

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CdS, CdSe E
CdTe PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES**

**José Augusto Lucena dos Santos
Dissertação de Mestrado**

Porto Alegre, abril de 2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

JOSÉ AUGUSTO LUCENA DOS SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CdS, CdSe E
CdTe PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos
Orientador

Prof. Dr. Jacqueline Ferreira Leite Santos
Co-orientadora

Porto Alegre, abril de 2016

A minha mãe Eva, a minha namorada Luana Lima e a minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador Marcos por desde o início se demonstrar confiante e paciente, sempre procurando a evolução de seus alunos em todos os aspectos, do acadêmico ao crescimento pessoal, estabelecendo um diálogo aberto, compreensivo e amigável com todos.

Agradeço a minha co-orientadora Jacqueline por sua disponibilidade e suporte no desenvolvimento e conclusão desta dissertação.

Ao professor Alexander G. Brolo, pela oportunidade de intercâmbio de curta duração em seu Laboratório, na Universidade de Victória (UVic), em Victoria, Canadá.

Ao prof. Francisco Paulo dos Santos pelas análises de RMN.

Aos colegas do LAMAI, que juntos evoluímos e crescemos, em número e em maturidade científica. Mais especificamente ao colega Emerson C. Kohlrausch, pelas colaborações.

Fora do âmbito acadêmico agradeço minha namorada/esposa Luana Lima pelo carinho, amizade, companheirismo e compreensão. Aos meus amigos pelas risadas e momentos de descontrações.

Agradeço aos meus pais e irmãos, os quais sem eles não estaria nesta Universidade, nem no nível de ensino que concluo hoje.

Saliento a enorme importância de minha mãe Eva da Conceição (futura e eterna poetisa para os que conhecem a sua escrita) neste trajeto.

Por fim, agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida no período vigente do mestrado acadêmico.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO:

Fernandes, J. A.; Khan, S.; Baum, F.; Kohlrausch, E. C.; Santos, J. A. L.; Baptista, D. L.; Teixeira, S. R.; Dupont, J.; Santos, M. J. L.; Synergizing Nanocomposites of CdSe/TiO₂ nanotubes for Improved Photoelectrochemical Activity via Thermal Treatment. Dalton Transactions, 2016.

RESUMOS EM CONGRESSOS:

- 1) Santos, J. A. L.; Kohlrausch, E. C.; Santos, M. J. L. Study of ligands effect on optical properties of CdSe Quantum Dots. In: International Conference on Science and Technology, 2014, Vancouver. International Conference on Advances in Computer Science, Engineering and Architecture, 2014.
- 2) Santos, J. A. L.; Kohlrausch, E. C.; Santos, M. J. L. Study of CdSe quantum dots and its application in solar cells. In: Pacific Centre for Advanced Materials and Microstructures 2014 Annual Meeting, 2014, Victoria - BC. Pacific Centre for Advanced Materials and Microstructures 2014 Annual Meeting, 2014.
- 3) Santos, J. A. L.; Kohlrausch, E. C.; Santos, M. J. L. Synthesis and surface modification of CdSe quantum dots for application on solar cells. In: XIII Encontro da SBPMat, 2014, João Pessoa. XIII Encontro da SBPMat, 2014.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
1. INTRODUÇÃO.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1. CÉLULAS SOLARES	22
2.1.1. Efeito fotovoltaico	22
2.1.2. Efeito fotoeletroquímico	33
2.2. PARÂMETROS ELÉTRICOS DE CÉLULAS SOLARES.....	35
2.2.1. Fatores que contribuem para diminuição na potência da célula solar ...	36
2.2.2. Medidas de eficiência de conversão de luz incidente em corrente elétrica (IPCE).....	37
2.3. PONTOS QUÂNTICOS.....	38
2.3.1. Efeito de confinamento quântico.....	41
2.3.2. Célula solar sensibilizada por pontos quânticos	43
2.4. LIGANTES NA ESTABILIZAÇÃO DOS PONTOS QUÂNTICOS	46
3. OBJETIVOS	49
3.1. OBJETIVO GERAL	49
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	49
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	51
4.1. SÍNTESE DOS PONTOS QUÂNTICOS.....	51
4.2. TROCA DE LIGANTES	51
4.3. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂	52
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS QUÂNTICOS	53
4.4.1. Caracterização óptica	53
4.4.2. Caracterização morfológica	54
4.4.3. Caracterização eletroquímica	54
4.4.4. Caracterização dos ligantes por RMN	54

4.4.5. Caracterização térmica dos pontos quânticos encapsulados com diferentes ligantes	55
4.5. MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS	55
4.5.1. Preparação do eletrodo de trabalho (ânodo)	55
4.5.2. Preparação do contra eletrodo (cátodo)	56
4.5.3. Selagem	56
4.6. CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS ATRAVÉS DE CURVAS DE CORRENTE <i>VERSUS</i> POTENCIAL.....	56
4.7. CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS ATRAVÉS DE MEDIDAS DE EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE FÓTON INCIDENTE (IPCE)	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CdS, CdSe E CdTe.....	59
5.2. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	66
5.3. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DRX	68
5.4. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA POR VOLTAMETRIA CÍCLICA....	73
5.5. MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS SENSIBILIZADOS COM CdS, CdSe e CdTe	78
5.5.1. Nanopartículas e filme mesoporoso de TiO ₂ : Síntese e caracterização morfológica.....	78
5.5.2. Curvas de corrente versus potencial	80
5.5.3. Medidas de IPCE	82
5.6. EFEITO DE LIGANTES NAS PROPRIEDADES DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe.....	85
5.6.1. Teste de solubilidade.....	85
5.6.2. Análises térmicas.....	86
5.6.3. Análise morfológica	89
5.6.4. Caracterização óptica dos pontos quânticos de CdSe com diferentes ligantes.....	91

5.6.5. Análise dos ligantes por RMN.....	93
5.7. MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS SENSIBILIZADOS COM CdSe ENCAPSULADO COM OA, MUA, MPA e MBA ...	97
5.7.1. Curvas de corrente versus potencial (I _x V).....	97
5.7.2. Medidas de IPCE.....	98
6. CONCLUSÕES	101
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico orgânico. Sob radiação, um elétron (e^-) é promovido ao nível LUMO deixando um buraco (h^+) no nível HOMO (criação do éxciton). Elétrons são coletados pelo ânodo e buracos pelo cátodo. Φ_{ITO} / Φ_{Al} : funções trabalho do ânodo (Al) e cátodo (ITO) respectivamente, χ : eletroafinidade, PI : potencial de ionização, E_g : energia do *gap*.....24

Figura 2. Junção p-n de um cristal simples modificado em duas regiões separadas. No lado p dopado com receptores de elétrons e no outro lado n dopado com impurezas doadoras, portadoras de elétrons. (*Adaptado de Solar Cells: Resource for the Secondary Science Teacher*).25

Figura 3. (a) Variação da concentração de elétrons e de buracos de uma região submetida a tensões. Equilíbrio térmico estabelecido de modo que a concentração de elétrons e buracos permanecem constantes. (b) Potencial eletrostático dos íons receptores (-) e doadores (+) nas vizinhanças da junção.....26

Figura 4. (a) Diagrama energético para os semicondutores ao ser montada a junção p-n. Os níveis de Fermi dos componentes isolados estão indicados com a linha tracejada, onde ϕ_p e ϕ_n representam a diferença de potencial entre o nível de Fermi e a banda de valência (BV) e banda de condução (BC), respectivamente e E_g é a energia da banda proibida ou energia do *band gap*. (b) Diagrama energético de uma junção p-n, ilustrando a formação da zona de depleção.....27

Figura 5. (a) Esquema de uma situação de equilíbrio para uma homojunção p-n. (b) Polarização direta (*forward bias*). (c) Polarização inversa (*reverse bias*).....28

Figura 6. (a) Polarização direta (*forward bias*) e (b) polarização inversa (*reverse bias*) para uma junção p-n. (*Adaptado de Solar Cells: Resource for the Secondary Science Teacher*).¹⁴29

Figura 7. Curva $I \times V$ para um diodo com junção p-n. (*Adaptado de Solar Cells: Resource for the Secondary Science Teacher*).¹⁴30

Figura 8. Absorção de fótons ($h\nu > E_g$) por uma junção p-n em condições de polarização direta, criando uma corrente adicional (I_L) com capacidade de geração de potência.....31

Figura 9. Esquema representando um dispositivo fotoeletroquímico. (*Adaptado de The Photochemistry Portal*).34

Figura 10. Representação esquemática dos diagramas de energia para o caso de um único átomo (esquerda), um cristal granulado (centro) e um ponto quântico (direita).	39
Figura 11. Ilustração da mudança na densidade de estados quânticos com o número de átomos no material.	39
Figura 12. Desenho esquemático mostrando a formação do éxciton em que E_{gap} corresponde a diferença de energia entre a camada de valência e a camada de condução. E_{exc} corresponde a energia de formação do éxciton.	40
Figura 13. Cor de núcleos de pontos quânticos de diferentes tamanhos, sucessivamente maiores da esquerda para a direita (em cima). Espectros de emissão de fluorescência de um mesmo ponto quântico com diferentes tamanhos.	42
Figura 14: Diagrama das diferentes energias eletrônicas relativas entre QDs de CdSe (doadores) e semicondutores de óxidos metálicos (OM, espécies receptoras), empregados em células solares sensibilizadas por pontos quânticos.	44
Figura 15: Configuração de uma célula solar sensibilizada por ponto quântico de CdS. 1) Excitação de um e^- da BV para a BC do QD; 2) injeção do elétron excitado da BC do CdS para a BC do TiO_2 ; 3) transporte do e^- da BC do TiO_2 até a superfície do eletrodo coletor, gerando a fotocorrente; 4) o h^+ gerado no CdS é transferido para o par redox, reduzindo o CdS e oxidando o par; 5) como o circuito está fechado e interligado, o par redox é regenerado, ou reduzido novamente. Em 6) pode haver recombinação dos elétrons excitados do CdS, acoplando-se a forma oxidada do par redox; e 7) a recombinação dos elétrons injetados no TiO_2 pelo CdS, acoplando-se também com a forma oxidada do par redox.	45
Figura 16: Ponto quântico semiconductor com diferentes possibilidades de ligantes hidrofóbicos. Da esquerda para a direita: óxido de trioctilfosfina (TOPO), trifetilfosfina (TEP), dodecanotiol (DDT), brometo de tetraoctilamônia (TOAB) e ácido oleico (OA).	46
Figura 17: Ponto quântico com possibilidades de diferentes ligantes hidrofílicos. Da esquerda para a direita: ácido mercaptoacético (MAA), ácido mercaptopropiônico (MPA), ácido mercaptoundecanóico (MUA), ácido mercaptosuccínico (MSA), ácido dihidrolipídico (DHLA), trifetilfosfina de bis-sulfonato, mPEG5-SH, mPEG45-SH ($2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) e um peptídeo curto de sequência CALNN. ¹²⁸	47
Figura 18: Esquema da modificação da superfície dos pontos quânticos de CdSe. .	52
Figura 19. Espectros de absorção e fotoluminescência do ponto quântico de CdTe em quatro diferentes tamanhos.	60

Figura 20. Ponto quântico (a) no escuro, elétrons na BV, (b) sob luz com energia maior que o E_g do ponto quântico, formação do par elétron-buraco ($e^- - h^+$). (c) recombinação radiativa, com liberação de fótons, e não-radiativa (devido a formação de possíveis estados intermediários ou <i>trap states</i>) que liberam fônons.	60
Figura 21. Espectros de absorção, emissão e reta tangente ao espectro de absorção para a medida da E_g das dispersões de pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe. ..	62
Figura 22. Representação esquemática da geração de um par elétron-buraco dentro da mesma partícula. ⁷⁴	63
Figura 23. Relação entre o comprimento de onda do máximo de emissão e o diâmetro de diferentes pontos quânticos. ⁷⁷	65
Figura 24. Micrografias das amostras de a) CdS, b) CdSe e c) CdTe, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, 200 keV e histogramas mostrando a distribuição de tamanho dos pontos quânticos de CdS e CdSe.....	67
Figura 25: Perfis cristalográficos simulados do CdSe, CdS e CdTe semicondutores <i>bulk</i> . a) Fase cúbica do CdSe, b) Fase hexagonal do CdSe, c) Fase cúbica do CdS, d) Fase hexagonal do CdS, e) Fase cúbica do CdTe e f) Fase hexagonal CdTe.	69
Figura 26: Difrátogramas de raio-X dos pontos quânticos de a) CdS, b) CdSe, c) CdTe experimental (abaixo) e simulado (acima) (*fase hexagonal e # fase cúbica).....	70
Figura 27. Representação esquemática da injeção simultânea de um elétron e um buraco em duas partículas distintas não interagindo.	74
Figura 28. Ilustração das diferentes habilidades das técnicas espectroscópicas e eletroquímicas em estudos de nanopartículas. A absorção e emissão de fótons fornecem informações das transições eletrônicas que ocorrem no interior da partícula enquanto que os métodos eletroquímicos fornecem informações relacionadas principalmente com os processos de superfície. (<i>Adaptado de Amelia e cols.</i>) ⁷⁴	75
Figura 29. Voltametria cíclica da dispersão de pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe em 100 mV.s^{-1} . Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF ₆) em diclorometano ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) foi usado como eletrólito.	76
Figura 30. Níveis de energia HOMO e LUMO obtidos por voltametria cíclica para os pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe. O valor de referência utilizado para o LUMO do TiO ₂ foi obtido da literatura.....	77
Figura 31. Mecanismo de hidrólise do isopropóxido de titânio seguido por condensação. ¹²¹	79

Figura 32. a) MET das nanopartículas de TiO ₂ e b) MEV do filme mesoporoso de TiO ₂	80
Figura 33. Curvas de corrente versus potencial das células solares sensibilizadas com CdSe, CdS e CdTe encapsulados com ácido oleico.	81
Figura 34. IPCE dos dispositivos sensibilizados com CdS, CdSe e CdTe.	82
Figura 35. Fotos das diferentes etapas da troca de ligantes e a alteração na solubilidade. a) CdSe com OA pesado e seco; b) CdSe/OA dispersado em CHCl ₃ ; c) Adição de metanol na dispersão com CdSe; d) Troca de ligantes usando MXA (MBA, MPA ou MUA) seguido de aumento de pH e agitação; e) Alteração na solubilidade dos pontos quânticos de CdSe após banho de ultrassom, resultado da troca de ligantes de OA para MXA.	85
Figura 36. TGA/DTG dos pontos quânticos de CdSe com diferentes ligantes: a) OA; b) MUA; c) MPA e d) MBA.....	87
Figura 37. Microscopia eletrônica de transmissão dos pontos quânticos de CdSe/OA.	89
Figura 38. Microscopia eletrônica de transmissão dos pontos quânticos de CdSe modificados com ácido mercaptobenzóico, ácido mercaptopropiônico e ácido mercaptoundecanóico.	90
Figura 39. Espectros de absorção e emissão dos pontos quânticos de CdSe após a troca de ligante com MBA (CdSe/MBA), MPA (CdSe/MPA) e MUA (CdSe/MUA). ...	92
Figura 40. Expansão do espectro de RMN de ¹ H em a) ácido 3-mercaptopropanóico e b) ponto quântico CdSe/MPA.	94
Figura 41. Espectros de RMN de ¹³ C em a) ácido 3-mercaptopropanóico puro e b) ponto quântico CdSe/MPA.	95
Figura 42. Espectros de RMN de H ¹ em a) ácido p-mercaptobenzóico e b) ponto quântico CdSe/MBA.	96
Figura 43. Expansão dos hidrogênios aromáticos do RMN de H ¹ do a) ponto quântico CdSe/MBA e b) ácido p-mercaptobenzóico.....	96
Figura 44. Curvas I x V das células solares sensibilizadas com CdSe encapsulados com ácido oleico (OA), ácido mercaptopropiônico (MPA), ácido mercaptobenzóico (MBA) e ácido mercaptoundecanóico (MUA).	97
Figura 45. IPCE dos dispositivos das células solares sensibilizadas com CdSe encapsulados com ácido oleico (OA), ácido 4-mercaptopropiônico (MPA), ácido 3-mercaptobenzóico (MBA) e ácido 11-mercaptoundecanóico (MUA).	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. <i>Gaps</i> ópticos, deslocamento de Stokes e raio de Bohr, r_B (teórico do material <i>bulk</i>), dos pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe.	63
Tabela 2. Parâmetros estruturais de semicondutores <i>bulk</i> selecionados.	64
Tabela 3: Fase, Parametro de rede e valores de Largura a Meia Altura do Maior pico (B), Posição do pico em Análise (θ) e Diâmetros calculados (D) do CdS, CdSe e CdTe, obtidos dos DRXs.....	71
Tabela 4: Tamanho dos pontos quânticos medidos por UV-Vis, MET, DRX Sherrer e Rietveld.	72
Tabela 5. Valores do potencial de oxidação (E_{ox}), potencial de redução (E_{red}), HOMO, LUMO, energias de <i>gap</i> eletroquímico ($E_{g\ electr}$) e óptico ($E_{g\ opt}$), e energia de ligação do par e^-/h^+ ($J_{e,b}$) obtidos para os pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe.	77
Tabela 6. Parâmetros elétricos dos dispositivos: corrente de curto circuito (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e eficiência (η).	82
Tabela 7. Relação de amostra e massa perdida total para cada tipo de ligante.	88
Tabela 8: Estimativa dos comprimentos das moléculas de OA, MUA, MPA e MBA calculados pelo programa ChemDraw 3D, utilizando como referência os átomos extremos.....	91
Tabela 9: Absorbância, Emissão e seus respectivos comprimentos de onda (λ), e deslocamento de Stokes do CdSe com MBA, MPA e MUA.	93
Tabela 10. Parâmetros elétricos obtidos dos dispositivos.	98

LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

Å	angstrom	E^0_{redox}	potencial redox padrão
B	largura a meia altura do pico, em radianos	f	frequência
BC	banda de condução	FF	<i>Fill Factor</i> , fator de forma
BV	banda de valência	FTO	filme fino de óxido de estanho dopado com flúor
BG	band gap	h	constante de Planck
c	velocidade da luz	$h\nu$	energia do fóton incidente
ca.	do latim “circa”, que significa aproximadamente	h^+	buraco
°C	graus celsius	HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> , orbital molecular ocupado de maior energia
$\text{dm}\cdot\text{dT}^{-1}$	massa perdida pela temperatura de aquecimento em °C	I	corrente
d_{PQ}	diâmetro do ponto quântico	I_g	corrente de geração
D	diâmetro das nanopartículas em Å	I_r	corrente de recombinação
$D_{\text{molécula}}$	distância entre os átomos de ponta da cadeia molecular	I_L	corrente gerada pela incidência da luz
DFT	<i>Density Functional Theory</i> , teoria de densidade funcional	I_m	corrente máxima
DRX	difração de raios-x	I_0	intensidade de luz incidente
DSSC	<i>Dye sensitized solar cells</i> , célula solar sensibilizada por corante	I_p	potencial de ionização
DTG	derivada termogravimétrica	I_{sc}	<i>short-circuit</i> (corrente de curto-circuito)
e	carga elementar do elétron, $-1,60219 \times 10^{-19}$ C	IPCE	<i>Incident Photon to Current Efficiency</i> , luz incidente em corrente elétrica
e^-	elétron	ITO	ânodo
eV	elétron-Volt	J	densidade de corrente
E	campo elétrico	$J_{e,b}$	energia total de interação por par elétron-buraco
E_a	afinidade eletrônica	K	constante que depende do formato do grão a ser aproximado
E_F	nível de Fermi	k	constante de Boltzmann
E_g	energia do <i>band gap</i>	LEDs	diodos emissores de luz
E_{gap}	energia do <i>gap</i>	LHE	eficiência de coleta de luz
E_g eletroq	energia de <i>band gap</i> eletroquímico	LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> , orbital molecular desocupado de menor energia
E_{ox}	potencial de oxidação	m_b	massa efetiva do buraco
E_{pa}	pico anódico	m_e	massa efetiva do elétron
E_{pc}	pico catódico	MBA	ácido 4-mercaptobenzóico
E_{red}	potencial de redução		
E^0	potencial eletroquímico do eletrólito		

MEV	microscopia eletrônica de varredura	T	temperatura
MET	microscopia eletrônica de transmissão	TBAPF ₆	hexafluorofosfato de tetrabutilamônio
MPA	ácido 3-mercaptopropiônico	TGA	análise termogravimétrica
MUA	ácido 11-mercaptoundecanóico	TMAOH	hidróxido de tetrametilamônio
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>	TOP	trioctilfosfina
n	número de elétrons transferidos	UV-Vis	espectroscopia de absorção na região do ultravioleta ao visível
OA	ácido oleico	V	potencial elétrico
OM	óxidos metálicos	VB	diferença de potencial
Ox	espécies oxidadas	V _{oc}	potencial de circuito aberto
P _{max}	potência máxima	V _m	potencial máximo
P _{th}	potência teórica	ΦAI	funções trabalho do cátodo
PI	potencial de ionização	Φinj	rendimento quântico para o processo de injeção de elétrons
q	carga do elétron		
QD	<i>quantum dots</i> , ponto quântico	ΦITO	funções trabalho do ânodo
QDSSC	<i>Quantum Dots Sensitized Solar Cell</i>	-	íons receptores
r _B	raio de Bohr do éxciton de um material na forma <i>Bulk</i>	+	íons doadores
R _i	resistência da carga externa	η	eficiência
R _s	resistência em série	λ	comprimento de onda da luz incidente
Red	espécies reduzidas	ε	constante dielétrica óptica
¹³ C-RMN	ressonância magnética nuclear de C ¹³	Δ Stokes	deslocamento de Stokes
¹ H-RMN	ressonância magnética nuclear de H	θ	posição do ângulo do pico em análise
SC n	semicondutor n		
SC p	semicondutor p		

RESUMO

Título: Síntese e caracterização de pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe para aplicação em Células Solares

Autor: José Augusto Lucena dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Marcos José Leite Santos

Co-Orientadora: Prof. Dra. Jacqueline Ferreira Leite Santos

Palavras Chave: pontos quânticos, CdS, CdSe, CdTe, células solares, modificação da superfície

Este trabalho foi desenvolvido em duas etapas: i) síntese, caracterização e aplicação de pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe em células solares. ii) modificação da superfície dos pontos quânticos de CdSe através de troca de ligante, seguida de caracterização e aplicação em células solares. Os pontos quânticos foram sintetizados utilizando acetatos de cádmio, selênio, telúrio e enxofre como precursores e ácido oleico como agente de estabilização. Na segunda etapa o ácido oleico foi substituído por ligantes com maior afinidade eletrônica pelos sítios de Cd^{2+} : ácido 3-mercaptopropiônico, 4-ácido-mercaptobenzóico e ácido 11-mercaptoundecanóico. As amostras foram caracterizadas por UV-Vis, fluorescência, microscopia eletrônica de transmissão, difratometria de raios-X e voltametria cíclica. Adicionalmente, testes de solubilidade, análises de TGA e de RMN foram realizadas para confirmar a troca de ligante. Através dos resultados, verificou-se que todos os pontos quânticos sintetizados são adequados para sensibilização de TiO_2 em dispositivos fotovoltaicos. No entanto, os pontos quânticos de CdSe e CdTe apresentaram fatores que evidenciam maior confinamento quântico, sendo que a maior estabilidade do éxciton foi obtida para o CdSe. Através das análises de RMN foi possível verificar que não existe apenas uma configuração espacial preferencial para a adsorção do ligante sobre a superfície deste ponto quântico enquanto que curvas de corrente versus potencial e de eficiência de conversão de fóton incidente mostraram que a eficiência do dispositivo é fracamente dependente do ligante. Contudo, a troca de ligantes favorece a solubilidade em solventes com diferentes polaridades, inclusive água, o que amplia as possibilidades de aplicação dos pontos quânticos sintetizados neste trabalho.

