracos [71].

Os CLDs possuem propriedades vantajosas para aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos orgânicos, entre elas a capacidade de automontagem de longo alcance, a auto-cura dos defeitos estruturais, a facilidade de processamento, a alta solubilidade em solventes orgânicos e a alta mobilidade dos portadores de carga. As propriedades ópticas

anisotrópicas são as características mais importantes dos CLs para as aplicações em dispositivos. Devido à sua forma e anisotropia de polarização, eles são birrefringentes, exibindo propriedades distintas. Dessa forma, a ordem e, portanto, a birrefringência podem ser manipuladas, por exemplo, com a ajuda de campos magnéticos, elétricos ou ópticos bastante fracos [67].

O alinhamento dos CLDs pode ser obtido de forma homeotrópica (*face-on*) e planar (*edge-on*). O alinhamento *face-on* ocorre quando os discos se alinham com o eixo colunar perpendicular ao substrato e, portanto, o transporte de carga ocorre perpendicular à superfície (Figura 13a), sendo este tipo de alinhamento ideal para dispositivos OSCs e OLEDs. No alinhamento *edge-on* as colunas adotam uma configuração paralela ao substrato e, assim, o transporte de carga ocorre de forma paralela à superfície (Figura 13b), sendo este tipo de alinhamento conveniente para dispositivos OFETs. Diversas técnicas têm sido aplicadas para alinhar CLDs, entre eles o tratamento térmico, a aplicação de campo magnético, campo elétrico e tratamentos de superfícies. Além disso, a partir do lento resfriamento da fase isotrópica, pode-se conduzir ao alinhamento homeotrópico, com o CL confinado entre duas superfícies sólidas [72, 73].

Figura 13. Representação do (a) alinhamento homeotrópico (*face-on*) e (b) alinhamento planar (*edge-on*) da mesofase discótica colunar. A seta na ilustração indica a direção do transporte de carga.



Fonte: Adaptada da ref. [74].

2.2 DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS

A eletrônica orgânica tem crescido muito nos últimos anos, motivada pelas novas aplicações em dispositivos impensáveis pela eletrônica tradicional baseada no silício como semicondutor inorgânico. O interesse nos semicondutores orgânicos é impulsionado pela

premissa da facilidade de processamento através de métodos como impressão ou deposição por solução/evaporação, versatilidade dos processos de síntese e compatibilidade com uma vasta gama de substratos, tais como os vidros transparentes e materiais poliméricos flexíveis [75, 76]. Todos estes aspectos tornam possíveis aplicações em monitores e *displays* flexíveis e CSs capazes de revestir mochilas e guarda-sóis [77].

Dentre os semicondutores orgânicos utilizados estão os polímeros e alguns sistemas moleculares, dentre eles destacam-se os cristais líquidos [78]. A grande vantagem é que os cristais líquidos aliam a organização molecular dos sistemas cristalinos, necessária ao trânsito das cargas, à fluidez de um líquido, facilitando o processamento do material. Além disso, outra característica importante dos cristais líquidos é a resposta a estímulos externos, sendo possível modificar seu empacotamento e organização molecular, e com isso otimizar e controlar as suas propriedades condutoras. Estas características estão correlacionadas com o fato de que os CLs possuem a propriedade de auto-cura dos defeitos estruturais, aumentando a ordem molecular, o qual favorece um longo comprimento de difusão do éxciton, um dos principais parâmetros que determina o desempenho eficiente de dispositivos, como CSs e fotodetectores [79].

Os QDs vêm despontando para aplicações em dispositivos pelas suas características únicas, já citadas anteriormente. Entretanto, é muito comum estes dispositivos serem propostos pela combinação de materiais orgânicos e inorgânicos. Abaixo serão discutidos alguns avanços envolvendo QDs, em especial os de ZnO e da perovskita MAPbBr₃, aplicados como camada ativa em LEDs e CSs.

2.2.1 Diodos Emissores de Luz

LEDs que utilizam QDs (QLEDs, *Quantum dot light emitting diodes*) vêm obtendo excelente desempenho nos últimos anos em relação às tecnologias LED convencionais e LEDs orgânicos (OLEDs) em termos de pureza da cor elevada, estabilidade, baixo custo de produção e a possibilidade de ajuste de comprimento de onda de emissão, controlando-se o tamanho dos QDs, mantendo níveis semelhantes de eficiência [80, 81].

Como já mencionado, os QDs de ZnO têm sido considerados bons candidatos para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos devido seu *band gap* direto de 3,37 eV à temperatura ambiente e pela alta energia de ligação do éxciton de 60 meV. Os QDs de ZnO são uma alternativa ideal à camada transportadora de elétrons devido à sua estabilidade

térmica, menor sensibilidade ao oxigênio e à umidade, além de possuir uma alta mobilidade eletrônica, cerca de $100\text{-}200\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ [82]. O transporte mais eficiente de elétrons equilibra a quantidade de buracos e elétrons na camada ativa, e conseqüentemente aumenta a taxa de recombinação do dispositivo.

Um dos principais motivos para o progresso dos QLEDs é a combinação de arquiteturas utilizando camadas híbridas de QDs de ZnO como camada transportadora de elétrons (ETL - *Electron Transport Layer*) e um polímero como camada transportadora de buracos (HTL - *Hole Transport Layer*). Em um estudo recente [83], QDs de ZnO foram utilizados como ETL para fabricar QLEDs processados por solução, e concluíram que os QDs proporcionaram um equilíbrio de transporte de carga mais eficiente, obtendo valores de luminância de $31 \times 10^3\text{ cd m}^{-2}$, $68 \times 10^3\text{ cd m}^{-2}$ e 4200 cd m^{-2} para os dispositivos com emissão no vermelho, verde e azul, respectivamente.

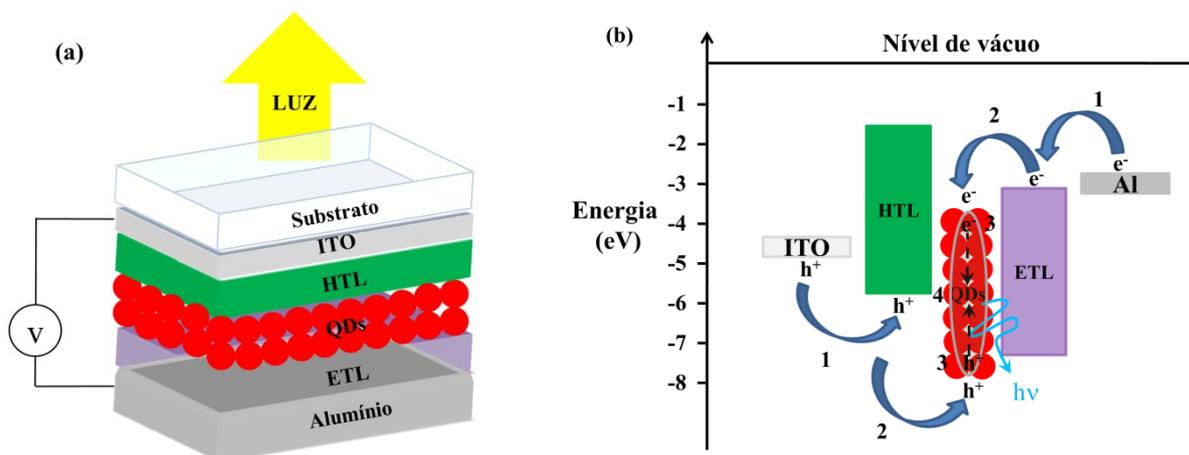
Os PQDs híbridos baseadas em haleto de metilamônio de chumbo (MAPbX_3 , para $X = \text{Br}^-$, Cl^- , I^-) tornaram-se nos últimos anos um dos materiais mais promissores para aplicações em LEDs, devido principalmente, ao seu baixo custo de processamento e elevado PLQY. Pesquisas recentes destacam as emissões verdes altamente luminescentes e a estabilidade dos PQDs de MAPbBr_3 com PLQY acima de 90% e com valores de largura à meia altura das bandas de emissão (FWHM - *Full Width at Half Maximum*) de 19-24 nm, onde o dispositivo alcançou uma luminância de 95 cd m^{-2} sob uma tensão aplicada de 8,8 V [84].

A Figura 14a ilustra a estrutura básica de um LED contendo QDs como camada ativa. A estrutura consiste de uma sobreposição de camadas de filmes finos com a camada ativa de QDs entre uma HTL e uma ETL, além do ânodo transparente de óxido de índio-estanho (ITO), por onde sai a luz, e um cátodo metálico (alumínio). Para a melhora da eficiência do dispositivo, camadas adicionais podem ser inseridas, como camadas bloqueadoras de elétrons e buracos.

Neste dispositivo, a partir da escolha adequada dos materiais para reduzir as barreiras de injeção e com aplicação de potencial direto (positivo no ITO e negativo no Al), (1) portadores de carga positiva (buracos) e negativa (elétrons) são injetados a partir do ânodo e do cátodo, respectivamente. Na situação ideal, (2) o transporte ocorre de forma equilibrada através das camadas HTL e ETL para a (3) formação do par elétron-buraco e conseqüente (4)

recombinação na camada ativa de QDs, resultando na emissão de luz, como mostra o diagrama de energia na Figura 14b.

Figura 14. (a) Arquitetura de um LED usando QDs como camada ativa. (b) O diagrama de energia para este tipo de dispositivo. A injeção e transporte de buracos (h^+) e elétrons (e^-) dentro do dispositivo sob aplicação de um potencial elétrico externo são mostrados.



Fonte: Adaptado da ref. [29].

2.2.2 Células Fotovoltaicas

No campo de CSs, os QDs vêm sendo utilizados com a finalidade de melhorar a eficiência de conversão de energia solar em eletricidade (PCE, do inglês *Power Conversion Efficiency*), dadas as propriedades únicas destes materiais, já relatadas neste trabalho. Entre todas estas vantagens, a construção de CSs de baixo custo e alta eficiência tem sido de particular interesse devido ao seu potencial para atender às crescentes demandas sociais de recursos energéticos limpos e sustentáveis.

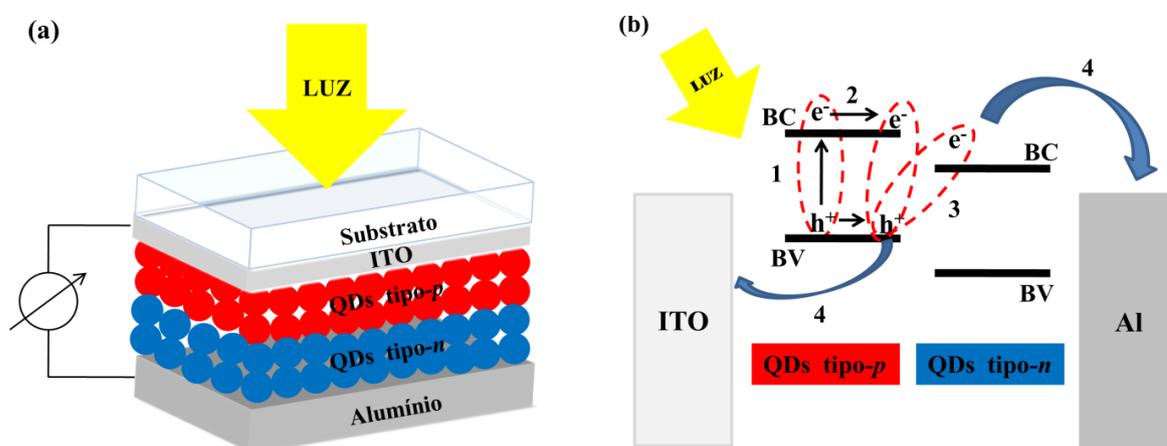
As CSs que utilizam QDs de ZnO têm sido investigadas constantemente [85, 86], devido às vantagens que este material apresenta quando comparado com o filme de TiO_2 , comumente utilizado para este fim. O ZnO tem uma maior mobilidade eletrônica e além disso, pode apresentar estruturas anisotrópicas (como nanofios, nanobastões e nanotubos), resultando em propriedades eletrônicas e ópticas únicas [87, 88]. Zhenxiao Pan e colaboradores publicaram, recentemente, um artigo de revisão sobre CSs sensibilizadas por QDs, retratando muito bem o estado da arte para esta aplicação [89].

Atualmente, os estudos de CSs de QDs de $MAPbBr_3$ ainda são limitados comparados com as perovskitas do tipo *bulk* [90]. No entanto, existem na literatura alguns resultados

recentes muito promissores para futuros dispositivos fotovoltaicos baseados nestes materiais [91, 92].

A Figura 15a ilustra a arquitetura de uma CS sólida de bicamada ou homojunção $p-n$, isto é, contendo uma camada de QD tipo- p (doador de elétrons) e uma camada de QD tipo- n (aceitador de elétrons). Esta bicamada está entre dois eletrodos dissimilares, onde um deles deve ser transparente (ITO) para permitir a incidência de luz nas camadas ativas de QD. O diagrama de energia para este dispositivo é mostrado na Figura 15b.

Figura 15. (a) Arquitetura de uma CS sólida de bicamada de QD. (b) Diagrama de energia para este tipo de dispositivo. e^- (elétrons) e h^+ (buracos) dissociados movendo-se dentro da BC e BV dos QDs, respectivamente.



Fonte: Adaptado da ref. [29].

É fácil de perceber que a CS atua de forma inversa ao LED (Figura 14), onde o objetivo é que a luz seja absorvida pela camada ativa e, através de alguns processos internos de separação e extração de cargas, uma corrente elétrica seja gerada.

O efeito fotovoltaico inicia pela absorção de um fóton, quando o espectro de radiação da luz incidente coincidir com a banda de absorção da camada ativa, promovendo a excitação de um elétron da BV para a BC e gerando um par elétron-buraco ligado, o excitônio (1). Como indicado na Figura 15b, esse processo pode ocorrer tanto no QD tipo- p como no QD tipo- n . O processo seguinte é evitar que a recombinação do excitônio ocorra, gerando emissão de luz. Em CSs sólidas o efeito de recombinação é o maior vilão para diminuição da eficiência do dispositivo. Os excitônios foto gerados difundem até a interface entre os dois materiais (doador e aceitador de elétrons) para serem dissociados (2), mas para isso, o excitônio precisa ser gerado a

uma distância da interface menor que o comprimento de difusão do éxciton, que é a distância que ele pode se mover antes de recombinar. Por esse motivo, a área de contato entre doador/aceitador deve ser grande e a distância entre eles pequena. Em seguida, ocorre a dissociação dos éxcitons em portadores de carga livre (3). Por fim, as cargas separadas sob a ação de um campo elétrico precisam ser eficientemente transportadas em direção aos respectivos eletrodos, onde são coletados gerando corrente elétrica (4).

A eficiência deste tipo de estrutura é limitada pela área de contato relativamente pequena e a grande distância entre as camadas doadora e aceitadora de elétrons. Em virtude disso, a arquitetura de heterojunção de volume de doador e aceitador foi proposta [93, 94], gerando uma blenda entre os dois materiais e criando canais interdigitados, aumentando assim, a eficiência dos dispositivos.

2.3 PROCESSOS FOTOFÍSICOS

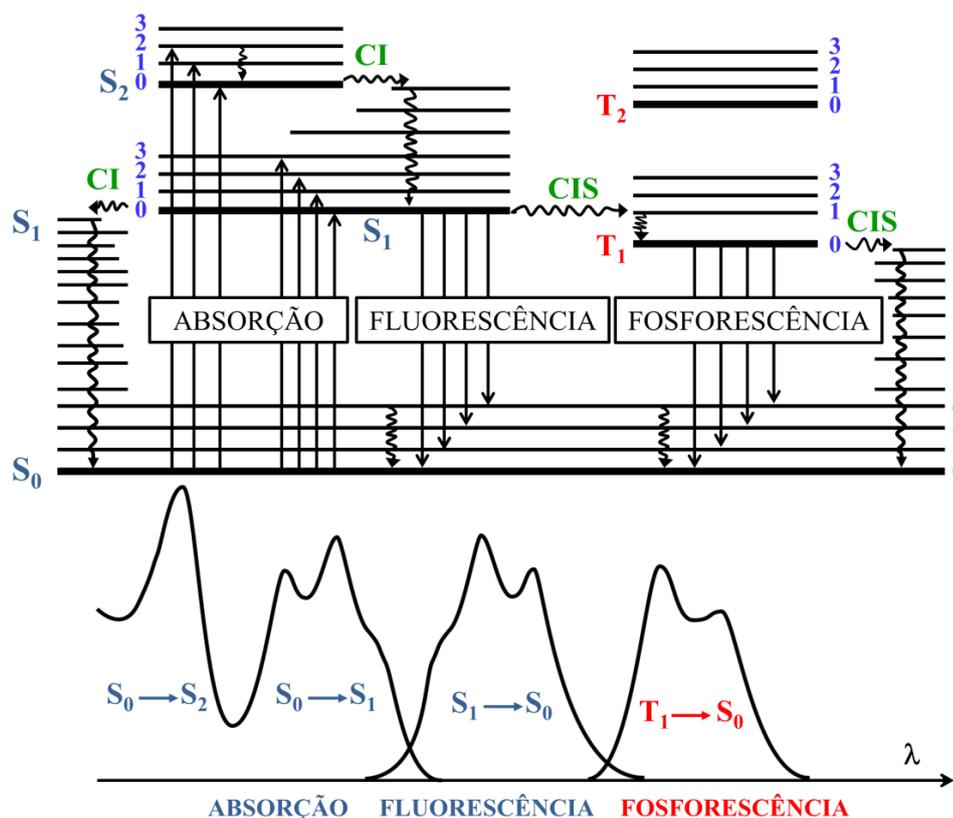
Quando uma molécula é excitada após a absorção de um fóton, ela pode retornar para o estado fundamental decaindo mediante transições radiativas ou não radiativas. O processo pelo qual as moléculas são excitadas e em seguida decaem por meio de transições radiativas é chamado de luminescência. Os mecanismos mais importantes que produzem luminescência em materiais são a eletroluminescência e a fotoluminescência. A eletroluminescência corresponde a emissão de luz causado por um estímulo elétrico como se observa nos LEDs. Já a fotoluminescência é causada por meio de absorção de um fóton, sendo a fluorescência e a fosforescência os processos mais importantes [95]. Em geral, o fóton emitido tem uma energia menor do que o inicialmente absorvido. Na desexcitação de uma molécula, podem ocorrer processos como: conversão interna, cruzamento intersistema, transferência de carga e transferência de energia. Alguns deles serão descritos nesta seção.

2.3.1 Diagrama de Perrin-Jablonski

Os fenômenos envolvidos na interação da radiação eletromagnética com a matéria são ilustrados pelo diagrama de Perrin-Jablonski (Figura 16). Os estados eletrônicos são representados pelo estado fundamental S_0 e pelos estados excitados singletos S_1, S_2, \dots, S_n e tripletos (T_1, T_2, \dots, T_n) com os respectivos níveis energéticos vibracionais 0, 1, 2, sucessivamente.

A absorção de um fóton pode promover as moléculas do S_0 para um dos seus estados excitados singlete S_n . O princípio de *Franck-Condon* considera que as transições entre os estados eletrônicos durante a absorção de um fóton é um processo muito rápido, da ordem de 10^{-15} s, uma vez que esse tempo é muito pequeno para considerar o deslocamento do núcleo [96].

Figura 16. Esquema do diagrama de Perrin-Jablonski e a representação ilustrativa das posições dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência. Os estados eletrônicos singletos fundamental, primeiro e segundo estado excitado são representados por S_0 , S_1 e S_2 , respectivamente. Os estados descritos por T_1 e T_2 correspondem, respectivamente, ao primeiro e segundo estado tripleto excitado. Os níveis vibracionais denotados por 0, 1, 2... estão associados a cada estado eletrônico.



Fonte: Adaptada da ref. [96].

O processo de transição não radiativa entre dois estados de mesma multiplicidade de spin é chamada de conversão interna (CI). Em geral, esse processo é seguido por um relaxamento vibracional até o nível vibracional mais baixo de um estado eletrônico. Esse processo ocorre em um tempo característico da ordem de 10^{-11} - 10^{-9} s [96].

A fluorescência é um processo de transição radiativa que corresponde à emissão de um fóton acompanhada de uma relaxação do estado excitado de menor energia do estado S_1 para o estado fundamental S_0 . O tempo médio para o decaimento da população do estado excitado é denominado tempo de vida do estado excitado. O tempo de vida de fluorescência é da ordem de 10^{-9} - 10^{-6} s. O espectro de fluorescência é geralmente localizado em comprimentos de onda maiores que o espectro de absorção, devido às perdas de energia pelos relaxamentos vibracionais. Esse deslocamento entre os comprimentos de onda da absorção e emissão é chamado de deslocamento de Stokes [96]. Entretanto, na maioria dos casos, o espectro de absorção se sobrepõe parcialmente ao espectro de fluorescência, ou seja, uma fração de luz é emitida em comprimento de onda menor que a luz absorvida. Tal observação parece estar em contradição com o princípio de conservação da energia. No entanto, isto pode ser explicado pelo fato de que em temperatura ambiente uma pequena fração de moléculas está em um nível vibracional acima de zero. Portanto, espera-se que o deslocamento de Stokes seja nulo a baixas temperaturas.

O processo de transição não radiativa entre dois níveis vibracionais de mesma energia pertencentes a estados eletrônicos de diferentes multiplicidades de spin (de singlete para tripleto ou de tripleto para singlete) é chamado de cruzamento intersistema (CIS). Esta transição é, em princípio, proibida. Entretanto, o acoplamento spin-órbita pode torná-la possível. A probabilidade do cruzamento depende dos estados singletos e tripletos envolvidos.

O processo de desexcitação do estado tripleto pode ocorrer mediante uma transição radiativa chamada de fosforescência, ou pode ser não radiativa por relaxação vibracional. Em temperatura ambiente, ocorre um alto número de colisões entre as moléculas favorecendo a relaxação vibracional. A fosforescência pode ser observada em baixas temperaturas. Como a energia do nível vibracional mais baixo do estado tripleto é menor que o do estado singlete mais baixo, o espectro de fosforescência é localizado em comprimentos de onda maiores quando comparado ao espectro de fluorescência [96]. O tempo de vida do estado excitado tripleto ocorre em escala de tempo muito longo, da ordem de 10^{-6} - 10^2 s.

O tempo de vida do estado excitado e o rendimento quântico de fluorescência (Φ_F , razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos) são dois parâmetros muito importantes para a caracterização de uma molécula fluorescente.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

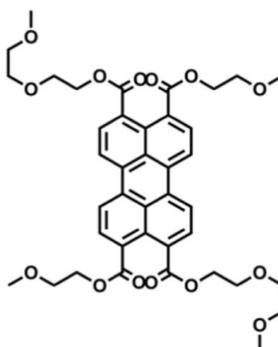
Neste capítulo serão apresentados os materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

3.1 MATERIAIS

Os QDs de ZnO coloidais usados neste trabalho foram sintetizados pelo grupo da Prof^a. Dr^a. Lizandra M. Zimmermann, da Universidade Regional de Blumenau - FURB, em colaboração com o Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos - LOOSA.

O CL colunar usado neste trabalho é derivado do centro aromático perileno e foi sintetizado pelo grupo do Dr. Harald Bock, do Centro de Pesquisa Paul-Pascal, CRPP, Universidade de Bordeaux, na França, em colaboração estabelecida através do projeto CAPES-COFECUB. Os materiais derivados do centro perileno possuem inúmeras aplicações em eletrônica orgânica devido às propriedades como o alto coeficiente de absorção e alto rendimento quântico de fluorescência [97]. A Figura 17 mostra a estrutura molecular do CL, o qual é baseado no centro 3,4,9,10-perileno-tetracarboxílico dianidrido, de peso molecular de 749 g mol^{-1} . Como forma de simplificar a nomenclatura, foi atribuída ao CL a denominação de H1.

Figura 17. Estrutura molecular do material líquido-cristalino 3,4,9,10-perileno-tetracarboxílico dianidrido, denominado H1.



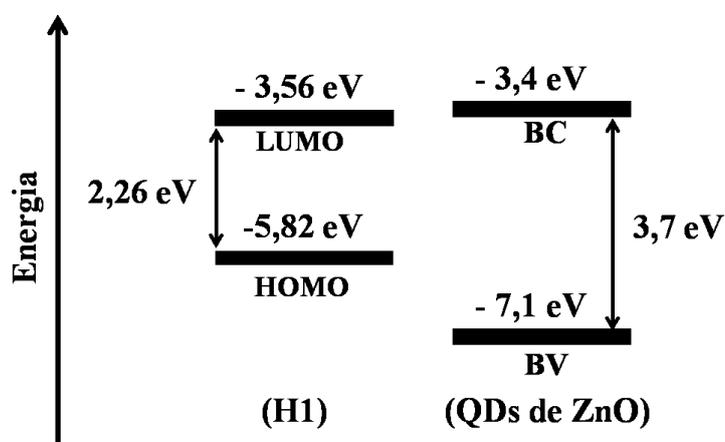
Fonte: Eccher, J., et al. [98].

O composto H1 apresenta mesofase colunar hexagonal (Col_h), sendo esta mesofase estável em uma ampla faixa de temperatura, incluindo a temperatura ambiente. A transição da

mesofase Col_h para a fase isotrópica ocorre em 154 °C [99] e seus níveis de energia HOMO e LUMO são -5,82 e -3,56 eV [100], respectivamente, os quais foram obtidos por voltametria cíclica durante o doutoramento da Prof^a. Dr^a. Juliana Eccher.

Os níveis de energia destes materiais estão representados na Figura 18 e apresentam certa complementaridade eletrônica para ocorrer transferência de carga, podendo ser aplicados em dispositivos eletro-ópticos. Os níveis de energia dos QDs de ZnO, que correspondem a BV e a BC são de -7,1 e -3,4 eV, respectivamente, obtidos na literatura [101].

Figura 18. Diagrama ilustrando os níveis de energia dos materiais H1 e QDs de ZnO.



Fonte: Ilustração elaborada pelo autor.

Dando continuidade no estudo dos QDs, neste trabalho também foram utilizados QDs de perovskita sintetizados no LOOSA, em colaboração com o Dr. Fernando Ely, do Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer, CTI. Os PQDs usados são baseados em brometo de metilamônio de chumbo, MAPbBr₃, onde MA = CH₃NH₃⁺ é um cátion orgânico.

3.1.1 Síntese de QDs Coloidais de ZnO e ZnO + H1

Neste trabalho, a síntese inédita de QDs de ZnO sem estabilizante contendo uma molécula líquido cristalina foram realizadas por catálise básica usando o método sol-gel, baseado na literatura [102, 103], usando o solvente etanol.

Inicialmente, foram preparadas as seguintes soluções estoques: 13,17 mg de acetato de zinco di-hidratado (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, Sigma, 98%) e 12,50 mg de hidróxido de tetrametilamônio (TMAH, Sigma, 97%) foram dissolvidos separadamente em 15 mL de etanol (Synth, 99,99%) e colocadas no ultrassom por 10 minutos para solubilização dos

reagentes. Em seguida, o acetato foi colocado em banho-maria sobre a placa de aquecimento com agitação magnética à temperatura de 60 °C durante 5 minutos. A reação iniciou com a adição lenta da solução de TMAH. O tempo total da reação foi de 120 minutos. A concentração final da dispersão dos QDs de ZnO é de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Para a síntese de QDs de ZnO + H1, foi preparado uma solução estoque do composto H1 em etanol na concentração de $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e para cada concentração escolhida neste trabalho ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) foi calculado o volume tirado da solução estoque para ser colocado no início da reação coloidal.

As sínteses dos QDs de ZnO com a molécula H1 foram realizadas no LOOSA e também pelo grupo da Prof^a. Dr^a. Lizandra Zimmermann.

3.1.2 Síntese de PQDs de MAPbBr₃

As dispersões coloidais dos PQDs de MAPbBr₃ foram preparadas no LOOSA utilizando a técnica de precipitação do “não-solvente”, reportado na literatura [43]. Essa técnica consiste em um método simples e de baixo custo para preparar QDs através da mistura de solventes polares e apolares. A solução precursora é produzida pela dissolução de um sal orgânico, composto de um haleto de metilamônio (MABr), um sal inorgânico de haleto de chumbo (PbBr₂) e os ligantes orgânicos, tais como ácido oleico (AO) e oleilamina (OLA) em um solvente polar, onde os mais comumente usados são a dimetilformamida (DMF) ou o dimetilsulfóxido (DMSO). A adição da solução precursora em um solvente apolar (em volume substancialmente maior) induz ao processo de agregação e conseqüentemente a formação dos QDs. O termo “não-solvente” ou “anti-solvente” refere-se a um solvente onde os precursores sejam insolúveis. As etapas experimentais da síntese dos QDs realizadas neste trabalho estão descritas abaixo.

Inicialmente, foram preparadas três soluções precursoras:

- solução 1: uma mistura contendo 22,39 mg de MABr (Sigma, 99,99%) e 80,74 mg de PbBr₂ (Sigma, 99,99%), correspondente a uma razão molar MABr:PbBr₂ = 1:1,10, foram dissolvidos em 4 mL de DMF (Sigma, 98,8%);
- solução 2: uma mistura de 22,39 mg de MABr e 77,07 mg de PbBr₂, com razão molar MABr:PbBr₂ = 1:1,05, em 4 ml de DMF;

- solução 3: uma mistura de 22,39 mg de MABr e 73,40 mg de PbBr₂, com razão molar MABr:PbBr₂ = 1:1, em 4 mL de DMF.

Todos os precursores foram preparados dentro da glove-box sob atmosfera inerte de N₂. Em seguida, as três soluções foram submetidas à agitação magnética à temperatura ambiente durante 20 min antes e depois da mistura. Logo após, foram adicionados 40 µL de OLA (Sigma, 70,0%) e 0,75 mL de AO (Sigma, 90,0%) em cada solução precursora e foram novamente deixados sob agitação magnética por 5 min para homogeneização, resultando em soluções transparentes. Finalmente, foram adicionados 200 µL das soluções precursoras em 4 mL de 1,2-diclorobenzeno (DCB, Sigma, 99,0%) e submetidos sob agitação magnética vigorosa (~1000 rpm) durante 1 hora. Em seguida, forma-se uma solução coloidal com emissão verde-amarelada, indicando o processo de agregação dos precursores e a formação dos QDs.

Foram também sintetizados QDs de MAPbBr₃ utilizando os solventes apolares tolueno (Sigma, 99,5%) e anisol (Sigma, 99,7%), no qual foi repetido o procedimento descrito acima.

Com o objetivo de analisar a formação dos QDs variando a temperatura, foram sintetizados QDs de MAPbBr₃ utilizando os mesmos solventes apolares (DCB, tolueno e anisol) e submetidas sob agitação magnética vigorosa à temperatura de 60 °C durante 1 hora.

3.1.2.1 Purificação dos PQDs de Perovskita

As dispersões coloidais de MAPbBr₃ sintetizados em DCB e tolueno foram purificados após a síntese por centrifugação a 7000 rpm por 5 min. O sobrenadante foi coletado e o precipitado foi descartado.

A dispersão de MAPbBr₃ em anisol foi purificada utilizando os mesmos parâmetros de velocidade e tempo, mas o sobrenadante que estava totalmente límpida foi descartado e o precipitado foi coletado.

A centrífuga utilizada é da marca Ortoalresa, modelo DIGICEN 21 com velocidade máxima de 16000 rpm e operando em uma frequência de 60 Hz. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Biomimética (LACBio), do departamento de Química da UFSC.

3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

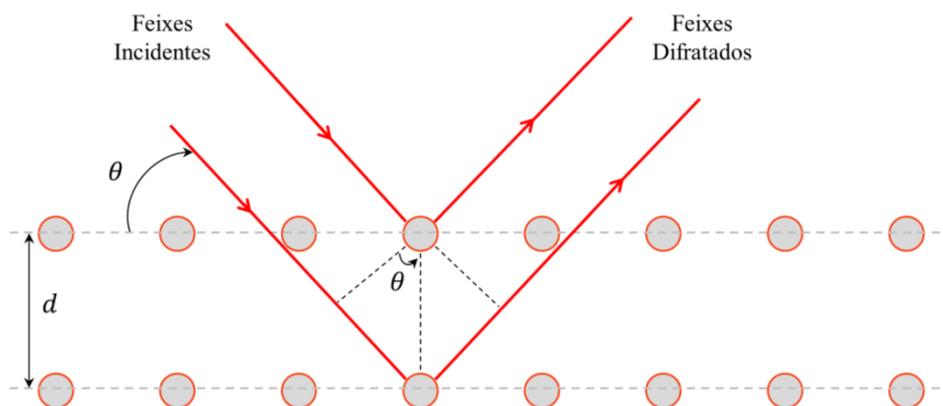
3.2.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

A técnica de MOLP é utilizada para a identificação das mesofases através das texturas características exibidas pelas mesmas e das temperaturas de transição de fase. Neste trabalho, a textura mesomórfica do CL foi obtida utilizando um microscópio óptico de luz polarizada modelo Olympus BH53 no qual possui uma câmera CCD modelo Olympus U-TV0.63XC acoplada ao microscópio para capturar as texturas. Uma placa de aquecimento modelo Mettler Toledo FP82HT Hot Stage foi usada para a realização das análises variando a temperatura das amostras. O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos e Materiais Moleculares, do Departamento de Química da UFSC.

3.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A DRX é uma das principais técnicas de caracterização para identificar a estrutura cristalina dos materiais orgânicos e inorgânicos. A difração de raios X consiste em um espalhamento elástico de fótons por átomos em uma rede periódica. A Figura 19 ilustra os feixes de raios X incidentes que são espalhados de forma especular pelos átomos em diferentes planos cristalinos sofrendo interferência construtiva.

Figura 19. Representação esquemática da lei de Bragg. Dois feixes de comprimento de onda idênticos são refletidos especularmente por dois planos na rede cristalina que estão separados por uma distância d .



Fonte: Adaptada da ref. [104].

Dessa forma, os feixes difratados pelos planos atômicos permitem derivar os espaçamentos de rede usando a lei de Bragg, expressa da seguinte forma:

$$2d \sin \theta = n\lambda_i, \quad (1)$$

onde λ_i é o comprimento de onda do raio X incidente, n é um número inteiro de comprimento de onda, θ é o ângulo de difração no qual o feixe difratado é coletado e d é o espaçamento medido entre os planos cristalinos. A difração de Bragg ocorre somente se $\lambda_i \leq 2d$, isto é, o comprimento de onda do feixe incidente deve ter a mesma ordem de magnitude das distâncias entre os átomos na rede cristalina [25].

O difratômetro utilizado neste trabalho é do modelo Xpert PRO MPD (Multi-Purpose Diffractometer) onde possui um detector modelo X'Celerator e equipado com uma fonte de raios X $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando com 40 kV de tensão e 30 mA de corrente. Esse equipamento pertence ao laboratório multiusuário do Departamento de Física da UFSC.

Para as medidas de DRX realizadas em temperatura ambiente, foram preparados filmes de QDs de MAPbBr₃ depositados por *drop casting* em substratos de vidro.

3.2.3 Caracterização Fotofísica

A caracterização fotofísica dos QDs de MAPbBr₃ e ZnO foram realizadas usando as técnicas de espectroscopia de absorção UV-Vis, fluorescência e rendimento quântico absoluto.

3.2.3.1 Espectrofotometria de Absorção UV-vis e de Fluorescência

As medidas de absorção UV-visível foram realizadas utilizando um espectrofotômetro *Ocean Optics* composto de um detector de luz do modelo USB4000. A fonte de luz utilizada foi da *Ocean Optics* Mikropark, modelo DT-Mini-2-GS, a qual consiste de uma fonte combinada de deutério e de tungstênio-halogênio que contém as regiões UV-visível e do infravermelho próximo (200 nm – 1100 nm). O porta amostra possibilita que as medidas de absorção sejam realizadas em solução e no estado sólido. Durante a realização das medidas foi utilizada um cabo de fibra óptica de 600 μm de diâmetro para transportar o feixe de luz do porta amostra para o detector.

As medidas de absorbância dos materiais foram realizadas em solução e filmes finos. A partir do espectro de absorção, calculou-se a energia do *band gap* óptico (E_g) dos materiais. Para determinar o valor do E_g , foi usado a relação de Tauc [105] a partir da Equação 2:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n, \quad (2)$$

onde α corresponde ao coeficiente de absorção, A é uma constante de proporcionalidade, h é a constante de Plank, ν é a frequência do fóton, E_g é o *band gap* óptico e o expoente $n = 1/2$ para transição direta. O equipamento utilizado pertence ao LOOSA, do Departamento de Física da UFSC.

Nos estudos da interação dos QDs de ZnO com a molécula H1 e da fotocatalise do corante azul de metileno com os QDs, as medidas de absorção foram coletados usando um espectrofotômetro UV-vis Shimadzu modelo UV-1800, o qual pertence ao grupo de Nanoestruturas e Polímeros (GNEP), do Departamento de Química da FURB.

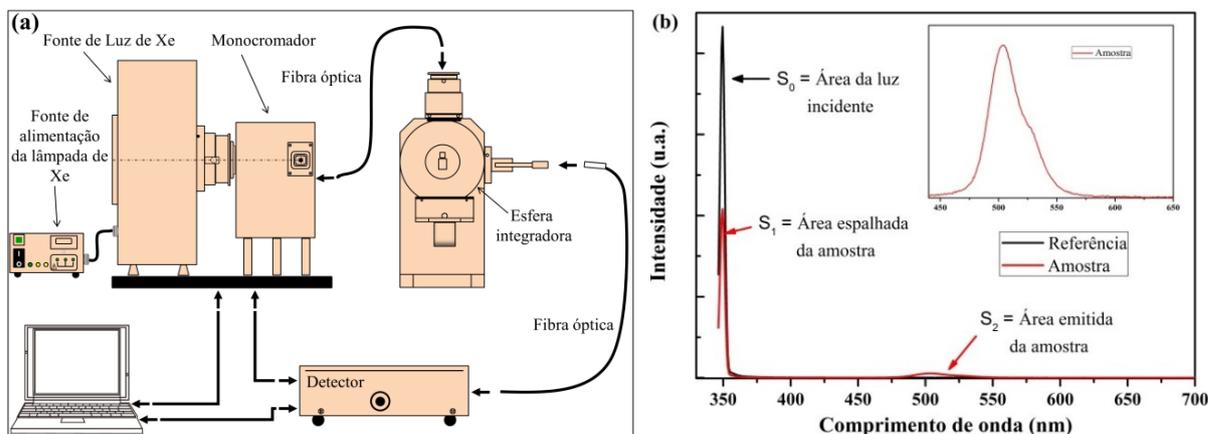
As medidas de fotoluminescência (PL) foram realizadas em solução e filmes a temperatura ambiente utilizando um fluorímetro do modelo F-7000 *Fluorescence spectrophotometer* da Hitachi, no qual possui uma fonte de luz de xenônio de 150 W com comprimento de onda de excitação que varia de 200-900 nm. O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos e Materiais Moleculares, do Departamento de Química da UFSC.

3.2.3.2 Rendimento Quântico Absoluto (PLQY)

As medidas de rendimento quântico absoluto (PLQY) foram realizadas em uma esfera integradora, a qual detecta toda a luz emitida pela amostra excitada, permitindo a medição absoluta da razão entre o número de fótons emitidos de uma amostra pelo número de fótons absorvidos pela amostra: $\Phi = N^{\circ}_{\text{fótons emitidos}}/N^{\circ}_{\text{fótons absorvidos}}$ [106].

O equipamento utilizado é um espectrofotômetro de PLQY da Hamamatsu Photonics modelo C9920-02G, -03G, na qual possui uma lâmpada de xenônio de 150 W, um monocromador que permite que a amostra seja excitada com comprimento de onda de excitação que varia de 350-950 nm, uma esfera integradora e um detector fotônico PMA-12, representado sistematicamente na Figura 20a.

Figura 20. (a) Representação esquemática do espectrofotômetro de PLQY. (b) Exemplo de uma medida da referência e da amostra. S_0 corresponde à área do pico de excitação da referência com comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 350$ nm; S_1 e S_2 representam as áreas integradas dos picos de espalhamento e emissão da amostra, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 20b mostra os espectros de excitação e de emissão obtida na medição da referência e da amostra. Para medir a referência, escolhe-se um comprimento de onda de excitação específico que irá irradiar na esfera integradora na qual a referência está inserida, obtendo assim, um pico de fóton incidente (S_0) no espectro de excitação (ilustrado em linha preta). A amostra é então colocada na esfera integradora e o espectro é medido (ilustrado em linha vermelha), no qual os picos de excitação e emissão indicam o número de fótons não absorvidos (S_1) e emitidos (S_2) pela amostra, respectivamente.

Neste trabalho, as medidas em solução e em filmes finos foram realizadas a temperatura ambiente. Em solução, para minimizar as flutuações é necessário que a banda de máxima absorção possua intensidade de 0,1 no comprimento de onda de excitação. Este equipamento faz parte da infraestrutura do LOOSA.

3.2.4 Caracterização Estrutural e Morfológica

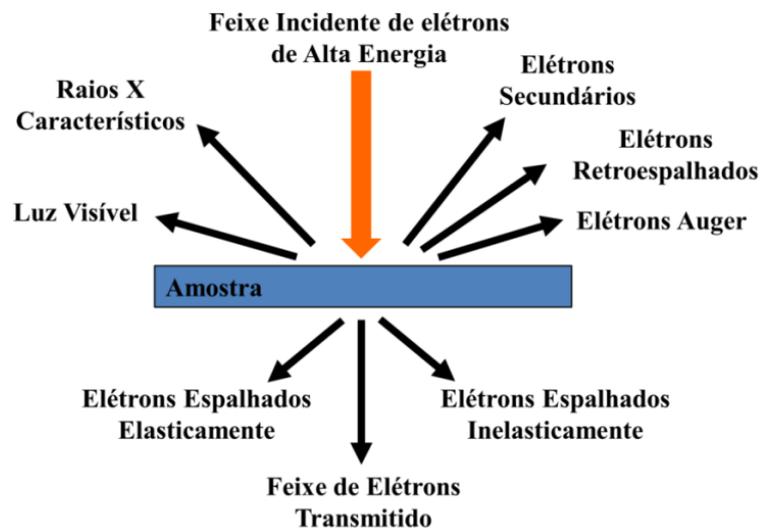
3.2.4.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Para investigar os aspectos estruturais dos PQDs MAPbBr_3 e dos QDs de $\text{ZnO} + \text{CL}$ considerados neste trabalho, estudos com microscopia eletrônica de transmissão foram realizados. Esta técnica de caracterização consiste em utilizar um feixe de elétrons de alta energia (radiação ionizante) tipicamente entre 100 e 300 keV em alto vácuo para irradiar uma

amostra fina, da ordem de 5 a 100 *nm* de espessura, e analisar os diversos sinais gerados. A Figura 21 ilustra os sinais gerados a partir da interação de um feixe de elétrons de alta energia e uma amostra, no qual todos estes sinais podem ser utilizados de alguma forma para estudar a amostra em questão. O principal interesse do TEM está em capturar os elétrons que atravessam a amostra quase sem se desviar da direção do feixe incidente [107]. Assim, este trabalho será utilizado principalmente o feixe de elétrons transmitido e elétrons espalhados elasticamente (sem perda de energia).

Essa técnica foi utilizada para observar a morfologia e estimar o tamanho dos QDs de ZnO e MAPbBr₃, bem como analisar seus planos cristalinos. As medidas de TEM 100 kV da JEOL modelo JEM-1011 e TEM 200 kV da Thermo Electron Corp. modelo JEM-2100 foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina.

Figura 21. Sinais gerados a partir da interação de um feixe incidente de elétrons de alta energia e uma amostra.



Fonte: Adaptada da ref. [107].

3.2.4.2 Microscópio de Força Atômica (AFM)

As medidas de AFM realizadas neste trabalho permitem estudar a morfologia da superfície dos filmes finos dos PQDs de MAPbBr₃, obtendo também através desta técnica parâmetros como rugosidade e espessura. O AFM utilizado neste trabalho é da marca Nanosurf, modelo EasyScan 2 FlexAFM. As medidas foram obtidas utilizando a ponta

TAP150Al-G (ponta de alumínio com frequência de 150 kHz) e dimensões 512×512 linhas. Este equipamento faz parte da infraestrutura do LOOSA.

3.2.5 Estudos Teóricos

O estudo teórico computacional é uma ferramenta importante nas pesquisas e no desenvolvimento de materiais. Através dele é possível modelar a estrutura e propriedades dos compostos. Ele fornece suporte para compreensão de resultados experimentais e formulação de hipóteses. Neste sentido, ele tem se tornado uma ferramenta cada vez mais poderosa e imprescindível na pesquisa.

Os estudos teóricos apresentados na seção de resultados foram incluídos no sentido de corroborar e dar suporte aos resultados experimentais. Eles foram desenvolvidos pelo prof. Dr. José R. Mora, do Departamento de Engenharia Química, da Universidad San Francisco de Quito (USFQ), Equador. Os cálculos foram realizados a partir do programa CRYSTAL 17 [108] empregando a teoria do funcional de densidade (DFT - *Density Functional Theory*).

3.2.6 Caracterização Elétrica

A técnica utilizada para a caracterização elétrica dos LEDs color convertor (LEDs UV, verde comercial e os PQDs de MAPbBr_3) foi a medida de corrente em função do potencial elétrico ($i \times V$). Esta técnica consiste na aplicação da tensão enquanto a corrente é medida. A curva característica geralmente é apresentada independente da área do dispositivo como densidade de corrente em função do potencial ($J \times V$).

Para as medidas do LED de PQDs de MAPbBr_3 usados neste trabalho, um chip de LED UV com um pico de comprimento de onda centrado em 400 nm foi utilizado como componente inferior. Este tipo de fabricação de LEDs usando um chip de LED UV é bastante usado como camadas de conversão de cores em haletos de perovskita [109-111], uma alternativa promissora para futura iluminação em estado sólido.

Nesta tese, as medidas elétricas dos LEDs foram realizadas com um eletrômetro da marca Keithley modelo 2400, o qual pertence ao Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LabSin) do Departamento de Física da UFSC. O eletrômetro é acoplado a uma esfera integradora da Hamamatsu Photonics que coleta a resposta do material. A esfera integradora faz parte da infraestrutura do laboratório LOOSA.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1 Limpeza dos Substratos

A limpeza e o tratamento da superfície do substrato sobre o qual o filme é depositado são de fundamental importância para a obtenção de uma amostra de boa qualidade. As lâminas de vidro ou quartzo foram utilizadas como substratos, na dimensão 1,25 cm × 1,5 cm e submetidas ao processo de limpeza. Inicialmente os substratos foram lavados com detergente e água corrente para eliminar poeira e gorduras. Em seguida, os substratos foram mergulhados em acetona dentro de um béquer e levadas ao banho ultrassônico por 30 minutos para remover traços de detergente e contaminantes orgânicos. Posteriormente, os substratos foram lavados com água ultra-pura (Milli-Q) e o processo anterior foi repetido com álcool isopropílico. Por fim, os substratos foram lavados novamente com água Milli-Q e secos com N₂. O ultrassom utilizado é da marca Unique, modelo USC-1400, operando com frequência de 40 kHz.

3.3.2 Preparo das Soluções

3.3.2.1 Preparação dos QDs Coloidais de ZnO e do Composto H1

Todas as sínteses dos QDs de ZnO foram feitas em etanol, com concentração fixa de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Foi preparado uma solução estoque do composto H1 também em etanol, na concentração de $1,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($1,0 \text{ mg mL}^{-1}$), a qual foi mantido sob agitação magnética por aproximadamente 24 horas à temperatura ambiente, a fim de obter a homogeneização. Para que essa solução seja colocada na dispersão coloidal no início da rota sintética cujo volume final é de 30 mL, foi recalculado o volume no qual a concentração final do composto H1 no sistema coloidal, onde duas dispersões foram feitas, sejam de $1,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

As medidas de absorção UV-vis e fluorescência dos QDs de ZnO foram realizadas em etanol para a concentração de $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. As medidas da dispersão coloidal contendo o composto H1 foram feitas nas seguintes concentrações:

- $9,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, para a dispersão no qual o composto H1 possui a concentração igual a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

- $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, para a dispersão na qual o composto H1 possui a concentração igual a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Para obter estas concentrações descritas acima, foram retiradas alíquotas de 500, 200 e 500 μL das dispersões preparadas anteriormente (concentrações de $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dos QDs de ZnO puro, $1,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ dos QDs de ZnO com o composto H1, respectivamente) e diluídas em 2,0 mL de solvente (referência). Antes de cada medida, as dispersões foram submetidas à agitação magnética à temperatura ambiente, a fim de se obter a homogeneização.

Para as medidas de TEM, as dispersões dos QDs de ZnO e dos QDs com o composto H1 foram previamente diluídas em etanol em uma proporção de 1:10 (150 μL da dispersão em 1,35 mL de solvente) e em seguida foram depositadas em grids de cobre de 300 mesh revertidos com carbono, modelo Formvar, e seco ao ar em temperatura ambiente durante 1 hora.

3.3.2.2 *Ensaios de Titulação no Estudo da Interação dos QDs de ZnO com o Composto H1*

Uma solução do composto H1 foi preparada na concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ usando etanol como solvente. Os QDs de ZnO na concentração $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de foram adicionados ao titulante (H1) a fim de manter constante sua concentração durante as adições de H1. A titulação consistiu em 2 mL do titulado (QDs de ZnO) na concentração de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Foram adicionadas sucessivamente 20 μL da solução de H1 sobre o ZnO. Após cada adição, os espectros de absorbância foram coletados.

3.3.2.3 *Preparação das Soluções no Estudo da Fotodegradação do Azul de Metileno com os QDs de ZnO e ZnO + H1*

Os ensaios de fotocatalise foram realizados usando um balão volumétrico de 5,0 mL como reator. Este balão foi colocado em um sistema de refluxo em água para manter a temperatura ambiente (23 a 25 °C) sob agitação magnética constante. Foram adicionados no balão 100 μL de uma solução estoque de azul de metileno a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para obter uma concentração final de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ dentro das dispersões coloidais de QDs de ZnO ($2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e ZnO + H1 ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). O sistema de reação foi irradiado por luz solar por duas horas. As alíquotas do sistema irradiado foram colhidas e analisadas por absorbância,

no modo varredura na faixa de 200 a 700 nm em tempos de reação de 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 e 120 minutos. A cinética da fotodegradação foi tratada usando a Equação 3:

$$\text{Abs} = [A_f + (A_0 - A_f)] e^{(-k_{obs}t)}, \quad (3)$$

onde o termo Abs representa a absorvância no comprimento de onda de máxima absorção do azul de metileno (655 nm) em cada tempo t; os termos A_0 e A_f correspondem as absorvâncias inicial e final, respectivamente, e k_{obs} é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

3.3.2.4 Preparação dos PQDs Coloidais de MAPbBr₃

Os PQDs de MAPbBr₃ foram sintetizados em três solventes diferentes: DCB, tolueno e anisol. As medidas de absorção UV-vis e fluorescência foram realizadas utilizando 4 mL de solvente e alíquotas de 70, 40 e 35 µL das soluções preparadas dos PQDs purificados dispersos em DCB, tolueno e anisol, respectivamente.

Para a produção dos filmes, as soluções dos PQDs purificados nos respectivos solventes foram submetidos a um fluxo suave de nitrogênio para secagem do solvente. Em seguida, todas as amostras foram redispersas em tolueno com concentração de 22 mg mL⁻¹. Por fim, as soluções foram mantidas em banho ultrassônico por 1 hora, a fim de se obter uma melhor dispersão coloidal. Todos esses procedimentos foram feitos à temperatura ambiente.

Para as medidas de TEM, todas as soluções dos PQDs de MAPbBr₃ foram também submetidas a um fluxo de nitrogênio a fim de obter as amostras em pó. Em seguida, as amostras foram redispersas em álcool isopropílico e depositadas em grids de cobre revertidos com carbono e seco ao ar em temperatura ambiente durante 1 hora.

3.3.3 Deposição dos PQDs de MAPbBr₃ em Filmes

O método utilizado na deposição dos filmes dos PQDs foi a deposição por *spin coating*, que consiste em depositar o material sobre o substrato e, através da força centrífuga, o material é espalhado homogeneamente sobre o substrato, formando um filme fino. Neste método, a viscosidade da solução, a concentração, a velocidade de rotação e o tempo de deposição são parâmetros importantes para se obter a espessura do filme.

Os filmes finos dos PQDs de MAPbBr₃ foram produzidos a partir das soluções provenientes da redispersão em tolueno das amostras sintetizadas em DCB, tolueno e anisol.

A concentração de todas as soluções foi de 22 mg mL⁻¹ e foram depositadas com velocidade de 2000 rpm por 30 s.

Os PQDs foram depositados sobre uma matriz polimérica poly-TPD. A solução de poly-TPD em clorobenzeno, com concentração de 10 mg mL⁻¹, foi deixada sob agitação magnética por 20 minutos a temperatura de 80 °C e filtrada com um filtro PTFE da marca Chromafil com poros de diâmetro 0,45 µm. Por fim, o poly-TPD foi depositado com os seguintes parâmetros: 2000 rpm durante 30 s. Após a deposição do poly-TPD, foi feito um tratamento térmico de 180 °C por 40 minutos dentro de um ambiente sob nitrogênio inerte (glove-box).

Neste trabalho, o equipamento *spin coater* utilizado é da marca CHEMAT Technology, modelo SM-100. A placa de aquecimento usada é da marca Kasvi, modelo K40-1820H, os quais pertencem ao LOOSA.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e as discussões. A primeira seção aborda as caracterizações do sistema coloidal obtido pela síntese inédita dos QDs de ZnO assistida pela molécula H1. A segunda seção trata da caracterização e aplicação em LEDs de PQDs de MAPbBr₃ para três dopagens diferentes de chumbo.

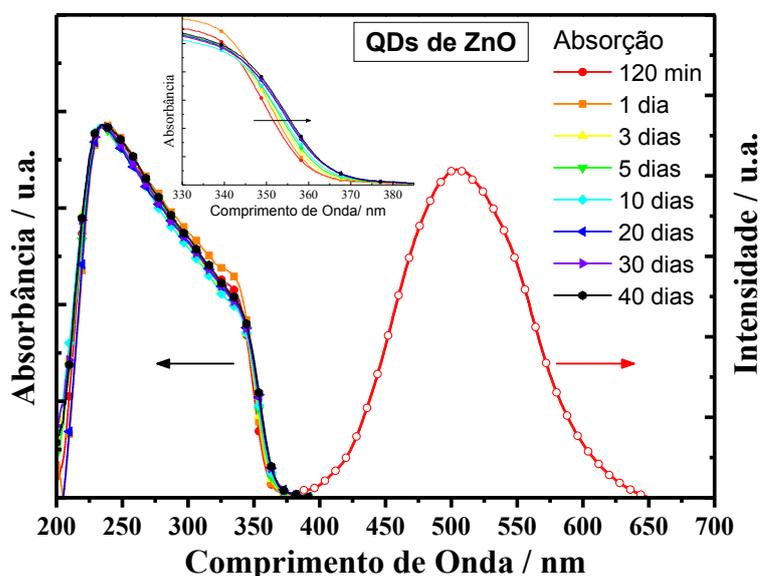
4.1 CARACTERIZAÇÕES DO SISTEMA OBTIDO PELA SÍNTESE DOS QDs de ZnO NA PRESENÇA DA MOLÉCULA H1

4.1.1 Caracterização Fotofísica

Foram realizadas duas sínteses de QDs sem estabilizante: ZnO puro e ZnO + H1. Após o término das sínteses (120 min de reação), foram retiradas alíquotas em diferentes dias e caracterizadas por espectrofotometria de UV-Vis e PL.

A Figura 22 apresenta os espectros de absorbância obtidos ao longo da evolução temporal da dispersão coloidal dos QDs de ZnO puro em etanol, e armazenada em temperatura ambiente.

Figura 22. Espectros de absorção da evolução temporal das dispersões coloidais dos QDs de ZnO ($2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) puro durante 40 dias, onde a reação foi interrompida após 120 min e o espectro de PL após 120 min de reação. O comprimento de onda de excitação foi de $\lambda_{ex} = 335$ nm.



Observa-se um leve deslocamento do espectro de absorção em direção a maiores comprimentos de onda de 120 min a 40 dias, como mostra o *inset* na Figura 22. Na amostra retirada após 120 min, os QDs apresentam um *band gap* óptico de $E_g = 3,50$ eV (Figura 23a). Em um trabalho realizado por Zimmermann e colaboradores [103], os resultados experimentais usando o procedimento sintético sol-gel foram determinados utilizando 2-propanol como solvente, onde, sem estabilizante, as nanopartículas de ZnO cresceram até o limite do valor energético associado ao ZnO *bulk* (3,37 eV) após 120 minutos de reação. Depois de 40 dias, o *band gap* foi de 3,45 eV (Figura 23b).

Através do espectro de absorção é possível avaliar se os nanocristais de ZnO estão no estado de confinamento quântico. De acordo com a literatura [112], se o *onset* da banda de absorção do ZnO for >367 nm, a energia do *band gap* corresponde à fase *bulk*. Assim, com 120 min após o término da síntese, o *band gap* de 3,50 eV corresponde ao regime de confinamento quântico e mesmo após 40 dias, os nanocristais ainda apresentam efeitos de confinamento quântico.

O espectro de emissão dos QDs de ZnO obtido em 120 min é mostrado na Figura 22. A região de emissão foi observada no intervalo de 400-650 nm, com máximo em 505 nm, o que é típico para emissão dos QDs de ZnO.

A Figura 24 apresenta os espectros de absorção e emissão em solução da molécula H1 para duas concentrações: $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

Figura 23. Determinação do *band gap* óptico dos QDs de ZnO após (a) 120 min de reação e (b) após 40 dias de armazenamento, a temperatura ambiente.

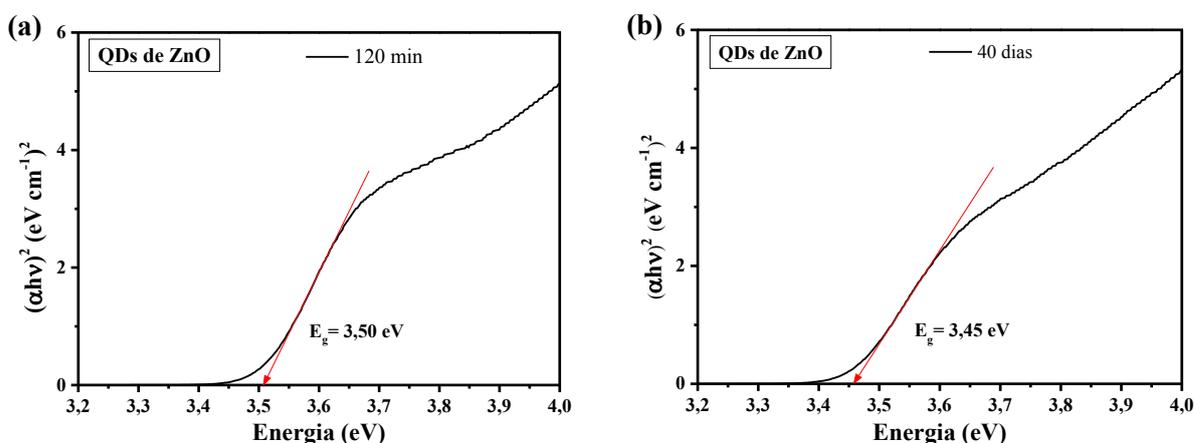
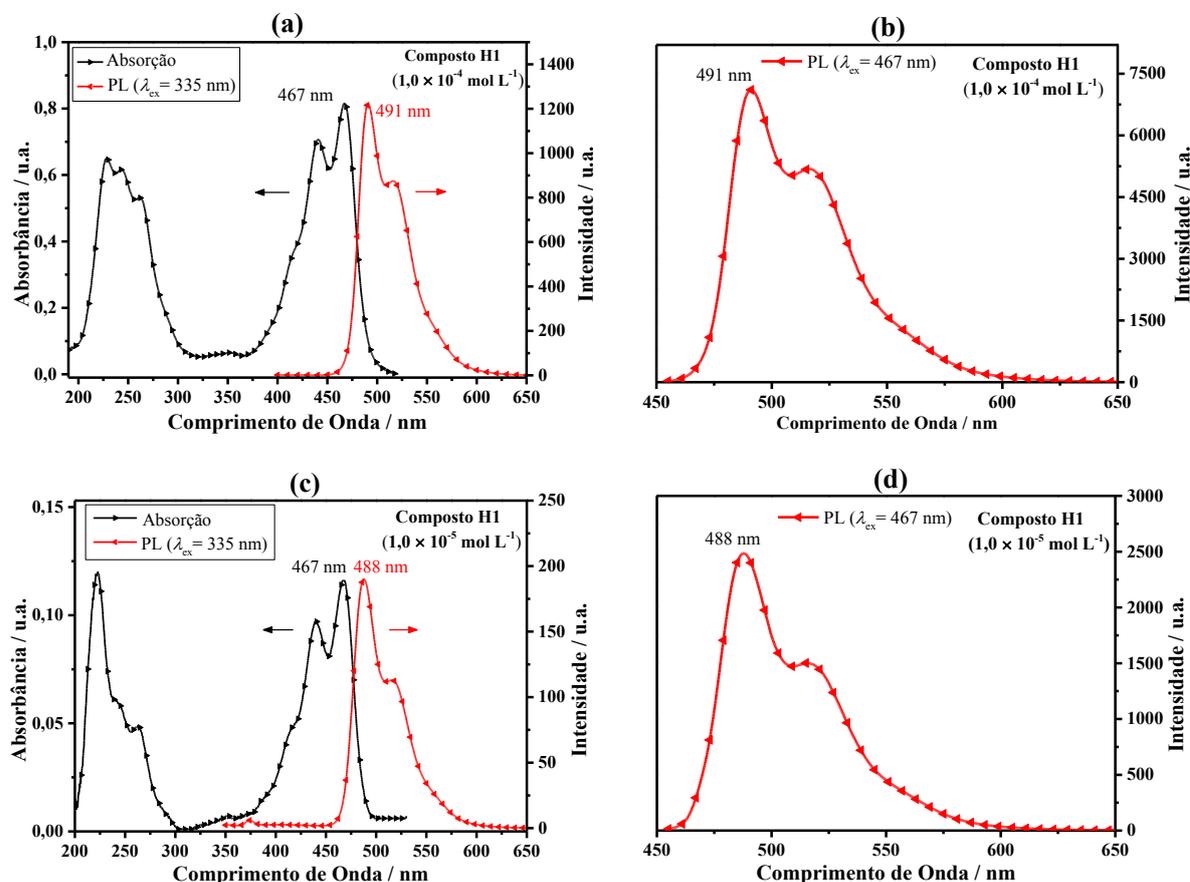


Figura 24. Espectros de absorção e emissão do composto H1 em etanol nas concentrações de (a) e (b) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (c) e (d) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, a temperatura ambiente. Os espectros de PL em (a) e (c) foram excitados em $\lambda_{\text{ex}} = 335 \text{ nm}$ e em (b) e (d) foram excitados em $\lambda_{\text{ex}} = 467 \text{ nm}$.



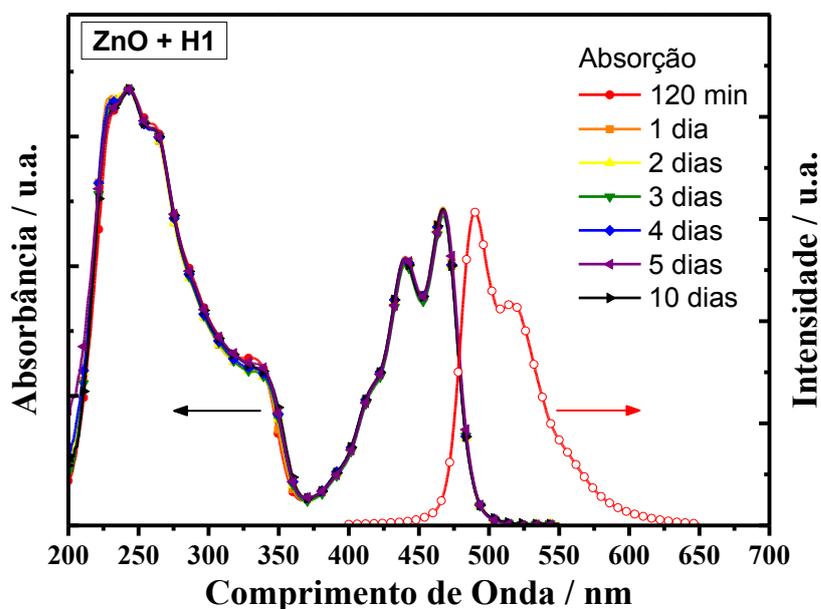
O espectro de absorção (linha preta) apresenta três bandas características do centro perileno na região visível. Estas bandas foram observadas em 415, 440 e 467 nm, com máximo de absorção em 467 nm. Os espectros de emissão (linha vermelha), obtidos a partir da excitação no comprimento de onda de máxima absorção, em 467 nm, mostram duas bandas bem definidas em 491 e 516 nm, com máximo em 491 nm para a concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e em torno de 488 nm para a concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Ao comparar com os QDs de ZnO, o composto H1 oferece uma banda de absorção adicional de 380 a 500 nm, o que aumentaria a absorção de luz do sistema composto, sendo atrativos para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Por outro lado, a PL de ambos está na mesma região espectral, sendo mais amplo para os QDs de ZnO.

A Figura 25 mostra os espectros de absorção dos QDs de ZnO sintetizados na presença da molécula H1 na concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e medidos após a síntese em diferentes

dias. Os espectros de absorção dos QDs tiveram *onset* em 361 nm e não foi observado nenhum deslocamento para maiores comprimentos de onda em relação aos QDs puro. Observa-se também que os espectros de absorção correspondem à soma dos compostos individuais, enquanto a PL possui perfil idêntico ao composto H1 puro (Figura 24), mesmo excitando na banda característica dos QDs em 335 nm, onde a absorção de H1 é muito baixa.