ABSTRACT

Title: Synthesis and characterization of CdS, CdSe and CdTe quantum dots for application in solar cells

Author: José Augusto Lucena dos Santos

Supervisor: Prof. PhD. Marcos José Leite Santos

Co-supervisor: Prof. PhD. Jacqueline Ferreira Leite Santos

Keywords: quantum dots, CdS, CdSe, CdTe, solar cells, surface modification

This work was developed in two stages: i) synthesis, characterization and application of CdS, CdSe and CdTe quantum dots to assemble solar cells, ii) surface modification, characterization and application of CdSe quantum dots to assemble solar cells. The quantum dots were synthesized by using cadmium acetate, Se, S or Te as precursors and oleic acid as stabilizing agent. In the second stage the oleic acid capping layer was replaced by other ligands with higher electron affinity to Cd^{2+} : 3-mercaptopropionic acid, 4-mercaptobenzoic acid and 11-mercaptoundecanoic acid. The samples were characterized by UV-Vis, fluorescence, transmission electron microscopy, x-ray diffractometry and cyclic voltammetry. Additionally, solubility tests, TGA analysis and NMR were performed to evaluate the CdSe surface modification. The results showed that all quantum dots synthesized are adequate to sensitize TiO_2 in photovoltaic devices. However, CdSe and CdTe quantum dots presented better quantum confinement and the exciton generated in CdSe presented the higher stability. NMR analysis provided information about the non-preferential orientation for adsorption of the ligands on the CdSe surface, meanwhile measurements of current vs. potential and incident photon current efficiency showed a weak dependence of photovoltaic device efficiency with the nature of the ligand. On the other side, the surface modification favors the solubility in solvents with different polarizabilities, including water, widening the range for applications of the quantum dots synthesized in this work.

Introdução

1. INTRODUÇÃO

O consumo mundial de energia cresce continuamente, sendo necessário o aumento da produção de energia elétrica para satisfazer as demandas que vão sustentar os modelos econômicos dos diferentes países. Dentro deste contexto, novas fontes de energia renovável vêm sendo investigadas, uma vez que estes sistemas são uma ótima alternativa para satisfazer as necessidades da geração atual sem comprometer a capacidade das gerações futuras de satisfazerem as suas próprias necessidades.¹

De acordo com a *US Energy Information Administration, International Energy Outlook 2013*, o consumo mundial de energia deve crescer cerca de 56 % entre os anos de 2010 e 2040.² Considerando que a energia solar que atinge a terra é cerca de 3×10^{24} Joules por ano, equivalente a cerca de 10 mil vezes a quantidade de energia atualmente consumida,^{3,4} poderia-se suprir toda a demanda energética da humanidade cobrindo apenas 0,1% da superfície terrestre com células solares com 10% de eficiência.⁵ Contudo, atualmente a energia total gerada através de módulos solares é de menos de 0,1% da demanda mundial.⁶ Estes números mostram o grande potencial desta tecnologia.

Embora o Brasil ainda não tenha acordado para as células solares, outros países têm investido grandes quantidades de recursos nesta tecnologia. A produção de energia através de dispositivos fotovoltaicos alcançou mais de 85 TWh em 2012. A pesquisa nesta área tem evoluído constantemente, buscando-se aumento de eficiência, redução de custos de fabricação e a utilização de energias renováveis.

Os dispositivos solares têm sido classificados em diferentes gerações. Na primeira geração estão as células fotovoltaicas encontradas em 85% do mercado atual e são baseadas em silício cristalino e multicristalino. Estas células chegam a uma eficiência de 22,7%. A segunda geração usa filmes finos de semicondutores policristalino como o próprio silício, mas principalmente telureto de cádmio (CdTe) e diseleneto de cobre índio gálio, CuInGaSe_2 (CIGS), detendo 15% do mercado. Esta geração reduziu os custos de produção, mas sua eficiência ainda é baixa, chegando a apenas 11%. Além disso, é preciso fazer melhorias para aplicações práticas, como, por exemplo, substituição dos materiais tóxicos ou raros. Em virtude disto, atualmente um grande esforço tem sido realizado para desenvolver a terceira geração de dispositivos, a qual é composta por nanocristais de semicondutores e junções híbridas

orgânico-inorgânicos. Dentro desta categoria se incluem: células solares poliméricas; células solares sensibilizadas por corantes ou células de grätzel (do inglês *Dye sensitized solar cells, DSSC*) que são baseadas em um filme de nanocristais de óxido de titânio (TiO_2) e um corante que absorve uma ampla faixa do espectro solar visível. Tem-se ainda as células solares sensibilizadas por pontos quânticos (do inglês *Quantum Dots Sensitized Solar Cell, QDSSC*), também formadas por um filme de TiO_2 e pontos quânticos de semicondutores que absorvem uma ampla faixa do espectro solar. Alguns exemplos de pontos quânticos utilizados são: CdS, CdSe, CdTe, CuInS_2 , Cu_2S , PbS, PbSe, InP, InAs, Ag_2S , Bi_2S_3 e Sb_2S_3 .

Os pontos quânticos (do inglês *quantum dots, QD*) são nanocristais com tamanho variável de 1 a 10 nm e possuem propriedades ópticas e eletrônicas específicas, com um espectro de absorção e emissão óptica dependentes do seu tamanho. São amplamente pesquisados visando uma enorme gama de aplicações, incluindo diodos emissores de luz (LEDs), marcadores fluorescentes, sondas biológicas e dispositivos fotovoltaicos. O grande desafio na área de células solares é o desenvolvimento de dispositivos com menor custo, uma vez que os dispositivos comercialmente disponíveis são caros, pesados e seu custo ainda não é muito competitivo quando comparado a outras fontes de energia.

Células solares sensibilizadas por pontos quânticos apresentam como grande promessa de sucesso o baixo custo de produção e o fato de serem obtidas de materiais leves e flexíveis, possibilitando a fabricação de dispositivos com grandes áreas. Contudo, a ainda baixa eficiência é um dos maiores problemas a serem contornados para que estes dispositivos sejam comercialmente viáveis. Neste sentido, acreditamos que a introdução de uma nova tecnologia no desenvolvimento de células solares fotoeletroquímicas deve trazer resultados que vão contribuir e muito no desenvolvimento da pesquisa em direção a dispositivos de alta eficiência.

Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CÉLULAS SOLARES

As células solares são baseadas nos princípios do Efeito Fotovoltaico e do Efeito Fotoeletroquímico descritos a seguir.

2.1.1. Efeito fotovoltaico

Experimentos realizados por Edmond Becquerel em 1839 o tornou pioneiro na observação do fenômeno fotovoltaico, sendo motivado pela fotografia. Ele gerou corrente elétrica entre duas placas de platina (eletrodos) mergulhadas em uma solução de haleto de prata (eletrólito).⁷ Vogel, em 1883, descobriu que uma emulsão de halogenetos de prata poderia ser sensibilizada com corante ampliando o comprimento de onda da fotossensibilidade.⁸ Em 1953, através da dopagem de uma barra de silício com gálio e outra com lítio, criando dois condutores com dopagens do tipo *p* e *n*, respectivamente, Calvin da *Bell Lab* verificou que surgiu uma corrente quando o dispositivo era iluminado.⁹

Ao utilizar o espectro solar para iluminar um dispositivo, dispomos de fótons com energias que variam entre 0,5 a 3,5 eV. Os semicondutores que possuem a banda proibida ou *band gap* (*BG*) dentro desta faixa de energia conseguem absorver os fótons incidentes com energia igual ou maior que a sua energia do *band gap* (E_g), promovendo os elétrons (e^-) da banda de valência (*BV*) para a banda de condução (*BC*). Este processo é acompanhado da formação de buracos com cargas positivas na banda de valência (do inglês, *hole*, h^+). Para cada fóton absorvido pelo átomo, ocorre a formação de um par e^- e h^+ , e quando estes átomos difundem para a junção p-n (junção entre semicondutores portadores de cargas positivas e negativas), o campo elétrico de separação existente na junção promove a separação dos portadores de carga que resulta em uma voltagem direta através da barreira, pois o campo elétrico dos átomos fotoexcitados é oposto ao campo elétrico de separação existente na junção. O efeito fotovoltaico é então definido como sendo o surgimento desta voltagem direta quando uma junção p-n é iluminada, fornecendo potência para um circuito externo. Portanto, as junções p-n descrevem o funcionamento de uma célula de silício.¹⁰

No caso das células poliméricas, o elétron na BV e o buraco na BC possuem um comportamento de quase-partícula, pois permanecem ligados como um par e^-/h^+ por forças de atração eletrostática, e cada par passa a ser chamado de *éxciton*. Muitos destes pares e^-/h^+ recombina-se após ca. de 10^{-2} a 10^{-8} s. Isso acontece devido ao excesso de energia cinética que se torna indisponível para conversão em energia livre elétrica ou química, sendo dissipada na forma de calor. Por outro lado, os *éxcitons* podem também se dissociar, gerando elétrons e buracos “livres”, devido à presença de campos elétricos internos na camada ativa do dispositivo e pelo contato entre moléculas de diferentes potenciais de ionização e afinidades eletrônicas.

A Figura 1 ilustra o funcionamento de um dispositivo fotovoltaico orgânico através de um diagrama de níveis de energia. A fotocorrente é gerada nas regiões onde os *éxcitons* são criados (semicondutor orgânico, polímero condutor de elétrons) e podem difundir até o eletrodo metálico devido apenas a uma pequena fração da luz ser absorvida. O tamanho da zona próxima à interface semicondutor orgânico/eletrodo é dado pelo comprimento de difusão do *éxciton* e é chamado de “região ativa” do dispositivo. O comprimento de difusão do *éxciton* em polímeros conjugados é muito pequeno, da ordem de 10 nm. Logo, a espessura da camada polimérica deve ser na ordem de dezenas de nanômetros. Dispositivos espessos têm sua eficiência comprometida pelo transporte de cargas, devido à alta resistência da camada e ao efeito filtro da absorção de luz dentro da camada polimérica, fora da região onde a maioria dos *éxcitons* é formada. Considerando que o tempo de vida médio de um *éxciton* é da ordem de nanossegundos, apenas uma pequena fração dos *éxcitons* gerados chegará até a interface metal/polímero, onde serão dissociados e passarão a contribuir para a fotocorrente.

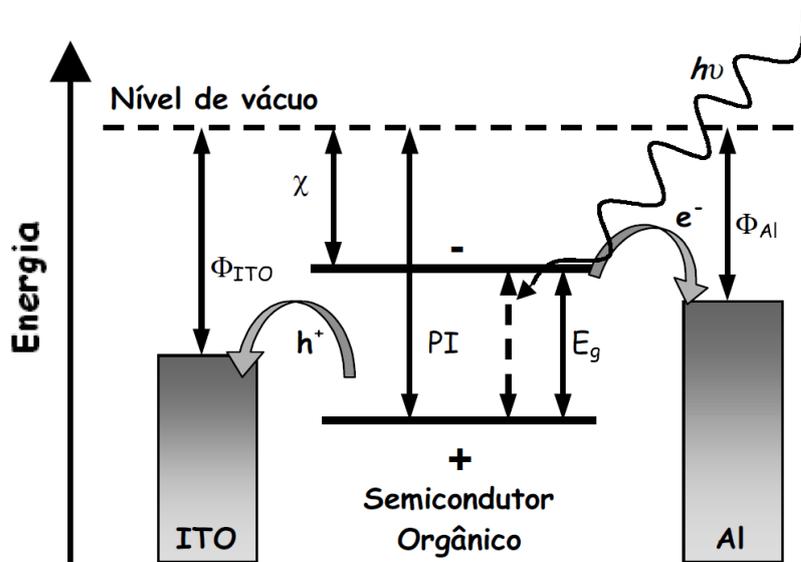


Figura 1. Diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico orgânico. Sob radiação, um elétron (e^-) é promovido ao nível LUMO deixando um buraco (h^+) no nível HOMO (criação do éxciton). Elétrons são coletados pelo ânodo e buracos pelo cátodo. Φ_{ITO} / Φ_{Al} : funções trabalho do ânodo (Al) e cátodo (ITO) respectivamente, χ : eletroafinidade, PI: potencial de ionização, E_g : energia do *gap*.¹¹

2.1.1.1. Junção p-n

A junção p-n é resultado da formação de uma interface entre um semicondutor do tipo p, portador de cargas positivas, e um semicondutor do tipo n, portador de cargas negativas (Figura 2). O semicondutor p possui uma elevada concentração de buracos livres que podem se mover através do material. De forma semelhante, o semicondutor do tipo n possui uma elevada concentração de elétrons livres que podem se mover no material. O número de íons carregados, que não são livres para se moverem, é exatamente igual ao número dos portadores de cargas (buracos e elétrons), de forma que a eletroneutralidade é mantida.^{12,13}

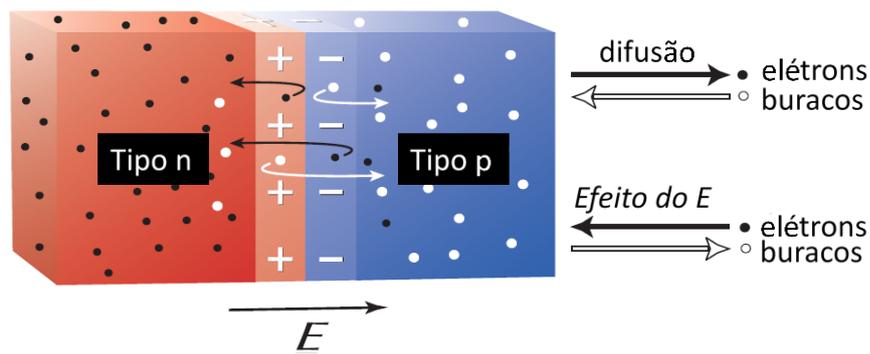


Figura 2. Junção p-n de um cristal simples modificado em duas regiões separadas. No lado p dopado com receptores de elétrons e no outro lado n dopado com impurezas doadoras, portadoras de elétrons. (Adaptado de *Solar Cells: Resource for the Secondary Science Teacher*).¹⁴

Quando se cria uma interface entre estes materiais (junção p-n) ocorre um fenômeno de difusão das cargas permitido por um movimento térmico randômico, onde os elétrons difundem em direção ao semicondutor tipo p e buracos difundem em direção ao semicondutor tipo n. Se estas partículas não tivessem cargas, a difusão ocorreria até o momento em que houvesse uma distribuição homogênea por todo o material, mas não é o caso, e como resultado da passagem destas cargas e da presença dos íons imóveis na interface, há a criação de um campo elétrico (E , denominado “*build-in*”). O campo elétrico aponta na direção das cargas positivas presentes no material tipo p e influencia o comportamento dos elétrons e buracos, fazendo com que os elétrons sejam atraídos pelos íons doadores (+) na junção (presente no material tipo n) e os buracos em direção aos íons receptores (-) na junção (presente no material tipo p). Como consequência, a presença deste campo elétrico faz com que os elétrons e buracos fluam no sentido oposto ao da difusão (Figura 2). A criação deste campo elétrico é a base para o funcionamento de diodos, transistores e células solares.

O fenômeno descrito na Figura 2 está ilustrado na Figura 3 através de dois diagramas. Os buracos concentrados sobre o lado p tendem a difundir para preencher o cristal uniformemente e de forma semelhante os elétrons também difundem do lado n (Figura 3a), e estas difusões tendem a estabelecer a neutralidade elétrica. À medida que uma pequena quantidade de carga se transfere por difusão, um excesso de átomos receptores (-) ionizados surge do lado p e um excesso de átomos doadores

ionizados surgem do lado n, como na Figura 3b. Esses excessos formam uma dupla camada de cargas que cria um campo elétrico de n para p que inibe a difusão e mantém a separação entre os portadores. Nesta região, há um aumento do potencial eletrostático, porém o potencial eletroquímico é constante, mantendo o fluxo de elétrons ou de buracos nulo no equilíbrio térmico, uma vez que a corrente é proporcional ao gradiente do potencial eletroquímico e não ao gradiente do potencial eletrostático. Mesmo no equilíbrio há um pequeno fluxo de elétrons de n para p que acaba recombinando-se com os buracos.

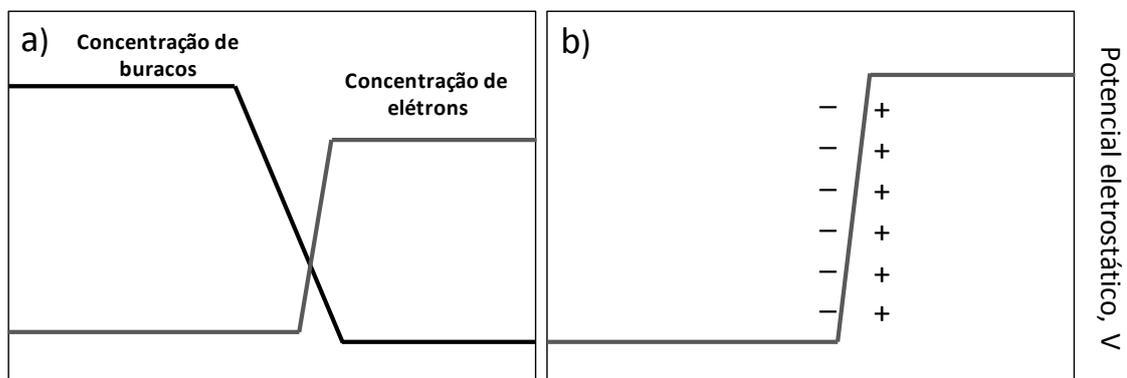


Figura 3. (a) Variação da concentração de elétrons e de buracos de uma região submetida a tensões. Equilíbrio térmico estabelecido de modo que a concentração de elétrons e buracos permanecem constantes. (b) Potencial eletrostático dos íons receptores (-) e doadores (+) nas vizinhanças da junção.

A Figura 4 ilustra a formação da junção p-n através de um diagrama de energia. Considerando os semicondutores separadamente, o semicondutor *n* (SC *n*) apresenta uma maior concentração de elétrons (representado pela carga negativa) enquanto o semicondutor *p* (SC *p*) apresenta uma maior concentração de buracos (cargas positivas). Quando estes dois semicondutores são colocados em contato, a desigualdade na concentração eletrônica é minimizada, através de um processo difusional, onde os elétrons migram do SC *n* para o SC *p* e buracos migram no sentido oposto, originando uma carga positiva no SC *n* e uma carga negativa no SC *p* (Figura 4a). O resultado deste processo é a formação de uma dupla camada elétrica (chamada de *zona de depleção* ou *região de carga espacial*) na interface. Esta região é caracterizada pela presença de um campo elétrico local intrínseco, que provoca o emparelhamento ou nivelamento dos níveis de Fermi dos dois materiais semicondutores (Figura 4b). O campo elétrico que é criado na região de carga espacial é representado pelo entortamento das bandas e pela

diferença de potencial (V_B), a intensidade deste campo depende do nível de dopagem e outras características energéticas do sistema.

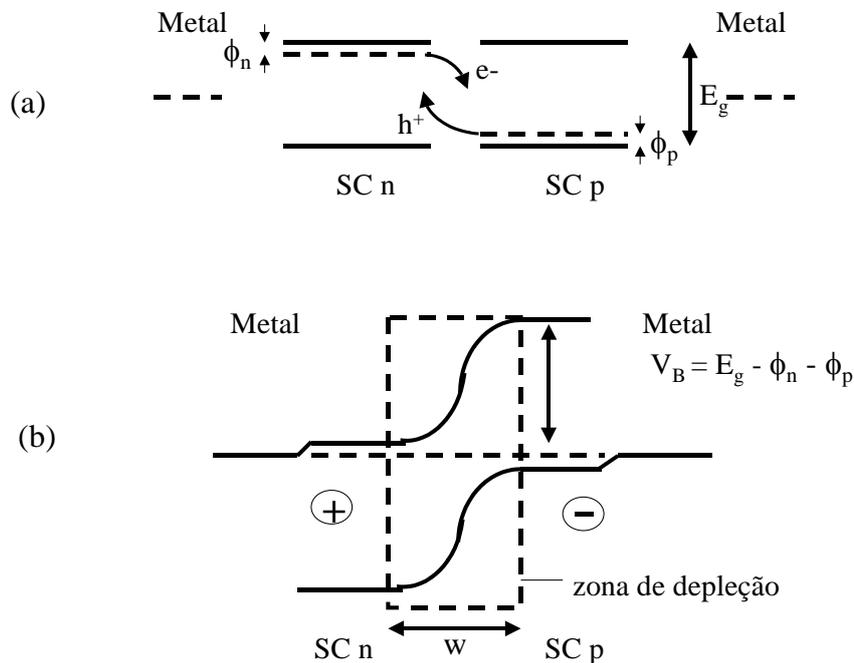


Figura 4. (a) Diagrama energético para os semicondutores ao ser montada a junção p-n. Os níveis de Fermi dos componentes isolados estão indicados com a linha tracejada, onde ϕ_p e ϕ_n representam a diferença de potencial entre o nível de Fermi e a banda de valência (BV) e banda de condução (BC), respectivamente e E_g é a energia da banda proibida ou energia do *band gap*. (b) Diagrama energético de uma junção p-n, ilustrando a formação da zona de depleção.