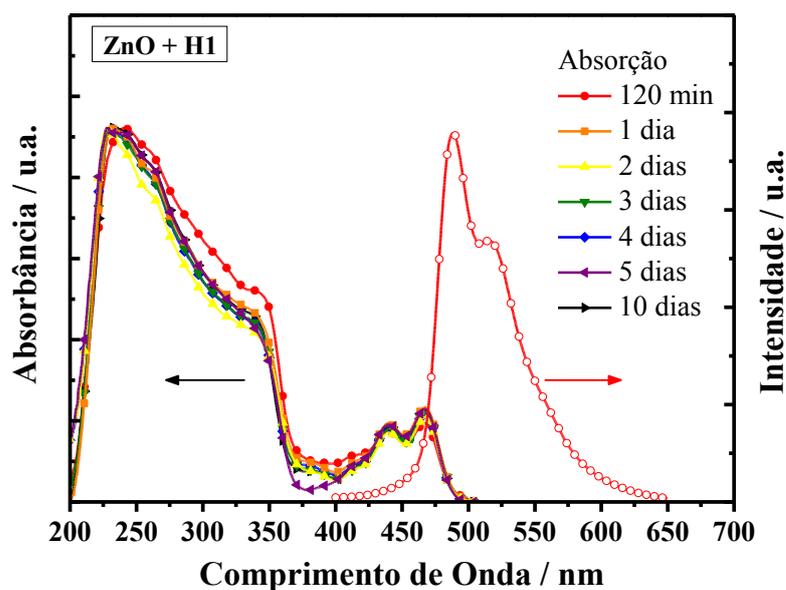
Após 10 dias de armazenamento, os QDs mostram as mesmas características. O *onset* é o mesmo que no caso dos QDs de ZnO puro, indicando que o estado de agregação não é afetado pela presença das moléculas de H1 durante a reação.

Figura 25. Espectros de absorção da evolução temporal das dispersões coloidais dos QDs de ZnO ($2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) + H1 ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) sem estabilizante durante 10 dias e o espectro de PL após 120 min de reação. O comprimento de onda de excitação foi de $\lambda_{\text{ex}} = 335 \text{ nm}$.



A Figura 26 apresenta os espectros de absorção dos QDs de ZnO com a molécula H1 na concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ medidos após 120 min de reação e durante 10 dias.

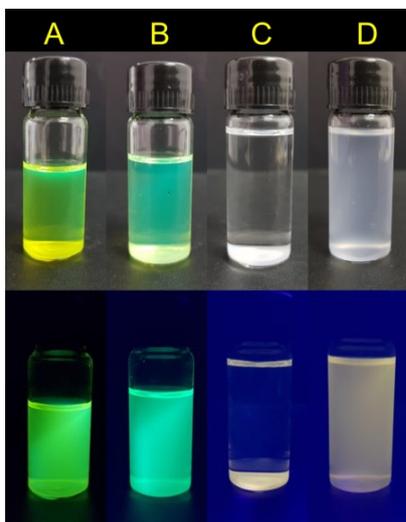
Figura 26. Espectros de absorção da evolução temporal das dispersões coloidais dos QDs de ZnO ($2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) + H1 ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) sem estabilizante durante 10 dias e o espectro de PL após 120 min de reação. O comprimento de onda de excitação foi de $\lambda_{\text{ex}} = 335 \text{ nm}$.



Após 10 dias de armazenamento a temperatura ambiente, observa-se que o espectro de absorção não apresenta mudança significativa comparado com o espectro em 120 min, onde o *onset* não muda com a evolução do tempo, indicando novamente que o estado de agregação dos QDs não é afetado pela presença do H1. O espectro de emissão obtido excitando em 335 nm indica a emissão do composto H1 e foi similar ao obtido para a concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

A Figura 27 mostra uma imagem das dispersões coloidais dos QDs de ZnO puro e dos dois sistemas de ZnO + H1 sob luz ambiente (em cima) e sob excitação de luz UV a 365 nm (em baixo). Após uma semana, a dispersão sem H1 precipita no fundo do recipiente, sendo mais evidente sob iluminação UV, onde apresenta uma fluorescência amarela (Figura 27C). Por outro lado, as Figuras 27A e 27B mostram que, com concentrações de H1 de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, respectivamente, a dispersão é estável. Surpreendentemente, as moléculas de H1 atuam como estabilizadoras das dispersões coloidais dos QDs de ZnO, como foi mostrado de forma semelhante por Vashchenko e colaboradores [113], onde os QDs de CdSe/ZnS foram dispersos em um CL nemático, resultando na formação de colóides termodinamicamente estáveis.

Figura 27. Fotografias das dispersões coloidais de QDs de ZnO com adição do composto H1 no início da reação nas duas concentrações ($1,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em (A) e (B), respectivamente; e com QDs de ZnO puro (C e D). As dispersões em cima estão sob luz ambiente e em baixo sob luz UV ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm). A concentração de $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ dos QDs de ZnO é a mesma em todas as dispersões. (D) representa (C) após a agitação da solução durante 5 min.



As soluções da Figura 27 são exatamente a síntese das Figuras 22, 25 e 26 após 1 ano de armazenamento à temperatura ambiente. A Figura 27D mostra a dispersão da solução da Figura 27C após a agitação durante 5 min, onde a emissão amarela dos QDs de ZnO pode ser vista homogeneamente na solução.

As medidas de rendimento quântico absoluto de fotoluminescência (PLQY) foram realizadas em solução, conforme relatado na seção 3.2.4.2. Os valores obtidos da PLQY excitados em $\lambda_{\text{ex}} = 467$ nm do composto H1 foi 84% e dos QDs de ZnO puro foi 15% ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm, limite inferior do equipamento).

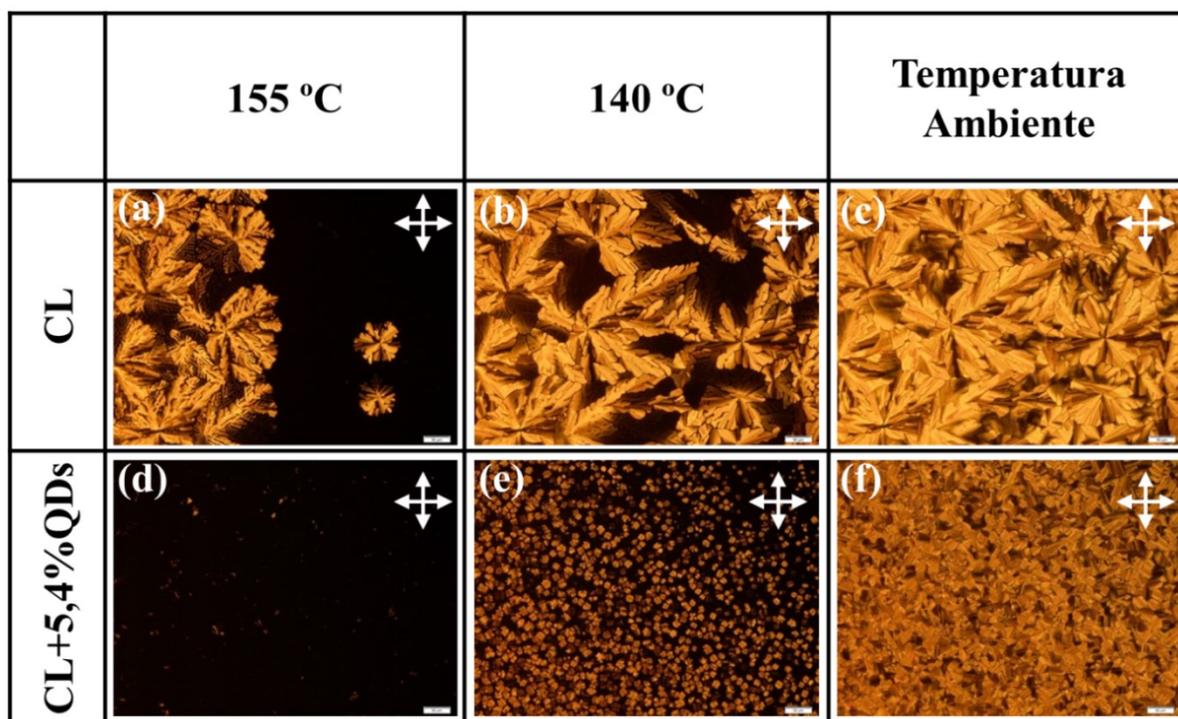
4.1.2 Caracterização Mesomórfica

A alteração nas texturas da mesofase do composto H1 dopado com QDs foi estudada através das micrografias de MOLP. As texturas ópticas foram capturadas durante o processo de resfriamento do CL a partir da fase isotrópica até a temperatura ambiente. A Figura 28 mostra as imagens gravadas do composto H1 puro e do H1 dopado com a concentração de 5,4% em massa de QDs de ZnO nas temperaturas de (a, d) 155 °C, (b, e) 135 °C e (c, f) 25 °C, respectivamente, para uma taxa de resfriamento de 5 °C min⁻¹.

As imagens obtidas em 155 °C mostram que o CL puro já entrou na mesofase Col_h , enquanto que o CL dopado com QDs ainda está na fase isotrópica, indicando que os QDs perturbam a ordem molecular do CL, diminuindo a temperatura de transição isotrópico- Col_h . Para a amostra dopada foi possível observar que a transição para a mesofase Col_h ocorre apenas em torno de 140 °C (Figura 28e) indicando a incorporação dos QDs na rede do CL. A formação de domínios menores para a amostra dopada concorda com o fato de que os QDs perturbam a ordem molecular do CL, sem, entretanto, destruir a organização Col_h .

Comparando as imagens obtidas do CL puro em 155 °C (Figura 28a) e a temperatura ambiente (Figura 27c), é possível observar que a textura típica da mesofase Col_h é preservada. As regiões observadas apresentam domínios planares e textura focal cônica típica da mesofase Col_h . A textura obtida à temperatura ambiente para o CL dopado com QDs (Figura 28f) é conhecida como mosaico e também indica uma organização colunar com arranjo hexagonal [114].

Figura 28. Imagens de MOLP do composto H1 (a, b, c) e do H1 dopado com 5,4% de QDs de ZnO (d, e, f) observadas em (a, d) 155 °C (b, e) 135 °C e (c, f) temperatura ambiente, respectivamente. As imagens foram capturadas com a amostra confinada entre duas laminulas de vidro e colocada entre os polarizadores cruzados do MOLP. A ampliação das imagens é de 100×. A barra de escala corresponde a 50 μm .

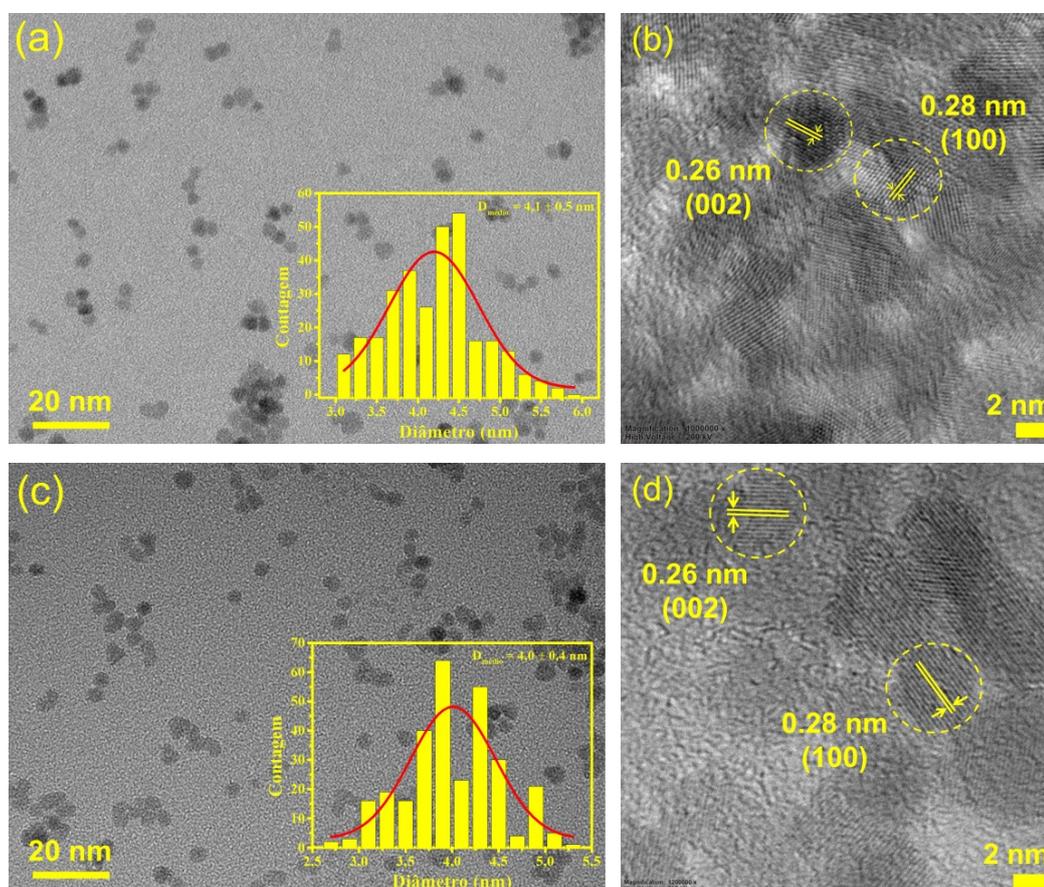


4.1.3 Caracterização Estrutural

A estrutura cristalina dos QDs de ZnO foi caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Foram utilizadas várias imagens de TEM para o cálculo da distribuição de tamanhos dos QDs. Usando a barra de escala como referência, foi calculado o valor médio e o desvio padrão dos diâmetros dos QDs. A Figura 29a mostra uma imagem de TEM dos QDs de ZnO puro, onde o diâmetro dos QDs medido foi de $4,1 \pm 0,5$ nm, com uma dispersão de tamanhos em torno de 13%. O histograma dos resultados está inserido na Figura 29a.

A Figura 29c mostra uma imagem de TEM da amostra de QDs de ZnO com a adição do composto H1. O diâmetro dos QDs medidos foi de $4,0 \pm 0,4$ nm, com uma dispersão de tamanhos em torno de 10%, como pode ser visto no histograma dos resultados inserido na Figura 29c.

Figura 29. Imagens de TEM e os histogramas de distribuição de tamanhos das amostras preparadas dos (a) QDs de ZnO puro na concentração de $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ e dos (c) QDs com o composto H1 ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹). Imagens de HRTEM de alta resolução dos (b) QDs de ZnO puro e (d) dos QDs com o composto H1. As ampliações das imagens de HRTEM são de 1200000× e 1000000×, respectivamente.



As Figuras 29b e 29d mostram as imagens de TEM de alta resolução (HRTEM - *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) das amostras dos QDs de ZnO puro e dos QDs com o composto H1, respectivamente.

Foram obtidos a partir destas imagens os mesmos espaçamentos interplanares de 0,28 nm e 0,26 nm, correspondentes aos planos (100) e (002), respectivamente. Essa estrutura cristalina é compatível com a fase hexagonal wurtzita do ZnO, de acordo com o respectivo cartão cristalográfico ICSD 34477 [115]. Estes resultados mostram que não há influência da presença do composto H1 durante a síntese dos QDs de ZnO.

4.1.4 Estudo da Interação de QDs de ZnO com o composto H1

A Figura 30 mostra as mudanças espectrais na região UV-vis que ocorrem com os QDs de ZnO com as adições de solução do composto H1. Observa-se que com a primeira adição da solução de H1, concentração de $9,90 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, ocorre uma diminuição da absorvância referente ao ZnO em 345 nm, a qual está associada às primeiras interações entre os QDs e o composto H1 [116]. Posteriormente, à medida que a concentração de H1 aumenta, a absorvância em 345 nm diminui até um ponto mínimo e depois começa a aumentar, como mostra o *inset* na Figura 31a correspondente à seleção retangular na Figura 30. Por outro lado, as bandas de absorção do H1 em 440 e 468 nm continuam crescendo. Através desses dados apresentados na Figura 30, foi calculada a razão da concentração em quantidade de matéria [117, 118] entre ZnO e H1, resultando nos dados apresentados nas Figuras 31a e 31b.

Figura 30. (a) Espectros de absorção UV-vis da dispersão coloidal de QDs de ZnO ($2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) com adições sucessivas da solução de H1 na concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

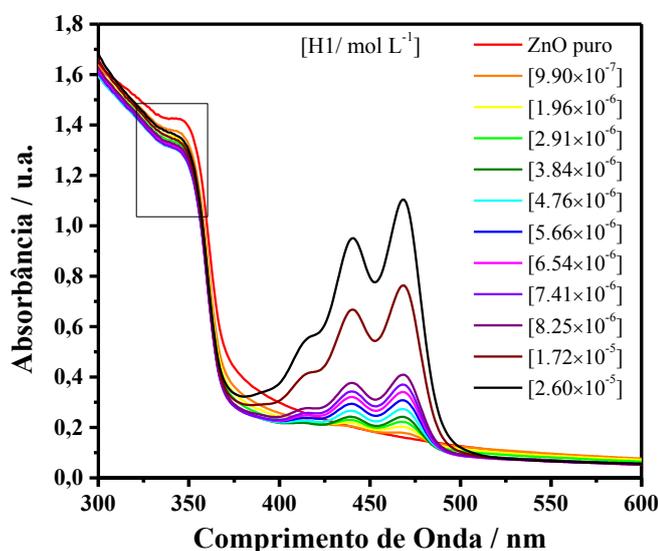
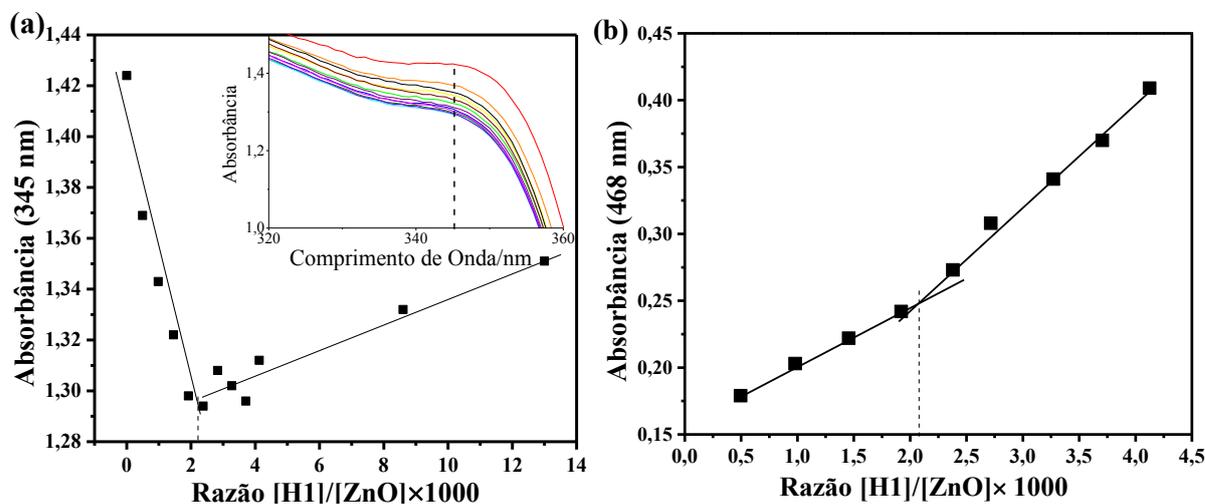


Figura 31. (a) Valores de absorbância a 345 nm em função da razão da concentração em quantidade de matéria entre o H1 e ZnO por adições crescentes do composto H1. O *inset* corresponde à ampliação da banda de absorção dos QDs de ZnO. (b) Determinação da razão $[H1]/[ZnO]$ a partir da titulação de absorção na banda do composto H1 a 468 nm.



A interseção das duas linhas de tendência extraídas dos espectros de absorção em 345 nm (Figura 31a) revela o tipo de interação entre os QDs de ZnO e o composto H1. Esse ponto ocorre em 2,16 no eixo da razão molar, indicando uma interação estequiométrica do tipo 2:1 [119], o que significa que duas moléculas de H1 interagem com um QD de ZnO. Concordantemente, a mesma razão estequiométrica é obtida a partir da banda de absorção em 468 nm (Figura 31b).

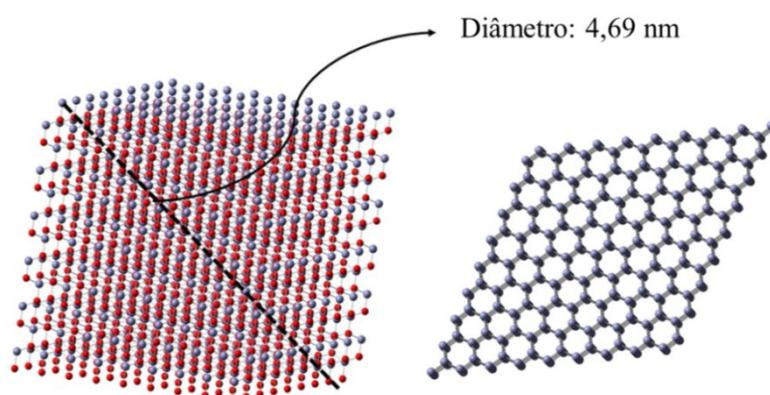
O número de unidades elementares (unidade-fórmula) de ZnO interagindo para formar um QD também foi determinado a partir dos dados obtidos pelo método da razão da concentração em quantidade de matéria [119]. Para isso, a concentração de H1 sendo adicionada na dispersão coloidal ($2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) foi dividida pela concentração de QDs de ZnO. Com isso, é possível prever uma quantidade de aproximadamente 1000 unidades elementares de ZnO interagindo para formar um único QD, com um diâmetro médio de 4 nm.

4.1.5 Estudo Teórico da Interação dos QDs de ZnO com o Composto H1

Em consonância com os resultados experimentais sobre a caracterização dos materiais preparados neste trabalho, os cálculos teóricos foram realizados por meio de DFT. A estrutura foi otimizada com o funcional híbrido HSEH1PBE e, como conjunto de bases, foi empregado o pseudo potencial LanL2DZ com base na mecânica quântica (MQ) e o campo de força

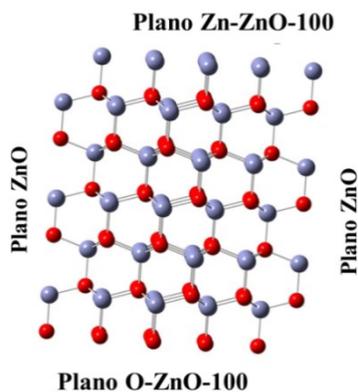
universal (UFF, *Universal Force Field*) foi empregado com base na teoria da mecânica molecular (MM). O funcional HSEH1PBE tem sido amplamente utilizado na literatura para o estudo da superfície cristalina de alguns óxidos metálicos [120, 121]. Em um primeiro momento, a estrutura wurtzita da célula unitária de ZnO foi otimizada usando o software Crystal 17 e a expansão da célula foi realizada até a obtenção de uma estrutura simétrica de 972 unidades de ZnO e, como resultado foi obtida uma partícula de diâmetro de 4,69 nm (Figura 32), que está de acordo com os resultados experimentais (≈ 4 nm).

Figura 32. Estrutura otimizada de uma partícula de 972 unidades de ZnO.



Com relação à interação de H1 com a superfície da partícula, foram considerados os três planos de interação possíveis para a estimativa da energia de ligação: o plano (100) com os átomos de oxigênio expostos (O-ZnO-100), o plano (100) com os átomos de Zn expostos (Zn-ZnO-100) e o plano Zn-O (Figura 33). O plano (100) foi selecionado porque foi bem caracterizado pela análise de TEM (Figura 29) e também está de acordo com a literatura [122].

Figura 33. Possíveis planos para a interação do composto H1 com as superfícies de ZnO.



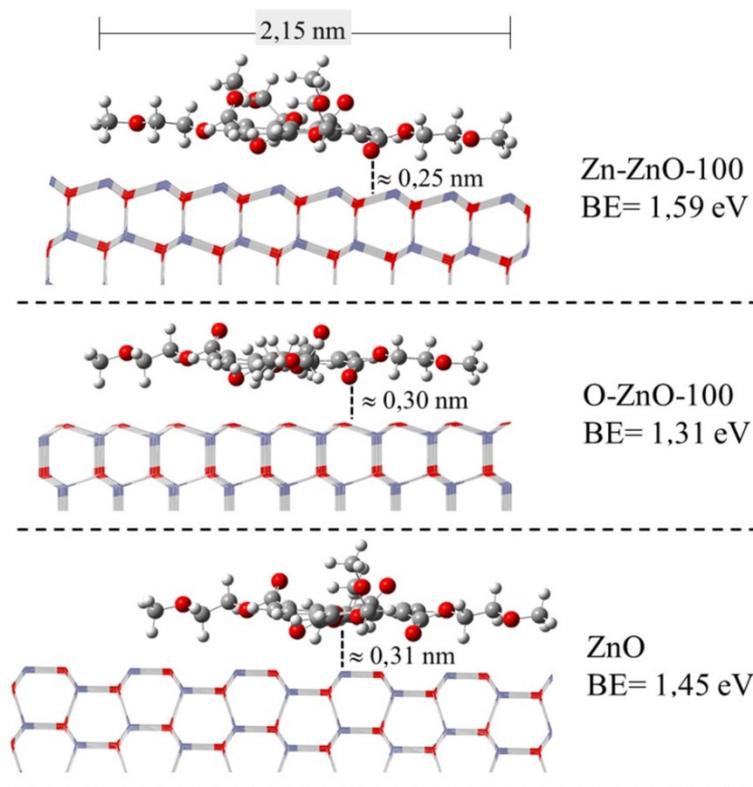
Para o cálculo da energia de interação do composto H1 com a superfície, foi realizado um cálculo de MQ/MM para cada plano separadamente e o H1 foi considerado com base no nível da MQ, enquanto a superfície foi considerada com base no nível MM. A posição dos átomos da partícula de ZnO foi fixada para manter a estrutura otimizada anterior. Então, a energia de ligação (BE, *Binding energy*) pode ser estimada pela Equação 4:

$$BE = E_{H1-superfície} - (E_{superfície} + E_{H1}), \quad (4)$$

onde E corresponde a energia eletrônica avaliada em três *superfícies* (O-ZnO-100, Zn-ZnO-100 e Zn-O).

A Figura 34 apresenta a interação para cada plano e a BE correspondente. Como pode ser visto nesta figura, foi encontrada uma BE favorável para os três casos, sendo a interação mais favorável com o plano Zn-ZnO-100, com o valor de BE igual a 1,59 eV. Isso indica uma interação relativamente forte entre ZnO e H1, que pode evitar a agregação de QDs de ZnO e ser responsável pela estabilização coloidal do sistema ZnO + H1 ao longo do tempo.

Figura 34. Representações gráficas da energia de ligação para os três possíveis planos da partícula de ZnO interagindo com H1.



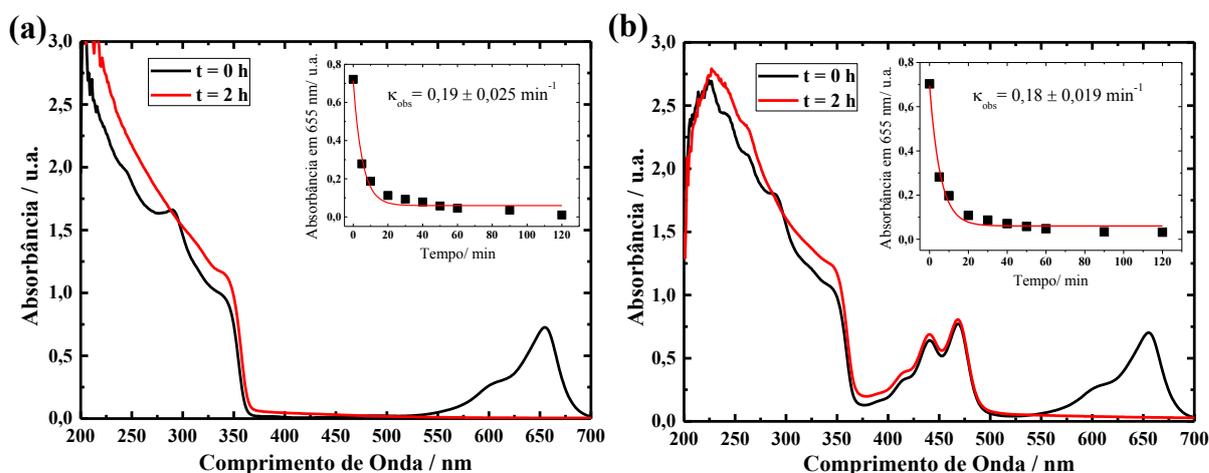
4.1.6 Estudo de Fotocatálise do Corante Azul de Metileno com os QDs de ZnO e ZnO + H1

A Figura 35 apresenta os resultados obtidos para a fotodegradação do azul de metileno (AM) em exposição à luz solar utilizando (a) QDs de ZnO e (b) QDs de ZnO contendo H1 na concentração de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Os resultados obtidos com a fotocatalise do AM utilizando os QDs de ZnO e ZnO + H1 foram semelhantes. Nos dois casos, as bandas de absorção do AM (em 600 e 655 nm) desapareceram após 2 horas de irradiação com a descoloração das soluções. As constantes de velocidade (k_{obs}) calculadas através da Eq. (2) foram muito semelhantes, obtendo-se $k_{obs} = 0,19 \pm 0,025 \text{ min}^{-1}$ para o ZnO puro (gráfico inserido na Figura 35a) e $k_{obs} = 0,18 \pm 0,019 \text{ min}^{-1}$ para o ZnO + H1 (gráfico inserido na Figura 35b), ambas reações de pseudo-primeira ordem.

Isso indica que a presença de H1 não influencia no efeito fotocatalítico induzido pelo ZnO no AM. Por outro lado, a Figura 35b mostra a seletividade dos QDs de ZnO na promoção da fotocatalise do AM, uma vez que apenas as bandas de absorção do AM diminuem, enquanto as bandas de absorção do H1 não sofrem nenhuma redução em sua intensidade.

Figura 35. Espectros de absorção UV-vis e determinação das constantes de velocidade da fotocatalise do AM com os (a) QDs de ZnO e os (b) QDs de ZnO + H1 em etanol, antes e após a exposição da luz solar durante 2 horas. As concentrações dos compostos AM, ZnO e H1, são respectivamente, $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

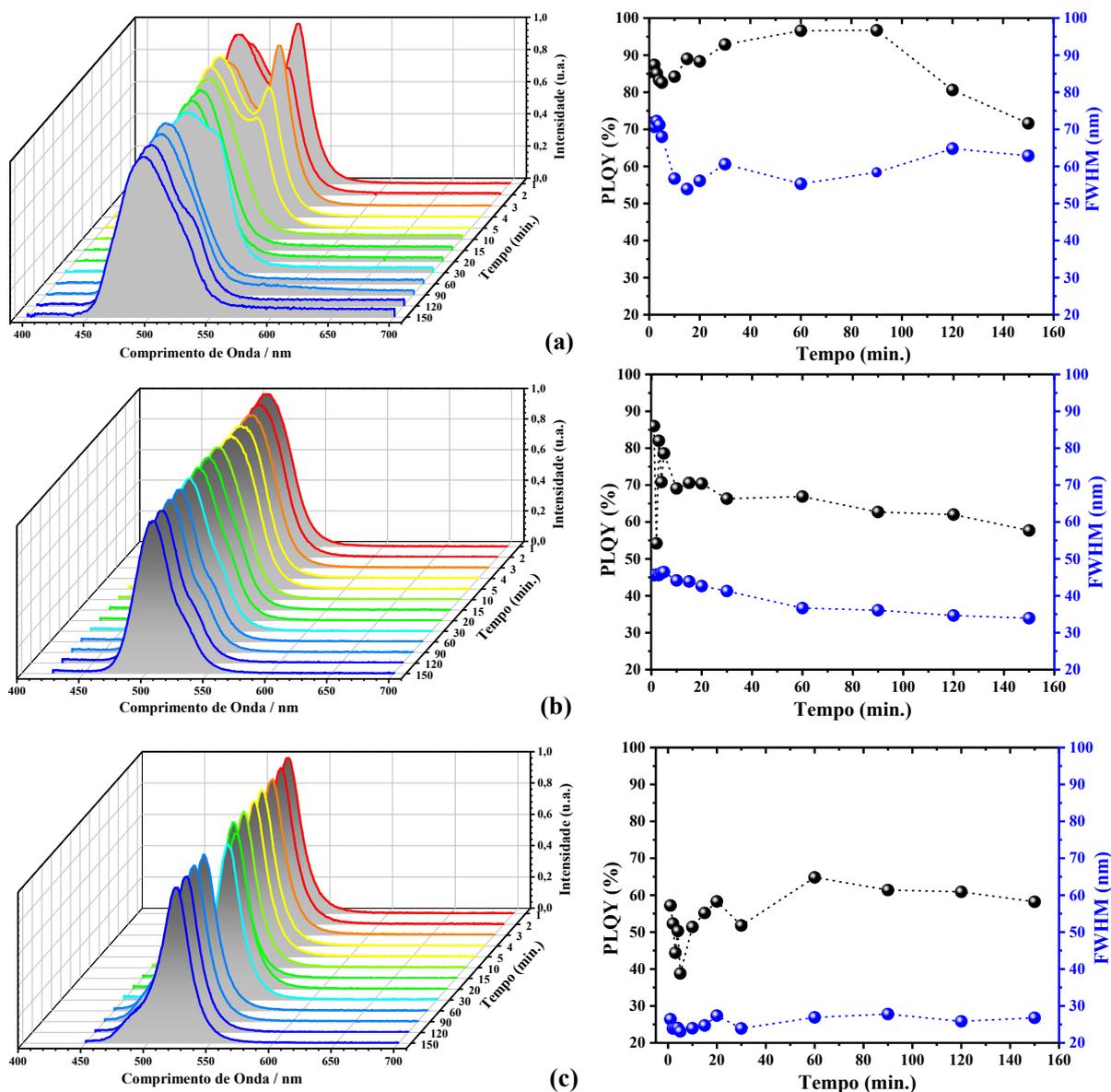


4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PQDs MAPbBr₃ SINTETIZADOS COM TRÊS DIFERENTES DOPAGENS DE Pb

4.2.1 Caracterização Fotofísica: Estudo do Tempo de Reação da Síntese

A Figura 36 mostra os espectros de emissão e as variações de PLQY e do FWHM dos PQDs de MAPbBr₃ obtidos nos anti-solventes DCB, tolueno e anisol em vários tempos de crescimento (de 1 min a 150 min), excitando no comprimento de onda de 390 nm, preparado com o precursor de razão estequiométrica MABr:PbBr₂ = 1:1,10 (10% de excesso de Pb).

Figura 36. Parâmetros dependentes do tempo monitorados durante a síntese dos PQDs de MAPbBr₃ utilizando o precursor com 10% de excesso de chumbo (MABr:PbBr₂ = 1:1,10) com (a) diclorobenzeno, (b) tolueno e (c) anisol como anti-solventes.



Nos primeiros 5 minutos da reação, é possível observar duas bandas de emissão dos PQDs em DCB (485 e 527 nm), conforme mostrado na Figura 36a, e à medida que a reação avança, as bandas aparecerão novamente nas amostras de 30, 120 e 150 minutos. Todas as outras amostras (10, 15, 20, 60 e 90 min) exibem apenas uma banda de emissão. A banda em 485 nm é devido à emissão excitônica [123]. A banda de emissão em 527 nm está relacionada à emissão de defeitos na superfície. Nesse caso, estados criados no meio do *band gap* por imperfeições na superfície do cristal, como deslocamentos e vacâncias, atuam como centros de recombinação de elétrons [123].

Em geral, espera-se que a reação ocorra mais rapidamente em um meio polar [124]. O reagente diclorobenzeno é o solvente com maior polaridade e maior constante dielétrica ($\epsilon = 9,93$) que o anisol ($\epsilon = 4,33$) e o tolueno ($\epsilon = 2,38$). Assim, a emissão induzida por defeitos de superfície é devida às rápidas reações químicas no processo de formação de PQDs, que além de formar partículas de diferentes formas e tamanhos, criam defeitos de superfície. Os PQDs de alta qualidade foram obtidos em um tempo de crescimento de 60 minutos, resultando em PLQY > 97% com um FWHM de 37 nm (Tabela 1), o que é consistente com os resultados obtidos na literatura, onde um solvente com uma constante dielétrica de $\epsilon = 7,23$ levou a um alto PLQY em solução (82%) de PQDs de CsPbBr₃ [125].

Somente uma banda de emissão foi observado durante toda a escala temporal da reação dos PQDs preparados a partir dos anti-solventes tolueno e anisol (Figura 36b e 36c, respectivamente), confirmando que os PQDs preparados com anti-solventes de baixas constantes dielétricas produzem desde o início da reação nanocristais de perovskita com baixo índice de defeitos de superfície. Em comparação aos PQDs preparados em diclorobenzeno, espera-se que os anti-solventes tolueno e anisol apresentem reações mais lentas, resultando em uma superfície mais homogênea.

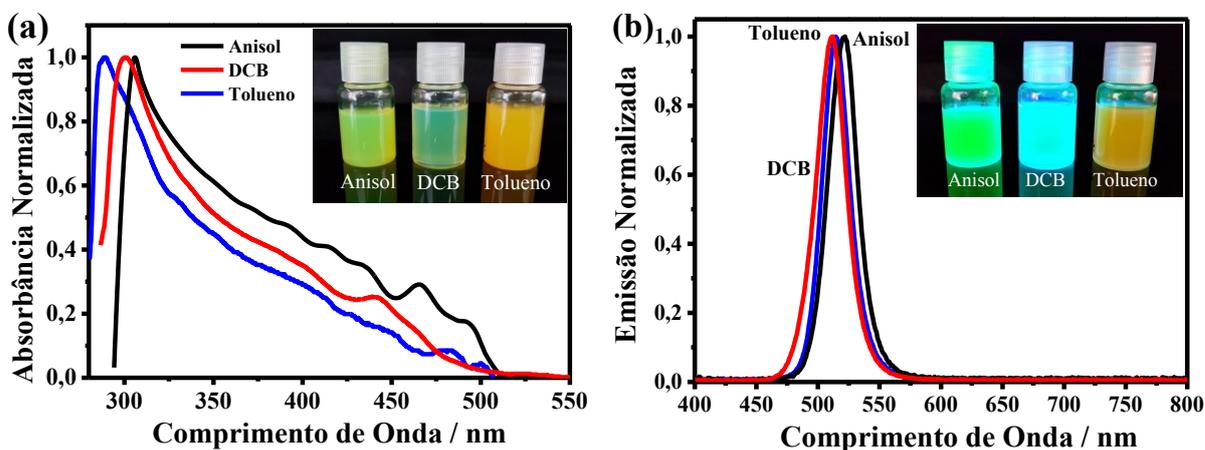
Tabela 1. Efeito do anti-solvente e da temperatura na síntese de PQDs de MAPbBr₃. O diâmetro médio é determinado por medidas de TEM. Os valores para todos os PQDs foram adquiridos após 60 minutos de reação e após a purificação.

Anti-solvente	Temperatura (°C)	PLQY (%)	FWHM (nm)	Emissão $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Diâmetro (nm)
DCB	25	97,7	37,0	506	3,6 ± 0,5
	60	87,2	24,9	520	
Tolueno	25	67,0	31,6	505	4,5 ± 0,5
	60	90,5	24,2	516	
Anisol	25	64,8	36,7	523	6,7 ± 0,9
	60	31,6	27,0	522	

Os valores de PLQY dos PQDs preparados em temperatura ambiente utilizando tolueno e anisol são 67% e 64,8%, respectivamente, e os valores de FWHM, são respectivamente, 31,6 e 36,7 nm (Tabela 1), onde o valor de PLQY em tolueno está ligeiramente abaixo do valor da literatura [126]. Os valores de PLQY e FWHM dos PQDs preparados na temperatura de 60 °C estão listados na Tabela 1.

Os espectros de absorção UV-Vis e fotoluminescência (PL) dos PQDs de MAPbBr₃ produzidos nos três anti-solventes são mostrados nas Figuras 37a e 37b, respectivamente. As bandas de absorção apresentam máximos em 300, 290 e 306 nm para os PQDs obtidos em DCB, tolueno e anisol, respectivamente. A fotografia das dispersões dos PQDs de MAPbBr₃ sintetizadas nos três solventes sob luz ambiente é inserida na Figura 37a. As bandas de emissão dos PQDs obtidos em DCB, tolueno e anisol são observados em 506, 505 e 523 nm, respectivamente. A fotografia inserida na Figura 37b são as dispersões coloidais dos PQDs sob excitação UV a 365 nm.

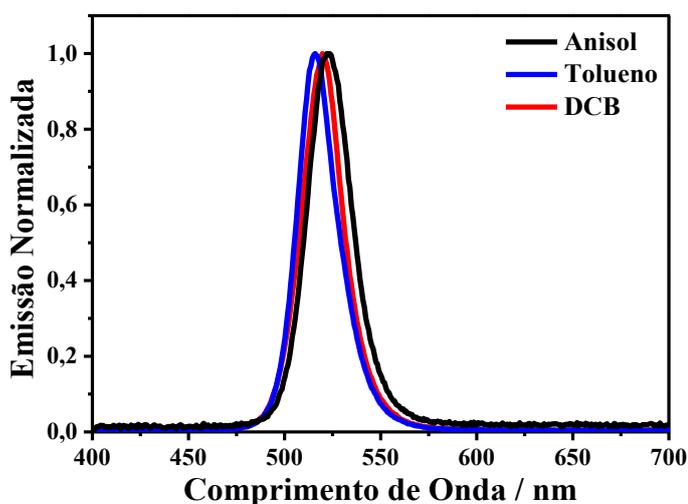
Figura 37. Efeito do anti-solvente nos espectros de (a) absorção UV-vis e da (b) fotoluminescência dos PQDs de MAPbBr₃ em solução, utilizando o precursor com 10% de excesso de chumbo (MABr:PbBr₂ = 1:1,10), a temperatura ambiente. O comprimento de onda de excitação foi de $\lambda_{ex} = 390$ nm. As fotografias das soluções coloidais em anisol, DCB e tolueno sob luz ambiente e sob luz UV ($\lambda_{ex} = 365$ nm) estão inseridas em (a) e (b), respectivamente.



Com o objetivo de analisar a influência da temperatura na síntese de PQDs, foram fabricados PQDs a 60 °C. Os espectros de emissão dos PQDs produzidos nos três anti-solventes utilizando esta temperatura, são mostrados na Figura 38. As bandas de emissão apresentam máximos em 522, 516 e 520 nm para os PQDs obtidos em anisol, tolueno e DCB, respectivamente (Tabela 1). Em comparação com os PQDs sintetizados em temperatura

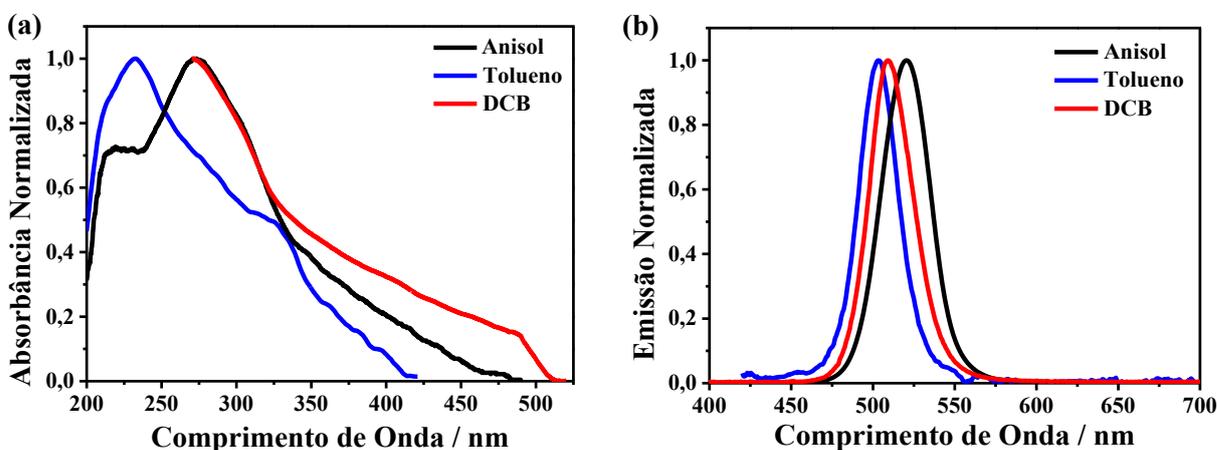
ambiente, observa-se um pequeno deslocamento para maiores comprimento de onda nos PQDs em tolueno e DCB, em 60 °C, que se refere a um pequeno aumento nos PQDs. Em contrapartida, o FWHM dos PQDs sintetizados nos três anti-solventes diminuiu (Tabela 1), o qual está associado a uma maior pureza de cor.

Figura 38. Efeito do anti-solvente nos espectros de emissão dos PQDs de MAPbBr₃ em solução, utilizando o precursor com 10% de excesso de Pb (MABr:PbBr₂ = 1:1,10), sintetizado em temperatura de 60 °C. O comprimento de onda de excitação foi de $\lambda_{\text{ex}} = 390$ nm.



As Figuras 39a e 39b mostram os espectros de absorção na região do UV-vis e emissão para os PQDs no estado sólido, excitando em 390 nm.

Figura 39. Efeito do anti-solvente nos espectros de (a) absorção e (b) fotoluminescência dos PQDs de MAPbBr₃ em filmes, a temperatura ambiente. O comprimento de onda de excitação foi de $\lambda_{\text{ex}} = 390$ nm. A dispersão coloidal utilizada foi preparada usando o precursor com 10% de excesso de chumbo (MABr:PbBr₂ = 1:1,10), a temperatura ambiente.



Os espectros de absorção em filme apresentam bandas largas nos intervalos de 210-450, 230-400 e 270-485 nm para os PQDs sintetizados em anisol, tolueno e DCB, respectivamente, compreendendo a região do ultravioleta e visível. Os espectros de emissão apresentaram bandas estreitas com máximos em 502, 509 e 520 nm para as perovskitas produzidas em tolueno, DCB e anisol, respectivamente (Tabela 2). Estes deslocamentos são provavelmente devido à formação de agregados em filme.

As medidas de rendimento quântico (PLQY) foram realizadas em filmes e os dados estão dispostos na Tabela 2, juntamente com os demais resultados fotofísicos. Todos os valores de PLQY foram altos, mas em destaque o valor de 69,1% para os PQDs em anisol representa um dos maiores em comparação com a literatura [125, 127].

Tabela 2. Propriedades ópticas dos filmes dos PQDs de MAPbBr₃. Todos os PQDs foram purificados como descrito na seção experimental, redispersos em tolueno e filtrados antes da deposição por *spin-coating* a partir de uma concentração de 22 mg L⁻¹. Todas as amostras foram excitadas em $\lambda_{\text{ex}} = 390$ nm.

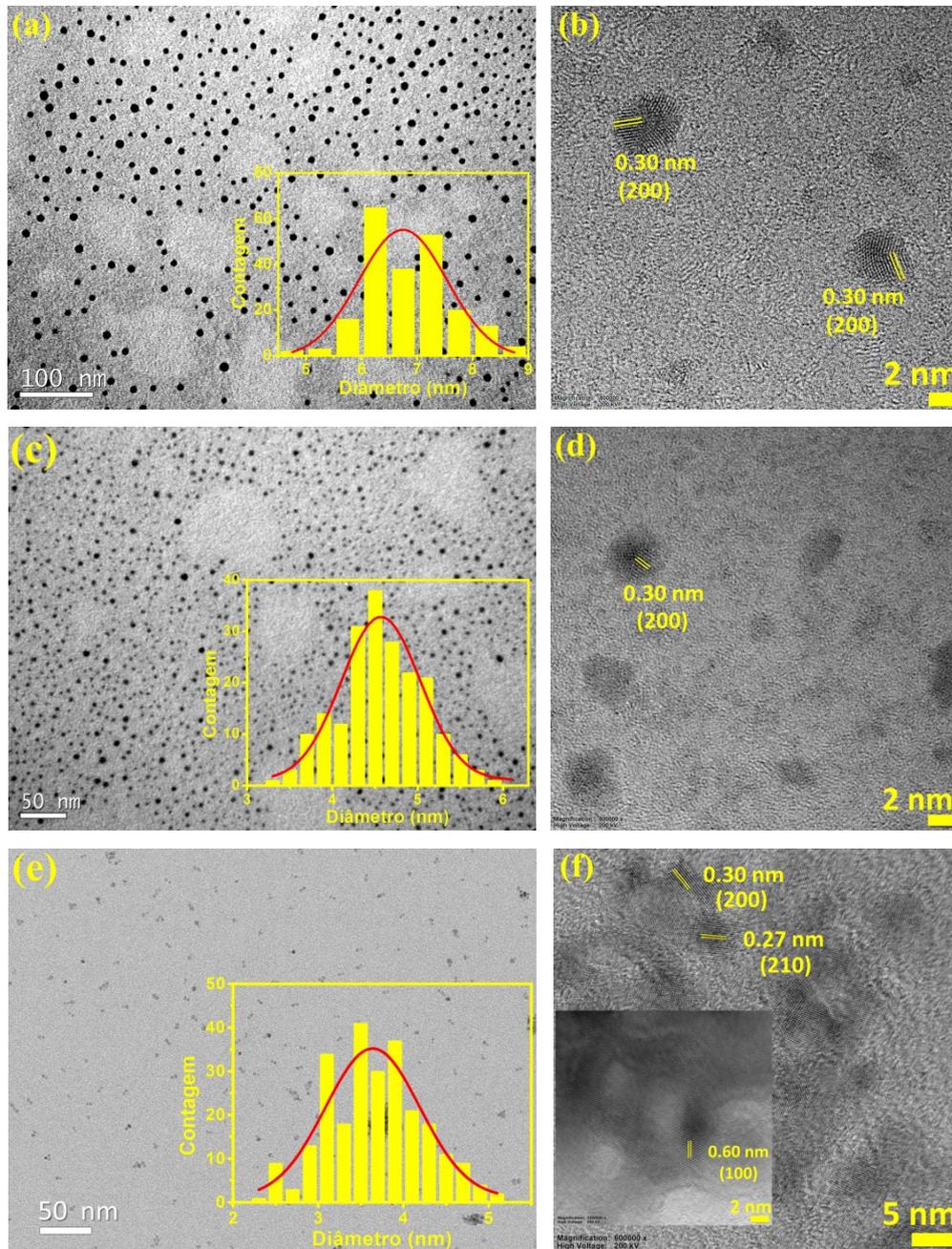
Anti-solvente	PLQY (%)	FWHM (nm)	Emissão $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
Anisol	69,1	34,4	520
Tolueno	43,8	35,2	502
DCB	53,3	32,9	509

4.2.2 Caracterização Estrutural dos PQDs de MAPbBr₃

A estrutura cristalina dos PQDs de MAPbBr₃ foi caracterizada por difração de raios X (DRX) e TEM. A partir das imagens de TEM (Figuras 40a, 40c e 40e) e das análises estatísticas (imagens inseridas nas Figuras 40a, 40c e 40e), observa-se que os PQDs obtidos nos anti-solventes anisol (Figura 40a), tolueno (Figura 40c) e DCB (Figura 40e) possuem diâmetros médios e uma dispersão de tamanhos de $6,7 \pm 0,9$ nm, $4,5 \pm 0,4$ nm e $3,6 \pm 0,5$ nm, respectivamente.

As Figuras 40(b, d, f) mostram as imagens de TEM de alta resolução (HRTEM) dos PQDs. Foram obtidos os espaçamentos interplanares de 0,60 nm (imagem inserida na Figura 40f), 0,30 nm e 0,27 nm, que correspondem aos planos (100), (200) e (210), respectivamente.

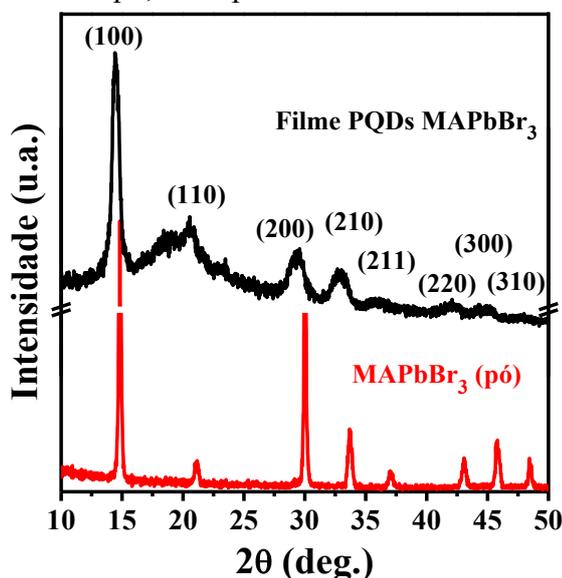
Figura 40. Imagens de TEM de baixa e alta resolução para PQDs de MAPbBr₃ preparadas a partir de (a, b) anisol, (c, d) tolueno e (e, f) DCB como anti-solventes usando o precursor contendo 10% de excesso de Pb.



O padrão de DRX dos PQDs de MAPbBr₃ (Figura 41) apresenta uma estrutura cúbica (grupo espacial *Pm*-3m), de acordo com o padrão obtido na literatura para um único cristal de MAPbBr₃ em pó [128]. Os picos localizados em 14,51°, 20,56°, 29,51°, 33,00°, 36,10°,

42,10°, 44,87° e 48,0° correspondem aos planos de cristal (100), (110), (200), (210), (211), (220), (300) e (310), respectivamente.

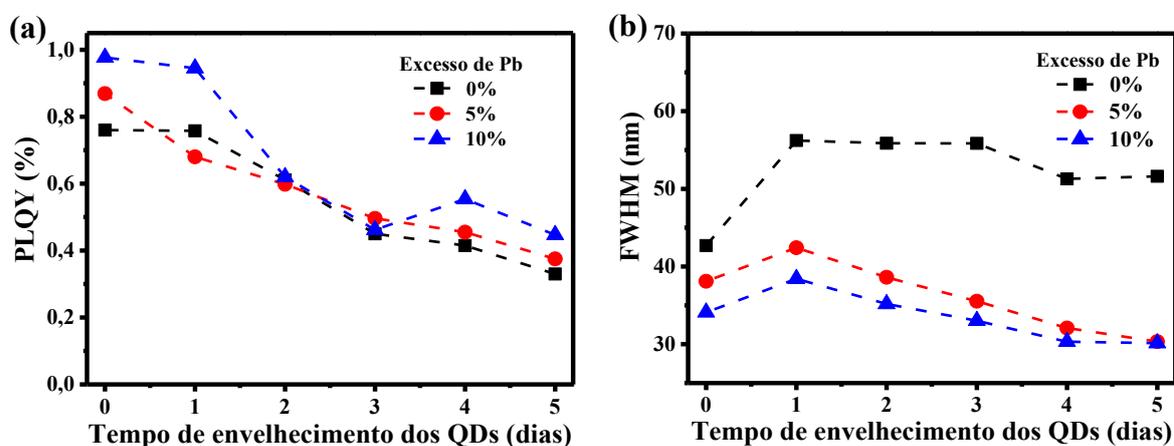
Figura 41. DRX dos PQDs MAPbBr₃ (MABr:PbBr₂ = 1:1,10) em filme *casting* e de um único cristal MAPbBr₃ obtido em pó, a temperatura ambiente.



4.2.3 Efeito do Excesso de Pb e Estabilidade dos PQDs

Com o objetivo de analisar o efeito do excesso de Pb nas dispersões coloidais, foram feitas medidas de PLQY dos PQDs durante 5 dias de armazenamento em temperatura ambiente. As Figuras 42a e 42b mostram, respectivamente, a PLQY e o FWHM dos PQDs em diclorobenzeno.

Figura 42. Medidas de PLQY e FWHM das dispersões coloidais de MAPbBr₃ usando o diclorobenzeno como o anti-solvente, a temperatura ambiente.

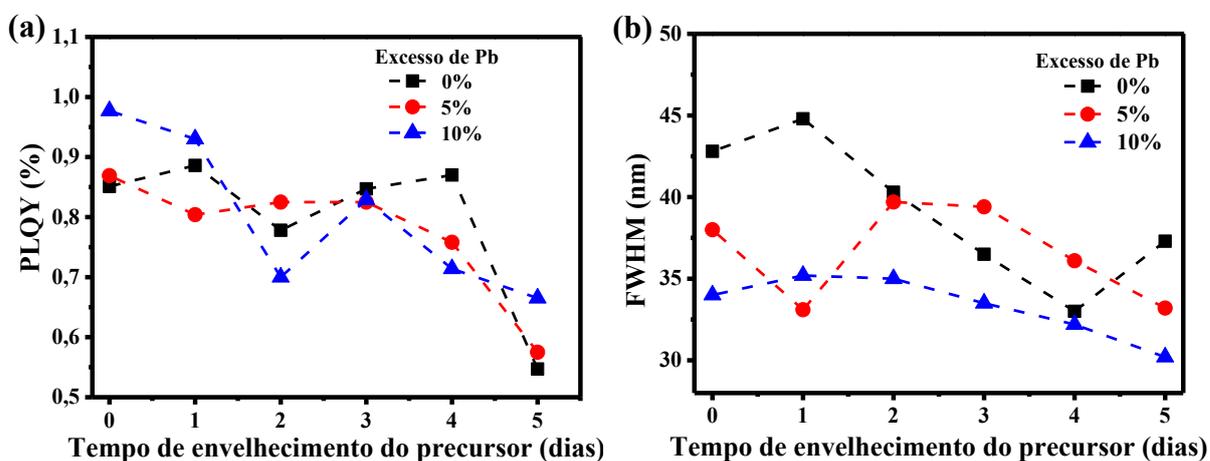


No dia zero (dia da síntese), a amostra contendo 10% de excesso de Pb (razão estequiométrica 1:1,10) apresentou PLQY mais alto, como mencionado anteriormente. À medida que o tempo avança, todas as três dispersões estoque mostraram uma diminuição no PLQY, como mostra a Figura 42a. A amostra de razão estequiométrica de 1:1,10 caiu de 97,7% do seu valor inicial para 46,2% após 3 dias de armazenamento. A FWHM dessa amostra apresenta valores mais baixos em comparação com as amostras contendo 5% (1:1,05) e 0% (1:1) de excesso de Pb, cerca de 34 nm (Figura 42b), devido aos pequenos PQDs (3,6 nm).

4.2.4 Estabilidade do Precursor

Utilizando o tempo otimizado de 60 minutos de reação, foram analisados o envelhecimento das soluções precursoras. Foram sintetizados os PQDs de MAPbBr₃ com razões estequiométricas de 1:1 e 1:1,05 para comparar com a razão 1:1,10. As Figuras 43a e 43b mostram, respectivamente, as medidas da PLQY e FWHM dos PQDs produzidas pelas três soluções precursoras ao longo de 5 dias de armazenamento em temperatura ambiente.

Figura 43. Efeito de envelhecimento do precursor em (a) PLQY e (b) FWHM dos PQDs de MAPbBr₃ preparados a partir de diclorobenzeno como anti-solvente, a temperatura ambiente.



No dia da síntese, todos os três precursores produziram PQDs com valores de PLQY acima de 80%, como mostrado na Figura 43a, mas o precursor contendo 10% de excesso de Pb (1:1,10) apresentou um maior valor de PLQY, 97,7%, mas a partir do primeiro dia o valor da PLQY diminui gradualmente. Os PQDs sintetizados com o precursor de razão

estequiométrica 1:1,10 também apresentam valores de FWHM abaixo de 37 nm (Figura 43b), exibindo, após 5 dias, um valor de 30,2 nm.

4.2.5 Caracterização Morfológica

A morfologia dos filmes foi realizada através de microscopia de força atômica (AFM). Os filmes dos PQDs de MAPbBr₃ foram produzidos pela técnica de *spin coating* (2000 rpm por 30s) sobre um filme fino de poly-TPD, conforme a seção 3.3.3. Os PQDs foram sintetizados em anisol, tolueno e DCB e redispersos em tolueno. A concentração final de todas as soluções foi de 22 mg mL⁻¹.

A Figura 44 mostra as imagens de AFM dos filmes produzidos a partir da síntese em anisol, tolueno e DCB, com espessuras de 40, 35 e 30 nm. Os valores obtidos da rugosidade média de superfície (RMS) são 8,5, 15,7 e 5,2 nm e estão dispostos na Tabela 3. Pode-se perceber que há uma tendência no aumento do valor da rugosidade com o aumento no tamanho dos PQDs (Tabela 1).

Figura 44. Imagens de AFM (5 μm × 5 μm) das superfícies dos filmes finos dos PQDs de MAPbBr₃ preparados com os precursores contendo 10% de excesso de Pb e sintetizados em (a) anisol, (b) tolueno e (c) diclorobenzeno como anti-solventes, e redispersos em tolueno.

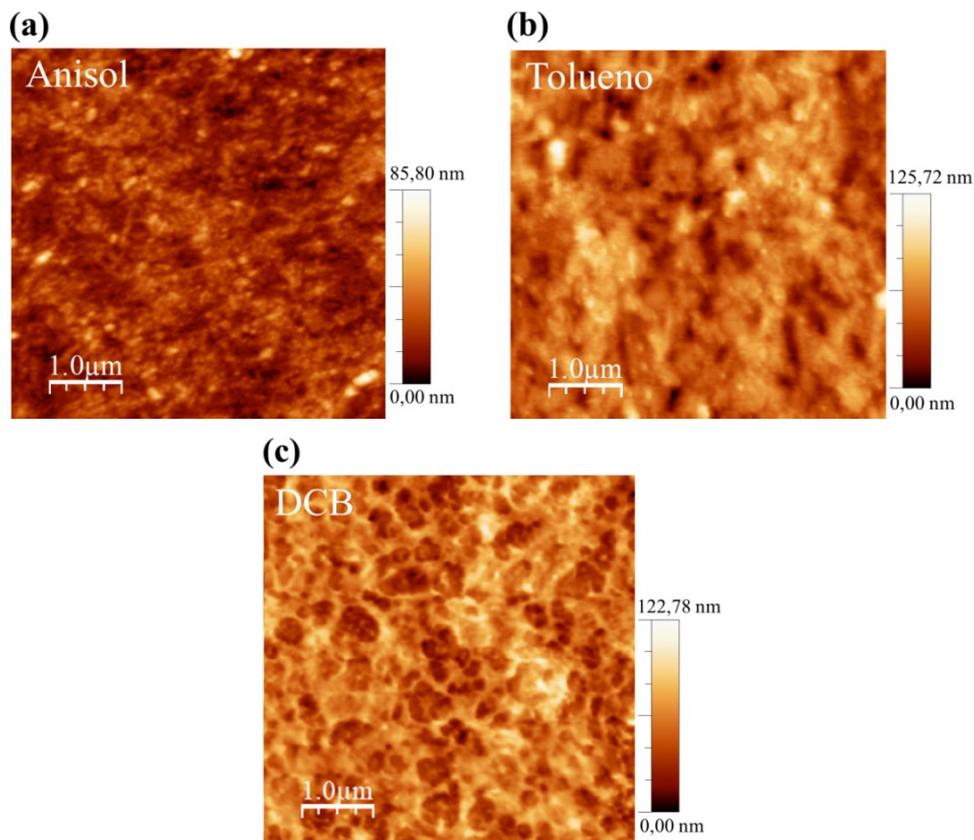


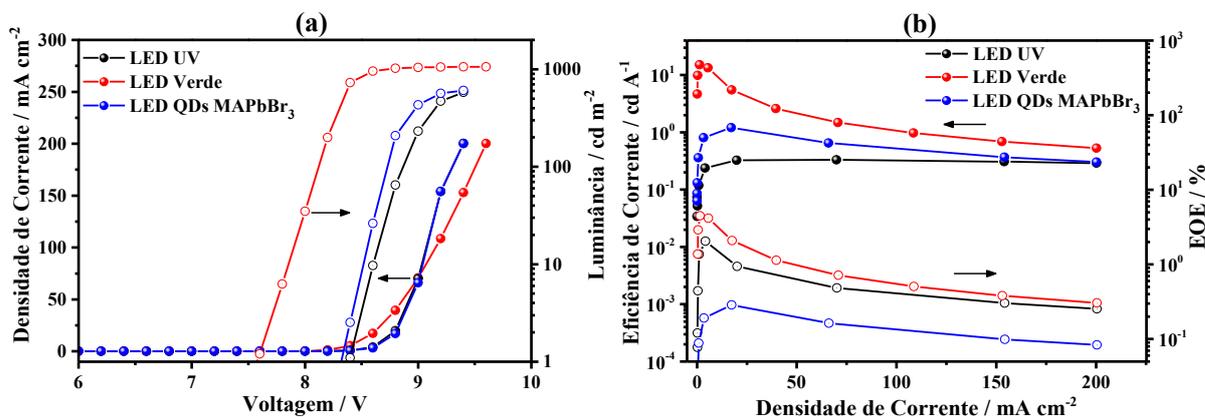
Tabela 3. Valores da rugosidade média da superfície (RMS) e da espessura dos filmes de PQDs de MAPbBr₃.

Anti-solvente	Rugosidade RMS (nm)	Espessura (nm)
Anisol	8,5	40
Tolueno	15,7	35
DCB	5,2	30

4.2.6 Propriedades Elétricas dos PQDs de MAPbBr₃

A Figura 45 mostra as curvas de densidade de corrente e luminância para potenciais positivos, e eficiência de corrente e eficiência quântica externa (EQE) em função da densidade de corrente dos dispositivos LEDs UV, verde comercial e PQDs de MAPbBr₃.

Figura 45. Caracterização elétrica dos LEDs UV, verde comercial e de PQDs como camada *down-conversion*. (a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos. Em (b) a eficiência de corrente e EQE em função da densidade de corrente dos dispositivos LEDs.