Na região de depleção, a concentração de cargas móveis é reduzida, havendo apenas as cargas fixas dos íons fixos. Como resultado, a região de depleção é altamente resistiva e se comporta como um isolante. No entanto, a resistência da zona de depleção pode ser modificada com a presença de um campo elétrico externo ao campo elétrico *built-in*. Se o campo elétrico externo apontar na mesma direção que o campo elétrico *built-in*, a resistência da zona de depleção aumenta. Por outro lado, se apontar no sentido oposto, a resistência da zona de depleção se torna menor. Sendo assim, a região de depleção pode ser considerada como sendo um resistor que opera através do controle da voltagem.

2.1.1.2. Junção p-n no escuro

Na ausência de luz, pode haver mobilidade de portadores minoritários (elétrons no semicondutor *p* e buracos no semicondutor *n*) gerados por excitação térmica. Este pequeno fluxo de portadores gerado por excitação térmica (que também pode ser gerado pela luz) resulta em uma corrente definida como *corrente de geração* (I_g), que tem como uma das características ser controlada pela temperatura, não dependendo do potencial aplicado. Esta corrente se opõe ao fluxo inicial de portadores majoritários, assim um estado de equilíbrio é atingido, Figura 5a. Desta forma, sem aplicar qualquer potencial na junção, podemos imaginar essas duas correntes de igual amplitude fluindo em sentidos opostos.¹⁵ Portanto, em situação de equilíbrio, sem a aplicação de nenhum potencial através da junção:

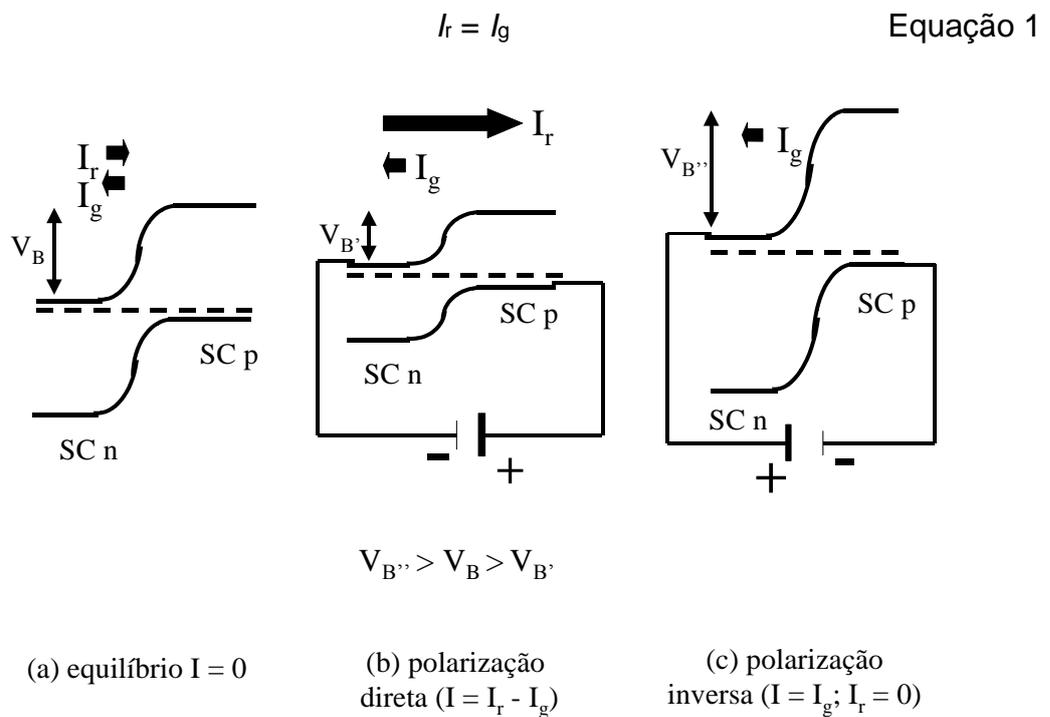


Figura 5. (a) Esquema de uma situação de equilíbrio para uma homojunção p-n. (b) Polarização direta (*forward bias*). (c) Polarização inversa (*reverse bias*).

Ainda em condições de escuro, quando um potencial é aplicado através da junção, esse balanço de corrente é alterado. Em condições de polarização direta (*forward bias*, voltagem positiva aplicada ao semicondutor *p* e voltagem negativa aplicada ao semicondutor *n*), ocorre uma diminuição deste campo elétrico intrínseco e, conseqüentemente, da barreira de potencial através da junção (Figura 5b). Dependendo

do valor potencial aplicado (V_B), pode ocorrer um aumento drástico da corrente que flui do semicondutor p para o semicondutor n . Esta corrente é denominada *corrente de recombinação* (I_r), uma vez que envolve a difusão de portadores majoritários (elétrons do semicondutor n e buracos no semicondutor p) e depende do potencial aplicado. A configuração para polarização direta em uma junção p-n está ilustrada na Figura 6a.

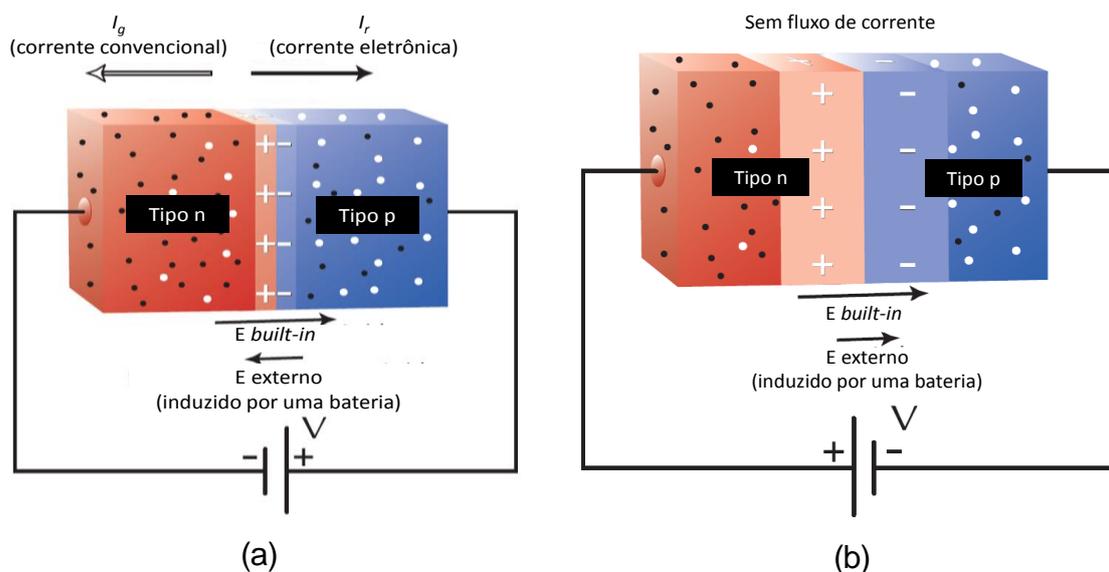


Figura 6. (a) Polarização direta (*forward bias*) e (b) polarização inversa (*reverse bias*) para uma junção p-n. (Adaptado de *Solar Cells: Resource for the Secondary Science Teacher*).¹⁴

Em condições de polarização inversa (*reverse bias*), o potencial negativo é aplicado no semicondutor tipo p e o potencial positivo no semicondutor tipo n. Esta voltagem aplicada soma-se ao potencial intrínseco existente (V_B^0), impedindo o fluxo dos portadores majoritários e consequentemente $I_r = 0$ (Figura 5c). Em algumas situações, uma pequena corrente de geração ainda pode ser observada, neste caso a junção age como um retificador ou diodo (Figura 5c). A configuração para polarização reversa em uma junção p-n está ilustrada na Figura 6b. Na junção p-n, tem-se o campo elétrico “*built-in*” e o campo externo aplicado apontando na mesma direção. Quando somamos estes dois campos elétricos, o resultado é um campo elétrico na mesma direção que o “*built-in*”, criando uma camada de depleção ainda mais espessa, ou seja, mais resistiva. Portanto, se aumentarmos o potencial aplicado, a zona de depleção se torna ainda mais resistiva. Na prática, tem-se ainda algum fluxo de corrente nesta região resistiva, mas a resistência é tão alta, que podemos considerar esta corrente como sendo nula. À medida que o

potencial inverso aumenta, ocorre a saturação do fluxo de corrente, mas em um valor bem pequeno, aproximadamente 10^{-12} A/cm² da área da junção p-n.

A Figura 7 ilustra uma curva de corrente em função do potencial (curva I x V). Na condição de potencial inverso, a junção p-n exibe uma resistência elétrica alta sendo observado apenas um pequeno fluxo de corrente. Se a voltagem do potencial inverso se tornar muito alta, ocorre rompimento da junção e a corrente passa a fluir. É possível moldar a junção p-n de forma que este rompimento ocorra em um potencial elétrico desejado. Estas junções p-n são chamadas de diodos zener e são usadas como referências de potencial ou protetores de sobretensão em circuitos elétricos. Na condição de potencial direto, a junção p-n exibe uma diminuição exponencial da resistência com o potencial aplicado. No caso de junções p-n em silício, elas ainda são bem resistivas entre 0 e 0,5 V. No entanto, quando o potencial se aproxima de 0,6 V, a natureza exponencial da junção faz com que a resistência caia drasticamente. Como a corrente elétrica flui apenas na condição de potencial direto, o diodo parece ser uma válvula unidirecional, que se liga quando o potencial de 0,6 V é aplicado (no caso da junção p-n no silício).

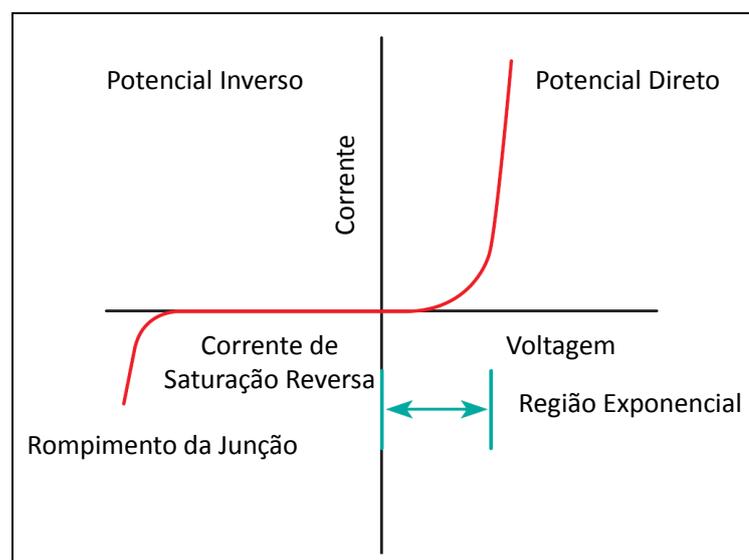


Figura 7. Curva I x V para um diodo com junção p-n. (Adaptado de *Solar Cells: Resource for the Secondary Science Teacher*).¹⁴

2.1.1.3. Junção p-n sob iluminação

A junção p-n sob iluminação explica o funcionamento das células solares, uma vez que a maioria delas consistem em grandes áreas de junções p-n. Quando a luz atinge a superfície da célula fotovoltaica, fótons com energia igual ou maior que a energia da banda proibida ou *band gap*, E_g , são absorvidos e interagem com os elétrons da Banda de Valência, promovendo-os para a Banda de Condução e deixando para trás buracos na Banda de Valência. Este processo ocorre porque a luz tem energia suficiente para romper algumas das ligações químicas (no caso do silício, uma em cada 100 milhões).

A absorção de luz aumenta drasticamente a geração de pares elétrons-buracos em adição à geração por excitação térmica. Os pares elétrons/buracos são livres para se mover pelo material e podem se recombinar (após ca. 10^{-2} a 10^{-8} s), dissipando suas energias na forma de calor (processo que atrapalha o funcionamento da célula solar) ou podem atingir a junção p-n antes, região onde há um campo elétrico *built-in*, sendo então separados pelo campo elétrico estabelecido na zona de depleção. Os elétrons são atraídos em direção à carga positiva do material tipo n, enquanto que os buracos são atraídos pelas cargas negativas do material tipo p. Esta separação de cargas resulta em um fluxo de corrente elétrica (I_L) através da junção a partir do semiconductor tipo n para o semiconductor tipo p com capacidade de geração de potência (Figura 8). A junção p-n iluminada age, portanto, como uma bateria.¹⁶

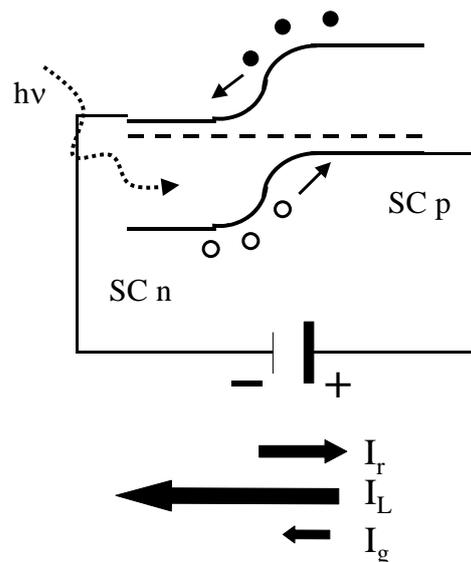


Figura 8. Absorção de fótons ($h\nu > E_g$) por uma junção p-n em condições de polarização direta, criando uma corrente adicional (I_L) com capacidade de geração de potência.

Os elétrons e buracos que se encontram distantes da junção p-n, podem ser separados pelo campo *built-in* se chegarem à junção p-n antes da recombinação. Isto é possível simplesmente devido ao processo difusional randômico através do material. Se isto ocorrer, também poderão contribuir para o fluxo de corrente através da junção.

A mobilidade destas cargas permitirão que haja um fluxo de elétrons através de um circuito externo e a medida da corrente gerada pode ser realizada conectando um amperímetro em série com o dispositivo ou célula solar. Devido à resistência do circuito externo e do amperímetro ser muito baixa, não haverá voltagem, mas a corrente pode fluir. Esta corrente é denominada corrente de curto circuito (*short-circuit*, I_{sc}). É importante ressaltar que só haverá potência gerada, se houver tanto corrente quanto potencial. Ao interromper o circuito externo, haverá apenas fluxo dos elétrons para o semiconductor tipo n e fluxo dos buracos para o semiconductor tipo p, resultando em uma diferença de potencial ao longo do dispositivo (voltagem positiva no lado p e negativa no lado n). Neste caso, apesar de ter voltagem, não tem corrente gerada pela célula solar (coletada pelo circuito externo) e pode-se medir o potencial (voltagem) de circuito aberto, conectando um voltímetro à célula solar.

No dispositivo iluminado, há um valor constante de elétrons e buracos gerados pela luz e a corrente gerada pela incidência da luz (I_L) depende somente de quão intensa é a luz do sol e da taxa de recombinação de cargas. A coleção de cargas geradas cria uma voltagem no dispositivo e é útil pensar que se esta separação de cargas ocorrer indefinidamente, resultará em uma voltagem infinita. No entanto, existem alguns fatores que limitam esta voltagem. A corrente flui em direção ao semiconductor tipo p, de forma semelhante à junção p-n submetida à polarização direta no escuro, direção oposta à da corrente gerada pela luz, sendo que ambas fluem simultaneamente. À medida que a voltagem ao longo do dispositivo aumenta, eventualmente alcançará um ponto em que estas correntes se compensam, de forma que uma cancele a outra. A voltagem em que este fenômeno ocorre é chamada de potencial de circuito aberto.

Para conseguir potência gerada do dispositivo é necessário que haja uma resistência entre os dois contatos com um valor ideal. Se a resistência for muito baixa, haverá geração de bastante corrente e pouca voltagem e o oposto ocorre se a resistência for muito alta. Na condição em que se tem uma resistência ideal, dizemos que o dispositivo ou a célula solar está operando no seu ponto de potência máxima.

A forma de se conseguir esta situação é alinhar vários dispositivos juntos, pois coletivamente podem gerar potência suficiente para gerar trabalho útil. De fato, é possível fazer isto e gerar eletricidade com potência suficiente para acender uma lâmpada ou iluminar uma cidade inteira.

2.1.2. Efeito fotoeletroquímico

O efeito fotoeletroquímico pode ser explicado utilizando um modelo físico semelhante ao da junção p-n que foi inicialmente desenvolvido em 1960 por Gerisher.¹⁷⁻¹⁹ Este modelo se baseia no conceito de níveis de energias flutuantes do eletrólito, sendo que a transferência de elétrons ocorre pelo tunelamento dos elétrons entre os níveis ocupados de uma fase para os níveis isoenergéticos da outra fase (eletrodo/eletrólito). O nível de Fermi (E_F) representa o potencial eletroquímico dos elétrons no sólido (em relação ao vácuo) e no caso de um eletrólito, ele está associado com o potencial eletroquímico do par redox em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (E^0), sendo dado pela Equação 2:^{20,21}

$$E_F = -qE^0 - 4,5 \text{ eV} \quad \text{Equação 2}$$

Onde E_F é o nível de Fermi correspondente à energia (eV), q é a carga do elétron e E^0 é o potencial eletroquímico do eletrólito.

O modelo parecido com da junção p-n, utilizando por exemplo, perileno como semicondutor tipo p e cristais de ZnO como semicondutor tipo n foi sendo modificado ao longo dos anos com o avanço das pesquisas, onde passou-se a incorporar corantes (sensibilizador) neste modelo.²² Neste novo sistema, a junção semicondutor-sensibilizador é comparável à junção do tipo p-n nos dispositivos fotovoltaicos, onde o corante atua como o semicondutor do tipo n e o TiO_2 como o semicondutor do tipo p. Nesta configuração, os corantes atuam como sensibilizadores adsorvidos sobre a superfície do semicondutor, tendo a habilidade de absorver luz e gerar elétrons excitados que são transferidos para o semicondutor. No processo de conversão, a luz incidente quando absorvida pelo sensibilizador, promove elétrons de seu HOMO para o LUMO, estes elétrons são transferidos para a banda de condução do semicondutor, e se movem em direção a um eletrodo coletor, onde podem ser utilizados para gerar trabalho elétrico. A Figura 9 ilustra o funcionamento de um

dispositivo fotoeletroquímico onde um corante (complexo de rutênio) atua sensibilizando a superfície do semicondutor TiO_2 e a composição do eletrólito é preservada devido às reações cíclicas nos dois eletrodos. Estes dispositivos são denominados células solares sensibilizadas por corantes ou DSSC (do inglês, *dye sensitized solar cells*).

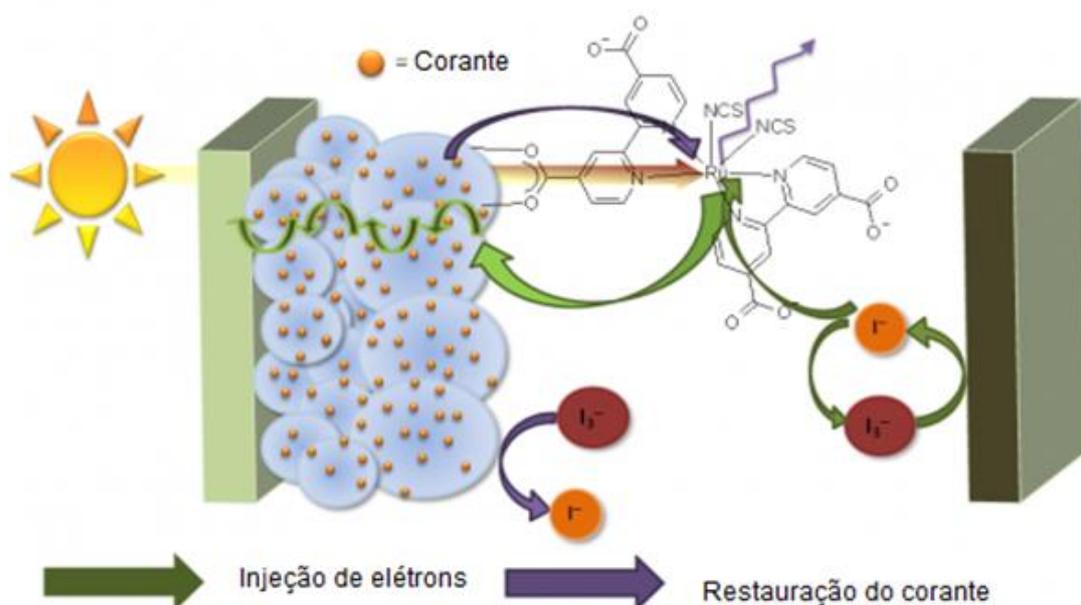


Figura 9. Esquema representando um dispositivo fotoeletroquímico. (Adaptado de *The Photochemistry Portal*).²³

Em um sistema fotoeletroquímico, a energia é gerada quando a luz do sol ativa um processo redox que resulta na produção de substâncias na interface semicondutor/eletrólito. Quando esta reação é cíclica no cátodo e ânodo, a composição do eletrólito é conservada, ocorrendo a conversão da energia solar em eletricidade, de forma semelhante ao efeito fotovoltaico. Se por outro lado, ocorrerem reações diferentes no cátodo e ânodo, denominamos esta célula de fotoeletrolítica e a fotocorrente gerada é utilizada para produzir combustíveis. Este processo foi inicialmente utilizado por Fujishima e Honda, por exemplo na produção de hidrogênio e oxigênio gasosos.²⁴

2.2. PARÂMETROS ELÉTRICOS DE CÉLULAS SOLARES

Os parâmetros elétricos de uma célula solar podem ser obtidos através de curvas de corrente *versus* potencial ($I \times V$). Para entender este experimento, podemos considerar o comportamento de um diodo no escuro (Figura 7): quando aplicamos potencial a um diodo no escuro, a barreira de potencial pode ser vencida e elétrons vão fluir através do diodo, para gerar a corrente os elétrons devem se recombinar em algum ponto da célula. A curva de corrente versus potencial é descrita através da equação de Shockley para um diodo. Sob iluminação a geração de energia ocorre dentro da célula e a direção da corrente é invertida em comparação a um diodo no escuro. Como a densidade de portadores de carga aumenta exponencialmente do potencial aplicado, observamos o comportamento retificador da célula. A diferença de potencial entre os dois contatos (eletrodos) é igual à separação das energias dos níveis de quasi-fermi (energia dos elétrons e buracos móveis). A célula solar produz o máximo de fotocorrente quando não houver uma diferença de potencial no circuito, ou seja, em condição de curto-circuito (I_{sc}). Seguindo o mesmo raciocínio, a voltagem máxima é obtida quando a corrente é zero, sendo chamado de potencial de circuito aberto (V_{oc}). O controle da eficiência da célula solar pode ser obtido através de outros parâmetros que também são extraídos da curva $I \times V$, como a potência máxima (P_{max}), potência teórica (P_{th}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η).