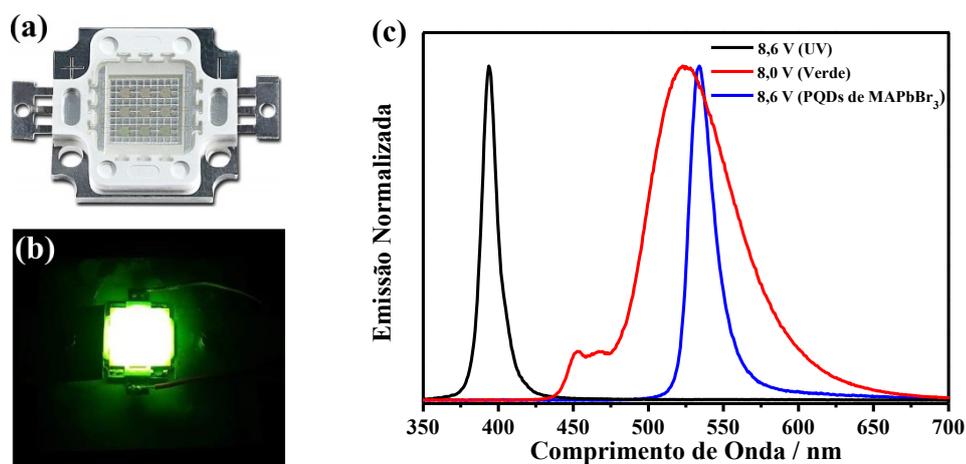
A luminância máxima registrada dos LEDs UV, verde comercial e dos PQDs de MAPbBr₃ são de 580,60, 1059,00 e 605,00 cd m⁻², respectivamente. O LED de PQDs apresentou uma eficiência de corrente de 1,21 cd A⁻¹ e EQE de 0,3%, enquanto para os LEDs UV e verde foram registrados 0,3 e 15,1 cd A⁻¹ e 2,0 e 4,5%, respectivamente. A eficiência de corrente do LED de MAPbBr₃ é superior em relação ao LED UV devido a maior intersecção entre o seu espectro de emissão e a função que descreve a resposta fotóptica [129]. A Tabela 4 apresenta as propriedades elétricas, fotométricas e eficiências dos LEDs.

Tabela 4. Valores de luminância (L), eficiência de corrente (η_L), eficiência de potência (η_P), EQE, coordenadas de cromaticidade CIE e os comprimentos de onda de emissão dos dispositivos LEDs UV, verde comercial e dos PQDs de MAPbBr₃.

LED	$L_{\text{máx}}$ (cd m ⁻²)	$\eta_{L\text{máx}}$ (cd A ⁻¹)	$\eta_{P\text{máx}}$ (lm W ⁻¹)	$\eta_{EQE\text{máx}}$ (%)	CIE _(x,y)	Emissão $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
UV	580,6	0,3	0,1	2,0	0.21;0.15	394
Verde	1059,0	15,1	5,8	4,5	0.33;0.35	522
PQDs	605,0	1,21	0,4	0,3	0.30;0.66	533

A Figura 46a mostra uma imagem de um dispositivo LED UV com $\lambda = 400$ nm usado nesta tese. Na Figura 46b mostra uma fotografia do LED de PQD de MAPbBr₃ sob a tensão aplicada de 9 V. A Figura 46c apresenta os espectros de eletroluminescência adquiridos para voltagem de 8,6 V dos LEDs UV e PQDs e 8,0 V do LED verde.

Figura 46. (a) Fotografia de um dispositivo LED UV de lambda a 400 nm. (b) O dispositivo fabricado de PQDs de MAPbBr₃ sobre o LED UV sob a tensão aplicada de 9 V. (c) Espectros de eletroluminescência dos LEDs UV, verde comercial e o PQDs de MAPbBr₃.



Uma banda estreita de emissão centrada em 533 nm pode ser observada para o LED de PQDs, destacando a pureza de cor verde em comparação ao LED comercial, o qual apresenta uma larga banda de emissão com máximo em 522 nm.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A caracterização da síntese dos QDs de ZnO na presença do CL H1 foi realizada a fim de investigar o potencial de aplicações fotofísicas. As medidas de absorção UV-vis, realizadas em solução, mostraram que não houve uma diferença relevante no *onset* dos QDs de ZnO puro e ZnO + H1, indicando que o H1 não interfere no crescimento das partículas. Por outro lado, a solução coloidal de QDs de ZnO puro apresentou precipitados após algumas semanas de estoque em temperatura ambiente, enquanto que as dispersões contendo o composto H1 apresentaram ótima estabilidade coloidal (após 1 ano) e indicam que essas dispersões são muito mais estáveis que as dispersões do ZnO puro. As medidas de TEM mostraram que o diâmetro dos QDs de ZnO praticamente não muda nos dois sistemas (ZnO puro e ZnO + H1), concordando com o resultado observado para a absorção UV-vis do ZnO puro e dos sistemas ZnO + H1. As imagens de HRTEM permitiram identificar os espaçamentos interplanares, o qual é compatível com a estrutura cristalina do ZnO na fase wurtzita. O estudo da interação dos QDs de ZnO com o composto H1 foram realizados através da técnica de UV-vis, o qual revelou uma interação de duas moléculas de H1 com um QD. Pelo método da razão das concentrações em quantidade de matéria entre H1 e QDs de ZnO, foi determinado que ~1000 unidades elementares de ZnO interagem para formar um QD com diâmetro médio de 4 nm, o qual foi confirmado nos estudos teóricos. Os estudos fotocatalíticos na degradação do corante azul de metileno mostraram a seletividade dos QDs de ZnO no processo de fotocatalise de descoloração, uma vez que neste processo ocorre a diminuição da banda em 655 nm do corante, enquanto que as bandas de absorção do H1 se mostraram estáveis. O estudo da dopagem do H1 com os QDs de ZnO foi eficiente para mostrar que os QDs perturbam a ordem molecular do CL sem destruir a organização da mesofase Col_h. Portanto, deste estudo vale enfatizar que pela primeira vez uma molécula líquido-cristalina foi utilizada na síntese de QDs e surpreendentemente a suspensão coloidal deste sistema composto foi estável por mais de um ano, sendo que o ZnO puro precipitou após semanas. A concordância entre os estudos computacionais e resultados experimentais são impressionantes e auxiliaram na compreensão da interação entre as nanopartículas de ZnO e H1. Por fim, os estudos fotocatalíticos juntamente com a dopagem do H1 com os QDs de ZnO sugerem que este sistema tem potencial de aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Um artigo científico com estes

resultados está em fase final de escrita para submissão. Um artigo de revisão baseado em aplicações de QDs de ZnO em dispositivos está em anexo no Apêndice A.

A síntese dos QDs de perovskita MAPbBr₃ foi realizada a fim de verificar os mecanismos da cinética reacional e a estabilidade em função do tempo. As medidas de fluorescência obtidas durante a evolução temporal da síntese permitiu determinar o tempo ótimo de 60 min para a obtenção de altos valores de PLQY. Os QDs em diclorobenzeno, à temperatura ambiente, apresentaram um maior rendimento quântico, ~98%, enquanto que em tolueno e anisol, os valores foram mais baixos, cerca de 67% e 65%, respectivamente. Esse alto PLQY em diclorobenzeno foi atribuído ao valor intermediário de sua constante dielétrica ($\epsilon = 9,93$), o qual favorece a formação de defeitos na superfície, atuando como centro de recombinação. As medidas de PLQY em filmes finos apresentaram valores relativamente altos, com destaque para os QDs em anisol, com 69,1%, o qual representa um dos maiores valores de PLQY em comparação com a literatura, e indicam que os QDs apresentam características necessárias para aplicação em camada ativa de LEDs processados por solução. As medidas de TEM mostraram que o diâmetro dos QDs de MAPbBr₃ obtidos nos três anti-solventes foram menores que 7 nm, com uma dispersão de tamanhos de cerca de 0,5 nm. As imagens de TEM de alta resolução permitiram identificar os espaçamentos interplanares, os quais através das medidas de DRX confirmaram que os QDs apresentam uma estrutura cristalina cúbica. Os QDs e os precursores apresentaram boa estabilidade após 1 dia de estoque a temperatura ambiente, mas a medida que o tempo passa, há uma diminuição do valor da PLQY, o que pode estar associado à degradação do cátion metilamônio quando exposto à oxigênio e umidade. Os QDs foram dispersos em um dispositivo LED down-conversion obtendo valores de luminância e eficiência satisfatórios em relação aos resultados descritos na literatura. Um artigo científico com estes resultados está em fase final de escrita para submissão.

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem como perspectivas futuras:

- Medidas de tempo de vida do estado excitado do sistema ZnO + H1 e dos QDs de MAPbBr₃;
- Medidas de emissão resolvida no tempo para o sistema ZnO + H1 a fim de obter um entendimento dos processos de transferência de energia;
- Investigar a atividade fotocatalítica do sistema ZnO + H1 na degradação de outros corantes orgânicos;

- Sintetizar QDs de ZnO + H1 com uma concentração maior a fim de facilitar a formação de filmes finos;
- A produção e caracterização elétrica de dispositivos na estrutura de CSs e LEDs processados por solução para os QDs de ZnO + H1 e MAPbBr₃, respectivamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Köhler, A. and H. Bässler, *Electronic processes in organic semiconductors: An introduction*. 2015: John Wiley & Sons.
- [2] Ling, H., et al. Organic Flexible Electronics. *Small Methods*, v.2, p. 1800070, 2018.
- [3] Wang, Y., et al. Organic crystalline materials in flexible electronics. *Chemical Society Reviews*, v.48, p. 1492-1530, 2019.
- [4] Kato, T., et al. Functional Liquid Crystals towards the Next Generation of Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, v.57, p. 4355-4371, 2018.
- [5] Han, M.J., et al. Highly Oriented Liquid Crystal Semiconductor for Organic Field-Effect Transistors. *ACS Central Science*, v.4, p. 1495-1502, 2018.
- [6] Chen, R., et al. Investigation of 4-pyridyl liquid crystals on the photovoltaic performance and stability of dye sensitized solar cells by the co-sensitization. *Dyes and Pigments*, v.159, p. 527-532, 2018.
- [7] Fairfield, D.J., et al. Structure and chemical stability in perovskite-polymer hybrid photovoltaic materials. *Journal of Materials Chemistry A*, v.7, p. 1687-1699, 2019.
- [8] Gao, X.-X., et al. High-Mobility Hydrophobic Conjugated Polymer as Effective Interlayer for Air-Stable Efficient Perovskite Solar Cells. *Solar RRL*, v.3, p. 1800232, 2019.
- [9] Schmid, G., *Nanoparticles: from theory to application*. 2011: John Wiley & Sons.
- [10] Pu, Y., et al. Colloidal Synthesis of Semiconductor Quantum Dots toward Large-Scale Production: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.57, p. 1790-1802, 2018.
- [11] Choi, M.K., et al. Flexible quantum dot light-emitting diodes for next-generation displays. *npj Flexible Electronics*, v.2, p. 10, 2018.
- [12] Hepp, S., et al. Semiconductor Quantum Dots for Integrated Quantum Photonics. *Advanced Quantum Technologies*, v.0, p. 1900020.
- [13] Kagan, C.R. Flexible colloidal nanocrystal electronics. *Chemical Society Reviews*, v.48, p. 1626-1641, 2019.
- [14] Du, Z., et al. Performance improvement strategies for quantum dot-sensitized solar cells: a review. *Journal of Materials Chemistry A*, v.7, p. 2464-2489, 2019.
- [15] Ma, F., C.-c. Li, and C.-y. Zhang. Development of quantum dot-based biosensors: principles and applications. *Journal of Materials Chemistry B*, v.6, p. 6173-6190, 2018.
- [16] Chopra, S.S., et al. Interdisciplinary collaborations to address the uncertainty problem in life cycle assessment of nano-enabled products: case of the quantum dot-enabled display. *Environmental Science: Nano*, v.6, p. 3256-3267, 2019.
- [17] Alizadeh-Ghods, 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.
- [18] Zhang, Y., *ZnO Nanostructures: Fabrication and Applications*. Vol. 43. 2017: Royal Society of Chemistry.
- [19] Ye, Y. Photoluminescence property adjustment of ZnO quantum dots synthesized via sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v.29, p. 4967-4974, 2018.
- [20] Ong, C.B., L.Y. Ng, and A.W. Mohammad. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.81, p. 536-551, 2018.

- [21] Islam, M.T., et al. Sucrose-Mediated Fast Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water. *ACS Omega*, v.4, p. 6560-6572, 2019.
- [22] Manepalli, R.K.N.R., et al. Influence of ZnO nanoparticles dispersion in Liquid Crystalline compounds – Experimental studies. *Materials Today: Proceedings*, v.5, p. 2666-2676, 2018.
- [23] Pushpavathi, N., K.L. Sandhya, and R. Pratibha. Photoluminescence and electrical conductivity measurement of liquid crystal doped with ZnO nanoparticles. *Liquid Crystals*, v.46, p. 666-673, 2019.
- [24] Jayaprada, P., et al. Optical studies of n-octyloxy-cyanobiphenyl (8ocb) with dispersed ZnO nanoparticles for display device application. *Optik*, v.185, p. 1226-1237, 2019.
- [25] Kittel, C., *Introdução a física do estado sólido*. 2006: LTC.
- [26] Suresh, B.V., *Solid state devices and technology*. 3^a ed. 2010: Pearson Education India.
- [27] Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin. Solid State Physics (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976). *Google Scholar*, v.403, p., 2005.
- [28] Ekimov, A.I.O., A. A. Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystal. *JETP Lett.*, v.34, p. 345-349, 1981.
- [29] Sandri, C., et al. Pontos quânticos ambientalmente amigáveis: destaque para o óxido de zinco. *Química Nova*, v.40, p. 1215-1227, 2017.
- [30] Alivisatos, A.P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, v.271, p. 933-937, 1996.
- [31] Vitoreti, A.B.F., Corrêa, L. B., Raphael, E., Patrocínio, A. O. T., Nogueira, A. F., Schiavon, M. A. Células solares sensibilizadas por pontos quânticos. *Química Nova*, v.40, p. 436-446, 2017.
- [32] Nandan, Y. and M.S. Mehata. Wavefunction Engineering of Type-I/Type-II Excitons of CdSe/CdS Core-Shell Quantum Dots. *Scientific Reports*, v.9, p. 2, 2019.
- [33] Róz, A.L., F.L. Leite, and J.M.F.O.N. Oliveira, *Nanoestruturas: princípios e aplicações*. 1 ed ed. Vol. 1 ed. 2015, Rio de Janeiro: Elsevier.
- [34] Antolini, F. and L. Orazi. Quantum Dots Synthesis Through Direct Laser Patterning: A Review. *Frontiers in Chemistry*, v.7, p., 2019.
- [35] Pourhashem, S., et al. Corrosion protection properties of novel epoxy nanocomposite coatings containing silane functionalized graphene quantum dots. *Journal of Alloys and Compounds*, v.731, p. 1112-1118, 2018.
- [36] Farshbaf, M., et al. Carbon quantum dots: recent progresses on synthesis, surface modification and applications. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, v.46, p. 1331-1348, 2018.
- [37] Tian, P., et al. Graphene quantum dots from chemistry to applications. *Materials Today Chemistry*, v.10, p. 221-258, 2018.
- [38] Mintz, K.J., Y. Zhou, and R.M. Leblanc. Recent development of carbon quantum dots regarding their optical properties, photoluminescence mechanism, and core structure. *Nanoscale*, v.11, p. 4634-4652, 2019.
- [39] Koh, S. and D.C. Lee. Molecular valves for colloidal growth of nanocrystal quantum dots: effect of precursor decomposition and intermediate species. *MRS Communications*, v.8, p. 742-753, 2018.
- [40] Jung, M., et al. Perovskite precursor solution chemistry: from fundamentals to photovoltaic applications. *Chemical Society Reviews*, v.48, p. 2011-2038, 2019.

- [41] Bahmani Jalali, H., et al. Colloidal Aluminum Antimonide Quantum Dots. *Chemistry of Materials*, v.31, p. 4743-4747, 2019.
- [42] Heuer-Jungemann, A., et al. The Role of Ligands in the Chemical Synthesis and Applications of Inorganic Nanoparticles. *Chemical Reviews*, v.119, p. 4819-4880, 2019.
- [43] Zhang, F., et al. Brightly Luminescent and Color-Tunable Colloidal CH₃NH₃PbX₃ (X = Br, I, Cl) Quantum Dots: Potential Alternatives for Display Technology. *ACS Nano*, v.9, p. 4533-4542, 2015.
- [44] Wang, H.-C., et al. Perovskite Quantum Dots and Their Application in Light-Emitting Diodes. *Small*, v.14, p. 1702433, 2018.
- [45] Zhao, Y.S., et al. Low-Dimensional Nanomaterials Based on Small Organic Molecules: Preparation and Optoelectronic Properties. *Advanced Materials*, v.20, p. 2859-2876, 2008.
- [46] Thakur, V.K., M.K. Thakur, and M.R. Kessler, *Handbook of Composites from Renewable Materials, Nanocomposites: Advanced Applications*. Vol. 8. 2017: John Wiley & Sons.
- [47] Özgür, Ü., et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, v.98, p. 041301, 2005.
- [48] Khan, M.I., et al. Characterizations of multilayer ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique. *Results in Physics*, v.7, p. 651-655, 2017.
- [49] Luo, J., et al. A Critical Review on Energy Conversion and Environmental Remediation of Photocatalysts with Remodeling Crystal Lattice, Surface, and Interface. *ACS Nano*, v.13, p. 9811-9840, 2019.
- [50] Lee, K.M., et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research*, v.88, p. 428-448, 2016.
- [51] Kabir, E., et al. Solar energy: Potential and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.82, p. 894-900, 2018.
- [52] Chiu, Y.-H., et al. Mechanistic Insights into Photodegradation of Organic Dyes Using Heterostructure Photocatalysts. *Catalysts*, v.9, p. 430, 2019.
- [53] Green, M.A. and A. Ho-Baillie. Perovskite Solar Cells: The Birth of a New Era in Photovoltaics. *ACS Energy Letters*, v.2, p. 822-830, 2017.
- [54] Quan, L.N., et al. Perovskites for Light Emission. *Advanced Materials*, v.30, p. 1801996, 2018.
- [55] Quan, L.N., et al. Perovskites for Next-Generation Optical Sources. *Chemical Reviews*, v.119, p. 7444-7477, 2019.
- [56] Wei, Z. and J. Xing. The Rise of Perovskite Light-Emitting Diodes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v.10, p. 3035-3042, 2019.
- [57] Park, M.-H., et al. Boosting Efficiency in Polycrystalline Metal Halide Perovskite Light-Emitting Diodes. *ACS Energy Letters*, v.4, p. 1134-1149, 2019.
- [58] Lin, C.-H., et al. Metal contact and carrier transport in single crystalline CH₃NH₃PbBr₃ perovskite. *Nano Energy*, v.53, p. 817-827, 2018.
- [59] Wang, K.-H., et al. Structural and Photophysical Properties of Methylammonium Lead Tribromide (MAPbBr₃) Single Crystals. *Scientific Reports*, v.7, p. 13643, 2017.
- [60] Duan, J., et al. Controllable synthesis of organic-inorganic hybrid halide perovskite quantum dots for quasi-solid-state solar cells. *Electrochimica Acta*, v.282, p. 263-269, 2018.

- [61] Rana, S., et al. Temperature-Dependent Electroabsorption and Electrophotoluminescence and Exciton Binding Energy in MAPbBr₃ Perovskite Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry C*, v.123, p. 19927-19937, 2019.
- [62] Koliogiorgos, A., et al. Electronic and Optical Properties of Ultrasmall ABX₃ (A = Cs, CH₃NH₃/B = Ge, Pb, Sn, Ca, Sr/X = Cl, Br, I) Perovskite Quantum Dots. *ACS Omega*, v.3, p. 18917-18924, 2018.
- [63] Brütting, W., *Physics of Organic Semiconductors*. Vol. 1. 2005: Wiley-VCH. 536.
- [64] Brütting, W., *Introduction to the physics of organic semiconductors*. 2006: Wiley Online Library.
- [65] Schwoerer, M. and H.C. Wolf, *Organic molecular solids*. 2007: John Wiley & Sons.
- [66] Li, Q., *Liquid crystals beyond displays: chemistry, physics, and applications*. 2012: John Wiley & Sons.
- [67] Kumar, S., *Chemistry of discotic liquid crystals: from monomers to polymers*. 2016: CRC press.
- [68] Bernardino, S.V. Caracterização de Cristais Líquidos Colunares para Aplicações em Dispositivos Optoeletrônicos. 2017.
- [69] Kumar, S. Discotic liquid crystal-nanoparticle hybrid systems. *NPG Asia Mater*, v.6, p. e82, 2014.
- [70] Kumar, M., A. Gowda, and S. Kumar. Discotic Liquid Crystals with Graphene: Supramolecular Self-assembly to Applications. *Particle & Particle Systems Characterization*, v.34, p. 1700003, 2017.
- [71] De, J., et al. High Hole Mobility and Efficient Ambipolar Charge Transport in Heterocoronene-Based Ordered Columnar Discotics. *Journal of the American Chemical Society*, v.141, p. 18799-18805, 2019.
- [72] Concellón, A., et al. High hole mobility and light-harvesting in discotic nematic dendrimers prepared via ‘click’ chemistry. *Journal of Materials Chemistry C*, v.7, p. 2911-2918, 2019.
- [73] Lugger, J.A.M., et al. Homeotropic Self-Alignment of Discotic Liquid Crystals for Nanoporous Polymer Films. *ACS Nano*, v.12, p. 6714-6724, 2018.
- [74] Yildirim, A., et al. Collective orientational order and phase behavior of a discotic liquid crystal under nanoscale confinement. *Nanoscale Advances*, v.1, p. 1104-1116, 2019.
- [75] Li, H., et al., 24 - Vapor sensing using organic, polymer, and nanomaterial field-effect transistors, in *Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices (Second Edition)*, O. Ostroverkhova, Editor. 2019, Woodhead Publishing. p. 785-815.
- [76] Tatum, W.K. and C.K. Luscombe. π -Conjugated polymer nanowires: advances and perspectives toward effective commercial implementation. *Polymer Journal*, v.50, p. 659-669, 2018.
- [77] Zhang, X., H. Dong, and W. Hu. Organic Semiconductor Single Crystals for Electronics and Photonics. *Advanced Materials*, v.30, p. 1801048, 2018.
- [78] Gowda, A. and S. Kumar. Recent Advances in Discotic Liquid Crystal-Assisted Nanoparticles. *Materials (Basel, Switzerland)*, v.11, p. 382, 2018.
- [79] Sajjad, M.T., et al. Tailoring exciton diffusion and domain size in photovoltaic small molecules by annealing. *Journal of Materials Chemistry C*, v.7, p. 7922-7928, 2019.
- [80] Zheng, W., et al. Enhancing the efficiency and the luminance of quantum dot light-emitting diodes by inserting a leaked electron harvesting layer with thermal-activated delayed fluorescence material. *Organic Electronics*, v.65, p. 357-362, 2019.

- [81] Zhang, H. and J.A. Rogers. Recent Advances in Flexible Inorganic Light Emitting Diodes: From Materials Design to Integrated Optoelectronic Platforms. *Advanced Optical Materials*, v.7, p. 1800936, 2019.
- [82] Maniarasu, S., et al., *Chapter 11 - Flexible Perovskite Solar Cells*, in *Perovskite Photovoltaics*, S. Thomas and A. Thankappan, Editors. 2018, Academic Press. p. 341-371.
- [83] Panfil, Y.E., M. Oded, and U. Banin. Colloidal Quantum Nanostructures: Emerging Materials for Display Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, v.57, p. 4274-4295, 2018.
- [84] Liu, Y., et al. Brightly luminescent and color-tunable green-violet-emitting halide perovskite CH₃NH₃PbBr₃ colloidal quantum dots: an alternative to lighting and display technology. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.20, p. 19950-19957, 2018.
- [85] Li, S., et al. The transparent SnO/ZnO quantum dots/SnO₂ p-n junction towards the enhancement of photovoltaic conversion. *Chemical Engineering Journal*, v.366, p. 305-312, 2019.
- [86] Chen, W., et al. A Semitransparent Inorganic Perovskite Film for Overcoming Ultraviolet Light Instability of Organic Solar Cells and Achieving 14.03% Efficiency. *Advanced Materials*, v.30, p. 1800855, 2018.
- [87] Pei, J., et al. ZnO-based inverted hybrid solar cells: Technical adjustment for performance optimization step by step. *Optics Communications*, v.427, p. 294-300, 2018.
- [88] Zhao, W., et al. Preparation and photoelectrochemical properties of CdS quantum dot-sensitized ZnO nanotube arrays. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v.0, p., 2019.
- [89] Pan, Z., et al. Quantum dot-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*, v.47, p. 7659-7702, 2018.
- [90] Mehdi, H., et al. MAPbBr₃ perovskite solar cells via a two-step deposition process. *RSC Advances*, v.9, p. 12906-12912, 2019.
- [91] Chen, L.-C., et al. Preparation and Characteristics of MAPbBr₃ Perovskite Quantum Dots on NiO(x) Film and Application for High Transparent Solar Cells. *Micromachines*, v.9, p. 205, 2018.
- [92] Jeffrey A. Christians, A.R.M., Qian Zhao, Paul Ndione, Erin M. Sanehira, and Joseph M. Luther, *Perovskite Quantum Dots: A New Absorber for Perovskite-Perovskite Tandem Solar Cells: Preprint*. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory. NREL/CP-5900-71593. 2018. Disponível em < <https://www.nrel.gov/docs/fy18osti/71593.pdf> >.
- [93] Rafique, S., et al. Fundamentals of bulk heterojunction organic solar cells: An overview of stability/degradation issues and strategies for improvement. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.84, p. 43-53, 2018.
- [94] Duan, L., et al. Progress in non-fullerene acceptor based organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.193, p. 22-65, 2019.
- [95] Rezende, S.M., *Materiais e dispositivos eletrônicos*. 4ª Ed ed. 2015: Editora Livraria da Física. 440.
- [96] Valeur, B.B.-S., M. N., *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, ed. Ed. 2012.
- [97] Wöhrle, T., et al. Discotic Liquid Crystals. *Chemical Reviews*, v.116, p. 1139-1241, 2016.

- [98] Eccher, J., et al. Triplet exciplex electroluminescence from two columnar liquid crystal perylene derivatives. *Journal of Luminescence*, v.180, p. 31-37, 2016.
- [99] Thiebaut, O., H. Bock, and E. Grelet. Face-on Oriented Bilayer of Two Discotic Columnar Liquid Crystals for Organic Donor–Acceptor Heterojunction. *Journal of the American Chemical Society*, v.132, p. 6886-6887, 2010.
- [100] Eccher, J., *Cristais líquidos discóticos como semicondutores orgânicos para aplicações eletrônicas. 2014, 263 (Doutorado). Física*. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [101] Daumann, S., et al. Water-free synthesis of ZnO quantum dots for application as an electron injection layer in light-emitting electrochemical cells. *Journal of Materials Chemistry C*, v.5, p. 2344-2351, 2017.
- [102] Schejn, A., et al. Size-controlled synthesis of ZnO quantum dots in microreactors. *Nanotechnology*, v.25, p. 145606, 2014.
- [103] Zimmermann, L.M., P.V. Baldissera, and I.H. Bechtold. Stability of ZnO quantum dots tuned by controlled addition of ethylene glycol during their growth. *Materials Research Express*, v.3, p. 075018, 2016.
- [104] Quinn, J.J. and K.-S. Yi, *Solid state physics: principles and modern applications*. 2018: Springer Science & Business Media.
- [105] Abdalla, A., et al. Pulsed laser deposition of Zn(O,Se) layers in nitrogen background Pressure. *Scientific Reports*, v.9, p. 17443, 2019.
- [106] Würth, C., et al. Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples. *Nature Protocols*, v.8, p. 1535, 2013.
- [107] Luo, Z., *A Practical Guide to Transmission Electron Microscopy: Fundamentals*. 2015: Momentum Press.
- [108] Dovesi, R., et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v.8, p. e1360, 2018.
- [109] Guner, T. and M.M. Demir. A Review on Halide Perovskites as Color Conversion Layers in White Light Emitting Diode Applications. *physica status solidi (a)*, v.215, p. 1800120, 2018.
- [110] Liu, M., et al. Aluminum-Doped Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals with Stable Blue Photoluminescence Used for Display Backlight. *Advanced Science*, v.4, p. 1700335, 2017.
- [111] Zhang, Y.-W., et al. Multicolored Mixed-Organic-Cation Perovskite Quantum Dots (FA_xMA_{1-x}PbX₃, X = Br and I) for White Light-Emitting Diodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.56, p. 10053-10059, 2017.
- [112] Dirote, E.V., *Nanotechnology Focus*. 2005: Nova Publishers.
- [113] Prodanov, M.F., et al. Thermodynamically Stable Dispersions of Quantum Dots in a Nematic Liquid Crystal. *Langmuir*, v.29, p. 9301-9309, 2013.
- [114] Gupta, R.K., et al. Electroluminescent room temperature columnar liquid crystals based on bay-annulated perylene tetraesters. *Journal of Materials Chemistry C*, v.5, p. 1767-1781, 2017.
- [115] Fonoberov, V.A., et al. Photoluminescence investigation of the carrier recombination processes in ZnO quantum dots and nanocrystals. *Physical Review B*, v.73, p. 165317, 2006.
- [116] Ma, X. and Y. Zhao. Biomedical Applications of Supramolecular Systems Based on Host–Guest Interactions. *Chemical Reviews*, v.115, p. 7794-7839, 2015.

- [117] Zimmermann-Dimer, L.M. and V.G. Machado. Chromogenic anionic chemosensors based on protonated merocyanine solvatochromic dyes: Influence of the medium on the quantitative and naked-eye selective detection of anionic species. *Dyes and Pigments*, v.82, p. 187-195, 2009.
- [118] Zimmermann, L.M., et al. Anionic chromogenic chemosensors highly selective for cyanide based on the interaction of phenyl boronic acid and solvatochromic dyes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v.221, p. 644-652, 2015.
- [119] Beltrán-Porter, A., et al. Simultaneous determination of stoichiometry, degree of condensation and stability constant: A generalization of the molar-ratio method. *Talanta*, v.30, p. 124-126, 1983.
- [120] Huerta-Aguilar, C.A., et al. Crystal phase induced band gap energy enhancing the photo-catalytic properties of Zn-Fe₂O₄/Au NPs: experimental and theoretical studies. *Catalysis Science & Technology*, v.9, p. 3066-3080, 2019.
- [121] Kuklin, M.S. and A.J. Karttunen. Crystal Structure Prediction of Magnetic Transition-Metal Oxides by Using Evolutionary Algorithm and Hybrid DFT Methods. *The Journal of Physical Chemistry C*, v.122, p. 24949-24957, 2018.
- [122] Zhou, T., et al. Enhanced catalytic performance of zinc oxide nanorods with crystal plane control. *CrystEngComm*, v.21, p. 5526-5532, 2019.
- [123] Deng, Z., et al. Water-Based Route to Ligand-Selective Synthesis of ZnSe and Cd-Doped ZnSe Quantum Dots with Tunable Ultraviolet A to Blue Photoluminescence. *Langmuir*, v.25, p. 434-442, 2009.
- [124] Dutta, A., R.K. Behera, and N. Pradhan. Solvent Polarity: How Does This Influence the Precursor Activation, Reaction Rate, Crystal Growth, and Doping in Perovskite Nanocrystals? *ACS Energy Letters*, v.4, p. 926-932, 2019.
- [125] Hoshi, K., et al. Purification of Perovskite Quantum Dots Using Low-Dielectric-Constant Washing Solvent “Diglyme” for Highly Efficient Light-Emitting Devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v.10, p. 24607-24612, 2018.
- [126] Huang, H., et al. Top-Down Fabrication of Stable Methylammonium Lead Halide Perovskite Nanocrystals by Employing a Mixture of Ligands as Coordinating Solvents. *Angewandte Chemie International Edition*, v.56, p. 9571-9576, 2017.
- [127] Das Adhikari, S., et al. Presence of Metal Chloride for Minimizing the Halide Deficiency and Maximizing the Doping Efficiency in Mn(II)-Doped CsPbCl₃ Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v.10, p. 1530-1536, 2019.
- [128] Abdelhady, A.L., et al. Heterovalent Dopant Incorporation for Bandgap and Type Engineering of Perovskite Crystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v.7, p. 295-301, 2016.
- [129] Forrest, S.R., D.D.C. Bradley, and M.E. Thompson. Measuring the Efficiency of Organic Light-Emitting Devices. *Advanced Materials*, v.15, p. 1043-1048, 2003.

APÊNDICE A – Artigo Científico Publicado

Artigo científico publicado na revista **Química Nova** intitulado: Pontos Quânticos Ambientalmente Amigáveis: Destaque para o óxido de Zinco.

Sandri, C., Krieger, M. V., Costa, W. C., Silva, A. R., Bechtold, I. H., Zimmermann, L. M. Pontos quânticos ambientalmente amigáveis: destaque para o óxido de zinco. *Química Nova*, 40, 1215-1227, 2017.