A corrente gerada pela célula solar (I) é determinada pela subtração da corrente gerada pela luz (I_L) da corrente do diodo no escuro (I_E), Equação 3. A corrente que passa pela carga é dada pela Equação 4.

$$I = I_L - I_E \quad \text{Equação 3}$$

$$I = I_L - I_o \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad \text{Equação 4}$$

O potencial de circuito aberto é definido pela Equação 5.

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{e} \ln \left[\left(\frac{I_L}{I_o} \right) + 1 \right] \quad \text{Equação 5}$$

A potência máxima, P_{max} , produzida pelo dispositivo é alcançada quando a resistência externa (R_i) se iguala à resistência interna da célula solar, ou seja, o produto de corrente versus potencial é máximo. Este ponto corresponde à corrente máxima (I_m) e o potencial máximo (V_m). Definimos o fator de preenchimento, FF, Equação 6, como a razão entre a potência produzida pela célula solar e a potência teórica, P_{th} , quanto mais a curva $I \times V$ se aproxima da forma retangular, maior é a potência máxima e a eficiência.

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{th}} = \frac{I_m \times V_m}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

Equação 6

A eficiência de conversão de energia solar em eletricidade para uma célula solar, η , é definida como potência gerada no ponto máximo, P_{max} , em condições padrão bem definidas, dividida pela potência da radiação incidente. As condições mais frequentes são de irradiância 100 mW.cm^{-2} , espectro de referência AM 1,5 e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$\eta = \left(\frac{P_{max}}{\text{Irradiância} \times \text{Área}} \right) \times 100\%$$

Equação 7

2.2.1. Fatores que contribuem para diminuição na potência da célula solar

A recombinação de pares e^- / h^+ foto gerados resulta em uma fração significativa de perda na eficiência das células solares. A recombinação ocorre em sítios ocupados por impurezas, em defeitos da própria estrutura cristalina e na superfície do semicondutor. As impurezas assim como os defeitos originam níveis de energia entre o topo da BV e o fundo da BC, agindo como armadilhas para o elétron foto gerado aumentando a recombinação. Esta recombinação reduz tanto a voltagem como a corrente de saída em uma célula. A deposição de camadas de passivação de óxidos com grandes E_g tem resultado na diminuição das taxas de recombinação. Outra fonte de perda está na razão entre o número de portadores foto gerados e o número de portadores que atingem a junção e são coletados para o circuito externo. Em materiais cristalinos as propriedades de transporte são boas e o transporte dos portadores é muito efetivo. Em filmes policristalinos e amorfos, entretanto, a perda no transporte é muito grande devido à presença de contornos de grãos e uma estrutura não organizada, respectivamente. Uma forma de otimizar a absorção de luz é encontrada nas células solares tipo “*tandem*”. Estas apresentam maior eficiência ($\sim 30\%$), pois são constituídas de várias células empilhadas, cada uma operando de acordo com os

princípios já descritos. A primeira célula deve apresentar um SC com alto E_g e converter a radiação mais energética (menor comprimento de onda). A luz transmitida é então convertida pela célula imediatamente abaixo.

A transmissão da corrente elétrica produzida por uma célula solar também envolve perdas ôhmicas. A resistência em série (R_s), afeta o desempenho da célula, principalmente pela redução do fator de preenchimento. Deste modo as equações 3 e 4 podem ser modificadas pela adição de R_s , resultando nas Equações 8 e 9.

$$I = I_L - I_o \left[\exp\left(\frac{e(V + I_L R_s)}{mk_B T}\right) - 1 \right] \quad \text{Equação 8}$$

$$V_{oc} = \frac{mk_B T}{e} \ln \left[\frac{I_L}{I_o} + 1 \right] \quad \text{Equação 9}$$

2.2.2. Medidas de eficiência de conversão de luz incidente em corrente elétrica (IPCE)

A eficiência de conversão de luz incidente em corrente elétrica pode ser expressa em termos da eficiência de coleta de luz, (LHE), relativa ao rendimento quântico para o processo de injeção de elétrons, ϕ_{inj} , e eficiência de coleta dos elétrons injetados pelo substrato coletor, η , descrita na Equação 10.

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda)\phi_{inj} \eta \quad \text{Equação 10}$$

O desempenho da célula solar é investigado através da resposta espectral do sistema, ou seja, pela curva IPCE *versus* comprimento de onda que pode ser representado pela Equação 11:

$$IPCE = \frac{\text{elétrons coletados}}{\text{fótons incidentes}} = \frac{\text{fotocorrente (A)} \cdot 1/e}{\text{Irradiância (W)} / \text{energia do fóton } (\frac{hc}{\lambda})} \quad \text{Equação 11}$$

Na Equação 11, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, λ é o comprimento de onda da luz incidente e “ e ” é a carga elementar do elétron. As

constantes c , h e e podem ser combinadas em um único termo e o resultado é a Equação 12.²⁵

$$\text{IPCE} = \frac{1250 \times \text{densidade de fotocorrente } (\mu\text{Acm}^{-2})}{\text{Irradiância } (\text{Wm}^{-2}) \times \lambda \text{ (nm)}} \quad \text{Equação 12}$$

2.3. PONTOS QUÂNTICOS

Materiais nanocristalinos apresentam propriedades físicas e químicas diferentes do comportamento do mesmo material em macroescala. Estas propriedades surgem devido ao grande número de átomos na superfície, que são praticamente iguais ao número de átomos no *bulk*. Portanto, propriedades físicas e químicas que são dominadas pelo arranjo cristalino do *bulk*, nos nanocristais são dominados pelos efeitos de superfície. No caso de nanopartículas de materiais semicondutores com dimensões que variam de 1 a 10 nm, além dos efeitos de superfície, devem ser considerados os efeitos de confinamento quântico. Estes materiais foram descobertos em 1980, ficando conhecidos como pontos quânticos (do inglês, *quantum dots*) e possuem propriedades eletrônicas únicas que são intermediárias ao material *bulk* e moléculas discretas ou átomos isolados (Figura 10). A propriedade resultante deste comportamento mais aparente é a fluorescência, cuja cor é determinada pelo tamanho da partícula.²⁶⁻²⁸ De acordo com a Figura 10, pode-se observar que o diagrama de energia dos pontos quânticos é mais semelhante ao de átomos isolados que de um mesmo semicondutor *bulk*, isto faz com que as funções de onda dos estados eletrônicos de cada nível energético sejam mais parecidas com funções de onda atômicas, com níveis discretos de energia.²⁹

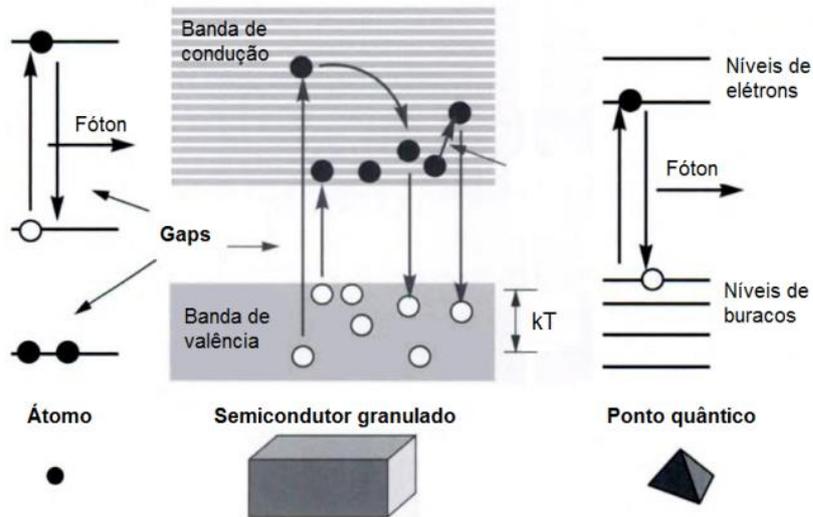


Figura 10. Representação esquemática dos diagramas de energia para o caso de um único átomo (esquerda), um cristal granulado (centro) e um ponto quântico (direita).³⁰

As soluções da equação de onda de Schrödinger para os pontos quânticos são muito parecidas com as da ligação do elétron ao núcleo, sendo chamados de “átomos artificiais”.³¹ A energia do *band gap* dos pontos quânticos resulta em picos de emissão bem parecidos com os de átomos, conforme Figura 11.

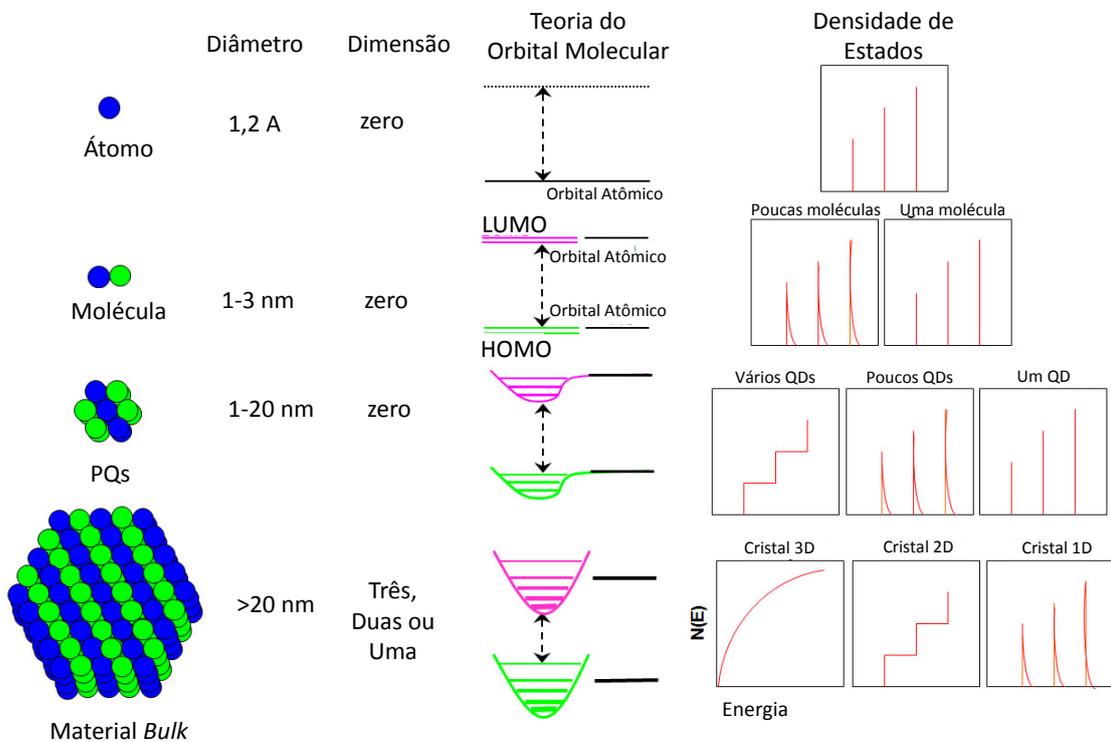


Figura 11. Ilustração da mudança na densidade de estados quânticos com o número de átomos no material.³²

Geralmente, à medida que o tamanho do cristal diminui, a E_g aumenta, ou seja, uma quantidade maior de energia é necessária para excitar o ponto quântico. Da mesma forma, maior energia é liberada quando ele retorna ao estado fundamental, resultando em um deslocamento da cor da luz emitida, no sentido de deslocamento do vermelho para azul no espectro da luz visível. Como resultado deste fenômeno, os pontos quânticos de um mesmo material podem emitir luz com qualquer coloração, bastando mudar seu tamanho. Além do tamanho, a composição do semiconductor também afeta a energia do *band gap*.

Quando um elétron da banda de valência é excitado por uma energia externa (energia da luz, por exemplo) para a banda de condução, ele libera um espaço na banda de valência que é chamado de buraco, de carga positiva, conforme ilustrado na Figura 12. Elétrons e buracos em um semiconductor cristalino respondem a campos elétricos, como se fossem partículas livres no vácuo, mas com massas diferentes. Em algumas situações (como no ponto quântico), o elétron e buraco não estão longe o suficiente para evitar as atrações Coulombicas. A interação entre o elétron e o buraco forma uma quasi-partícula conhecida como éxciton e apresenta uma massa chamada de massa efetiva do éxciton. O éxciton possui energia de alguns meV maior que a E_g e se comporta como um átomo de hidrogênio, exceto pelo fato de que possui um buraco e não um próton no núcleo. Obviamente, a massa de um buraco é muito menor que a de um próton no núcleo, o que afeta a solução da equação de onda de Schrödinger.

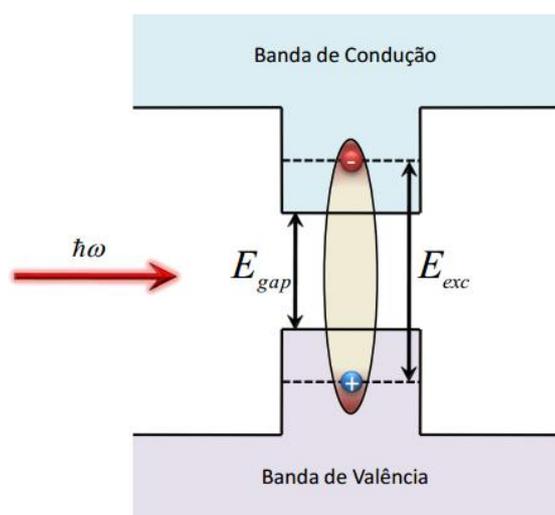


Figura 12. Desenho esquemático mostrando a formação do éxciton em que E_{gap} corresponde a diferença de energia entre a camada de valência e a camada de condução. E_{exc} corresponde a energia de formação do éxciton.³³

Em um semicondutor macroscópico, o éxciton pode se mover livremente em todas as direções, mas quando o tamanho da partícula é reduzido a uma dimensão de mesma ordem do raio de Bohr do éxciton, r_B , ocorre o Efeito de Confinamento Quântico. O comportamento do éxciton sofre alterações, o que confere aos semicondutores novas propriedades ópticas, que podem ser controladas através do controle do tamanho da partícula. As dimensões críticas onde o confinamento quântico existe depende da massa efetiva dos portadores de carga³⁴ e uma vez que a quantização da energia depende do confinamento espacial das cargas, devemos considerar o confinamento em uma, duas ou três dimensões.³⁵⁻³⁸

2.3.1. Efeito de confinamento quântico

Devido ao pequeno tamanho dos pontos quânticos, os elétrons encontram-se confinados em um pequeno espaço (caixa quântica) e quando o raio do nanocristal semicondutor é menor que o raio de Bohr do éxciton (distância média entre o elétron na banda de condução e o buraco deixado na banda de valência) haverá quantização dos níveis energéticos seguindo o Princípio de Exclusão de Pauli. Nesta condição, o movimento dos portadores de carga éxcitons se torna espacialmente confinado pelas dimensões do ponto quântico.³⁹⁻⁴¹ Em outras palavras, pode-se dizer que o efeito quântico é observado quando o tamanho do cristal é suficientemente pequeno a ponto de que a energia do *gap* exceda kT (onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura).

O confinamento quântico nas três dimensões explica as propriedades ópticas dos pontos quântico, pois causa uma discretização dos níveis de energia do espectro, assumindo uma forma semelhante à dos átomos (Figura 10 e Figura 11).⁴² Existem duas abordagens teóricas utilizadas para prever as propriedades dos éxcitons, o modelo da Aproximação da Massa Efetiva (baseado no modelo da partícula na caixa) e a Teoria da Combinação Linear do Orbital Atômico – Teoria do Orbital Molecular (fornece uma base mais detalhada para prever a evolução da estrutura eletrônica de agregados de átomos e/ou moléculas, a pontos quânticos e materiais *bulk*, ajudando a prever a dependência da E_g com o tamanho do cristal).³²

O aumento do confinamento (diminuição do tamanho do ponto quântico) resulta em aumento no valor da E_g , ocorrendo a progressiva discretização do espectro de energias da BC e da BV, alterando o espectro de absorção e emissão, como podemos

observar na Figura 13. Esses efeitos são importantes para moldar a luminescência induzida por fótons (fotoluminescência), ou por um campo elétrico (eletroluminescência).

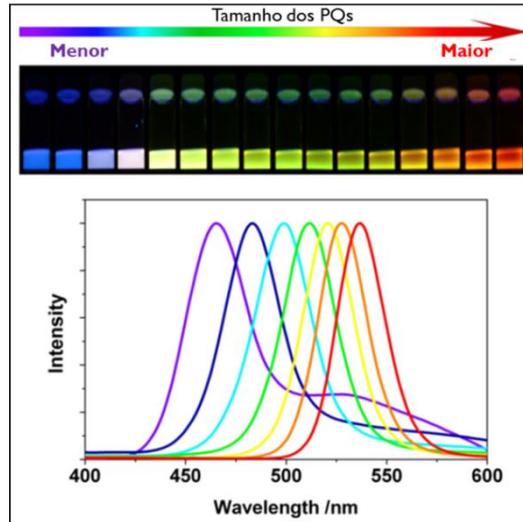


Figura 13. Cor de núcleos de pontos quânticos de diferentes tamanhos, sucessivamente maiores da esquerda para a direita (em cima). Espectros de emissão de fluorescência de um mesmo ponto quântico com diferentes tamanhos.⁴³

Quando a diferença energética é maior que o produto kT , há restrição na mobilidade do elétron e buraco no cristal. O raio de Bohr do éxciton de um material *bulk* pode ser estimado pela Equação 13, onde ϵ , h , e , m_e e m_b são a constante dielétrica óptica, constante de Planck, carga do elétron e as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente.

$$r_B = \frac{h^2 \epsilon}{2\pi e^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_b} \right)$$

Equação 13

Se o diâmetro do ponto quântico (d_{PQ}) é próximo de r_B ou menor, o movimento do éxciton é espacialmente confinado à dimensão do ponto quântico. Quanto menor o ponto quântico mais pronunciado é o efeito de confinamento quântico. Para pontos quânticos pequenos, a energia de ligação do éxciton e do biéxciton (energia de interação éxciton-éxciton) é muito maior que dos materiais *bulk*. Observem ainda que para materiais com elevada ϵ ou baixas m_e e m_b , o r_B será maior.

Os materiais com confinamento quântico têm despertado grande interesse para aplicação em células solares,^{44,45} pois oferecem a possibilidade de controle das

propriedades ópticas, possibilitando o desenvolvimento de dispositivos que absorvam luz em um amplo intervalo de comprimento de onda, gerando maior fotocorrente que outros dispositivos. A sensibilização de semicondutores como TiO_2 utilizando pontos quânticos tem provado ser uma boa alternativa para se aumentar a eficiência de células solares.⁴⁶ Quando comparada a células solares sensibilizadas por corantes, as células solares sensibilizadas por pontos quânticos apresentam maior absorção de luz, maior estabilidade, maior possibilidade de controle da faixa de comprimento de onda para geração de corrente elétrica, além da possibilidade de se explorar os múltiplos éxcitons e a possibilidade de se utilizar os chamados *hot* elétrons que têm energia maior que o limite da banda de condução.⁴⁷

2.3.2. Célula solar sensibilizada por pontos quânticos

As QDSSC apresentam diversas vantagens como: i) energias de *gap* moldáveis através do controle do tamanho e do formato dos pontos quânticos de forma a se obter materiais que absorvam o máximo de energia solar;⁴⁸ ii) preservação também em nanoescala dos elevados coeficientes de absorção observados no *bulk*;^{49,50} iii) produção de múltiplos elétrons por fóton absorvido utilizando os chamados *hot* elétrons.^{51,52} Comparados aos corantes, apresentam ainda as vantagens de ter maior resistência a fotodegradação, menor custo de produção e fácil processo de obtenção. É importante ressaltar, no entanto, que mesmo apresentando todas estas vantagens, a QDSSC ainda apresenta eficiência inferior às DSSC, que podem ser associada aos seguintes fatores: i) durante a deposição, múltiplas camadas de pontos quânticos podem ser formadas sobre a superfície do filme de óxido mesoporoso, agindo negativamente ao bloquear a transferência de elétrons de uma camada para outra, enquanto corantes são adsorvidos formando uma monocamada;⁵⁰ ii) eletrólitos utilizados: a princípio o eletrólito utilizado em DSSC pode também ser utilizado para QDSSC, contudo a escolha depende do ponto quântico;⁵³ iii) presença de defeitos na superfície dos QDs que levam a um aumento da taxa de recombinação de cargas.⁵⁴ No entanto, é possível passivar os estados de superfície através da deposição de finas camadas de óxidos ou adsorção de moléculas com longa cadeia carbônica sobre a superfície dos pontos quânticos.

Na montagem de uma QDSSC, deve-se considerar a posição das BV e BC do semicondutor utilizado como ponto quântico para que ocorra a captura dos elétrons e

buracos foto gerados na interface. A Figura 14 demonstra como a variação do tamanho do ponto quântico CdSe afeta a posição da BC, alterando o seu E_g . Para que ocorra a transferência de e^- da BC de um ponto quântico para a BC do semiconductor empregado na célula solar é necessário que a BC do ponto quântico utilizado possua energia maior que a do semiconductor. Para auxiliar o transporte dessa carga, os pontos quânticos do semiconductor CdSe podem ser adsorvidos ao TiO_2 , por exemplo, através de fortes interações utilizando uma molécula ligante, fazendo com que elétrons sejam injetados mais rapidamente dentro do TiO_2 .

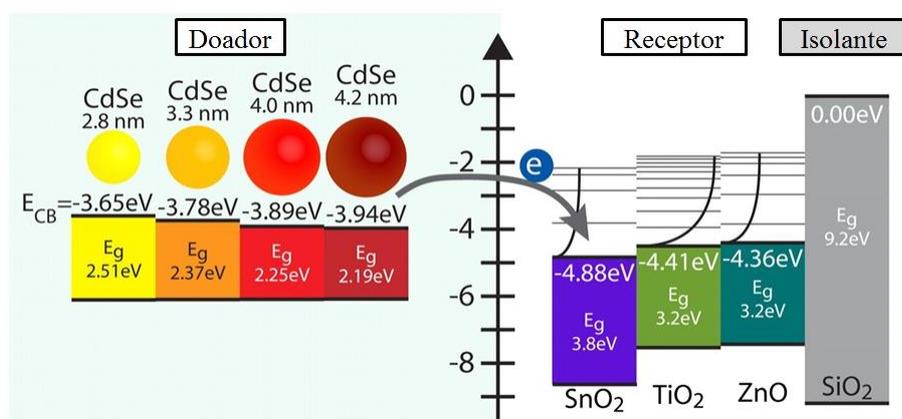


Figura 14: Diagrama das diferentes energias eletrônicas relativas entre QDs de CdSe (doadores) e semicondutores de óxidos metálicos (OM, espécies receptoras), empregados em células solares sensibilizadas por pontos quânticos.⁵⁵

Outro fator importante a ser considerado na montagem de QDSSC é a reatividade dos buracos foto gerados com o eletrólito, que determinará a viabilidade do ponto quântico na célula solar. No caso de eletrólitos de sulfeto, por exemplo, é necessário que o ponto quântico não se degrade durante o funcionamento da célula, já que os buracos foto gerados são removidos por íons S^{2-} . Estudos indicam que o CdTe não é um bom candidato para a montagem de QDSSC neste eletrólito, uma vez que sua interação com o eletrólito não viabiliza a regeneração do par e^-/h^+ sendo rapidamente degradado. Embora apresente alta taxa de transferência de elétrons, sua eficiência é baixa.⁵⁶ A diferença de desempenho dos sistemas utilizando CdSe ou CdTe neste eletrólito pode ser entendida em termos da posição de suas BV (0,53 V para o CdSe e 0,1 V para o CdTe). Os níveis de energia das bandas de valência são tais que os pares redox como o sulfeto/polissulfeto (-0,5 V) removem buracos do CdSe, mas não do CdTe. Esta falha em remover buracos foto gerados leva a

degradação do CdTe. No entanto, este problema pode ser contornado através da deposição de uma camada de óxido amorfo sobre a superfície do CdTe, uma vez que pode diminuir a fotodegradação.

Estudos mostram que pontos quânticos de CdS apresentam grande estabilidade em eletrólitos de I^-/I_3^- .⁵⁷ A deposição de CdS através de imersão do eletrodo de TiO_2 em uma solução de pontos quânticos resulta em um aumento da eficiência do dispositivo. Este resultado é observado em outros estudos, onde se acredita que a diminuição da fotodegradação é devido a passivação de estados de superfície, com o auxílio de uma fina camada de óxido que funciona como armadilha para os buracos. Além disso, a passivação diminui a recombinação de elétrons do CdS e do TiO_2 no eletrólito (Figura 15).

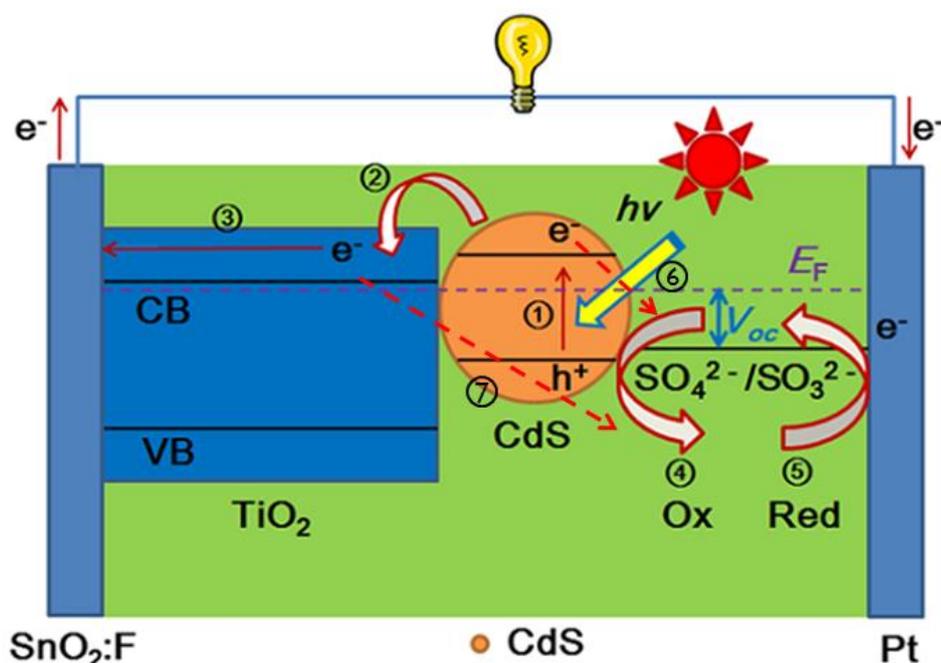


Figura 15: Configuração de uma célula solar sensibilizada por ponto quântico de CdS. 1) Excitação de um e^- da BV para a BC do QD; 2) injeção do elétron excitado da BC do CdS para a BC do TiO_2 ; 3) transporte do e^- da BC do TiO_2 até a superfície do eletrodo coletor, gerando a fotocorrente; 4) o h^+ gerado no CdS é transferido para o par redox, reduzindo o CdS e oxidando o par; 5) como o circuito está fechado e interligado, o par redox é regenerado, ou reduzido novamente. Em 6) pode haver recombinação dos elétrons excitados do CdS, acoplando-se a forma oxidada do par redox; e 7) a recombinação dos elétrons injetados no TiO_2 pelo CdS, acoplando-se também com a forma oxidada do par redox.⁵⁸

2.4. LIGANTES NA ESTABILIZAÇÃO DOS PONTOS QUÂNTICOS

O principal método de síntese de pontos quânticos é via precursor organometálico, possibilitando bom controle da distribuição de tamanho e formato, e a obtenção de pontos quânticos com diferentes compostos em sua superfície (Figura 16), que auxiliam na estabilização das partículas, evitando a formação de aglomerados.

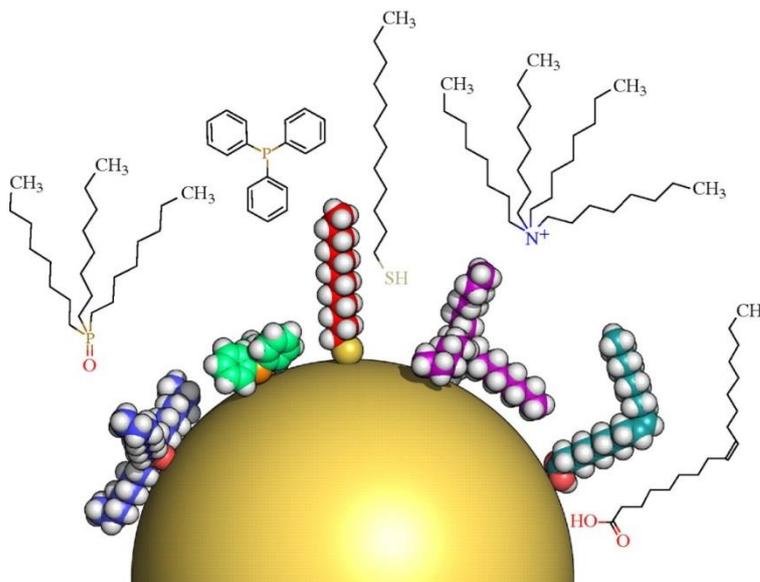


Figura 16: Ponto quântico semicondutor com diferentes possibilidades de ligantes hidrofóbicos. Da esquerda para a direita: óxido de trioctilfosfina (TOPO), trifenilfosfina (TPP), dodecanotiol (DDT), brometo de tetraoctilamônia (TOAB) e ácido oleico (OA).⁵⁹

A síntese dos pontos quânticos de calcogenetos de cádmio necessita de elevadas temperaturas, em torno de 240 °C, sendo necessário trabalhar com solventes orgânicos estáveis nestas temperaturas. Assim, o ligante precisa ser um composto com longas cadeias carbônicas que possua elevado ponto de ebulição e que seja solúvel no meio reacional. Além disso, o ligante deve possuir ao menos um grupo doador de densidade eletrônica que se ligará à superfície da nanopartícula através do Cd^{2+} , controlando o formato e prevenindo a aglomeração das partículas durante a síntese do ponto quântico.⁶⁰ Após a síntese, o ligante proporciona estabilização estérica e o ponto quântico apresenta solubilidade semelhante ao ligante em sua superfície, ou seja, solúvel em meio apolar quando o ligante é hidrofóbico e em meio polar quando o ligante é hidrofílico.

Com o objetivo de alterar a solubilidade, visando um melhor desempenho das células solares sensibilizadas por pontos quânticos ou ainda diferentes aplicações para estes materiais é realizada a troca do ligante da superfície após a síntese.

A Figura 17 apresenta algumas moléculas utilizadas para a modificação dos ligantes na superfície dos pontos quânticos.⁶¹ Estas moléculas devem possuir um grupo doador com maior afinidade pela superfície do ponto quântico que o ligante utilizado durante a síntese que já está na superfície, possibilitando a sua troca.

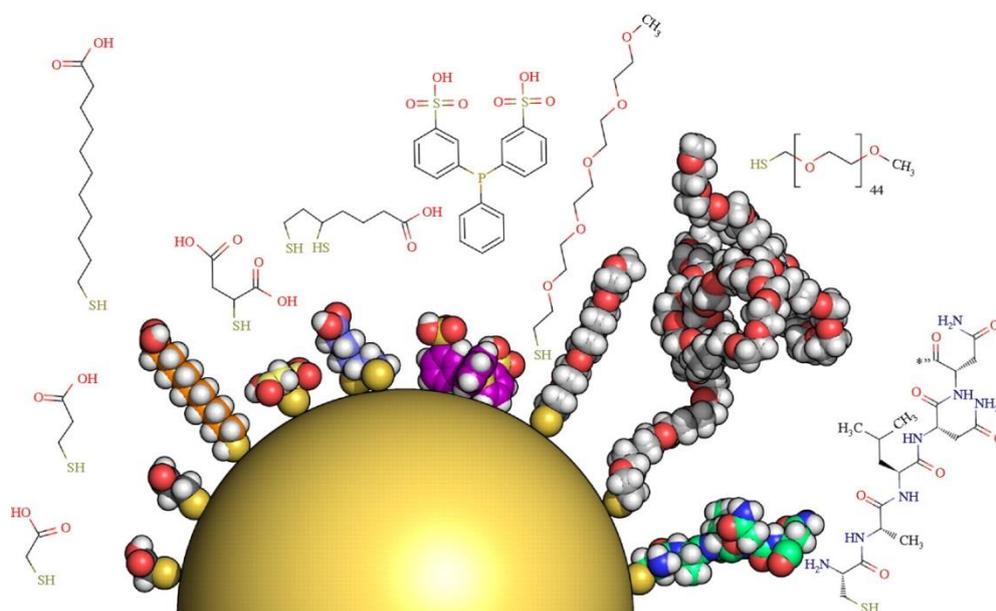


Figura 17: Ponto quântico com possibilidades de diferentes ligantes hidrofílicos. Da esquerda para a direita: ácido mercaptoacético (MAA), ácido mercaptopropiônico (MPA), ácido mercaptoundecanóico (MUA), ácido mercaptosuccínico (MSA), ácido dihidrolipídico (DHLA), trifenilfosfina de bis-sulfonato, mPEG5-SH, mPEG45-SH (2000 g.mol⁻¹) e um peptídeo curto de sequência CALNN.⁵⁹

Objetivos

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar, caracterizar e aplicar pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe como sensibilizadores de células solares e avaliar a eficiência dessas células solares.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Dentre os objetivos específicos deste trabalho estão:

- Sintetizar pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe a partir do método de injeção a quente, tendo como estabilizante no meio reacional o ácido oleico.
- Caracterizar os pontos quânticos sintetizados pelas técnicas de UV-Vis, fluorescência, voltametria cíclica, MET, difração de raios-X e TGA.
- Realizar a troca de ligante da superfície do CdSe por ácido 4-mercaptobenzóico (*MBA*), ácido 3-mercaptopropiônico (*MPA*) e ácido 11-mercaptoundecanóico (*MUA*).
- Caracterizar a troca de ligantes por TGA, RMN, testes de solubilidade, espectroscopia UV-Vis, fluorescência e MET.
- Avaliar a interação do ligante com a superfície dos pontos quânticos.
- Sintetizar nanopartículas de TiO_2 em pasta para aplicação na montagem dos dispositivos fotoeletroquímicos.
- Sensibilizar a pasta de TiO_2 com os pontos quânticos obtidos.
- Montar células solares sensibilizadas por pontos quânticos e caracterizar os dispositivos através de curvas $I \times V$ e IPCE.

Parte
Experimental

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. SÍNTESE DOS PONTOS QUÂNTICOS

As sínteses dos pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe foram realizadas conforme método descrito na literatura, utilizando ácido oleico como estabilizante/ligante.⁶² Em um balão de três bocas de fundo redondo preparou-se uma solução utilizando 3 mmol de acetato de cádmio dihidratado com 60 mmol de ácido oleico (OA) em 25 mL de octadeceno. Esta solução foi aquecida a 110°C, utilizando uma manta de aquecimento com agitador magnético acoplada a um termostato com um termopar tipo J. O aquecimento foi realizado sob vácuo para remover a umidade, adicionalmente foram feitas purgas com argônio garantindo a ausência de O₂ no meio reacional. Esta solução foi então aquecida a 240 °C. Em paralelo, uma solução com o precursor, contendo 0,80 g de calcogênio (S, Se ou Te) em pó, 3,3 mL de trioctilfosfina (TOP) e 7 mL de octadeceno, foi aquecida a 120 °C em um béquer, sob uma placa de aquecimento com controlador de temperatura e agitação magnética comum. Injetou-se rapidamente, 6 mL desta solução no balão de reação (balão de três bocas) na temperatura de 240 °C. Uma mudança instantânea da cor indicou a formação dos pontos quânticos (CdS, CdSe ou CdTe). A reação foi mantida por 2 min.⁶³ Após, o balão foi colocado em um banho de água e gelo para resfriar rapidamente até a temperatura ambiente, cessando a reação e o crescimento dos pontos quânticos. A solução resultante foi diluída através da adição de 25 mL de CHCl₃. A separação dos pontos quânticos foi realizada com adição de 25 mL de metanol e centrifugação a 4500 rpm aproximadamente. Dois ciclos de lavagem, com redispersão em CHCl₃ e precipitação em metanol foram realizados. Por fim, obteve-se aproximadamente 700 mg de pontos quânticos estabilizados com ácido oleico, em pó e que também foram estocados em CHCl₃.

4.2. TROCA DE LIGANTES

Com a finalidade de estudar os efeitos dos ligantes/estabilizantes, os pontos quânticos de CdSe previamente estabilizados com ácido oleico (OA) tiveram sua superfície modificada pelos seguintes ligantes: ácido 4-mercaptobenzóico (MBA),

ácido 3-mercaptopropiônico (*MPA*) e ácido 11-mercaptoundecanóico (*MUA*), cujas estruturas moleculares estão ilustradas na Figura 18.

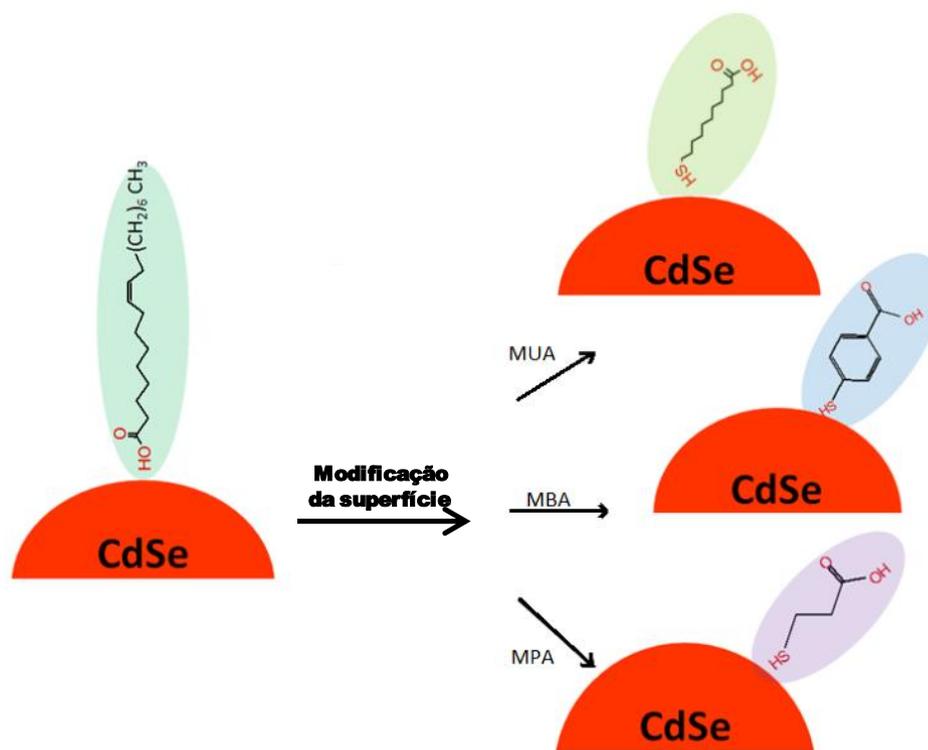


Figura 18: Esquema da modificação da superfície dos pontos quânticos de CdSe.

Em um tubo de ensaio foi adicionada uma razão 1:2 em massa de CdSe/OA, para o ligante desejado MBA, MPA ou MUA, 5 mL de CHCl_3 e 5 mL de metanol. O pH foi ajustado para próximo de 11, adicionando 0,5 mL de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH). Esta mistura foi mantida por 1 min em um banho de ultrassom. A precipitação dos pontos quânticos foi obtida com acetato de etila e separada por centrifugação. Após isso, a solução foi estocada em metanol ou etanol.⁶⁴ A Figura 18 ilustra a modificação da superfície com os ligantes estudados.

4.3. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2

As nanopartículas de TiO_2 foram sintetizadas seguindo-se uma metodologia já descrita na literatura.⁶⁵⁻⁶⁷ Para isto, 5,72 mL de uma solução de ácido acético glacial foi gotejada em 15,64 mL de isopropóxido de titânio 97 % à temperatura ambiente, mantendo agitação vigorosa por 15 minutos. Esta solução foi vertida em 72,5 mL de água, sob agitação, resultando na formação de um precipitado branco. Após 1 hora

de agitação, gotejou-se 1 mL de ácido nítrico 63 % a esta solução, sendo aquecida a 78 °C por 8 horas, sob forte agitação para que ocorresse a peptização.

O crescimento das nanopartículas com cerca de 20 nm de diâmetro foi realizado em um sistema de autoclave a 230 °C por 12 horas. Durante esse processo ocorreu a sedimentação das nanopartículas e para redispersá-las adicionou-se 0,6 mL de HNO₃ 63 % para então submeter a um ultrassom de ponteira de 450 W por 30 ciclos de 2 segundos. Em seguida, esta solução foi centrifugada e lavada três vezes com etanol anidro para remover a água e todo o excesso de ácido. Após os ciclos de centrifugação, obteve-se um precipitado contendo 40 % em m/m de TiO₂ em etanol com traços de água. As nanopartículas de TiO₂ foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Finalmente, preparou-se uma solução com 3,43 g de etil-celulose 5-15 mPas e 2,7 g de etil-celulose 30-60 mPAS em 13,77 mL de etanol anidro. Após a total solubilização, adicionou-se 50,75 mL de tolueno. Esta solução de etil-celulose foi adicionada no TiO₂ concentrado juntamente com 42,65 mL de terpineol. A pasta obtida foi então agitada em ultrassom a 40 °C, tornando-se bem viscosa. Após a sua deposição, para a montagem da célula solar, caracterizou-se a pasta por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS QUÂNTICOS

Os pontos quânticos foram caracterizados pelas seguintes técnicas: análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis, espectroscopia de fluorescência, microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-x (DRX), voltametria cíclica, ressonância magnética nuclear de ¹H (¹H-RMN) e ressonância magnética nuclear de ¹³C (¹³C-RMN).

4.4.1. Caracterização óptica

Espectros de absorção de soluções diluídas em CHCl₃ dos pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe foram obtidas utilizando UV-2450 Shimadzu. E um espectrofluorímetro Varian foi usado para medidas de fluorescência. Ambos no intervalo de comprimento de 400 nm a 700 nm.

4.4.2. Caracterização morfológica

A caracterização morfológica foi realizada em microscópio eletrônico de transmissão (MET) *JEOL JEM1200 EXII* operando a 80 kV e *MET JEM2010* operando a 200 kV. Para a caracterização por difratometria de raios-x utilizou-se um difratômetro Rigaku, com radiação Cu- α , no intervalo de $20^\circ \leq \cos 2\theta \leq 80^\circ$, com taxa de $0,05^\circ/\text{min}$. Para o DRX preparou-se amostras em pó e filmes dos pontos quânticos adsorvidos sobre vidro e o para o MET depositou poucas gotas de soluções de cada ponto quântico em um *grid* específico para esta análise. As pastas de TiO₂ foram caracterizadas por MEV utilizando um microscópio JEOL JSM 6060.