PONTOS QUÂNTICOS AMBIENTALMENTE AMIGÁVEIS: DESTAQUE PARA O ÓXIDO DE ZINCO

Crislaine Sandri^a, Maria Victória Krieger^a, Wallison Chaves Costa^b, Arleide Rosa da Silva^a, Ivan Helmuth Bechtold^b e Lizandra Maria Zimmermann^{a*}

^aDepartamento de Química, Universidade Regional de Blumenau, 89030-903 Blumenau – SC, Brasil

^bDepartamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis – SC, Brasil

Recebido em 30/03/2017; aceito em 10/07/2017; publicado na web em 29/08/2017

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY QUANTUM DOTS: HIGHLIGHTING ZINC OXIDE. Semiconductor nanocrystals with sizes in the quantum confinement regime (2–10 nm) present special physical and chemical properties. Additionally, environment-friendly quantum dots (QDs), as zinc oxide and zinc sulfide, offer many practical usages. Herein the ZnO semiconductor nanocrystals properties will be preferentially explored, such as its luminescence, broad spectrum UV absorber and electronics performances, and therefore its multifunctionality, as well as its advantages compared to some toxic QDs. A review is carefully presented stressing some synthesis approaches for applications reasons toward devices, chemosensors, biological labels, UV-absorbers and photocatalysis. ZnO QDs have been used in combination with organic and other inorganic materials. Hybrid materials have many advantages compared to their individual contents leading to important contributions to science and technology. As a result, an important growth in material fields is noticeable.

Keywords: ZnO quantum dots; environment-friendly quantum dots; photocatalysis; UV-blockers; size-dependent fluorescence emission.

INTRODUÇÃO

É notória a contribuição da nanotecnologia nas ciências biológicas, farmacêuticas e da saúde nestas últimas três décadas. Como resultado, tem-se observado uma oferta cada vez maior de novos materiais, inteligentes e funcionais, o melhoramento da qualidade de vida das pessoas e, conseqüentemente, um aumento na expectativa de vida.¹

No início da década de 1980 apareceram os primeiros estudos para uma nova classe de nanocristais com capacidade de exibir propriedades espectroscópicas dependentes do tamanho,² advindas do efeito de confinamento quântico.³⁻⁵ O confinamento quântico é resultado da mudança da densidade dos estados eletrônicos, que por sua vez, está relacionada com a posição e o momento para partículas livres e confinadas. Quando a energia e o momento são definidos, a posição destas partículas não pode ser definida com precisão. Se considerada a relação entre energia e momento para a fase sólida massiva, é como pensar que uma série de vibrações que ocorrem com pequenas diferenças de energia nesta fase serão comprimidas, gerando uma transição intensa e única em um **ponto quântico (QD)**, do inglês *quantum dot*.⁵ Dita de outra maneira, com a redução do tamanho das partículas a excitação eletrônica é deslocada para regiões de maior energia e o oscilador fica com restrita capacidade de transição. A Figura 1 ilustra a densidade de estados partindo de um material massivo, tridimensional (a) e que, progressivamente, sofre o confinamento em uma das dimensões (b)-(d).⁵

QDs podem confinar transportadores de cargas e manter uma coerência de spin destes transportadores em um período de tempo maior que os correspondentes materiais massivos, característica essa fundamental para o desenvolvimento de tecnologia baseada em sistemas quânticos⁶ e da manifestação de efeitos excitônicos expressivos, os quais dependem da forma e tamanho da estrutura de confinamento.⁷ A incidência de radiação eletromagnética, com comprimento de onda coincidente com o espectro de absorção do QD, pode promover um elétron para a banda de condução, gerando um buraco (teoricamente

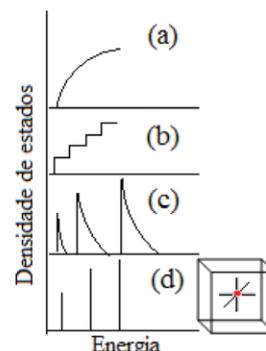


Figura 1. Densidade de estados em uma banda de um semiconductor em função do tamanho e da dimensão: 3D(a); 2D(b); 1D(c) e 0D(d). Adaptada da ref. 5

uma partícula que apresenta carga de sinal oposto ao do elétron) na banda de valência. Nessas circunstâncias, é possível formar um par elétron-buraco chamado de **exciton** que se mantém unido graças à atração Coulombiana, sendo considerado uma ‘quase-partícula’ neutra em um estado excitado.⁸ A recombinação do exciton pode ser acompanhada de emissão de luz. Para ser considerado um QD, o tamanho do nanocristal de semiconductor deve ser da mesma ordem do raio de Bohr do exciton.⁸

Os excitons possuem relativa liberdade de movimento e a energia de ligação fica abaixo do limite de dissociação de transportadores de carga livres ou do intervalo entre as bandas de valência e condução (*band gap*). Para uma porção massiva 3D de CdSe com constante dielétrica de alta frequência, a interação de Coulomb é fortemente blindada e os transportadores apresentam baixa massa efetiva. Nestas circunstâncias, o exciton apresenta uma energia de ligação de apenas 15 meV, bem inferior ao intervalo de bandas que é de 1,84 eV e, por isso, excitons dissociam-se em transportadores livres em temperatura ambiente.⁹

*e-mail: lmz@furb.br

Se considerada a mesma constante dielétrica para várias dimensionalidades, um sistema bidimensional apresentará a energia de ligação do éxciton e a interação Coulombiana aumentada por, no mínimo, um fator de quatro vezes, quando comparada com o tridimensional.¹⁰ Quando confinado em uma dimensão, já não existe distinção de estado entre elétrons-buracos livres ou ligados. Por fim, um nanocristal de dimensão zero, elétrons e buracos estão altamente confinados que não existe correlação entre a mobilidade relativa.⁹

O efeito do tamanho em nanocristais semicondutores tem recebido especial atenção, principalmente considerando a região da banda proibida, ou seja, a diferença entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Esta banda aumenta à medida que os QDs tornam-se menores, por conseguinte, diminuindo o comprimento de onda da emissão de fluorescência. Outros aspectos importantes a serem destacados para os QDs estão na interação elétron-elétron que torna-se mais forte, e então podem ser observados efeitos monoelétrônicos, como o bloqueio da interação Coulombiana e mudanças no potencial redox.⁹ Os efeitos excitônicos tornam-se mais pronunciados, permitindo ressonâncias de absorção até mesmo em temperatura ambiente.¹⁰

Os QDs são nanopartículas (NPs) ou nanocristais de material semicondutor de dimensão que varia de 2 a 10 nm, com elementos do grupo II-VI (CdSe, CdTe, CdS, ZnSe, etc), III-V (InP, InAs), IV-VI (PbS, PbSe), II₃-V₂ (Cd₃As₂)^{11,12} com propriedades distintas, como elevada absorção, fotoestabilidade, larga região do espectro de excitação e estreitas bandas de emissão e baixa tendência de fotodegradação.¹³ Tais comportamentos são fundamentais, por exemplo, para a obtenção de imagens em sistemas biológicos e diagnósticos médicos. Por isso, QDs apresentam inúmeras vantagens em relação as moléculas fluorogênicas individuais. Entretanto, possuem também limitações, como a intermitência da fluorescência em toda a escala temporal.¹³ O tamanho e a composição química permitem que se obtenha materiais que podem ser excitados em diferentes regiões do espectro. Assim, obtém-se emissão de luz na faixa de 495-515 nm a partir de nanocristais de CdSe com 2 nm, já quando o tamanho destes nanocristais de mesma natureza química é 5 nm, a emissão é na faixa de 605-630 nm. Essa importante propriedade da emissão de fluorescência dependente do tamanho é ilustrada na Figura 2.¹⁴

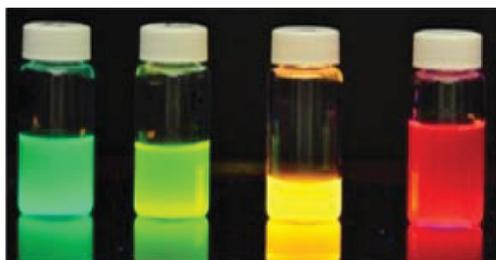


Figura 2. Imagem dos sistemas contendo QDs obtida no laboratório de nanotecnologia e medicina regenerativa de Londres, UK.¹⁴ Extraído da ref. 14, com permissão da Dove Medical Press Ltd.

Com esse conjunto de características, os nanocristais semicondutores apresentam inúmeras aplicações, tais como: dispositivos emissores de luz (LEDs),¹⁵⁻¹⁹ lasers,^{3,18} computação quântica,²⁰ transistores,²¹ células solares,^{22,23} biomedicina e biossensores,^{24,25} e para sistemas catalíticos diversos,²⁶⁻²⁸ sendo esta última, uma área ainda pouco explorada.

A pesquisa envolvendo QDs instiga para o diálogo entre as várias áreas do conhecimento, destacando a Química, a Física, a Biologia e a Ciência de Materiais. Surgem, então, inúmeras possibilidades para

estudo, já que estes nanocristais podem ser obtidos por vários métodos e a partir de diversos elementos. Nesse aspecto, o método sintético, bem como as técnicas de caracterização, tornam-se fundamentais.

Os primeiros sistemas coloidais bem sucedidos de QDs (CdS, CdSe, CdTe)²⁹ apresentavam média e elevada toxicidade, entretanto, ainda são bastante utilizados.³⁰⁻³⁵ Neste ponto, surge a demanda pelo preparo de sistemas livres de materiais tóxicos e, portanto, ecologicamente e ambientalmente toleráveis.

O desafio que reside no planejamento de QDs é combinar propriedades ópticas e eletrônicas desejáveis com a forma, tamanho e controle de superfície. Por exemplo, nas superfícies de semicondutores inorgânicos puros ocorrem reconstruções atômicas com energias dentro da região da banda proibida para o sólido massivo. Estes novos estados de superfície capturam elétrons ou os buracos deixados por estes, degradando, desta forma, as propriedades do material.⁷ Daí decorre a importância do processo de passivação da superfície, que consiste em uma sobrecamada de um material com um *band gap* maior, livre de tensão, e que promova uma mudança no potencial químico dos elétrons ou dos buracos presentes na interface, eliminando os níveis de energia que ficam entre os intervalos das bandas.^{3,36}

A partir dessa problemática este texto será desenvolvido, dando-se ênfase para os QDs ambientalmente amigáveis, suas propriedades, aplicações e os métodos sintéticos de obtenção com destaque para o método sol-gel.

Pontos quânticos ambientalmente amigáveis

O setor industrial, impulsionado pela necessidade de suprir a grande demanda social de produtos, vem sendo o maior responsável pela exploração inadequada e contaminação dos recursos ambientais.³⁷ Nas últimas décadas, o aumento de resíduos e a exposição de materiais tóxicos se tornaram uma preocupação mundial.³⁸ A necessidade de tornar os processos produtivos mais sustentáveis e de driblar a escassez de diversos materiais, fez com que os estudos de inovação tecnológica fossem repensados no sentido de garantir uma inovação social sustentável.³⁹ Nessa perspectiva, exige-se que o progresso da indústria seja aliado ao cuidado com a diminuição dos impactos ambientais.³⁷

As pesquisas em nanotecnologia tiveram seu foco inicial no desenvolvimento de novos materiais, aproveitando-se do fato de as nanoestruturas apresentarem propriedades distintas e, consequentemente, pelo potencial de aplicações. Entretanto, a preocupação com os aspectos ambientais, a saúde e a segurança é ainda muito recente.^{40,41} Hutchison⁴⁰ propõe que os estudos envolvendo nanomateriais devam ser orientados pelos princípios da “química verde”, através de estratégias que sigam métodos precisos de síntese e purificação, além de uma avaliação rápida dos efeitos biológicos e o estudo mecanístico detalhado desses efeitos.

Pelos mesmos princípios da “química verde”, e com o avanço dos estudos na área de nanomateriais, as NPs com elementos, tais como cádmio, telúrio e chumbo,^{4,42} pela toxicidade que apresentam, tendem, quando possível, a ser substituídas por opções ambientalmente corretas.⁴³

Breves investigações sobre possíveis impactos ambientais⁴⁴ e efeitos adversos causados em animais em contato com QDs tóxicos⁴⁵ já foram realizados. A eficiência destas pesquisas ainda é questionável, pois não se tratam de testes direcionados a organismos humanos e as análises ambientais não representam escalas reais.⁴⁶ Algumas alternativas de modificar a superfície das partículas já foram exploradas a fim de tornar os QDs tóxicos compatíveis com aplicações biomédicas.⁴² As substâncias são incorporadas à superfície dos QDs, com o objetivo de garantir a estabilidade das partículas e evitar a degradação que, supostamente, libera íons ao ambiente em que o material é exposto. Os QDs podem ser planejados, de modo

a possuem uma camada externa de um material inorgânico, que seja diferente do material inorgânico semiconductor central que está sendo revestido, por isso, chamados de *core-shell*. Esses sistemas combinados podem ser planejados com uma ou múltiplas camadas. Existem diversas publicações que apresentam sínteses de sistemas *core-shell* com QDs tóxicos revestidos de materiais não nocivos. Yakoubi e colaboradores⁴⁷ recentemente propuseram a síntese de um sistema *core-shell* com QDs de CdZnS dopados com íons cobre (*core*) e camadas de ZnS como *shell* (Cu:CdZnS/ZnS). Os autores reportaram que a adição destas camadas produziu partículas com maior fotoestabilidade e aumento de 9% para 42% no rendimento quântico. A passivação da superfície dos QDs diminui a densidade de centros de recombinações não radiativas aumentando a fotoluminescência. Além disso, as camadas de ZnS isolam o *core*, inibindo a liberação dos íons cádmio, que fazem com que os QDs sejam potencialmente tóxicos. Os autores justificam que o impedimento da exposição destes íons ao ambiente tornam o material aplicável para área biomédica, inclusive como marcadores biológicos e agentes de contraste.

Embora muitas pesquisas com estes materiais sejam animadoras, existem estudos que provam o contrário. Pleskova e colaboradores⁴⁸ analisaram a interação dos eritrócitos humanos com sistemas *core-shell* de QDs como CdSe/ZnS, e (CdSe/CdZnS)/ZnS e (CdSe/CdS)/ZnS, sendo o ZnS a camada externa, e revestidos ainda com outras moléculas. Os autores alegam que os estudos mostram modificações na morfologia dos eritrócitos causadas pelo contato com as partículas. Estes fatos levam a concluir que a modificação superficial pode não ser tão eficaz como alguns estudos apontam.

Deste cenário advém uma tendência muito grande para explorar as possibilidades de substituição dos QDs tóxicos por aqueles ambientalmente amigáveis. Dentre as diversas opções, pode-se citar: carbono, SiO₂, Ag₂S, TiO₂, ZnS, ZnO, etc.

ZnS e ZnO são exemplos de QDs de baixa toxicidade que apresentam propriedades interessantes. Ambos os QDs são semicondutores transparentes do tipo II–VI. O ZnS na fase massiva tem um *band gap* de 3,68 eV com boa emissão na região azul. O confinamento quântico das partículas de ZnS faz com que o material apresente uma faixa larga de absorção e uma banda estreita de emissão no espectro, além de alta resistência à fotodegradação e um tempo longo de emissão de fluorescência.⁴⁹⁻⁵¹

Já os QDs de ZnO destacam-se, diante de outros materiais, pela sua alta energia de ligação do éxciton, de 60 meV à temperatura ambiente. Na fase massiva, as partículas têm um *band gap* próximo a 3,37 eV, absorção máxima em 360 nm com emissão perto de 520 nm, além de ótima estabilidade térmica e mecânica. Uma propriedade muito interessante dos QDs de ZnO é a capacidade de emitir fluorescência na faixa do azul ao amarelo (dependendo do diâmetro das partículas), diante da excitação com luz ultravioleta (UV). A fotoluminescência dos QDs de ZnO, à temperatura ambiente, consiste basicamente, de duas emissões competitivas: uma na região do UV e a outra na região do visível, na faixa do verde ao amarelo. A emissão no UV é resultado de um efeito excitônico da recombinação de um elétron e um buraco na região de interface das bandas de valência e condução ou pela presença de estados ionizados na superfície.⁵² Já a emissão no visível, com uma banda mais larga, ocorre devido aos defeitos estruturais, tais como as vacâncias de zinco e oxigênio e, ainda, devido às impurezas.⁵³⁻⁵⁵ Os QDs apresentam propriedades ópticas superiores que os materiais massivos, especialmente devido aos efeitos do confinamento quântico.⁵² Assim, por exemplo, se o mecanismo da fluorescência na região do visível dos QDs de ZnO for devido às vacâncias de oxigênio na superfície, será muito mais pronunciado, comparando-se com o respectivo material massivo, já que a área superficial específica é muito maior para as nanoestruturas. Além disso, os QDs diferenciam-se por apresentarem *band gaps* de

maior energia, variáveis de acordo com o tamanho, deslocamento para o azul no máximo de emissão⁵⁶ e por possuírem bandas de emissão mais estreitas, de cor mais pura.⁵⁷

A emissão pode ser de natureza intrínseca ao material, ou pode ser introduzida por meio de substituições parciais na estrutura cristalina. Liu e colaboradores⁵⁸ sugeriram que defeitos e armadilhas na superfície são responsáveis pela emissão de determinadas cores,⁵⁹ e realizaram experimentos que provaram que a emissão de fluorescência verde e amarela do ZnO é ocasionada por impurezas ou excesso de oxigênio no meio reacional. Deste modo, as sínteses podem ser elaboradas a partir de diferentes materiais que atuam como impurezas nas partículas de ZnO, como o uso de agentes dopantes com o intuito de ampliar as propriedades.

Devido à alta estabilidade química, o ZnO possui aplicações com as mais diversas formas, tais como o pó, cristais, colóides ou incorporado em outros materiais. As propriedades de absorção em uma ampla faixa na região do UV e emissão de fluorescência da região do azul ao amarelo, tornam o ZnO promissor para aplicação em *lasers*, fotocatalise, células solares, bloqueadores de radiação UV, sensores de gases, etc. Além disso, os QDs de ZnO podem ser preparados em solventes alcoólicos ou em água, tornando possível também a aplicação em áreas que exploram a característica da biocompatibilidade.

A Figura 3 ilustra a atenção crescente que esses QDs de ZnO e ZnS, acima mencionados, vem recebendo da comunidade científica. Esses trabalhos tratam da proposta de métodos sintéticos,

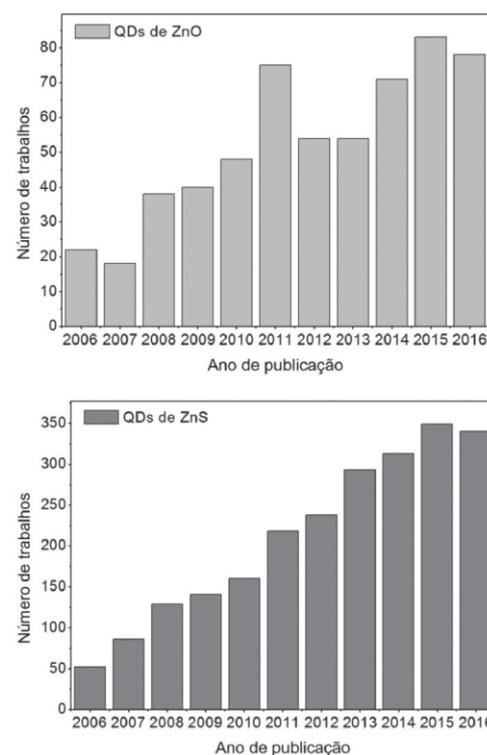


Figura 3. Trabalhos publicados envolvendo as palavras-chave quantum dots de ZnO e ZnS no período de 2006-2016. As informações foram obtidas com as ferramentas de busca do Web of Science

caracterizações e aplicações, o que tem representado um avanço muito significativo para a melhoria das propriedades, da estabilidade, do uso e da produção de materiais e tecnologias com QDs ambientalmente amigáveis.

MÉTODOS SINTÉTICOS

Com a descoberta das promissoras propriedades dos QDs, a comunidade científica vem desenvolvendo e aperfeiçoando vários métodos de síntese. A escolha da rota sintética para produzir QDs depende de quais características pretendem ser obtidas e para qual aplicação os QDs serão destinados. Um desafio na produção de materiais semicondutores nanocristalinos é, através da síntese, controlar o tamanho e estabilidade das partículas, além de obter uniformidade e pureza nas dispersões. A manipulação destas variáveis é de extrema importância, pois permite a obtenção das propriedades ópticas e elétricas desejáveis dos QDs, como alta luminescência e pureza nas cores de emissão.⁶⁰⁻⁶³

As sínteses de nanomateriais são subdivididas em duas categorias gerais de métodos, conhecidos como “*bottom-up*” e “*top-down*”. Este último método, “de cima para baixo”, consiste em tentar construir os nanocristais a partir de materiais massivos,⁶⁴ realizando técnicas físicas, como a litografia por feixes de íons ou *lasers*,^{65,66} corrosão por íons reativos,⁶⁷ corrosão química em solução,⁶⁸ e eletrodeposição.⁶⁹ Esses métodos trazem vantagens na obtenção de nanomateriais com elevado grau de pureza e são facilmente aplicáveis para produção em larga escala. Em contrapartida, é difícil controlar o tamanho das partículas e obter uma dispersão uniforme, o que pode comprometer as propriedades dos materiais.

Os métodos “*bottom-up*”, “de baixo para cima”, produzem materiais a partir de rotas sintéticas em sistemas coloidais, com maior homogeneidade da dispersão. As técnicas de síntese da química coloidal trazem ainda mais vantagens em relação aos métodos “*top-down*”, pois além de controlar com maior precisão e uniformidade o tamanho dos nanocristais, permitem modificar a superfície dos QDs no mesmo meio reacional.^{60-63,65} Atualmente, as vias químicas de síntese são as mais utilizadas e estudadas para produção de QDs por envolverem métodos simples, uso de materiais acessíveis de baixo custo. Entre as diversas sínteses reportadas na literatura, algumas se destacam por serem reproduzidas com os precursores em solução, tendo os QDs como a fase coloidal, o que permite controlar a cristalização através dos processos de nucleação e crescimento.⁶⁰ Como exemplos da utilização destes métodos estão as sínteses de redução,⁷⁰ decomposição térmica⁷¹ e sol-gel.⁷²⁻⁷⁴

Os semicondutores nanocristalinos da combinação de diferentes grupos da Tabela Periódica, tais como II-VI, III-V e IV-VI, podem ser obtidos por diferentes rotas sintéticas. Os parâmetros que determinam qual a síntese ideal para cada tipo de QD, depende das características desejadas, aplicação dos materiais e a viabilidade. Por exemplo, os QDs de ZnO podem ser obtidos por métodos “*top-down*” e “*bottom-up*”, como ablação a *laser* em fase aquosa,⁷⁵ processo de transporte em fase gasosa⁷⁶ e deposição química a vapor,⁷⁷ para aplicação destinada em dispositivos optoeletrônicos. Apesar da existência de vários métodos sintéticos, há tendência de utilizar o método sol-gel para a produção de QDs com materiais não tóxicos,⁶⁰ principalmente quando se deseja produzir QDs compatíveis com sistemas biológicos,⁷⁸ para aplicação em dispositivos eletrônicos,⁷⁹ cosméticos,⁸⁰ etc. Por isso, o processo sol-gel será explorado com mais detalhes a seguir.

Método sol-gel

O processo de obtenção de partículas através do método sol-gel, de modo geral, consiste em converter um precursor sólido, composto

por um elemento metálico cercado por várias ligações (que não sejam com outros metais), disperso em uma fase líquida, para formação de uma rede cristalina. O termo “sol” é usado para se referir a dispersão coloidal, enquanto o “gel” é dito para a fase final com a estrutura cristalina formada pela agregação das partículas no líquido, embora o método sol-gel possa ser usado para formação de materiais inorgânicos e orgânicos, como vidros, cerâmicas e géis poliméricos.^{60,65,81-83}

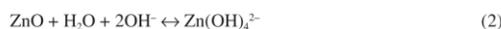
Para formação de QDs de ZnO, a maioria das sínteses empregam como precursores sais inorgânicos como cloreto e nitrato de zinco, ou sais orgânicos, como é o caso do acetato de zinco di-hidratado. O processo sol-gel a partir destes sais é realizado em meio aquoso, ou não, a partir de etapas que envolvem reações de hidrólise e condensação, em que primeiro ocorre a nucleação e, por último, a etapa de crescimento das partículas.

A formação de ZnO é possível quando a esfera de coordenação do metal está saturada, o que pode acontecer de forma espontânea, ou através de catálise, e apresentar diferentes taxas de reação e estruturas do produto condensado.⁸³ A síntese de QDs de ZnO é realizada por catálise básica, e dentre as bases mais utilizadas pode-se citar: o hidróxido de sódio,⁸⁴ hidróxido de tetrametilamônio,⁸⁵ hidróxido de potássio⁸⁶ e o hidróxido de lítio.⁸⁷ Se não houver quantidade necessária de grupos HO provenientes do solvente ou da base, uma parte das moléculas do sal irá permanecer sem reagir. Desta forma, uma pequena, mas limitada, quantidade de água se faz necessária. A reação química de hidrólise do acetato de zinco, catalisada por hidróxido de sódio, pode ser representada conforme a equação 1.^{83,88,89}

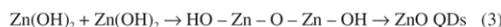


Quando o acetato de zinco é dissolvido em solução, gera íons Zn^{2+} e CH_3COO^- , a base gera os íons HO e o respectivo cátion. Quando a solução contendo a base é gotejada na solução com acetato de zinco, os íons Zn^{2+} e HO colidem-se entre si formando hidróxido de zinco, um acetato com o cátion da base e água. A difusão e a colisão dos íons promovem reações de desidratação, levando à formação dos QDs de ZnO.⁹⁰ Um dos modelos que explica a formação dos QDs segue o processo de nucleação e crescimento de Ostwald ripening. No início da reação, as condições de saturação favorecem a nucleação, que promove o surgimento de uma nova fase sólida, com núcleos de tamanhos diferentes sendo formados simultaneamente, enquanto os menores se dissolvem. Enquanto a formação de pequenos núcleos é favorecida cineticamente, os maiores são termodinamicamente mais estáveis.⁹¹ Conforme a reação avança o processo de nucleação não é mais favorável devido às mudanças nas condições reacionais, de modo que, com o consumo dos reagentes, há uma diminuição da concentração de íons alterando também o pH da solução.⁹⁶

O pH da solução é um dos fatores importantes que influenciam diretamente na morfologia, cristalinidade e diâmetro das partículas obtidas pelo método sol-gel. Ao sintetizar ZnO utilizando acetato de zinco como precursor, em diferentes valores de pH. Alias e colaboradores⁸⁸ observaram diferenças morfológicas nos produtos finais. Em meio ácido ou neutro, a reação leva à formação de aglomerados de partículas na fase *bulk*. Em condições básicas observou-se o contrário, para o pH entre 8 e 11, o ZnO aglomera-se em esferas nas quais o diâmetro das partículas diminui conforme o aumento do pH. Este fenômeno está associado à concentração de HO, uma quantidade destes íons é necessária para a dissolução do ZnO, através da formação do complexo $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, entretanto, em soluções com pH maior que 8, o $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ é convertido em ZnO devido ao alto potencial químico dos íons HO em equilíbrio com a reação de desidratação, conforme a equação 2. Em meio ácido, a alta concentração de íons H^+ faz com que o ZnO dissolva-se em Zn^{2+} e H_2O e, deste modo, ZnO como NPs normalmente não pode ser sintetizado em pH menor que 8.⁹²



Quando o processo de nucleação se estabiliza, favorece o crescimento apenas dos núcleos já formados, produzindo partículas de diâmetros distintos. As reações envolvem vários mecanismos mais complexos, mas de modo simplificado, as etapas de condensação e formação de ZnO podem ser representadas de acordo com a equação 3.⁸¹



A quantidade de água e o método de adição são outros fatores que desempenham um papel fundamental nas características morfológicas dos QDs. Lee e colaboradores⁹³ estudaram a síntese de NPs de ZnO controlando o tamanho e o formato das partículas. Os autores argumentam que quanto mais moléculas de água estão hidratando o precursor metálico, maiores tendem a ser as partículas de ZnO. Em meio aquoso, o crescimento dos QDs acontece de forma muito rápida e quase incontrolável, o que leva à formação de partículas com diâmetros que correspondem à fase *bulk* ou estruturas morfológicas não esféricas. Como alternativas mais eficientes, foram desenvolvidos vários métodos sintéticos para a obtenção de óxidos nanocristalinos por processos sol-gel não aquosos. Estas sínteses podem ser divididas em dois tipos: síntese por controle de surfactantes e síntese por controle de solventes. O primeiro método, também conhecido por injeção a quente, consiste em realizar a injeção de precursores e surfactantes em um solvente aquecido.⁶⁴ Através deste método, Schejn e colaboradores⁹⁴ sintetizaram QDs de ZnO em microrreatores de processo contínuo. Os autores injetaram os precursores com ácido oleico em etanol variando a temperatura. A presença do ácido oleico como surfactante se mostrou fundamental para controlar o crescimento, obtendo-se partículas com tamanhos distintos pela variação da temperatura de injeção. Embora a injeção a quente seja uma alternativa de sol-gel não aquoso eficaz, a presença de surfactante nem sempre é desejável, tendo em vista a aplicação final dos QDs, por exemplo, quando prejudica a atividade catalítica.⁶⁴ Neste caso, como alternativa utiliza-se a síntese por controle de solvente, a qual permite o uso de diversos solventes orgânicos sem a presença de água. Pima e Niederberger⁹⁵ obtiveram com sucesso NPs de ZnO utilizando vários álcoois como solventes, além de acetona, benzilamina, éter dibenzílico e acetonitrila. Embora também classificadas como rota por controle de solvente, o uso de glicóis é conhecido como método polioli. As NPs são sintetizadas com os precursores dissolvidos diretamente em um glicol aquecido ou à temperatura ambiente. QDs de ZnO já foram obtidos, pelo método polioli, utilizando-se o trietilenoglicol,⁹⁶ 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, etc.⁹⁷

A promissora aplicação de QDs em sistemas biológicos, devido às propriedades de emissão de fluorescência, está impulsionando os pesquisadores para a obtenção de QDs de ZnO compatíveis com sistemas aquosos. A vantagem é que as nanoestruturas de ZnO apresentam baixa toxicidade e biodegradabilidade.⁹⁸ O maior desafio de elaborar a síntese em condições não tóxicas é reverter a condição de não estabilidade das NPs de ZnO. A estabilidade está relacionada com o fato de as nanoestruturas, em água, não conseguirem se manter em uma condição permanente de emissão de luminescência, por efeitos na superfície dos QDs. Nos últimos anos, o avanço no conhecimento em NPs permitiu que vários autores desenvolvessem condições e estratégias nas sínteses para a produção de ZnO com propriedades estáveis.^{81,99} Estas condições são possíveis utilizando-se outras substâncias, durante a síntese, que têm a finalidade de modificar as condições da superfície dos QDs e permitir a emissão de fluorescência em diferentes comprimentos de onda.

O uso do processo sol-gel para síntese de QDs permite que os mesmos sejam obtidos em fase coloidal, ou pela extração do solvente, a obtenção das partículas na fase sólida. Dependendo dos reagentes utilizados durante a síntese, no final é necessário que se faça a purificação da solução através de centrifugação e lavagem com outros solventes, a fim de garantir a estabilidade e propriedades das partículas.⁸⁹ As condições ideais para realizar a síntese, como temperatura, tempo, solvente e escolha dos reagentes, depende do tamanho e das propriedades requeridas.

USO DE QDS E HÍBRIDOS NO PREPARO DE DISPOSITIVOS

A eletrônica orgânica tem crescido muito nos últimos anos, motivada pelas novas aplicações em dispositivos, impensáveis pela eletrônica tradicional baseada no silício como semicondutor inorgânico. O interesse nos semicondutores orgânicos é impulsionado pela premissa da facilidade de processamento através de métodos como impressão ou deposição por solução/evaporação, versatilidade dos processos de síntese e compatibilidade com uma vasta gama de substratos, tais como os vidros transparentes e materiais poliméricos flexíveis.¹⁰⁰⁻¹⁰² Todos estes aspectos tornam possíveis aplicações em monitores e *displays* flexíveis e células solares capazes de revestir mochilas e guarda-sóis.

Dentre os semicondutores orgânicos utilizados estão os polímeros¹⁰³ e alguns sistemas moleculares, dentre eles destacam-se os cristais líquidos.^{104,105} A grande vantagem é que os cristais líquidos aliam a organização molecular dos sistemas cristalinos, necessária ao trânsito das cargas, à fluidez de um líquido, facilitando o processamento do material. Além disso, outra característica importante dos cristais líquidos é a resposta a estímulos externos, sendo possível modificar seu empacotamento e organização molecular, e com isso otimizar e controlar as suas propriedades condutoras.^{106,107}

Os QDs vêm despontando para aplicações em dispositivos, pelas suas características únicas, já citadas anteriormente. Entretanto, é muito comum estes dispositivos serem propostos pela combinação de materiais orgânicos e inorgânicos. Abaixo serão discutidos os avanços envolvendo QDs, em especial de ZnO, aplicados como camada ativa em diodos emissores de luz (LEDs), células solares e transistores de efeito de campo (FETs).

Diodos Emissores de Luz – LEDs

LEDs que utilizam pontos quânticos (QD-LEDs) vêm obtendo excelente desempenho nos últimos anos em relação às tecnologias LED convencionais e LEDs orgânicos (OLEDs) em termos de pureza da cor elevada, estabilidade, baixo custo de produção e a possibilidade de ajuste de comprimento de onda de emissão, controlando-se o tamanho dos QDs, mantendo níveis semelhantes de eficiência.^{15,108,109}

Como mencionado acima, NPs de ZnO têm sido consideradas boas candidatas para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos devido seu *band gap* direto de 3,37 eV à temperatura ambiente e pela alta energia de ligação do éxciton de 60 meV. As NPs de ZnO são uma alternativa ideal à camada transportadora de elétrons devido à sua estabilidade térmica e menor sensibilidade ao oxigênio e à umidade. Além disso, o ZnO tem maior mobilidade de elétrons do que os semicondutores orgânicos. O transporte mais eficiente de elétrons equilibra a quantidade de buracos e elétrons na camada ativa e, conseqüentemente, aumenta a taxa de recombinação do dispositivo.¹¹⁰

Uma das principais aplicações de QD-LEDs é a construção de LEDs brancos (WLEDs). O primeiro estudo de WLEDs utilizando camadas híbridas de QDs de ZnO e SiO₂ foi descrito em 2008 por Rao e colaboradores, no qual ficou evidenciado que os nanocompósitos

ZnO/SiO₂ sintetizados pelo método de sol-gel, e com uma composição otimizada de ZnO, produz luz branca a partir de uma fonte de excitação de LED em 404 e 465 nm. O material se mostrou como um potencial candidato para fonte de luz de estado sólido.¹¹¹ Em 2009, Tae Whan Kim e colaboradores estudaram WLEDs utilizando polímeros híbridos de polivinilcarbazol (PVK) e polimetilmetacrilato (PMMA) e QDs coloidais de ZnO, e concluíram que os QDs de ZnO adsorvidos na superfície do polímero PVK, atuando como uma camada transportadora de buracos, contribuíam predominantemente para o processo de eletroluminescência dos WLEDs.¹¹²

Nathan e sua equipe fizeram o primeiro trabalho com uso de NPs de ZnO como emissores de luz azul para obter um QD-LED branco,¹¹³ no qual utilizaram o híbrido ZnO/TiO₂, obtido em dispersão coloidal, como camada transportadora de elétrons e QDs de ZnCdSeS, emissores na região do amarelo. A emissão branca é obtida integrando a emissão amarela e a emissão azul a partir da camada híbrida de ZnO/TiO₂. Este dispositivo atingiu uma luminância máxima de 730 cd m⁻², principalmente pela baixa corrente de fuga do dispositivo com a camada de ZnO/TiO₂ e pela estabilidade frente ao oxigênio e à umidade.

A Figura 4(A) ilustra a estrutura básica de um LED contendo QDs como camada ativa. Consiste de uma sobreposição de camadas de filmes finos com a camada ativa de QDs entre uma camada transportadora de buracos (HTL - *Hole Transport Layer*) e uma camada transportadora de elétrons (ETL - *Electron Transport Layer*), além do ânodo transparente de óxido de índio-estanho (ITO), por onde sai a luz, e um cátodo metálico (alumínio). Para melhora da eficiência do dispositivo, camadas adicionais podem ser inseridas, como camadas bloqueadoras de elétrons e buracos.

Neste dispositivo, a partir da escolha adequada dos materiais para reduzir as barreiras de injeção, com aplicação de potencial direto (positivo no ITO e negativo no Al) portadores de carga positiva (buracos) e negativa (elétrons) são injetados a partir do ânodo e do cátodo, respectivamente. Na situação ideal, o transporte ocorre de forma equilibrada através das camadas HTL e ETL para formação do par elétron-buraco e consequente recombinação na camada ativa de QDs, resultando na emissão de luz, como mostra o diagrama de energia na Figura 4(B).

Células solares

No campo de células solares, os QDs vêm sendo utilizados com a finalidade de melhorar a eficiência de conversão de energia solar em eletricidade (PCE, do inglês *Power Conversion Efficiency*), dadas as propriedades únicas destes materiais, já relatadas acima.¹¹⁵⁻¹¹⁷ Entre todas estas vantagens, a construção de células solares de baixo custo e

alta eficiência tem sido de particular interesse devido ao seu potencial para atender às crescentes demandas sociais de recursos energéticos limpos e sustentáveis.

Células solares que utilizam QDs de ZnO têm sido investigadas ao longo dos últimos anos,¹¹⁸⁻¹²⁰ devido às vantagens que este material apresenta quando comparado com o filme de TiO₂, comumente utilizado para este fim. O ZnO tem uma maior mobilidade eletrônica e, além disso, pode apresentar estruturas anisotrópicas (como nanofios, nanobastões e nanotubos), resultando em propriedades eletrônicas e ópticas únicas.^{121,122} As células solares baseadas em QDs de ZnO já atingiram um PCE de 15,49%.¹²³

Vitoreti e colaboradores¹²⁴ publicaram, recentemente, um artigo de revisão sobre células solares sensibilizadas por QDs, retratando muito bem o estado da arte para esta aplicação.

A Figura 5(A) ilustra a arquitetura de uma célula solar sólida de bicamada ou homojunção *p-n*, isto é, contendo uma camada de QD tipo-*p* (doador de elétrons) e QD tipo-*n* (aceitador de elétrons). Esta bicamada está entre dois eletrodos dissimilares, sendo que um deles deve ser transparente (ITO) para permitir a incidência de luz nas camadas ativas de QD. O diagrama de energia para este dispositivo é mostrado na Figura 5(B).

É fácil de perceber que a célula solar atua de forma inversa ao LED (Figura 4), em que o objetivo é que a luz seja absorvida pela camada ativa e, através de alguns processos internos de separação e extração de cargas, uma corrente elétrica seja gerada.

O efeito fotovoltaico inicia pela absorção de um fóton, quando o espectro de radiação da luz incidente coincidir com a banda de absorção da camada ativa, promovendo a excitação de um elétron da BV para a BC e gerando um par elétron-buraco (éxciton). Como indicado na Figura 5(B), esse processo pode ocorrer tanto no QD tipo-*p* como no QD tipo-*n*. O processo seguinte é evitar que a recombinação do éxciton ocorra, gerando emissão de luz. Em células solares sólidas o efeito de recombinação é o maior vilão para diminuição da eficiência do dispositivo. A separação de cargas ocorre na interface entre os dois materiais (doador e aceitador de elétrons), mas para isso o éxciton precisa ser gerado a uma distância da interface menor que o comprimento de difusão do éxciton, que é a distância que ele pode se mover antes de recombinar. Por esse motivo, a área de contato entre doador/aceitador deve ser grande e a distância entre eles pequena. Entretanto, a redução da espessura das camadas tipo-*p* e tipo-*n* implica na redução da absorção de luz e, consequentemente, redução na formação de éxcitons. Por fim, as cargas separadas precisam ser eficientemente transportadas ao longo da camada ativa e para isso a mobilidade de elétrons e buracos precisa ser alta através do aceitador e doador de elétrons, respectivamente. Além disso, as

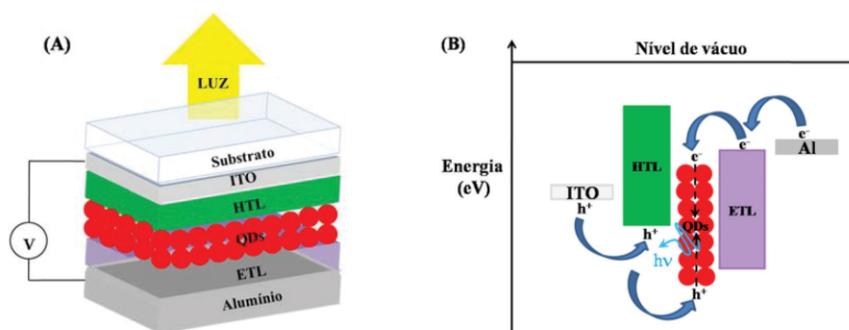


Figura 4. (A) Arquitetura de um LED usando QDs como camada ativa. (B) O diagrama de energia para este tipo de dispositivo. A injeção e transporte de buracos (h^+) e elétrons (e^-) dentro do dispositivo sob aplicação de um potencial elétrico externo são mostrados. Adaptado das refs. 15 e 114

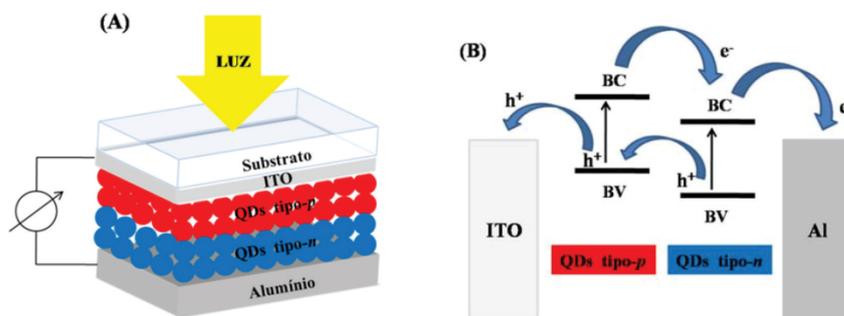


Figura 5. (A) Arquitetura de uma célula solar sólida de bicamada de QD. (B) Diagrama de energia para este tipo de dispositivo. e^- (elétrons) e h^+ (buracos) dissociados movendo-se dentro da BC e BV dos QDs, respectivamente. Adaptado da ref. 125

funções trabalho de ambos os eletrodos precisam ser otimizadas para reduzir as barreiras para extração das cargas.

A eficiência deste tipo de estrutura é limitada pela área de contato relativamente pequena e a grande distância entre as camadas doadora e aceitadora de elétrons. Em virtude disso, a arquitetura de heterojunção de volume de doador e aceitador foi proposta, gerando uma blenda entre os dois materiais e criando canais interdigitados. Em 2013, uma célula solar de heterojunção de ZnO com PbS alcançou 8,55% de eficiência.¹²⁶

Transistores de Efeito de Campo - FETs

QDs também têm sido usados para uma gama de aplicações em transistores de efeito de campo (FETs) com objetivo de evitar a corrente elétrica de fuga através da base do transistor (porta), com intuito de diminuir o seu aquecimento e amplificar os sinais elétricos.¹²⁷⁻¹²⁹

Um FET apresenta duas interfaces do filme fino de QD semicondutor que afetam substancialmente o desempenho do dispositivo: com a camada dielétrica colocada entre o eletrodo de porta (*gate*); com os eletrodos de fonte (*source*) e de dreno (*drain*). A Figura 6(A) ilustra um dispositivo FET com QD como camada semicondutora na

arquitetura *bottom-gate, bottom-contact*, na qual o eletrodo porta está na base do transistor recoberto com a camada dielétrica e os eletrodos fonte e dreno depositados sobre a camada dielétrica. O filme semicondutor é depositado sobre este dispositivo já pronto, formando na base a interface com o dielétrico e na lateral com os eletrodos fonte e dreno (em geral de ouro). A região entre os eletrodos da fonte e dreno, preenchida pelo semicondutor, é chamada de canal do transistor.

Quando uma tensão V_G é aplicada entre o eletrodo de fonte e o eletrodo de porta, origina-se um campo elétrico através do dielétrico, o qual induz acúmulo de cargas na interface QD-dielétrico que depende da intensidade de V_G . Estas cargas podem fluir através do semicondutor mediante aplicação de um potencial V_D entre os eletrodos fonte e dreno, resultando numa corrente I_D . A tensão aplicada ao eletrodo de porta V_G controla a corrente I_D entre os eletrodos fonte e dreno, pois ela interfere diretamente na densidade de cargas na interface QD-dielétrico ao longo do canal do transistor.

Dependendo da natureza dos QDs e dos eletrodos usados, o canal formado pode ser do tipo-p, em que os buracos são os portadores de carga majoritários, ou do tipo-n, em que os elétrons são os portadores de carga majoritários. Na Figura 6(B) está ilustrada a configuração em termos de níveis de energia do semicondutor e dos eletrodos

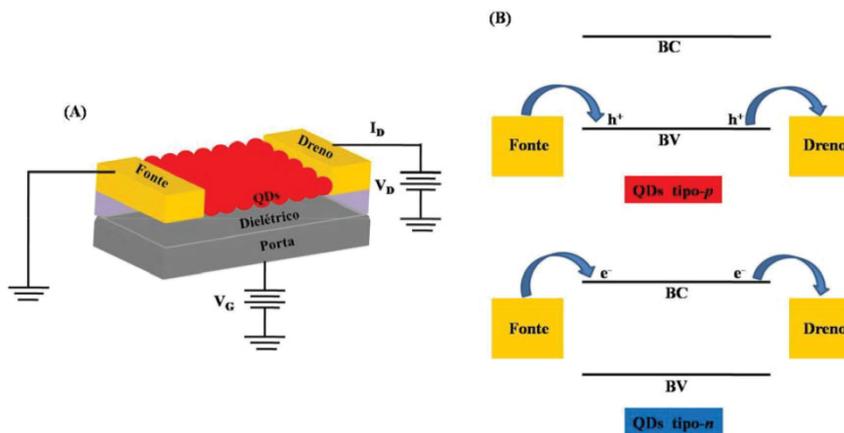


Figura 6. (A) Estrutura básica de um FET usando QDs com geometria *bottom-gate, bottom-contact*. V_G e V_D são os potenciais aplicados entre os eletrodos fonte-porta e fonte-dreno, respectivamente. I_D é a corrente de operação do transistor entre os eletrodos fonte e dreno. (B) Configuração de níveis de energia do semicondutor e dos eletrodos fonte e dreno para um transistor tipo-p (superior) e tipo-n (inferior). Adaptado da ref. 19

fonte e dreno para um transistor tipo-*p* (superior) e tipo-*n* (inferior). No transistor com QDs tipo-*p* a condução dos buracos ocorre na BV, enquanto que com QDs tipo-*n* a condução de elétrons ocorre na BC. Em ambos os casos, estas bandas precisam estar devidamente alinhadas com as funções trabalho dos eletrodos para reduzir as barreiras de injeção/extração de cargas e aumentar a eficiência do dispositivo.

Para a formação de uma camada semicondutora transparente no canal do transistor baseada em QDs, essencial para aplicação em dispositivos transparentes, o ZnO é um dos candidatos que atraem muita atenção. Além disso, apresenta alta mobilidade de efeito de campo em virtude de sua uniformidade e estabilidade em temperatura ambiente. O ZnO ainda é compatível com o processo de fabricação de FETs convencional de Si e o processo de deposição à baixa temperatura utilizada para eletrônica flexível.^{130,131}

Em um estudo feito por Yang e colaboradores,¹³² foram sintetizados QDs de ZnO tipo-*n* via dispersão coloidal para a fabricação de FETs, no qual a camada de QDs foi depositada por *spin-coating* com tratamento térmico em temperaturas que variavam de 400-600 °C com o intuito de remover as moléculas orgânicas oriundas da síntese e aumentar a sua homogeneidade. Concluíram que a camada de QD de ZnO ficou altamente transparente, sendo que a estrutura do dispositivo: QD ZnO/SiN₂/ITO/Vidro apresentou uma transmitância de aproximadamente 85%. O transistor cuja camada de ZnO sofreu tratamento térmico de 600 °C apresentou os melhores desempenhos elétricos, visto que, com a eliminação das moléculas orgânicas e melhor conectividade entre partículas, proporcionou uma melhor via para a condução dos portadores de cargas ao longo do canal. Neste dispositivo, a camada de ITO atuou como eletrodo de porta e alumínio como eletrodos de fonte e dreno evaporados sobre a estrutura ZnO/SiN₂/ITO/Vidro, numa geometria *bottom-gate, top-contact*.

Em 2013, Douglas Barlage e sua equipe,¹³³ ao estudarem transistores de filme fino (TFT, do inglês *Thin Film Transistors*) de barreira Schottky utilizando filmes finos de ZnO policristalino depositados com laser pulsado à temperatura ambiente, concluíram que as respostas elétricas dos dispositivos, como por exemplo a mobilidade eletrônica de 3,9 cm² V⁻¹ s⁻¹, foi compatível com outros valores da literatura para TFTs de ZnO à baixa temperatura.^{134,135}

USO DE QDS COMO MARCADORES BIOLÓGICOS

Como já mencionado, os QDs têm se destacado pelas propriedades fotofísicas inigualáveis, tais como a capacidade de se ajustar o *band gap*, fácil obtenção através de métodos em solução e a capacidade de funcionalização de superfície.^{136,137} Essa última propriedade, aliada ao fato de o ZnO ser biocompatível, abre inúmeras possibilidades para o planejamento de sistemas com capacidade para identificar biomoléculas e outras espécies químicas, os biossensores¹³⁸ e quimiossensores,¹³⁹ respectivamente.

A fluorescência dos QDs é uma ferramenta de extrema relevância para se obter bons resultados de sensibilidade e seletividade na atividade do sensor,¹³⁷ sendo uma resposta que traduz as propriedades biológicas ou a composição do meio em sinal óptico.¹³⁸ Além disso, os QDs, comparados às moléculas orgânicas, apresentam vantagens importantes para o planejamento de marcadores biológicos, dentre elas: grande deslocamento de Stokes, permitindo que a detecção seja alcançada com sinal de baixa intensidade, região extensa de excitação e uma faixa relativamente estreita de emissão, alta estabilidade, resistência ao fenômeno de fotodegradação ou intermitência da fluorescência, tempo de vida de fluorescência longo e biocompatibilidade, que pode ser atingida diante da funcionalização da superfície ou com o uso direto de QDs não-tóxicos.¹³⁹ Nesse sentido, a superfície dos QDs atua como receptora para sistemas conjugados com biomoléculas e

a resposta óptica consiste em um resultado que serve para monitorar eventos que ocorrem na superfície.¹⁴⁰

A Figura 7 representa um QD conjugado com biomoléculas, que podem ser conectadas com anticorpos, para que haja uma interação com determinados antígenos. Assim, o sistema pode ser liberado, de forma controlada, em determinados sítios ou órgãos que se deseja monitorar, devido aos primeiros sinais de um sítio ou tecido doente, por exemplo. O monitoramento se dá através de pontos luminescentes em regiões marcadas pela presença dos antígenos, dada a especificidade e a complementaridade do sistema.^{14,140,141} Alternativamente, a superfície do QD pode ser revestida ou funcionalizada diretamente com os anticorpos para a detecção de proteínas ou ácidos nucleicos.¹⁴⁰

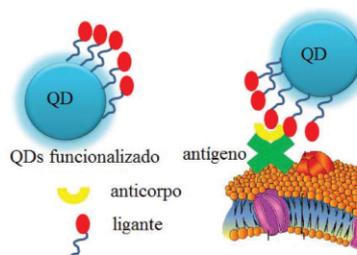


Figura 7. Representação genérica de um sistema que atua como marcador biológico a partir de uma unidade sinalizadora óptica com QD. Adaptado da ref. 14

QDs de ZnO desprovidos de agentes estabilizantes na superfície são instáveis. Nesse sentido, Chu e colaboradores¹⁴² propuseram um sistema para detecção de DNA, partindo inicialmente da combinação do ZnO com óxido de grafeno esfoliado (EGO) como sonda fluorescente para capturar ssDNA (DNA de fita simples, do inglês *single-stranded DNA*). A estrutura complementar do ssDNA foi identificada na superfície de NPs de prata. A hibridização das NPs metálicas, as estruturas de DNA, mais ZnO-EGO levou a uma resposta óptica de fluorescência do ZnO bem superior, dado o efeito da ressonância plasmônica de superfície das NPs de prata. Muitos sistemas de QDs apresentam funcionalização da superfície com ácidos carboxílicos¹⁴³ ou álcool polivinílico,¹⁴⁴ apresentando biocompatibilidade para a detecção de DNA ou monitoramento de outras biomoléculas.

A compreensão do mecanismo do desenvolvimento de infecções virais, a partir do nível viral unitário, é um grande desafio. Lv e colaboradores¹⁴¹ desenvolveram uma estratégia usando QDs para a identificação/marcação de envelopes virais. O método baseia-se no fato de que os lipídios biotinilados se auto inserem nas membranas celulares de células hospedeiras durante cultura e posterior propagação. O conjugado viral biotinilado foi mapeado com o uso de QDs recobertos com a estreptavidina. A proposta serviu para mostrar o mecanismo de desenvolvimento de vírus a partir de um único vírus. A investigação foi através do sinal de fluorescência, uma vez que a interação do PrV (*Pseudorabies virus*) com o QD-estreptavidina, manteve, sem deslocamento, a banda de emissão de fluorescência do sistema original.

Monitorar e identificar células tumorais circulantes no sistema sanguíneo é de suma importância para garantir o diagnóstico precoce. Nesse viés, Chen e colaboradores¹⁴⁵ avaliaram a captura de células tumorais heterogêneas em substratos de hidroxiapatita-quitosana funcionalizados com estreptavidina e, seguidamente, biotinilados. Os substratos foram tratados com três anticorpos para três tipos diferentes de células tumorais. Cada célula tumoral pôde ser marcada por uma combinação QD-antígeno pela emissão de cor, para um tamanho

específico do QD, diante da análise de imagens multiespectrais com detecção múltipla simultânea.

QDs de Ag_2S têm se mostrado muito interessantes como sondas fluorescentes com emissão na segunda janela do infravermelho próximo (NIR II – 1,0-1,4 μm), com comprimento de onda de emissão na faixa de 1200 nm. Esta propriedade torna-se relevante para estudos *in vivo* e *in vitro*, para detecção de tumores em estágio inicial, por exemplo. A vantagem de se obter imagens de fluorescência na região NIR II reside no fato de apresentar um efeito de espalhamento de fóton (causado pela autofluorescência dos tecidos) menor que àquelas obtidas por sondas fluorescentes na região NIR I.¹⁴⁶

A ideia do uso dos QDs como marcadores também foi explorada por D'Amico e colaboradores¹⁴⁷ como um conceito para avaliar a adesão de células de bovinos, denominadas condrócitos, em substratos de hidrogéis com diferentes quantidades de peptídeos RGD (sequência de reconhecimento que aumenta a tendência das células aderirem em diversas superfícies).¹⁴⁸ Os QDs de CdSe-CdS (*core-shell*), recobertos com sílica, foram introduzidos nos condrócitos. A incorporação dos QDs foi eficiente e permitiu que se estudasse, via imagens de microscopia com fluorescência, os efeitos de adesão celular em substratos de hidrogéis. Esse estudo é um bom exemplo para ilustrar que a incorporação de QDs no meio celular pode acontecer, sem que estes estejam funcionalizados por moléculas orgânicas, desde que recobertos por material biocompatível.¹⁴⁹ Além disso, o trabalho explorou o conceito de que é possível utilizar QDs na caracterização de materiais, na obtenção de informações e no monitoramento a respeito das condições do microambiente.¹⁴⁷

De maneira geral, pode-se reconhecer os grandes avanços na área das ciências biomédicas com o uso de QDs como marcadores biológicos.^{140,150} Apesar das pesquisas encontrarem-se em estágio muito inicial, já é possível vislumbrar importantes contribuições no reconhecimento de moléculas-alvo, responsáveis por disfunções/doenças, e por desvendar os mecanismos complexos de propagação no meio celular.^{139,141}

USO DE QDS COMO QUIMIOSENSORES

O uso de QDs como quimiossensores também está em ascensão. O planejamento dos sistemas aproveitam, principalmente, a propriedade da emissão de fluorescência dos QDs na região visível. As estratégias baseiam-se nos efeitos de superfície^{151,152} e na capacidade de funcionalização que estas nanoestruturas apresentam.¹⁵³

Singh *et al.*¹⁵² exploraram o uso de QDs de ZnO estabilizados com 3-aminopropiltrióxissilano na detecção do ácido pícrico em meio aquoso. O sistema se mostrou muito sensível e seletivo com um limite de detecção de $2,86 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. O monitoramento quantitativo do ácido pícrico pôde ser feito pela supressão da fluorescência do ZnO, na região do amarelo, diante de adições crescentes da espécie a ser detectada. A eficiência do sensor é devida a um efeito de superfície, pelo fato de o analito aprisionar os elétrons excitados na estrutura do nanocristal, por um mecanismo de transferência eletrônica.

Mahjoub *et al.*¹⁵¹ apresentaram uma metodologia para preparar NPs de ZnO e QDs ZnO@SiO₂ em metanol e, no estágio final, as nanoestruturas foram dispersas em água. O tamanho dos QDs preparados variou de 2,7-5,0 nm, distribuídos em uma matriz de SiO₂. O sensor de umidade foi desenvolvido com o depósito das NPs de ZnO e QDs ZnO@SiO₂ em um substrato de vidro, contendo dois eletrodos de ouro. A operacionalidade do sensor foi desenhada para uma corrente alternada de 1 V, com melhor desempenho a uma frequência baixa de 40 Hz. A umidade relativa do ar pôde ser monitorada na faixa de 5-98% através da condutância em função do tempo. Os QDs ZnO@SiO₂ apresentaram resultados melhores, comparados com as NPs de ZnO, devido à porosidade da sílica e pela modificação da superfície do

ZnO, cujas ligações Zn-O-Si aumentaram a capacidade de dissociação da água pela adsorção de íons HO⁻ e a liberação de H⁺.

Outra aplicação dos QDs também tem sido para a detecção de ânions e cátions,¹³⁶ sendo que a maioria dos trabalhos reportados na literatura usam QDs de cádmio.^{33,136,154,155} As estratégias desenvolvidas têm sido baseadas na resposta óptica, diante da interação do analito iônico e a superfície/ligantes do QD, ou ainda, através da transferência de energia por ressonância de Förster (FRET, do inglês *Förster resonance energy transfer*). No primeiro caso, os analitos interagem com a superfície, podendo causar a passivação dos estados de armadilha, aumentando, dessa forma, o sinal de fluorescência. Por outro lado, a interação do analito com os ligantes dos QDs, ou mesmo com os estados de superfície, pode produzir, como resultado óptico, a supressão da fluorescência. No segundo, entretanto, o ajuste do mecanismo é obtido pela combinação do analito, que pode ser com a superfície do QD ou com a molécula aceitadora de elétrons, gerando como resposta o aumento ou a supressão da fluorescência.¹³⁶

Para ilustrar a detecção de íons usando QDs de ZnO, Singh e Mehta¹⁵⁶ apresentaram uma estratégia para a detecção de cloro livre em água de torneira. O sensor foi planejado através da resposta óptica da fluorescência diante da adição de hipoclorito. Com o aumento de hipoclorito no sistema ocorre supressão da emissão da fluorescência do ZnO em 525 nm, mas nenhuma alteração ocorre na banda de absorção na região do UV. A banda de emissão em 525 nm é atribuída às vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina. A supressão da emissão é atribuída ao processo de redução dos íons hipoclorito a cloro pelo ganho de elétrons que estão em um estado excitado nas vacâncias de oxigênio dos QDs de ZnO. A estratégia é muito eficiente pela capacidade oxidativa que os íons hipoclorito apresentam, por isso, a seletividade foi atingida diante de vários íons testados (zinco, cobre, mercúrio, magnésio, potássio, ferro (III), sódio, sulfato, fosfato). O sensor se mostrou eficiente na faixa de pH da água natural de 4,0 a 10, com um limite de detecção de $4,1 \times 10^8$ mol L⁻¹.

O sistema de QDs de ZnO revestidos com β -ciclodextrina mostrou-se eficiente para a detecção do *p*-nitrofenol. A faixa de detecção foi de $1-40 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ com um limite de detecção de $3,4 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ do analito em amostras reais de água. O ensaio de detecção seletiva para o *p*-nitrofenol, diante de vários compostos nitrofenólicos e aromáticos, se justifica pela formação de um complexo de inclusão do analito seletivo com a β -ciclodextrina e a transferência eletrônica. O estudo quantitativo foi feito pela supressão da fluorescência diante de adições crescentes do *p*-nitrofenol.¹⁵⁷

Outra aplicação como sensor do ZnO tem sido na detecção de gases. O monitoramento quantitativo do gás sulfídrico é de extrema relevância, por ser uma substância altamente tóxica, incolor e inflamável. Filmes de QDs de ZnO em substratos de alumina foram preparados quimicamente, via rota úmida, para a avaliação do potencial do sistema como sensor para o H₂S.¹⁵⁸ A ideia da estratégia está baseada na resposta de condutividade. Os filmes mostraram-se mais eficientes quando tratados termicamente a 300 °C, elevando o tamanho dos cristais, mas propiciando o desenvolvimento de estruturas alongadas que melhoraram a condutividade do filme. O sensor foi seletivo diante de NO₂, SO₂ e NH₃.

USO DE QDS COMO BLOQUEADORES DE UV E FOTOCATALISADORES

A combinação de materiais orgânicos e inorgânicos tem propiciado o surgimento de uma classe de novos materiais com propriedades melhoradas, distintas daquelas dos componentes individuais. Uma demanda crescente é o desenvolvimento de materiais fotoprotetores, dada a incidência crescente de radiação UV na Terra, consequência das alterações atmosféricas.¹⁵⁹ Nessa perspectiva, a criação de

materiais transparentes que tenham atividade bloqueadora de radiação UV se torna relevante. Polímeros e nanoestruturas inorgânicas, como materiais híbridos, têm sido usados para essa finalidade.

O preparo de compósitos ou híbridos, de polímeros e nanoestruturas inorgânicas, que apresentem transparência e homogeneidade é desafiante. As dificuldades que permeiam a produção de híbridos transparentes e homogêneos são devido às diferenças nos índices de refração, provocando o espalhamento da luz e, conseqüentemente, a opacidade. Além disso, as diferenças de polaridade das fases polimérica e daquela do material inorgânico levam à separação das fases.¹⁵⁹ Li e colaboradores¹⁵⁹ apresentaram a síntese de um híbrido transparente PMMA-ZnO com capacidade de bloquear os raios UV a partir de concentrações muito baixas de QDs de ZnO (0,017% em massa) na matriz polimérica. A obtenção de filmes homogêneos e transparentes foi possível pela adição da monoetanolamina (MEA) como agente complexante e de acoplamento de fases. Nesse sentido, a MEA foi adicionada com o precursor acetato de zinco di-hidratado, para levar à formação das nanoestruturas de ZnO, inibindo a aglomeração e atuando também no acoplamento das fases de polaridades distintas, pela capacidade da MEA de funcionalizar ambos, o polímero e o ZnO, através dos grupos hidroxilas. A reação de polimerização a partir do metil-metacrilato ocorreu nesse mesmo meio reacional de formação das nanoestruturas.

O fator de proteção UV em tecidos também tem sido uma preocupação na área de melhoramento de materiais. Um estudo de tratamento de algodão com uma dispersão de QDs de ZnO levou à obtenção de um tecido com uma excelente propriedade bloqueadora de UV, com um UPF (do inglês, *Ultraviolet Protection Factor*) extremamente alto, com um valor de 118,12. A metodologia apresentada foi por imersão do tecido, previamente tratado, nas dispersões de QDs e soluções de acetato e nitrato de zinco para a obtenção e crescimento de ZnO na forma de nanoflores e nanobastões. As medidas ópticas do tecido tratado com as estruturas cristalinas de ZnO apresentaram variações drásticas no efeito de blindagem da radiação na região de 200-360 nm.¹⁶⁰

Eita e colaboradores¹⁶¹ exploraram a flexibilidade do polidimetilsiloxano (PDMS), característica que o diferencia do PMMA, para formar uma material flexível e transparente que absorve na região do UV, diante da incorporação de QDs de ZnO. O material híbrido foi formado por bicamadas, iniciado com PDMS e finalizado com QDs de ZnO, através da técnica de *spin coating*. Quanto maior o número de bicamadas, maior foi o efeito de absorção na região do UV.

A aplicação de nanoestruturas semicondutoras, tais como o TiO₂ e ZnO, em fotocatalise é devido a capacidade das partículas em absorver a energia UV e transformar em energia química. Dentre as reações fotocatalíticas, estão aquelas capazes de promover a degradação de compostos potencialmente tóxicos, gerando uma tecnologia que pode ser aplicável em processos de tratamentos de efluentes, oxidação seletiva, descontaminação do ar e destruição de poluentes de maneira geral.¹⁶² Além disso, o uso de semicondutores para converter energia solar em hidrogênio, via fotocatalise, aparece como uma atividade de muito apelo científico.¹⁶³

As reações fotocatalíticas para semicondutores ocorrem após a ativação das partículas pela absorção da radiação UV. Os fótons absorvidos, com energia superior ou igual a energia do *band gap*, fazem com que os elétrons da BV migrem para a BC gerando um par elétron-buraco.¹⁶⁴ As reações fotocatalíticas passam por um mecanismo que envolve a produção de espécies reativas de oxigênio, diante da absorção da radiação UV, gerando espécies altamente oxidantes, citotóxicas e genotóxicas. Dessa forma, a atividade fotocatalisadora de espécies como o ZnO pode não ser desejada, quando esse for um componente de cremes ou loções de proteção solar.¹⁶⁵ Nessa perspectiva, Regiel-Futyr e colaboradores¹⁶⁵ apresentaram um híbrido

entre o ZnO e o biopolímero quitosana, formado por gelificação ionotrópica, que manteve as propriedades protetoras da radiação UV, ao mesmo tempo que teve sua atividade fotocatalisadora suprimida, pelo efeito da quitosana.