4.4.3. Caracterização eletroquímica

As medidas de voltametria cíclica dos pontos quânticos foram realizadas com o objetivo de determinar a energia do *band gap* dos pontos quânticos, assim como as posições do HOMO e LUMO. Para isso, os pontos quânticos foram dispersos em um eletrólito consistindo de solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de hexafluorofosfato de tetrabutylamônio (TBAPF₆) em diclorometano ou acetonitrila. Ag/AgCl foi utilizado como eletrodo de referência e placas de platina foram utilizadas como eletrodo de trabalho e contra eletrodo. As velocidades de varredura foram controladas entre 40 e 120 mV.s^{-1} .

4.4.4. Caracterização dos ligantes por RMN

Para identificar os grupos orgânicos livres na interação dos ligantes e consequentemente a orientação dos ligantes na superfície do CdSe, obteve-se espectros de ¹H-RMN e ¹³C-RMN. Os espectros foram adquiridos no equipamento Bruker AVANCE 400 MHz operando na frequência de 400 MHz para ¹H e 100 MHz para ¹³C, equipado com sonda BBO (¹H, ¹³C) de 5 mm com detecção direta e temperatura constante de 25 °C (298 K). As amostras com MBA, MPA e MUA foram dissolvidas em 0,7 mL de D₂O e a amostra com OA foi dissolvida em 0,7 mL CDCl₃, sendo posteriormente secas em estufa a 50 °C e deixadas em vácuo por 8 horas para posterior pesagem.

4.4.5. Caracterização térmica dos pontos quânticos encapsulados com diferentes ligantes

Amostras de CdSe encapsuladas em OA, MPA, MBA e MUA foram preparadas e previamente secas em estufa por 24 horas. Foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) para avaliar a degradação dos diferentes ligantes em função da temperatura, utilizando um equipamento TGAQ5000IR – analisador termogravimétrico, aquecendo as amostras a partir de 0 °C até 800 °C, com uma rampa de 10 °C.min⁻¹ e fluxo de N₂ de 100 mL.min⁻¹.

4.5. MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS

A montagem da célula solar sensibilizada por pontos quânticos foi separada em três etapas, com a seguinte ordem cronológica.

4.5.1. Preparação do eletrodo de trabalho (ânodo)

Devido a necessidade de uma superfície condutora e extremamente limpa para servir como base para a pasta de TiO₂, as placas de vidro com um filme fino de óxido de estanho dopado com flúor (vidro/FTO) foram cortadas nas dimensões de 1,5 cm x 1,6 cm e foram submetidas a um rigoroso processo de limpeza. Inicialmente limpou-se com uma solução aquosa de detergente em banho de ultrassom de 135 W_{RMS} USC-1600A da marca UNIQUE a 60°C por 1 hora, seguido por lavagens com água destilada, etanol e acetona. Após, o vidro/FTO foi levado a uma estufa a 50 °C para a evaporação dos solventes de limpeza. Em seguida, foi exposto a uma lâmpada de luz ultravioleta de 200 W por 30 minutos. Depois da etapa de limpeza, o vidro/FTO foi imerso em uma solução alcoólica de TiCl₄ 40 mmol.L⁻¹ a 70 °C por 30 minutos para a formação de uma fina camada adesiva de TiO₂, que foi posteriormente lavada com etanol anidro visando retirar qualquer excesso de TiCl₄. Em um forno tubular sinterizou-se à 400°C por 30 minutos o substrato com TiCl₄. Na sequência, depositou-se sobre uma pasta de nanopartículas de TiO₂ de 20 nm por serigrafia. Esperou-se 10 minutos para que houvesse o nivelamento do filme obtido e então aqueceu-se a amostra a 125°C por 10 minutos utilizando uma chapa de aquecimento para que houvesse a evaporação dos solventes contidos na pasta. Após este período, repetiu-se a deposição de uma segunda camada de pasta de TiO₂. Este substrato foi

levado ao forno e aquecido lentamente a 450 °C, para haver a remoção dos compostos orgânicos, sinterização do filme e para promover a mudança do TiO₂ da fase amorfa para a fase cristalina anatase. Após a sinterização do filme de TiO₂, foi realizada uma nova imersão do substrato na solução de TiCl₄ 40 mol.L⁻¹ a 70 °C por 30 minutos, para que houvesse o aumento da rugosidade do filme. O eletrodo foi lavado novamente com etanol anidro para a remoção de excesso de TiCl₄, e levado ao forno a 400 °C por 30 minutos. O filme sinterizado foi imerso na solução do sensibilizador (pontos quânticos) por 24 horas para a adsorção na superfície do eletrodo.

4.5.2. Preparação do contra eletrodo (cátodo)

Placas de vidro recobertas por FTO foram cortadas nas dimensões 1,5 cm x 1,6 cm, sendo perfuradas a uma distância aproximada de 0,6 mm da borda. Após a limpeza das lâminas, seguindo o procedimento descrito anteriormente na seção 4.5.1, depositou-se 30 µL de ácido cloroplátinico na superfície do FTO, aquecendo em um forno à 400 °C por 30 minutos para a ativação da platina.

4.5.3. Selagem

O dispositivo foi selado utilizando-se um espaçador polimérico com espessura de 25 µm (Meltonix). Este polímero quando aquecido a 100 °C atua como um adesivo que une os dois eletrodos. Após a selagem, 30 µL de solução 40 mmol.L⁻¹ do par redox 3I⁻/I₃⁻ foi injetada na célula através do furo, previamente fabricado no contra-eletrodo.

4.6. CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS ATRAVÉS DE CURVAS DE CORRENTE *VERSUS* POTENCIAL

Os dispositivos foram analisados quantos aos parâmetros fotovoltaicos através de curvas de corrente *versus* potencial, aplicando intervalo de potencial entre -0,6 e +0,6 V. Durante este experimento, os filmes são irradiados com luz policromática, utilizando-se uma lâmpada de Xenônio de 300 W com intensidade da luz ajustada para 100 mW.cm⁻¹. As medidas são obtidas em um eletrômetro *Source Meter Keithley* modelo 2410.

4.7. CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS ATRAVÉS DE MEDIDAS DE EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE FÓTON INCIDENTE (IPCE)

A medida de eficiência de conversão de fóton incidente em corrente (IPCE, do inglês, *Incident Photon to Current Efficiency*), ou espectros de ação de fotocorrente, foi obtida num sistema da *Oriel* constituído por uma lâmpada de xenônio de 300 W, alimentada por uma fonte modelo 68820. O feixe de luz policromática foi decomposto em um monocromador Cornerstone, e focalizado sobre a amostra de maneira a irradiar uniformemente a superfície ativa das células solares. A intensidade da luz quase-monocromática foi determinada por um fotodiodo posicionado perpendicularmente à saída do feixe de luz. Os valores de corrente e tensão foram medidos por um Keithley modelo 2410, capaz de medir potenciais de 1 μ V a 1100 V e correntes de 10 pA a 1 A.

Resultados e Discussão

Parte 1 – Pontos Quânticos

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CdS, CdSe E CdTe

A característica mais importante dos pontos quânticos é a dependência de suas propriedades ópticas com o tamanho da partícula. Como o tamanho é reduzido, excitações eletrônicas resultam na formação dos éxcitons que permanecem no confinamento quântico tornando perceptíveis estes níveis energéticos discretos.⁶⁸ Para os calcogenetos de cádmio (CdS, CdSe e CdTe), estes níveis encontram-se na faixa de comprimento de onda do visível, entre 400 e 700 nm.⁶⁹

O comprimento de onda de absorção é associado à excitação do elétron através do *band gap* do ponto quântico, enquanto que o de emissão está associado ao retorno deste elétron para um nível energético de menor energia, ocorrendo com a liberação de fótons. A variação no *band gap* de um ponto quântico pode ser realizada através da natureza do semicondutor ou através da mudança do tamanho de um ponto quântico de um mesmo semicondutor.⁶² A Figura 19 apresenta os espectros de absorção e emissão para diferentes tamanhos do ponto quântico de CdTe. É possível observar que o aumento no tamanho resulta em um deslocamento para o vermelho (*red shift*) tanto no comprimento de onda de absorção quanto no de emissão. Portanto, os valores de comprimento de onda dos máximos de absorção e emissão, assim como o tamanho do ponto quântico são inversamente proporcionais a E_g . À medida que o tamanho do ponto quântico aumenta, a E_g diminui até atingir o comportamento do semicondutor *bulk*.

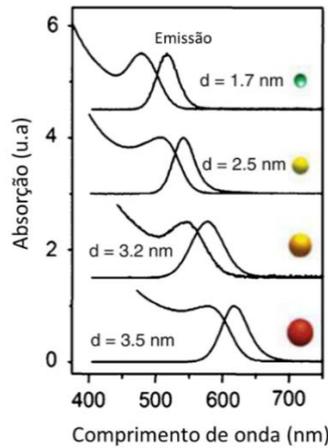


Figura 19. Espectros de absorção e fotoluminescência do ponto quântico de CdTe em quatro diferentes tamanhos.⁷⁰

Os elétrons são excitados da BV para a BC por fótons da luz incidente (Figura 20). Quando o elétron retorna para a BC não emite o fóton com a mesma energia que recebeu, havendo perdas de energia não-radiativas através de fônons, para a estrutura do ponto quântico.⁷¹ Esta diferença de energia entre o fóton incidente e o emitido é chamada de deslocamento de Stokes (Δ Stokes).⁷² O Δ Stokes ocorre principalmente se o topo da BV é um estado passivo ou se o e^- e o h^+ estão em um estado tripleto.⁷³ Neste caso, a absorção de fóton por um elétron no topo da BV não é permitida, sendo somente possível em um estado ativado dentro da BV.⁷⁴ Após absorção, o éxciton formado não pode decair para o topo da banda de valência por transição direta, sendo chamado de “*dark exciton*”.^{75,76}

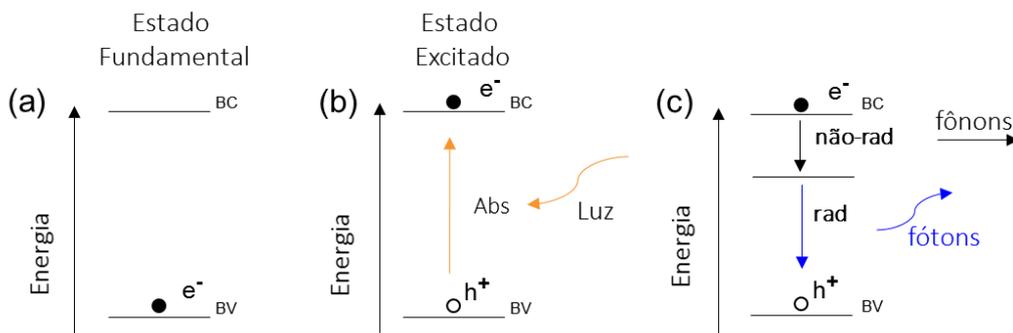


Figura 20. Ponto quântico (a) no escuro, elétrons na BV, (b) sob luz com energia maior que o E_g do ponto quântico, formação do par elétron-buraco ($e^- - h^+$). (c) recombinação radiativa, com liberação de fótons, e não-radiativa (devido a formação de possíveis estados intermediários ou *trap states*) que liberam fônons.

Para avaliar o Δ Stokes e a E_g dos pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe, obteve-se os espectros de absorção no UV-Vis e de emissão, Figura 21. Para cada ponto quântico temos duas bandas, uma correspondente ao espectro de absorção (menor comprimento de onda) e outra da emissão (maior comprimento de onda). A diferença entre estes comprimentos de onda nos fornece o Δ Stokes. Quanto maior o Δ Stokes menor o tamanho da partícula em relação ao seu raio de Bohr do éxciton, r_B (medida teórica, referente ao semicondutor na forma *bulk*).⁷⁶ O ponto onde a reta tangente ao máximo de absorção atinge no eixo do comprimento de onda, fornece o valor da energia do *band gap*, conforme ilustrado na Figura 21.

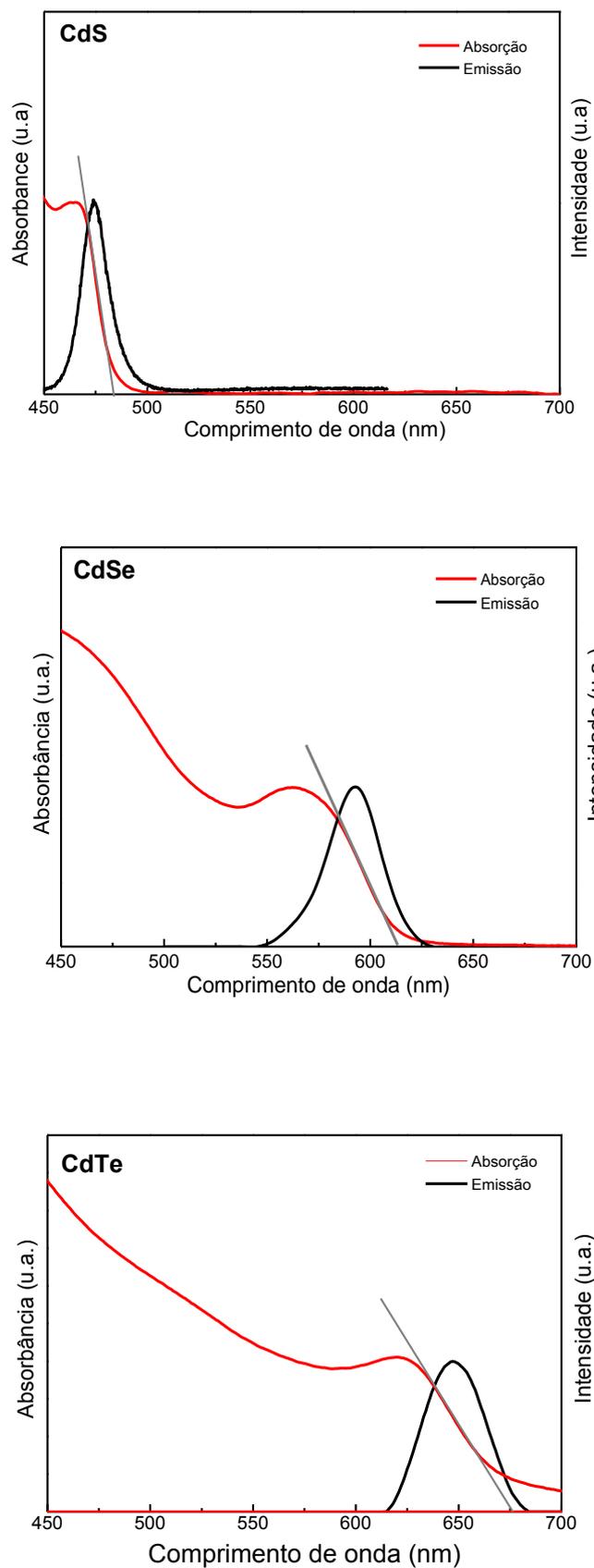


Figura 21. Espectros de absorção, emissão e reta tangente ao espectro de absorção para a medida da E_g das dispersões de pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe.

Os valores das energias correspondentes ao *gap* óptico, que corresponde à geração de um par elétron-buraco em uma mesma partícula (Figura 22),⁷⁷ os valores de Δ Stokes obtidos através dos espectros de absorção e emissão (Figura 21) e os valores teóricos do r_B ,⁷⁸ estão resumidos na Tabela 1. *Gaps* ópticos, deslocamento de Stokes e raio de Bohr, r_B (teórico do material *bulk*), dos pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe. O menor valor de Δ Stokes obtido para o CdS comparado ao CdTe e CdSe pode estar relacionado a dois fatores: **i)** o r_B (Tabela 1) do CdS pode ser menor ou mais próximo do tamanho do ponto quântico sintetizado, enquanto que nos casos do CdSe e CdTe devem ser partículas menores que seus respectivos r_B , do material na forma *bulk*, com um confinamento quântico mais forte; **ii)** se as partículas de CdS têm dimensão próxima ou maior que seu r_B , conseqüentemente tenderá a apresentar um comportamento semelhante a um semiconductor *bulk*, com a redução nos defeitos de superfície (que geram níveis intermediários de energia que viabilizam a perda de energia e liberação de fônons). Todos os dois fatores resultariam em valores menores de Δ Stokes.⁷⁹

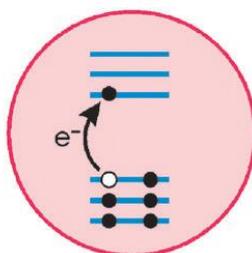


Figura 22. Representação esquemática da geração de um par elétron-buraco dentro da mesma partícula.⁷⁷

Tabela 1. *Gaps* ópticos, deslocamento de Stokes e raio de Bohr, r_B (teórico do material *bulk*), dos pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe.

Ponto quântico	<i>Gap</i> óptico, E_g , (eV)	Δ Stokes (nm)	$r_{B\text{teórico}}$ (nm)
CdS	2,56	10	3,1
CdSe	2,02	31	6,1
CdTe	1,85	26	6,5

A proximidade do comportamento do ponto quântico a um semiconductor *bulk* pode ser avaliada em termos da E_g . É possível observar onde o maior valor foi obtido para o ponto quântico de CdS, conforme previsto pela literatura.⁸⁰ Apesar da E_g variar

com o tamanho do ponto quântico, os dados se referem a pontos quânticos de diferentes naturezas e, portanto, devemos estar atentos às características intrínsecas de cada semicondutor e seus respectivos valores de E_g como semicondutor *bulk* (Tabela 2). De acordo com a Tabela 2, verifica-se que o valor obtido experimentalmente para a E_g do CdS é bem próximo do valor de E_g do material *bulk* (2,56 e 2,49, respectivamente), corroborando com a discussão sobre o valor de Δ Stokes da Tabela 1.

Tabela 2. Parâmetros estruturais de semicondutores *bulk* selecionados.^{81,82}

Material	Estrutura (300 K)	Tipo	E_g (eV)
ZnS	Blenda de zinco (esfalerita)	II-VI	3,61
ZnSe	Blenda de zinco (esfalerita)	II-VI	2,69
ZnTe	Blenda de zinco (esfalerita)	II-VI	2,39
CdS	Wurtzita	II-VI	2,49
CdSe	Wurtzita	II-VI	1,74
CdTe	Blenda de zinco (esfalerita)	II-VI	1,43
PbS	Sal de rocha	IV-VI	0,41
PbSe	Sal de rocha	IV-VI	0,28
PbTe	Sal de rocha	IV-VI	0,31

Os Δ Stokes do CdSe e CdTe são maiores sendo possível concluir que os tamanhos de suas partículas são menores que o $r_{Bteórico}$. Nesse caso há o surgimento de *trap states* na superfície dos QDs. O elétron excitado para a BC ao decair para a BV (emissão) perde energia para a rede cristalina, em forma de fônons, deslocando o espectro de emissão para níveis energéticos menores, onde o λ é maior. Os dados da Tabela 2 também contribuem com a teoria de que ambos possuem tamanhos menores que o raio de Bohr, pois há um aumento nos valores de E_g , evidenciando o confinamento quântico.

Os diâmetros dos pontos quânticos sintetizados podem ser obtidos através das equações de Yu e cols. (Equações 14, 15 e 16 para o CdS, CdSe e CdTe, respectivamente),⁸³ aplicando os resultados apresentados na Figura 21.

$$D_{CdS} = (-6,6521 \times 10^{-8})\lambda^3 + (1,9557 \times 10^{-4})\lambda^2 - (9,2352 \times 10^{-2})\lambda + (13,29) \quad \text{Equação 14}$$

$$D_{CdSe} = (1,6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2,6575 \times 10^{-6})\lambda^3 + (1,6242 \times 10^{-3})\lambda^2 - (0,4277)\lambda + (41,57)$$

Equação 15

$$D_{CdTe} = (9,8127 \times 10^{-7})\lambda^3 - (1,7147 \times 10^{-3})\lambda^2 + (1,0064)\lambda - (194,84)$$

Equação 16

Onde: D é o tamanho de um dado ponto quântico e λ é o comprimento de onda (nm) da primeira banda de absorção do ponto quântico. Os valores de λ para CdS, CdSe e CdTe são respectivamente 465 nm, 562 nm e 622 nm e os tamanhos calculados foram: $D_{CdS} = 5,95$ nm, $D_{CdSe} = 3,33$ nm, $D_{CdTe} = 3,89$ nm. A tendência observada para estes valores está de acordo com a estimada teoricamente ao avaliar apenas o máximo de emissão. Neste caso, podemos estimar os tamanhos dos pontos quânticos como sendo ca. de 4,8 nm para CdS, 3,8 nm para CdSe e 4,5 nm para CdTe (Figura 23).^{80,84}

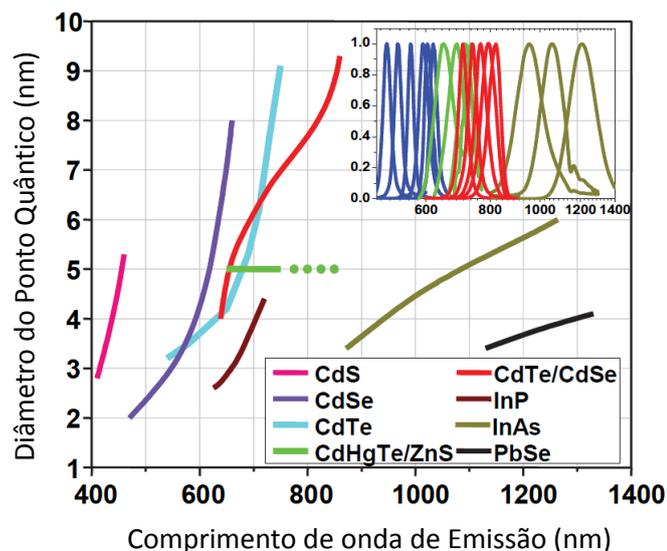


Figura 23. Relação entre o comprimento de onda do máximo de emissão e o diâmetro de diferentes pontos quânticos.⁸⁰

Estudos realizados por Kamat e cols.⁸⁴ indicam que quanto menor o tamanho do ponto quântico, maior o E_g e mais rápida é a injeção de elétrons no semiconductor. Este comportamento pode estar associado à uma energia cinética maior do elétron devido à maior quantidade de energia recebida durante sua excitação. Com base nestes estudos e comparando os dados da Tabela 1 e os tamanhos dos pontos quânticos obtidos, considerando que o ponto quântico deve ser menor que o r_B para ocorrer o confinamento quântico, concluímos que o ponto quântico CdSe é até o momento, o mais adequado para a montagem dos dispositivos.

5.2. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Para avaliar o tamanho e formato dos pontos quânticos, assim como reforçar o a discussão do efeito destes tamanhos no Δ Stokes, obteve-se imagens por microscopia eletrônica de transmissão (MET) de todos os pontos quânticos sintetizados (Figura 24). As partículas de CdS (Figura 24a) apresentam formato aproximadamente esférico com tamanho médio de ca. 4,5 nm. Os pontos quânticos de CdSe (Figura 24b) têm formato menos regular, com algumas estruturas alongadas, mas também apresentam estreita distribuição de tamanho, com tamanho médio de ca. 5 nm. Como pode ser observado, o ácido oleico é um bom estabilizante, resultando em partículas com espaçamento homogêneo evitando aglomeração, resultando em pontos quânticos de CdS e CdSe monodispersos. Os pontos quânticos de CdTe (Figura 24c) tendem a se aglomerar, não possibilitando uma medida eficiente de distribuição do tamanho, no entanto as partículas apresentam pequena distribuição de tamanho, formato aproximadamente esférico e tamanho médio de ca de 5,5 nm. Estes valores estão de acordo com os previstos teoricamente na seção 5.1 e calculados pelas Equações 14, 15 e 16, servindo de suporte a discussão em termos das propriedades ópticas, considerando que a diferença de Δ Stokes (Tabela 1) não é devido a diferença de tamanho entre os pontos quânticos ou devido a pequena variação no formato, mas é fortemente dependente da relação entre o tamanho da partícula e o raio de Bohr do éxciton teórico correspondente.

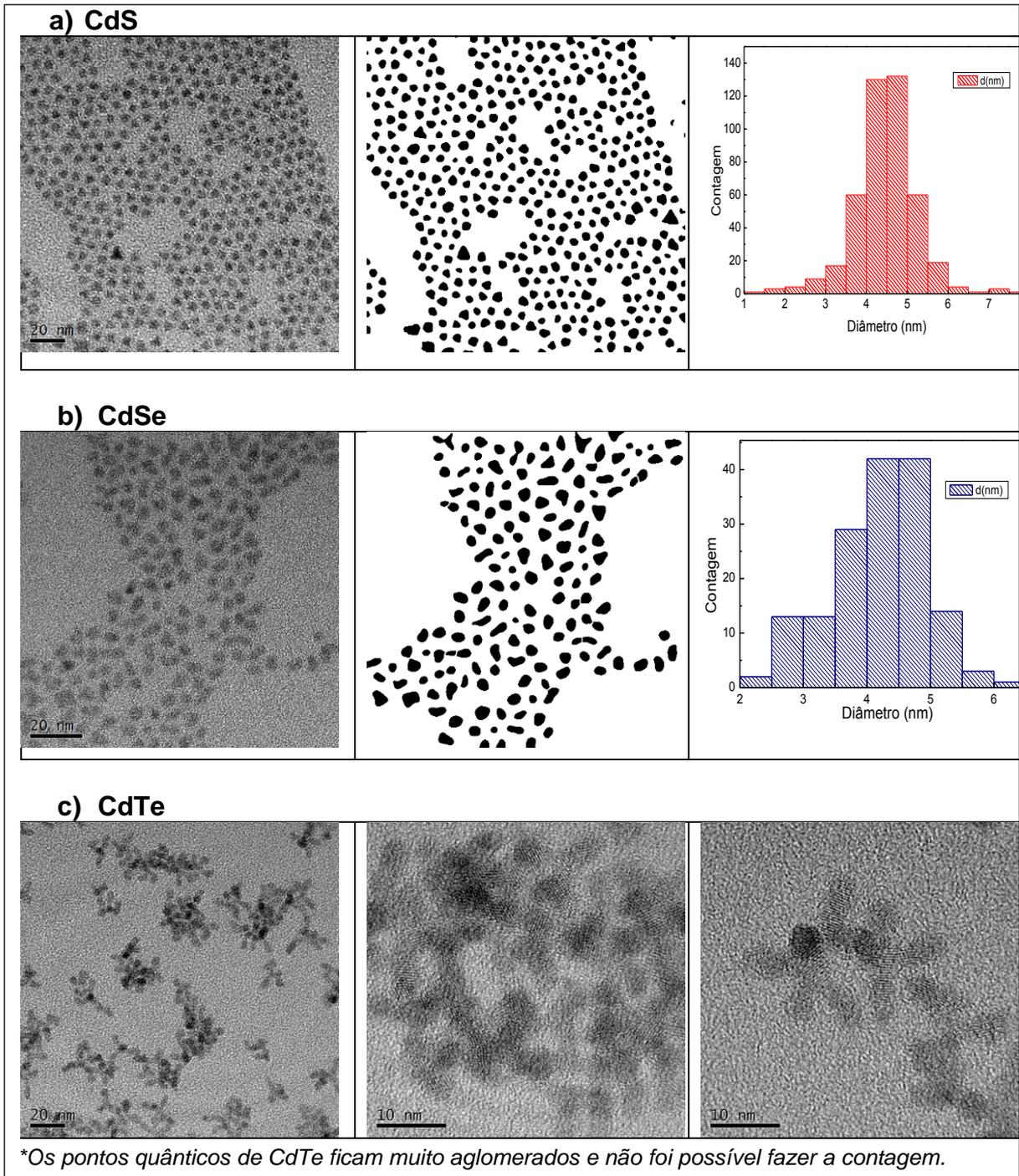


Figura 24. Micrografias das amostras de a) CdS, b) CdSe e c) CdTe, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, 200 keV e histogramas mostrando a distribuição de tamanho dos pontos quânticos de CdS e CdSe.

Como todos os pontos quânticos foram sintetizados a partir das mesmas condições reacionais (temperatura, tempo e estequiometria), conclui-se que a diferença no tamanho médio destas partículas se deve principalmente à razão da taxa

de nucleação/crescimento de cada cristal, que está associada com a energia de ativação dependente da natureza do semicondutor utilizado na síntese.

5.3. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DRX

CdS, CdSe e CdTe podem apresentar mais de uma forma cristalográfica como hexagonal ou cúbica. No caso do CdTe existe mais de uma forma cúbica e até mesmo ortorrômbica. Não há uma fase preferencial observada na literatura para esses materiais, porém muitos trabalhos mostram que o CdTe se organiza preferencialmente na forma cúbica.⁸⁵⁻⁸⁸

Na Figura 25, podemos observar as diferenças estruturais e os diferentes perfis cristalográficos simulados do CdS, CdSe e CdTe na forma *bulk*. As Figura 25 A, C e E apresentam os perfis cristalográficos para a fase cúbica dos materiais CdSe, CdS e CdTe, respectivamente. De forma análoga as Figura 25 B, D e F apresentam os perfis para a forma hexagonal. Em cada difratograma podemos observar as células unitárias em detalhe para o seu respectivo material. Todas as células unitárias são formadas por sítios tetraédricos tendo no centro o átomo de cádmio. Podemos observar também que para o caso do CdTe na forma hexagonal esses sítios tetraédricos estão distorcidos quando comparado com os demais materiais, decorrente da mudança no grupo espacial.

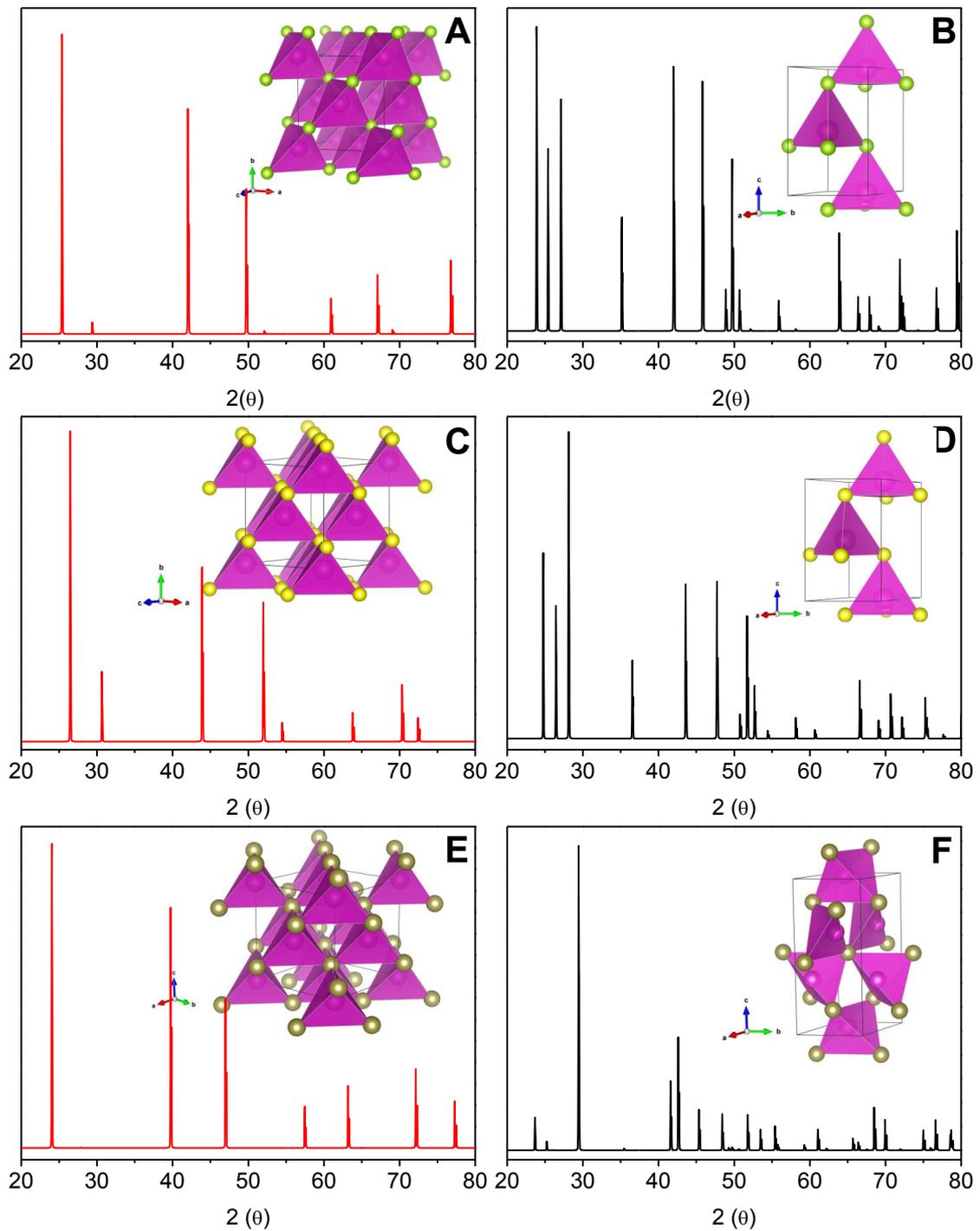


Figura 25: Perfis cristalográficos simulados do CdSe, CdS e CdTe semicondutores *bulk*. a) Fase cúbica do CdSe, b) Fase hexagonal do CdSe, c) Fase cúbica do CdS, d) Fase hexagonal do CdS, e) Fase cúbica do CdTe e f) Fase hexagonal CdTe.

Analisando os difratogramas tanto na fase cúbica (grupo espacial F -43m) quanto no hexagonal (P 63mc para CdS e CdSe, e P 3121 para CdTe), verifica-se que eles apresentam basicamente o mesmo perfil, variando apenas as posições e

intensidades devido as dimensões dos parâmetros de rede e os átomos envolvidos. O cádmio, então, tem uma preferência em se organizar nessas duas formas espaciais, independente do átomo ligado (S, Se ou Te).

Em relação aos três materiais na fase cúbica, observa-se que as dimensões dos parâmetros de rede ($a_{CdS} = 5,83 \text{ \AA}$, $a_{CdSe} = 6,07 \text{ \AA}$ e $a_{CdTe} = 6,41 \text{ \AA}$) aumentam conforme aumenta o raio iônico do contra-íon ($S^{-2} < Se^{-2} < Te^{-2}$), dessa forma, é necessário que haja um alargamento da célula unitária possibilitando a organização dos átomos na forma cúbica. Tal condição ocorre de forma análoga no sistema hexagonal.

A Figura 26 mostra os difratogramas obtidos das amostras de pontos quânticos sintetizados neste trabalho. O CdS apresenta picos de difração em $26,55^\circ$, $30,74^\circ$, $44,00^\circ$ e $52,15^\circ$ característicos de estrutura cúbica (JCPDS – 41-1049) e atribuídos a reflexões dos planos (111), (200), (220) e (311).⁸⁹⁻⁹¹ O CdSe apresenta picos de difração em $25,44^\circ$, $42,16^\circ$ e $49,95^\circ$ atribuídos a reflexão nos planos (111), (220) e (311), característicos de CdSe em fase cúbica, (JCPDS – 19-091).⁹² O CdTe apresenta picos de difração em $23,9^\circ$, $39,4^\circ$ e $46,6^\circ$, atribuídos a reflexão nos planos (111), (220) e (311), (JCPDS-75- 2086), também no sistema cúbico.⁹³

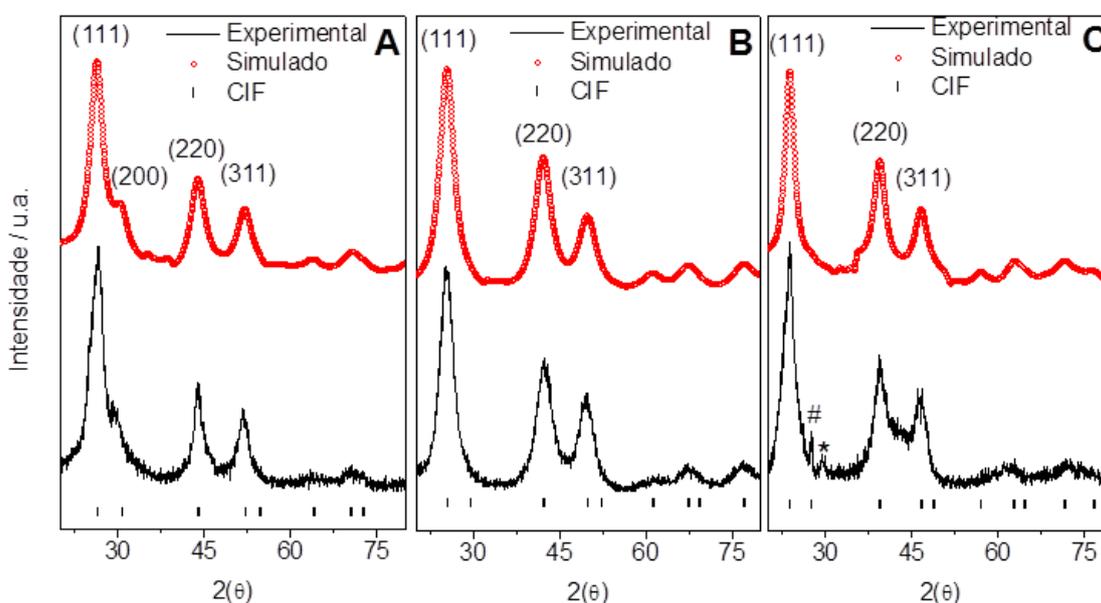


Figura 26: Difratogramas de raio-X dos pontos quânticos de a) CdS, b) CdSe, c) CdTe experimental (abaixo) e simulado (acima) (*fase hexagonal e # fase cúbica).

Inicialmente, foram calculados os tamanhos de cristalitos das partículas através da equação de Sherrer,⁹⁴ onde D = diâmetro das nanopartículas em \AA (angstrom);

$K = 0,9$ é uma constante que depende do formato do grão a ser aproximado; λ = comprimento de onda da fonte de Cu- $K\alpha$, sendo $1,5418 \text{ \AA}$; B = largura a meia altura do pico em radianos e θ = posição do ângulo do pico em análise.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad \text{Equação 17}$$

Tabela 3: Fase, Parametro de rede e valores de Largura a Meia Altura do Maior pico (B), Posição do pico em Análise (θ) e Diâmetros calculados (D) do CdS, CdSe e CdTe, obtidos dos DRXs.

Amostra	Principal Fase	Parâmetro de Rede (\AA)	B	B (rad)	2θ	θ	Cos θ	D (nm)
CdS	Cúbica	5,83	$2,61^\circ$	0,046	$26,5^\circ$	$13,25^\circ$	0,973	3,1
CdSe	Cúbica	6,07	$2,77^\circ$	0,048	$25,2^\circ$	$12,60^\circ$	0,976	2,9
CdTe	Cubica	6,41	$2,26^\circ$	0,039	$23,9^\circ$	$11,95^\circ$	0,979	3,6

Embora na maioria dos casos o uso da equação de Sherrer demonstre ser uma boa aproximação, ela é pouco recomendada quando os cristalitos apresentam diâmetros menores que 10 nm .⁹⁵ Uma das limitações é considerar somente o tamanho de cristalito para o perfil do pico ignorando a influência dos efeitos de borda (microdeformações), que modificam a largura e o formato do pico. Em partículas muito pequenas (abaixo de 10 nm) a razão superfície/volume aumenta, e o efeito de borda passa a ser um fator importante a ser considerado no perfil de difração da amostra.⁹⁶ Uma forma de somarmos as contribuições é fazer uso do método de refinamento de Rietveld. Tal método faz uso de aproximações matemáticas através de mínimos quadrados, ajustando o perfil do difratograma calculado, partindo do *bulk*, em relação ao perfil observado no difratograma experimental, em função de 2θ .⁹⁷

A largura a meia altura do pico de cada reflexão é um dos parâmetros que podem ser refinados. A largura de linha foi inicialmente calculada por Caglioti e cols. em 1958,⁹⁸ estabelecendo uma expressão da largura de linha à meia altura, H , como função do ângulo de contagem. O parâmetro H é um parâmetro da forma do perfil, definindo a proporção das contribuições do tamanho do cristalito com as microdeformações. A largura H da linha experimental do perfil da difração é calculada através de um polinômio de quinto grau nas variáveis H_G (contribuição gaussiana) e

H_L (contribuição Lorentziana), onde os alargamentos Gaussianos e Lorentzianos são dados por:

$$H_G^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W + I_G (1/\cos^2 \theta) \quad \text{Equação 18}$$

$$H_L = X \tan(\theta) + Y / \cos(\theta) \quad \text{Equação 19}$$

Os parâmetros U e X medem os alargamentos isotrópicos do pico, devido aos efeitos das microdeformações de natureza Gaussiana e Lorentziana, respectivamente. Analogamente, os parâmetros I_G e Y fornecem a medida isotrópica do alargamento do pico, devido aos efeitos dos tamanhos dos cristalitos, de natureza Gaussiana e Lorentziana, respectivamente. Os parâmetros V e W indicam as medidas das contribuições dos efeitos instrumentais. Todos esses parâmetros são refináveis pelo programa *Fullprof*, usado para o ajuste do perfil dos picos simulados. Dessa forma, foi simulado um perfil de difração para CdS, CdSe e CdTe. Em todas as amostras foi considerada a fase cúbica e grupo espacial F -43m. Com as aproximações feitas ao variar e modelar os parâmetros das Equações 18 e 19 obteve-se o perfil simulado apresentado na Figura 25. Ao atingir o perfil simulado pelo *Fullprof* mais próximo do perfil experimental é possível identificar um tamanho médio de cristalito de 4 nm para os três pontos quânticos. Contudo, os pontos quânticos ainda são afetados pelas microdeformações que são capazes de torná-los a esfera que observamos nas imagens do MET. Especificamente, no caso do CdTe, não foi considerada as demais fases presentes (vide Figura 26) que contribuem também para a sua forma. Verifica-se, portanto, que os perfis de difração observados para as três amostras de pontos quânticos corroboram com os resultados observados por MET (Figura 24) e espectroscopia UV-Vis e fluorescência (calculados pelas equações 14, 15 e 16),⁹⁹⁻⁹⁸ apresentando uma pequena variação em relação ao tamanho dos pontos quânticos, conforme tabela abaixo.

Tabela 4: Tamanho dos pontos quânticos medidos por UV-Vis, MET, DRX Sherrer e Rietveld.

Ponto Quântico	UV-Vis	MET	DRX Sherrer	DRX Rietveld
CdS	5,95 nm	4,5 nm	3,1 nm	4 nm
CdSe	3,33 nm	5,0 nm	2,9 nm	4 nm
CdTe	3,89 nm	5,5 nm	3,6 nm	4 nm

5.4. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

A aplicação dos pontos quânticos como sensibilizadores de TiO₂ em células solares exige que os elétrons fóton excitados dos pontos quânticos sejam transferidos para o TiO₂ para desta forma gerar fotocorrente. Para que o elétron fotoexcitado no ponto quântico possa ser transferido para o TiO₂ o fundo da banda de condução do ponto quântico deve estar energeticamente localizado acima do fundo da BC do TiO₂. A eficiência da transferência de carga entre o doador (ponto quântico) e o receptor de elétrons (TiO₂) pode ser avaliada através de parâmetros como o transporte e injeção de carga. Dentro deste contexto, dados eletroquímicos proporcionam informações muito importantes sobre a posição relativa do topo da banda de valência e o fundo da banda de condução dos materiais e o conhecimento destes níveis de energia são fundamentais para se encontrar um par adequado de doador e receptor.^{102,103}

Com o objetivo de se determinar a posição dos níveis energéticos HOMO e LUMO e o *band gap* eletroquímico dos pontos quânticos, foram realizadas voltametrias cíclicas (método mais utilizado para calcular o HOMO e o LUMO de semicondutores) de dispersões dos pontos quânticos em solução eletrolítica.^{104,105} Através deste método, pode-se determinar a estrutura de bandas do semicondutor através dos potenciais de oxidação e redução em um experimento realizado nas condições ambientes de temperatura e pressão. Embora os níveis de energia dos pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe sejam conhecidos na literatura, sua determinação experimental contribui para confirmação do sucesso do método de síntese utilizado para obtenção destes materiais. Adicionalmente, serão importantes para estudar o efeito de encapsulantes nas propriedades ópticas e fotoeletroquímicas dos pontos quânticos.