A literatura relata a ação fotocatalítica do dióxido de titânio, especialmente para a degradação de poluentes orgânicos, como sendo o único aplicado em processos industriais.¹⁶⁶ A superfície de TiO₂ acomoda sítios de oxidação e redução. O oxigênio molecular se reduz à forma O₂⁻, desencadeando a formação de espécies radicalares. Os buracos, gerados pela absorção dos fótons, são altamente oxidantes, levando a maioria dos compostos orgânicos à sua forma completa de oxidação, pela liberação de CO₂. A Figura 8 ilustra a atividade de um fotocatalisador na degradação de compostos orgânicos. Observou-se que a combinação de uma superfície de carbono amorfo melhorou a atividade fotocatalítica devido ao fenômeno de adsorção do composto orgânico a ser degradado.¹⁶⁷

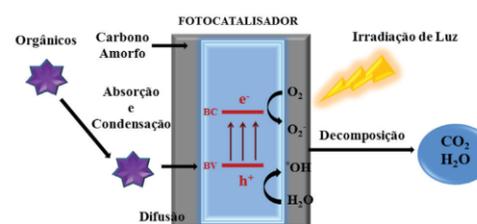


Figura 8. Mecanismo proposto para fotocatalise de nanoestruturas C@ZnO. Adaptado da ref. 167, com permissão da Elsevier

Os óxidos metálicos semicondutores, tais como TiO₂ e ZnO, ainda apresentam muitas limitações na atividade fotocatalítica a partir da energia solar, por apresentarem um *band gap* elevado. Daí a importância de se trabalhar com sistemas híbridos e com modificações dos estados energéticos de superfície, via dopagem ou criando-se defeitos e estados de desordem. Nessas circunstâncias, pela adição de potássio, foi possível atingir condições significativamente melhoradas, com um efeito catalítico 300 vezes maior que o correspondente material de TiO₂ e ZnO, sem potássio.¹⁶⁸

Tao e colaboradores¹⁶⁹ investigaram a atividade fotocatalítica de um sistema híbrido de Ag/TiO₂/ZnO, sendo a prata na forma de QD. A velocidade de degradação do alaranjado de metila aumentou em 109%, comparado com o TiO₂. Esse resultado foi explicado pelo aumento do efeito da separação de cargas (elétrons e buracos), diante da adição do ZnO e da ressonância plasmônica de superfície da prata. Esse efeito combinado está ilustrado na Figura 9.

Dentre as nanoestruturas estudadas para a atividade fotocatalítica, QDs de natureza não tóxica se destacam pela alta eficiência da ação degradativa, como é o caso do ZnO. Um sistema híbrido, composto por QDs de ZnO dispersos em uma matriz de S²⁻ e SO₃²⁻, foi investigado para avaliação da eficiência fóton-elétron-geração de hidrogênio. A matriz aniônica esteve diretamente relacionada com a eficiência fotocatalítica de produção de hidrogênio, pois foi planejada para provocar o surgimento de buracos e defeitos superficiais. O sistema híbrido QDs de ZnO/S²⁻ e SO₃²⁻ fez aumentar a velocidade de produção de H₂ em mais de 250 vezes, quando comparado com QDs de ZnO.¹⁶³

O sistema catalítico, composto por QDs de ZnO em uma estrutura macroporosa tridimensionalmente ordenada de TiO₂, foi avaliado para a degradação de rodamina B. Constatou-se que a atividade fotocatalítica é fortemente dependente da quantidade de QDs de ZnO, mostrando-se como um sistema de heterojunção bem sucedido, aumentando a eficiência da separação do par elétron-buraco e permitindo a transferência de carga interfacial, já que as posições das bandas

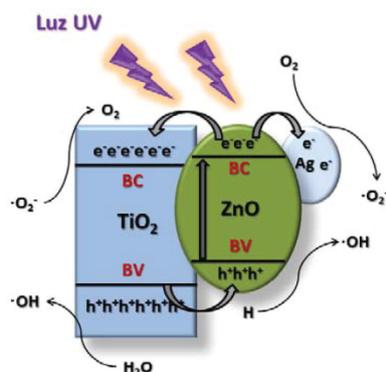


Figura 9. Mecanismo de reação com nanoestruturas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{Ag}$ sob radiação de luz UV Adaptado da ref. 169, com permissão da Elsevier

energéticas do TiO_2 e ZnO favorecem uma transferência rápida. O mecanismo de degradação do corante por esse sistema está baseado no fato de que os marcadores biológicos, quimiossensores, (foto)catalisadores, bloqueadores de radiação UV, dispositivos eletrônicos, etc. Entretanto, a preocupação com os aspectos ambientais, a saúde e a segurança, suscita a busca por materiais alternativos, tidos como ambientalmente amigáveis, que atendam às demandas científicas e tecnológicas da atualidade.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os materiais semicondutores nanoestruturados, em especial os pontos quânticos, destacam-se por um conjunto de características úteis para construção de sistemas diferenciados e inteligentes, tais como: os marcadores biológicos, quimiossensores, (foto)catalisadores, bloqueadores de radiação UV, dispositivos eletrônicos, etc. Entretanto, a preocupação com os aspectos ambientais, a saúde e a segurança, suscita a busca por materiais alternativos, tidos como ambientalmente amigáveis, que atendam às demandas científicas e tecnológicas da atualidade.

Nessa perspectiva, os QDs de ZnO , tidos como de baixa toxicidade e biocompatíveis, têm recebido especial atenção, devido as suas propriedades, principalmente as ópticas e eletrônicas. Uma melhora significativa dessas propriedades, bem como da estabilidade química, tem sido alcançada graças ao controle dos processos sintéticos e à engenharia de superfície. Como resultado, um vasto número de trabalhos tem explorado os potenciais de aplicação em sistemas biológicos, no monitoramento de células tumorais, no controle da atividade fotoprotetora em detrimento da atividade fotocatalítica, ou como fotocatalisador, sendo inclusive uma alternativa viável para a produção de gás hidrogênio a partir da água e na degradação de poluentes. Além disso, NPs de ZnO têm sido aplicadas como camada ativa e transportadora de portadores de carga em dispositivos eletrônicos como diodos emissores de luz, células solares e transístores, sendo que as peculiaridades dos QDs podem ser devidamente exploradas para otimizar e ampliar o alcance de aplicação destes dispositivos.

QDs de natureza biocompatível têm sido amplamente utilizados formando materiais híbridos ou compósitos. Uma vantagem a ser destacada é a versatilidade dos processos de síntese e compatibilidade com uma vasta gama de substratos tais como os vidros transparentes e materiais poliméricos flexíveis.

Em suma, os avanços envolvendo nanoestruturas de semicondutores não seriam possíveis sem a evolução nas estratégias de síntese, de combinações moleculares e construções supramoleculares, envolvendo materiais orgânicos e inorgânicos. Dessas combinações, advêm

as tecnologias que superam os limites convencionais e têm instigado para novas investigações e promissoras aplicações.

REFERÊNCIAS

- Mansur, H. S.; Mansur, A. A. P.; Soriano-Araujo, A.; Lobato, Z. I. P.; *Green Chem.* **2015**, *17*, 1820.
- Ekimov, A. I.; Onushchenko, A. A.; *JETP Lett.* **1981**, *34*, 345.
- Achermann, M.; Petruska, M. A.; Kos, S.; Smith, D. L.; Koleske, D. D.; Klimov, V. I.; *Nature* **2004**, *429*, 642.
- Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
- Alivisatos, A. P.; *Science* **1996**, *271*, 933.
- Huo, Y. H.; Witek, B. J.; Kumar, S.; Cardenas, J. R.; Zhang, J. X.; Akopian, N.; Singh, R.; Zallo, E.; Grifone, R.; Kriegner, D.; Trotta, R.; Ding, F.; Stangl, J.; Zwiller, V.; Bester, G.; Rastelli, A.; Schmidt, O. G.; *Nat. Phys.* **2014**, *10*, 46.
- Boero, M.; Rorison, J. M.; Duggan, G.; Inkson, J. C.; *Surf. Sci.* **1997**, *377*, 371.
- Scholes, G. D.; Rumbles, G.; *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 683.
- Brus, L. E.; *Nano Lett.* **2010**, *10*, 363.
- Schmittrink, S.; Chemla, D. S.; Miller, D. A. B.; *Adv. Phys.* **1989**, *38*, 89.
- Mansur, H. S.; *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology* **2010**, *2*, 113.
- Lacroix, L.-M.; Delpech, F.; Nayral, C.; Lachaize, S.; Chaudret, B.; *Interface Focus* **2013**, *3*.
- Fu, Y.; Zhang, J.; Lakowicz, J. R.; *Photochem. Photobiol.* **2009**, *85*, 646.
- Madani, S. Y.; Shabani, F.; Dwek, M. V.; Seifalian, A. M.; *Int. J. Nanomed.* **2013**, *8*, 941.
- Yang, Y.; Zheng, Y.; Cao, W.; Titov, A.; Hyvonen, J.; MandersJesse, R.; Xue, J.; Holloway, P. H.; Qian, L.; *Nat. Photon.* **2015**, *9*, 259.
- Wood, V.; Panzer, M.; Sullivan, S.-C.; Bulovic, V. In *Colloidal Quantum Dot Optoelectronics and Photovoltaics*; Konstantatos, G.; Sargent, E. H., eds.; Cambridge University Press: Cambridge, 2013, cap. 6.
- Wang, L.; Chen, T.; Lin, Q.; Shen, H.; Wang, A.; Wang, H.; Li, C.; Li, L. S.; *Org. Electron.* **2016**, *37*, 280.
- Pietryga, J. M.; Park, Y. S.; Lim, J. H.; Fidler, A. F.; Bae, W. K.; Brovelli, S.; Klimov, V. I.; *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10513.
- Kagan, C. R.; Lifshitz, E.; Sargent, E. H.; Talapin, D. V.; *Science* **2016**, *353*, 885.
- Kloeffel, C.; Loss, D.; *Ann. Rev. Condens. Matter Phys.* **2013**, *4*, 51.
- Cho, J. E.; Yu, J.; Kang, S. J.; *Curr. Appl. Phys.* **2016**, *16*, 1560.
- Sargent, E. H.; *Nat. Photon.* **2012**, *6*, 133.
- Zhitomirsky, D.; Kramer, I. J.; Labelle, A. J.; Fischer, A.; Debnath, R.; Pan, J.; Bakr, O. M.; Sargent, E. H.; *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1007.
- Medintz, I. L.; Uyeda, H. T.; Goldman, E. R.; Mattoussi, H.; *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 435.
- Liu, X.; Luo, Y.; *Chin. J. Anal. Chem.* **2014**, *42*, 1061.
- Kannan, R.; Kim, A. R.; Kim, J. S.; Yoo, D. J.; *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, *41*, 18033.
- Liu, X. M.; Cheng, H.; Fu, F. M.; Huang, W. Y.; Zuo, H. J.; Yan, L. J.; Li, L. J.; *Mater. Lett.* **2016**, *179*, 134.
- Han, X.; Han, Y. Z.; Huang, H.; Zhang, H. C.; Zhang, X.; Liu, R. H.; Liu, Y.; Kang, Z. H.; *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10380.
- Murray, C. B.; Bawendi, M. G.; *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1993**, *205*, 136.
- Alvi, M. A.; Al-Ghamdi, A. A.; Zulfeqar, M.; *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **2016**, *11*, 656.
- Zhou, R.; Wan, L.; Niu, H. H.; Yang, L.; Mao, X. L.; Zhang, Q. F.; Miao, S. D.; Xu, J. Z.; Cao, G. Z.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2016**, *155*, 20.
- Punnoose, D.; Suh, S. M.; Kim, B. J.; Kim, S. K.; Kumar, C.; Rao, S. S.; Thulasi-Varma, C. V.; Reddy, A. E.; Chung, S. H.; Kim, H. J.; *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *773*, 27.

33. Gong, T. T.; Liu, J. F.; Liu, X. X.; Liu, J.; Xiang, J. K.; Wu, Y. W.; *Food Chem.* **2016**, *213*, 306.
34. Saha, H. L.; Zhu, W. J.; Fang, M.; Xu, Y.; Li, C.; *J. Lumin.* **2016**, *180*, 14.
35. Talapin, D. V.; Steckel, J.; *MRS Bull.* **2013**, *38*, 685.
36. Saha, S.; Sarkar, P.; *RSC Adv.* **2014**, *4*, 1640.
37. Ashby, M. F.; *Materials and the Environment*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann: Boston, 2013.
38. Uekawa, N.; Iahii, S.; Kojima, T.; Kakegawa, K.; *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 1729.
39. Science Communication Unit, University of the West of England, Bristol. *Science for Environment Policy In-depth Report: Social Innovation and the Environment*, Report produced for the European Commission DG Environment, **2014**.
40. Hutchison, J. E.; *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 5907.
41. Roco, M. C.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 106A.
42. Silva, F. O.; Viol, L. C. d. S.; Ferreira, D. L.; Alves, J. L. A.; Schiavon, M. A.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1933.
43. Ji, W. Y.; Jing, P. T.; Fan, Y.; Zhao, J. L.; Wang, Y. J.; Kong, X. G.; *Opt. Lett.* **2013**, *38*, 7.
44. Silva, B. F.; Andreani, T.; Gavina, A.; Vieira, M. N.; Pereira, C. M.; Rocha-Santos, T.; Pereira, R.; *Aquat. Toxicol.* **2016**, *176*, 197.
45. Valipour, A.; Parivar, K.; Modaresi, M.; Amiri, G. R.; Messripour, M.; *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2013**, *7*, 252.
46. Hardman, R.; *Environ. Health Perspect.* **2006**, *114*, 165.
47. Yakoubi, A.; Ben Chaabane, T.; Aboulaich, A.; Mahiou, R.; Balan, L.; Medjahdi, G.; Schneider, R.; *J. Lumin.* **2016**, *175*, 193.
48. Pleskova, S. N.; Pudovkina, E. E.; Mikheeva, E. R.; Gorshkova, E. N.; *Bull. Exp. Biol. Med.* **2014**, *156*, 384.
49. Jamieson, T.; Bakhshi, R.; Petrova, D.; Pocock, R.; Imani, M.; Seifalian, A. M.; *Biomaterials* **2007**, *28*, 4717.
50. Zhang, R.; Liu, Y. B.; Sun, S. Q.; *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *282*, 960.
51. Yong, K. T.; Roy, I.; Pudavar, H. E.; Bergey, E. J.; Trampusch, K. M.; Swihart, M. T.; Prasad, P. N.; *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1412.
52. Fonoberov, V. A.; Balandin, A. A.; *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5971.
53. Mosquera, A. A.; Horwat, D.; Rashkovskiy, A.; Kovalev, A.; Miska, P.; Wainstein, D.; Albella, J. M.; Endrino, J. L.; *Sci. Rep.* **2013**, *3*.
54. Djurisic, A. B.; Leung, Y. H.; *Small* **2006**, *2*, 944.
55. Das, S.; Ghosh, C. K.; Dey, R.; Pal, M.; *RSC Adv.* **2016**, *6*, 236.
56. Jacobsson, T. J.; Edvinsson, T.; *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9578.
57. Alivisatos, A. P.; Gu, W.; Larabell, C.; *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2005**, *7*, 55.
58. Liu, M.; Kitai, A. H.; Mascher, P.; *J. Lumin.* **1992**, *54*, 35.
59. Zhang, J.; Zhao, S. Q.; Zhang, K.; Zhou, J. Q.; Cai, Y. F.; *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 1.
60. Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4630.
61. Rogach, A. L.; Talapin, D. V.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H.; *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 653.
62. Silva, F. O.; Viol, L. C. D.; Ferreira, D. L.; Alves, J. L. A.; Schiavon, M. A.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1933.
63. Yang, J.; Ling, T.; Wu, W. T.; Liu, H.; Gao, M. R.; Ling, C.; Li, L.; Du, X. W.; *Nat. Commun.* **2013**, *4*.
64. Róz, A. L.; Leite, F. L.; Oliveira, J. M. F. O. N. *Nanoestruturas: Princípios e Aplicações*, 1st ed., Elsevier: Rio de Janeiro, 2015.
65. Bera, D.; Qian, L.; Tseng, T. K.; Holloway, P. H.; *Materials* **2010**, *3*, 2260.
66. Pan, S. S.; Lu, W.; Chu, Z. Q.; Li, G. H.; *J. Mater. Sci. Technol.* **2015**, *31*, 670.
67. Lee, L. K.; Ku, P. C.; *Phys. Status Solidi C* **2012**, *9*, 609.
68. Luo, X. B.; Guo, B.; Wang, L. C.; Deng, F.; Qi, R. X.; Luo, S. L.; Au, C. T.; *Colloids Surf., A* **2014**, *462*, 186.
69. Peng, S. S.; Zhang, X. L.; *Microchim. Acta* **2012**, *178*, 323.
70. Lan, Y. W.; Yang, K.; Wang, Y. L.; Li, H. M.; *Micro Nano Lett.* **2014**, *9*, 202.
71. Zhang, J.; Li, S. L.; Xiong, H.; Tian, W.; Li, Y.; Fang, Y. Y.; Wu, Z. H.; Dai, J. N.; Xu, J. T.; Li, X. Y.; Chen, C. Q.; *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, *9*.
72. Bu, H. B.; Watanabe, T.; Hizume, M.; Takagi, T.; Sobue, S.; Kawai, S.; Okuno, E.; Kim, D.; *Mater. Res. Express.* **2015**, *2*.
73. Sun, H. S.; Xing, Y. G.; Wu, Q. A.; Yang, P.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *15*, 1562.
74. Choi, M. S.; Meshik, X.; Mukherjee, S.; Farid, S.; Doan, S.; Covnot, L.; Dutta, M.; Stroschio, M. A.; *J. Appl. Phys.* **2015**, *118*.
75. Zeng, H. B.; Yang, S. K.; Cai, W. P.; *J. Phys. Chem C* **2011**, *115*, 5038.
76. Lu, J. G.; Ye, Z. Z.; Zhang, Y. Z.; Liang, Q. L.; Fujita, S.; Wang, Z. L.; *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*.
77. Kim, S. W.; Fujita, S.; Fujita, S.; *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 5036.
78. Du, Y. Y.; Yang, P.; Matras-Postolek, K.; Wang, J. P.; Che, Q. D.; Cao, Y. Q.; Ma, Q.; *J. Nanopart. Res.* **2016**, *18*.
79. Xu, X. M.; Wang, Y. L.; Gule, T.; Luo, Q.; Zhou, L. Y.; Gong, F. Z.; *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 983.
80. Asok, A.; Kulkarni, A. R.; Gandhi, M. N.; *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 971.
81. Schneider, R.; Balan, L.; Aldeek, F.; In *Nanomaterials*; Rahman, M., ed.; InTech, 2011, DOI: 10.5772/27238.
82. Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulsinelli, S. H.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 171.
83. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science*, Academic Press: San Diego, 1990.
84. He, R. L.; Tsuzuki, T.; *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 2281.
85. Rahman, M. M. *Nanomaterials*, 1st ed., Rijeka, 2011.
86. Patra, M. K.; Manoth, M.; Singh, V. K.; Gowd, G. S.; Choudhry, V. S.; Vadera, S. R.; Kumar, N.; *J. Lumin.* **2009**, *129*, 320.
87. Yang, W. M.; Zhang, B.; Ding, N.; Ding, W. H.; Wang, L. X.; Yu, M. X.; Zhang, Q. T.; *Ultrason. Sonochem.* **2016**, *30*, 103.
88. Alias, S. S.; Ismail, A. B.; Mohamad, A. A.; *J. Alloy Compd.* **2010**, *499*, 231.
89. Meulenkaamp, E. A.; *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5566.
90. Qiao, B.; Zhao, S.; Xu, Z.; Xu, X.; *Chin. Phys. B* **2016**, *25*, 098102.
91. Hale, P. S.; Maddox, L. M.; Shapter, J. G.; Voelcker, N. H.; Ford, M. J.; Waclawik, E. R.; *J. Chem. Educ.* **2005**, *82*, 775.
92. Daneshvar, N.; Aber, S.; Dorraji, M. S.; Khataee, A.; Rasoulifard, M.; *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *58*, 91.
93. Lee, S.; Jeong, S.; Kim, D.; Hwang, S.; Jeon, M.; Moon, J.; *Superlattices Microstruct.* **2008**, *43*, 330.
94. Schejn, A.; Frégnaux, M.; Commenge, J.-M.; Balan, L.; Falk, L.; Schneider, R.; *Nanotechnology* **2014**, *25*, 145606.
95. Pinna, N.; Niederberger, M.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5292.
96. Xiong, H.-M.; Ma, R.-Z.; Wang, S.-F.; Xia, Y.-Y.; *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3178.
97. Kunjara Na Ayudhya, S.; Tonto, P.; Mekasuwandumrong, O.; Pavarajarn, V.; Prasertdam, P.; *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2446.
98. Zhang, Y.; Nayak, T. R.; Hong, H.; Cai, W.; *Curr. Mol. Med.* **2013**, *13*, 1633.
99. Fu, Y. S.; Du, X. W.; Kulinich, S. A.; Qiu, J. S.; Qin, W. J.; Li, R.; Sun, J.; Liu, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16029.
100. Siringhaus, H.; *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2411.
101. Ruiz, C.; García-Frutos, E. M.; Hennrich, G.; Gómez-Lor, B.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1428.
102. Facchetti, A.; *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 598.
103. Passo, J. A.; Merlo, A. A.; Echer, J.; Bechtold, I. H.; Kelly, S. M.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1527.
104. Echer, J.; Zajaczkowski, W.; Faria, G. C.; Bock, H.; von Seggern, H.; Pisula, W.; Bechtold, I. H.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 16374.
105. Bechtold, I. H.; *Rev. Bras. Ensino Fis.* **2005**, *27*, 333.

106. Bushby, R. J.; Boden, N. *Handbook of Liquid Crystals*: vol. 3, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2014.
107. Wöhrle, T.; Wurzbach, I.; Kirres, J.; Kostidou, A.; Kapernaum, N.; Litterscheidt, J.; Haenle, J. C.; Staffeld, P.; Baro, A.; Giesselmann, F.; Laschat, S.; *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1139.
108. Liu, S.; Liu, W.; Ji, W.; Yu, J.; Zhang, W.; Zhang, L.; Xie, W.; *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 22530.
109. Bai, Z.; Ji, W.; Han, D.; Chen, L.; Chen, B.; Shen, H.; Zou, B.; Zhong, H.; *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1085.
110. Qian, L.; Zheng, Y.; Xue, J.; Holloway, P. H.; *Nat. Photon.* **2011**, *5*, 543.
111. Thiagarajan, P.; Kottaisamy, M.; Rama, N.; Ramachandra Rao, M. S.; *Scripta Materialia* **2008**, *59*, 722.
112. Dong Ick, S.; Chan Ho, Y.; Won Tae, K.; Tae Whan, K.; *Nanotechnology* **2009**, *20*, 365206.
113. Chen, J.; Zhao, D.; Li, C.; Xu, F.; Lei, W.; Sun, L.; Nathan, A.; Sun, X. W.; *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4085.
114. Yang, Z.; Voznyy, O.; Liu, M.; Yuan, M.; Ip, A. H.; Ahmed, O. S.; Levina, L.; Kinge, S.; Hoogland, S.; Sargent, E. H.; *ACS Nano* **2015**, *9*, 12327.
115. Kounnavard, M.; Ikeda, S.; Ludin, N. A.; Ahmad Khairudin, N. B.; Ghaffari, B. V.; Mat-Teridi, M. A.; Ibrahim, M. A.; Sepeai, S.; Sopian, K.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *37*, 397.
116. Li, Q.; Jin, X.; Yang, Y.; Wang, H.; Xu, H.; Cheng, Y.; Wei, T.; Qin, Y.; Luo, X.; Sun, W.; Luo, S.; *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 254.
117. Kagan, C. R.; Lifshitz, E.; Sargent, E. H.; Talapin, D. V.; *Science* **2016**, *353*.
118. Hoye, R. L. Z.; Ehrlar, B.; Böhm, M. L.; Muñoz-Rojas, D.; Altamimi, R. M.; Alyamani, A. Y.; Vaynzof, Y.; Sadhanala, A.; Ercolano, G.; Greenham, N. C.; Friend, R. H.; MacManus-Driscoll, J. L.; Musselman, K. P.; *Adv. Energy Mat.* **2014**, *4*, 1301544.
119. Wu, F.; Zhao, Y.; Zhang, H.; Tong, Y.; *Appl. Phys. A* **2015**, *120*, 941.
120. Choi, M.-J.; Kim, S.; Lim, H.; Choi, J.; Sim, D. M.; Yim, S.; Ahn, B. T.; Kim, J. Y.; Jung, Y. S.; *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1780.
121. Zhang, Q.; Dandeneau, C. S.; Zhou, X.; Cao, G.; *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4087.
122. Bu, I. Y. Y.; *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 8073.
123. Zazueta-Raynaud, A.; Pelayo-Ceja, J. E.; Lopez-Delgado, R.; Ayon, A.; *J. Phys. Conf. Ser.* **2016**, *773*, 012036.
124. Vitoreti, A. B. F.; Corrêa, L. B.; Raphael, E.; Patrocínio, A. O. T.; Nogueira, A. F.; Schiavon, M. A.; *Quim. Nova* **2017**, *40*, 436.
125. Lan, X.; Masala, S.; Sargent, E. H.; *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 233.
126. Tang, J.; Liu, H.; Zhitomirsky, D.; Hoogland, S.; Wang, X.; Furukawa, M.; Levina, L.; Sargent, E. H.; *Nano Letters* **2012**, *12*, 4889.
127. Hetsch, F.; Zhao, N.; Kershaw, S. V.; Rogach, A. L.; *Mater. Today* **2013**, *16*, 312.
128. Shulga, A. G.; Piveteau, L.; Bisri, S. Z.; Kovalenko, M. V.; Loi, M. A.; *Adv. Electron Mater.* **2016**, *2*, 1500467.
129. Zhang, Y.; Chen, Q.; Alivisatos, A. P.; Salmeron, M.; *Nano Letters* **2015**, *15*, 4657.
130. Hirao, T.; Furuta, M.; Hiramatsu, T.; Matsuda, T.; Li, C.; Furuta, H.; Hokari, H.; Yoshida, M.; Ishii, H.; Kakegawa, M.; *IEEE Trans. Electron Devices* **2008**, *55*, 3136.
131. Brox-Nilsen, C.; Jin, J.; Luo, Y.; Bao, P.; Song, A. M.; *IEEE Trans. Electron Devices* **2013**, *60*, 3424.
132. Joo-Seob, A.; Jong-Jin, L.; Gun Woo, H.; Young Kwan, K.; Heesun, Y.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, *43*, 275102.
133. Ma, A. M.; Gupta, M.; Afshar, A.; Shoute, G.; Tsui, Y. Y.; Cadien, K. C.; Barlage, D. W.; *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 253503.
134. Grundbacher, R.; Chikkadi, K.; Hierold, C.; *J. Vac. Sci. Technol., B: Nanotechnol. Microelectron.: Mater., Process., Meas., Phenom.* **2010**, *28*, 1173.
135. Semyung, K.; Seokhwan, B.; Seungjun, L.; Sunyeol, J.; Woocho, J.; Hyungchul, K.; Su Cheol, G.; Ho Jung, C.; Hyung-Ho, P.; Hyeongtag, J.; *Semicond. Sci. Technol.* **2009**, *24*, 035015.
136. Lou, Y.; Zhao, Y.; Zhu, J.-J.; *Nanoscale Horizons* **2016**, *1*, 125.
137. Frasco, M.; Chaniotakis, N.; *Sensors* **2009**, *9*, 7266.
138. Xu, C.; Yang, C.; Gu, B.; Fang, S.; *Chin. Sci. Bull.* **2013**, *58*, 2563.
139. Zhao, M.-X.; Zeng, E.-Z.; *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, *10*, 171.
140. Gill, R.; Zayats, M.; Willner, I.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7602.
141. Lv, C.; Lin, Y.; Liu, A.-A.; Hong, Z.-Y.; Wen, L.; Zhang, Z.; Zhang, Z.-L.; Wang, H.; Pang, D.-W.; *Biomaterials* **2016**, *106*, 69.
142. Chu, C. C.; Shen, L.; Ge, S. G.; Ge, L.; Yu, J. H.; Yan, M.; Song, X. R.; *Biosens. Bioelectron.* **2014**, *61*, 344.
143. Loo, A. H.; Sofer, Z.; Bousa, D.; Ulbrich, P.; Bonanni, A.; Pummer, M.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 1951.
144. Mansur, A. A. P.; Ramanery, F. P.; Mansur, H. S.; *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *141*, 223.
145. Chen, Y. Y.; Cheng, B. R.; He, Z. B.; Wang, S. Y.; Wang, Z. M.; Sun, M.; Song, H. B.; Fang, Y.; Chen, F. F.; Xiong, B.; *J. Cancer* **2016**, *7*, 69.
146. Hong, G. S.; Robinson, J. T.; Zhang, Y. J.; Diao, S.; Antaris, A. L.; Wang, Q. B.; Dai, H. J.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 9818.
147. D'Amico, M.; Fiorica, C.; Palumbo, F. S.; Militello, V.; Leone, M.; Dubertret, B.; Pitarresi, G.; Giammona, G.; *Mater. Sci. Eng. C* **2016**, *67*, 231.
148. Hersel, U.; Dahmen, C.; Kessler, H.; *Biomaterials* **2003**, *24*, 4385.
149. Aubert, T.; Soenen, S. J.; Wassmuth, D.; Cirillo, M.; Van Deun, R.; Braeckmans, K.; Hens, Z.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 11714.
150. Algar, W. R.; Krull, U. J.; *Biosensing Using Nanomaterials*, 7th ed., Wiley: New York, **2009**, cap. 7.
151. Mahjoub, M. A.; Monier, G.; Robert-Goumet, C.; Reveret, F.; Echabaane, M.; Chaudanson, D.; Petit, M.; Bideux, L.; Gruzza, B.; *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 11652.
152. Singh, K.; Chaudhary, G. R.; Singh, S.; Mehta, S. K.; *J. Lumin.* **2014**, *154*, 148.
153. Geng, S.; Lin, S. M.; Liu, S. G.; Li, N. B.; Luo, H. Q.; *RSC Adv.* **2016**, *6*, 86061.
154. Li, H. B.; Wang, X. Q.; *Sens. Actuators, B* **2008**, *134*, 238.
155. Paramanik, B.; Bhattacharyya, S.; Patra, A.; *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19*, 5980.
156. Singh, K.; Mehta, S. K.; *Analyst* **2016**, *141*, 2487.
157. Geng, S.; Lin, S. M.; Liu, S. G.; Li, N. B.; Luo, H. Q.; *RSC Adv.* **2016**, *6*, 86061.
158. Deng, J.; Fu, Q.; Luo, W.; Tong, X.; Xiong, J.; Hu, Y.; Zheng, Z.; *Sens. Actuators, B* **2016**, *224*, 153.
159. Li, S.; Toprak, M. S.; Jo, Y. S.; Dobson, J.; Kim, D. K.; Muhammed, M.; *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4347.
160. Li, R.; Che, J.; Zhang, H.; He, J.; Bahi, A.; Ko, F.; *J. Nanopart. Res.* **2014**, *16*, 2581.
161. Eita, M.; El Sayed, R.; Muhammed, M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *387*, 135.
162. Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 69.
163. Xu, X. Y.; Zhou, G.; Feng, B.; Bao, Z. J.; Hu, J. G.; *Mater. Lett.* **2016**, *165*, 196.
164. Ohtani, B.; *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2010**, *11*, 157.
165. Regiel-Futrya, A.; Kus-Liskiewicz, M.; Wojtyła, S.; Stochel, G.; Macyk, W.; *RSC Adv.* **2015**, *5*, 80089.
166. Kazuhito, H.; Hiroshi, I.; Akira, F.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 8269.
167. Chen, T.; Yu, S.; Fang, X.; Huang, H.; Li, L.; Wang, X.; Wang, H.; *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *389*, 303.
168. Lin, L.; Huang, J.; Li, X.; Abass, M. A.; Zhang, S.; *App. Catal., B* **2017**, *203*, 615.
169. Tao, J.; Gong, Z.; Yao, G.; Cheng, Y.; Zhang, M.; Lv, J.; Shi, S.; He, G.; Jiang, X.; Chen, X.; Sun, Z.; *J. Alloys Compd.* **2016**, *688*, 605.
170. Zalfani, M.; van der Schueren, B.; Mahdouani, M.; Bourguiga, R.; Yu, W.-B.; Wu, M.; Deparis, O.; Li, Y.; Su, B.-L.; *Appl. Catal., B* **2016**, *199*, 187.