Para realizar a caracterização eletroquímica por voltametria cíclica, aplica-se um potencial em uma célula convencional de três eletrodos indo inicialmente em direção de potenciais mais positivos e em seguida inverte-se a aplicação de potenciais para a direção oposta, até que o ciclo se feche. Enquanto o potencial é aplicado em direção dos potenciais positivos, identificamos o pico anódico resultante da oxidação das espécies no potencial E_{pa} (corrente positiva). Por outro lado, quando o potencial é aplicado no sentido oposto, identificamos o pico catódico devido à redução das espécies no potencial E_{pc} (corrente negativa). Em processos de transferência rápida de elétrons (processos reversíveis ou Nernstianos), o módulo da diferença entre E_{pc} e

E_{pa} deve ser igual a $57 \text{ mV} \cdot n^{-1}$, sendo n o número de elétrons transferidos. Considerando o processo redox em pontos quânticos, a diferença energética entre o primeiro processo de oxidação e o primeiro processo de redução representam a energia necessária para produzir um par elétron-buraco que não interage, sendo denominada *band gap* eletroquímico ($E_{g \text{ eletroq}}$, relacionado com a transferência de carga de um ponto quântico para outro idêntico, Figura 27) e pode, portanto, ser determinado através da voltametria cíclica.⁷⁷

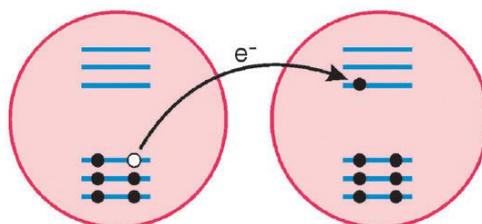


Figura 27. Representação esquemática da injeção simultânea de um elétron e um buraco em duas partículas distintas não interagindo.

A $E_{g \text{ eletroq}}$ pode ser relacionada com a energia de *band gap* óptico (E_g) através da Equação 20:

$$E_g = E_{g \text{ eletroq}} - J_{e,b} \quad \text{Equação 20}$$

Onde $J_{e,b}$ é a energia total de interação por par elétron-buraco. De acordo com esta equação, espera-se, portanto, que os valores do *gap* óptico sejam menores que do *gap* eletroquímico.⁷⁷ Dentro do contexto da caracterização dos pontos quânticos, é importante mencionar que os métodos eletroquímicos fornecem medidas da superfície do material enquanto que as medidas ópticas fornecem informações sobre processos que ocorrem dentro da partícula, conforme ilustrado na Figura 28.^{106,107}

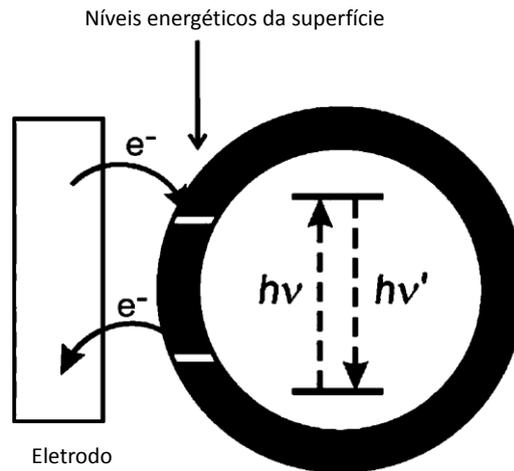


Figura 28. Ilustração das diferentes habilidades das técnicas espectroscópicas e eletroquímicas em estudos de nanopartículas. A absorção e emissão de fótons fornecem informações das transições eletrônicas que ocorrem no interior da partícula enquanto que os métodos eletroquímicos fornecem informações relacionadas principalmente com os processos de superfície. (Adaptado de Amelia e cols.)⁷⁷

Para obter o E_g eletroq é necessário determinar os valores dos níveis de energia do HOMO (ou potencial de ionização, I_p) e do LUMO (ou afinidade eletrônica, E_a). Estes valores podem ser calculados a partir do potencial de oxidação (E_{ox}) e do potencial de redução (E_{red}) (valores dos potenciais são relativos ao eletrodo de referência Ag/Ag^+), utilizando as Equações 21 e 22, respectivamente:¹⁰⁸

$$E_{HOMO} = -I_p = -(E_{ox} + 4,71) eV \quad \text{Equação 21}$$

$$E_{LUMO} = -E_a = -(E_{red} + 4,71) eV \quad \text{Equação 22}$$

A Figura 29 mostra as voltametrias cíclicas obtidas para a dispersão de pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe obtidos com velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Os voltamogramas apresentam picos bem definidos dos processos redox e de acordo com a literatura, os processos associados com o potencial de ionização e afinidade eletrônica dos pontos quânticos aparecem em potenciais próximos a $+1,0$ e $-1,0 \text{ V}$, respectivamente.¹⁰⁸ Comparando as intensidades destes picos redox, verificamos que a transferência de carga dos pontos quânticos de CdS e CdTe para o eletrodo é menos evidenciada.

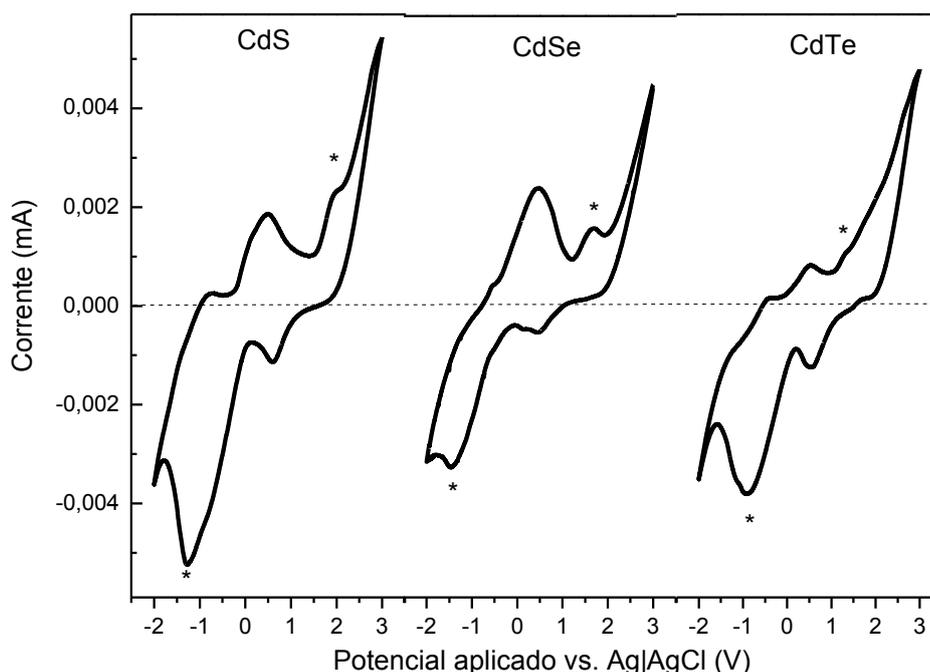


Figura 29. Voltametria cíclica da dispersão de pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe em $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Hexafluorofosfato de tetrabutylamônio (TBAPF₆) em diclorometano ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) foi usado como eletrólito.

Os valores de $E_{g \text{ eletroq}}$ calculados a partir destas voltametrias cíclicas e o E_g óptico estão resumidos na Tabela 5, com o correspondente valor da energia de interação do éxciton. De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que o ponto quântico CdSe possui valores de energia de *gap* intermediário em relação ao CdS e CdTe. Como possuem naturezas diferentes, a diferença no E_g não pode ser associada com o tamanho da partícula ao compararmos os três pontos quânticos. De fato, de acordo com os resultados de caracterização óptica e morfológica, verificamos que o CdS possui o maior diâmetro e o CdSe o menor. Adicionalmente, destaca-se os valores de energia de ligação ($J_{e,b}$) obtidos para os diferentes pontos quânticos. Chamamos atenção para o valor obtido para o CdSe, que é bem mais expressivo, indicando uma maior estabilidade do éxciton. Este resultado pode ser compreendido ao relacioná-los com aqueles obtidos por medidas ópticas. De acordo com as análises por UV-Vis (Tabela 1), o ponto quântico de CdSe possui o maior valor de Δ Stokes (31 nm) e a maior diferença entre o diâmetro do ponto quântico e o raio de Bohr para o éxciton ($d_{PQ} < r_B$), sugerindo que há um efeito de confinamento quântico mais efetivo neste cristal.

Tabela 5. Valores do potencial de oxidação (E_{ox}), potencial de redução (E_{red}), HOMO, LUMO, energias de gap eletroquímico ($E_{g\ electr}$) e óptico ($E_{g\ opt}$), e energia de ligação do par e^-/h^+ ($J_{e,b}$) obtidos para os pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe.

Ponto Quântico	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_{g\ electr}^*$ (eV)	$E_{g\ opt}$ (eV)	$J_{e,b}$ (eV)
CdS	1,978	-1,250	-6,69	-3,46	3,22	2,56	0,66
CdSe	1,686	-1,473	-6,40	-3,24	3,16	2,02	1,14
CdTe	1,368	-0,926	-6,08	-3,78	2,30	1,85	0,45

$$^*(E_{ox}-E_{red})$$

Através dos valores de HOMO e LUMO obtidos pela voltametria cíclica, podemos construir o diagrama de energias para os pontos quânticos sintetizados (Figura 30. Níveis de energia HOMO e LUMO obtidos por voltametria cíclica para os pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe. O valor de referência utilizado para o LUMO do TiO_2 foi obtido da literatura.), que é fundamental para a montagem e compreensão do funcionamento de dispositivos optoeletrônicos que utilizam estas estruturas. Os valores obtidos são semelhantes a outros fornecidos na literatura, obtidos tanto por métodos eletroquímicos quanto de simulação teórica utilizando DFT (do inglês, *Density Functional Theory*).¹⁰⁹

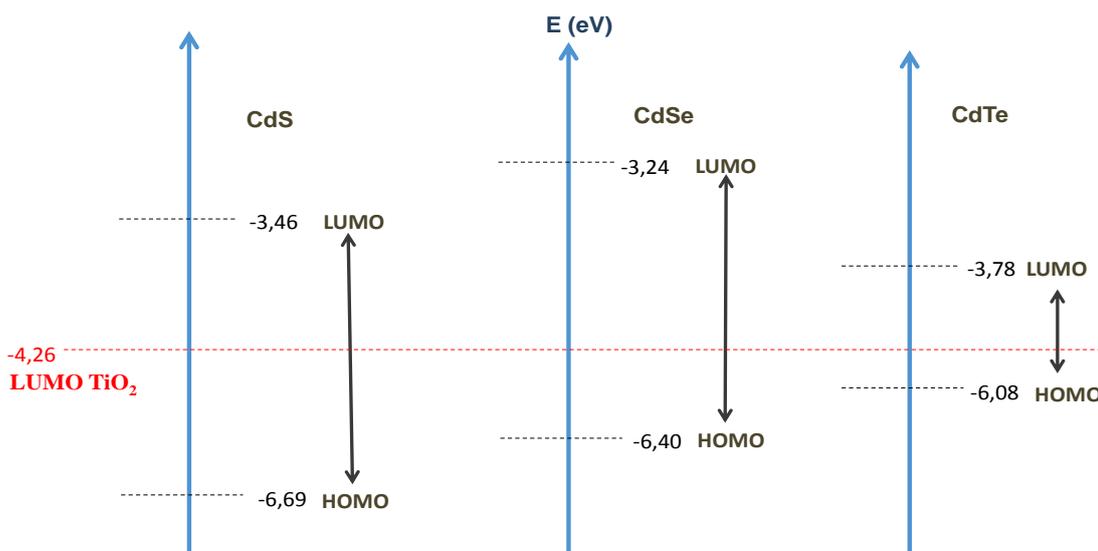


Figura 30. Níveis de energia HOMO e LUMO obtidos por voltametria cíclica para os pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe. O valor de referência utilizado para o LUMO do TiO_2 foi obtido da literatura.¹¹⁰

5.5. MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS SENSIBILIZADOS COM CdS, CdSe e CdTe

Com objetivo de se obter células solares com alta eficiência, diversos semicondutores e dispositivos têm sido estudados. Cabe destacar, no entanto, a sensibilização de filmes mesoporosos de TiO_2 por ser uma das tecnologias mais promissoras ao permitir o desenvolvimento de células solares com eficiências relativamente altas nas últimas décadas.¹¹¹⁻¹¹⁴ Na seção a seguir será apresentada a montagem de células solares onde filmes de TiO_2 foram sensibilizados com os pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe.¹¹⁵⁻¹¹⁹

5.5.1. Nanopartículas e filme mesoporoso de TiO_2 : Síntese e caracterização morfológica

Uma vez que os pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe foram sintetizados e caracterizados, sendo possível observar que a posição dos níveis energéticos permitem a injeção de elétrons fotoexcitados na banda de condução do TiO_2 (Figura 30), sintetizou-se as nanopartículas de TiO_2 para a obtenção de filmes mesoporosos utilizados na montagem dos dispositivos.¹²⁰⁻¹²² A metodologia utilizada consiste em uma rota hidrotérmica com o isopropóxido de titânio,¹²³ conforme mecanismo ilustrado na Figura 31.¹²⁴ O processo de síntese se inicia pela hidrólise do isopropóxido formando $\text{Ti}(\text{OH})_4$, posteriormente esta base metálica se condensa formando grandes aglomerados que são peptizados com auxílio de HNO_3 . As nanopartículas de TiO_2 são formadas somente quando dispersão dos policondensados é aquecida em autoclave a temperatura de cerca de 200 °C.

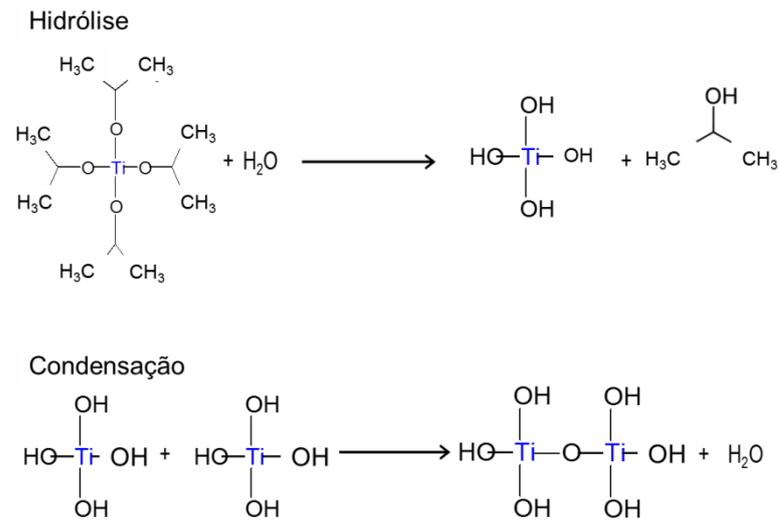


Figura 31. Mecanismo de hidrólise do isopropóxido de titânio seguido por condensação.¹²⁴

As nanopartículas obtidas pela rota hidrotérmica foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de transmissão. De acordo com a imagem na Figura 32 as nanopartículas de TiO₂ sintetizadas possuem formato aproximadamente esférico, com estreita distribuição de tamanho e tamanho médio de cerca de 25 nm. A Figura 32 mostra a imagem do filme mesoporoso de TiO₂ obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

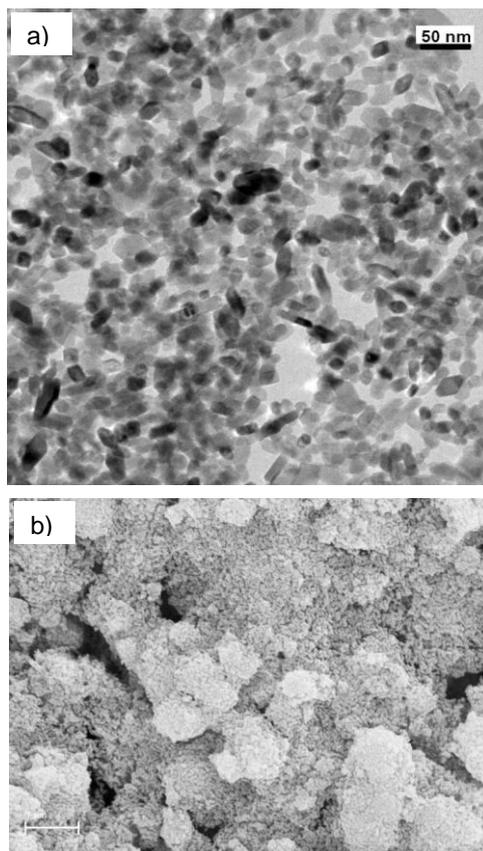


Figura 32. a) MET das nanopartículas de TiO₂ e b) MEV do filme mesoporoso de TiO₂.

5.5.2. Curvas de corrente versus potencial

Os dispositivos montados foram avaliados por curvas de corrente *versus* potencial ($I \times V$) em um intervalo de potencial de -0,4 V a +0,8 V (Figura 33). Observa-se que no escuro (sem irradiação) a corrente do dispositivo é aproximadamente zero, logo não há geração de fotocorrente. Apesar de haver uma pequena corrente de fundo, esta não é observada devido à escala do gráfico. Contudo, a curva sob irradiação de 100 mW.cm^{-2} demonstra que os dispositivos são capazes de gerar fotocorrente, sendo que os maiores valores de fotocorrente foram obtidos para os dispositivos sensibilizados com CdSe e CdTe.

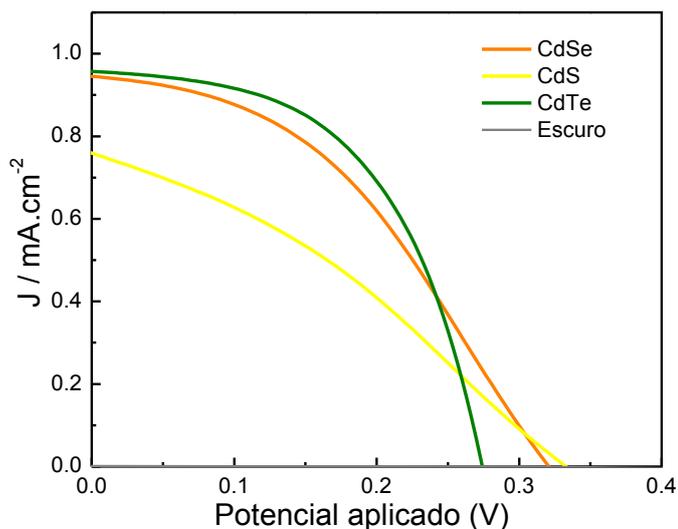


Figura 33. Curvas de corrente versus potencial das células solares sensibilizadas com CdSe, CdS e CdTe encapsulados com ácido oleico.

Em um dispositivo ideal, do ponto de vista de transporte de cargas, não existe nenhuma perda de eficiência devido à resistência e como consequência, a curva $I \times V$ apresentaria uma queda em um ângulo próximo a 90° no potencial de circuito aberto. Em dispositivos reais, os portadores de carga experimentam uma resistência ao seu movimentar de um ponto a outro no dispositivo. Estas resistências são divididas em resistência em série e resistência em paralelo. Uma célula solar ideal, a resistência em paralelo seria infinita, desta forma não haveria outro caminho para o elétron, senão através do dispositivo, enquanto a resistência em série seria zero. Analisando a Figura 33, observa-se que as curvas $I \times V$ dos pontos quânticos possuem uma queda na linha horizontal que descreve o potencial, esse comportamento é um indicativo de diminuição da resistência em paralelo. A linha vertical, que descreve a corrente, está inclinada em direção a maiores potenciais, indicando o aumento da resistência em série.

Na Tabela 6, são apresentados os resultados dos parâmetros elétricos dos dispositivos montados e extraídos das curvas $I \times V$ (Figura 33). A menor fotocorrente e fator de forma foram obtidos das células solares sensibilizadas com CdS. Este ponto quântico apresentou os maiores valores de $E_{g \text{ eletr}}$ e $E_{g \text{ opt}}$ (Tabela 5) e o nível de energia do LUMO mais próximo da BC do TiO_2 que o LUMO do CdSe, o que pode resultar em menor transferência de carga para o TiO_2 . Quanto mais alta a energia do LUMO do ponto quântico, mais favorável será a injeção de elétron na BC do TiO_2 .

Portanto, para esta comparação, a taxa de injeção de elétrons fotoexcitados do CdS para o TiO₂ deve ser menor que do CdSe. As maiores eficiências foram obtidas para os dispositivos sensibilizados com CdTe 0,13% e CdSe 0,12%. Estas eficiências correspondem à razão entre a capacidade de gerar fotocorrente dada em termos da potência e a área do dispositivo sob a irradiância fornecida pela fonte de iluminação.

Tabela 6. Parâmetros elétricos dos dispositivos: corrente de curto circuito (I_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) e eficiência (η).

Dispositivos	I_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (V)	$I_{max} \cdot V_{max}$	FF	η
CdS	0,76	0,33	0,08	19%	0,08%
CdSe	0,94	0,32	0,12	34%	0,12%
CdTe	0,96	0,30	0,13	45%	0,13%

5.5.3. Medidas de IPCE

Para avaliar a fotocorrente gerada pelo dispositivo em cada comprimento de onda, foram obtidos espectros de ação em função do comprimento de onda, ou curvas IPCE, que foram calculadas a partir da Equação 12. O dispositivo foi irradiado através da interface substrato-eletrodo. A Figura 34 mostra os espectros dos dispositivos sensibilizados com pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe encapsulados com ácido oleico.

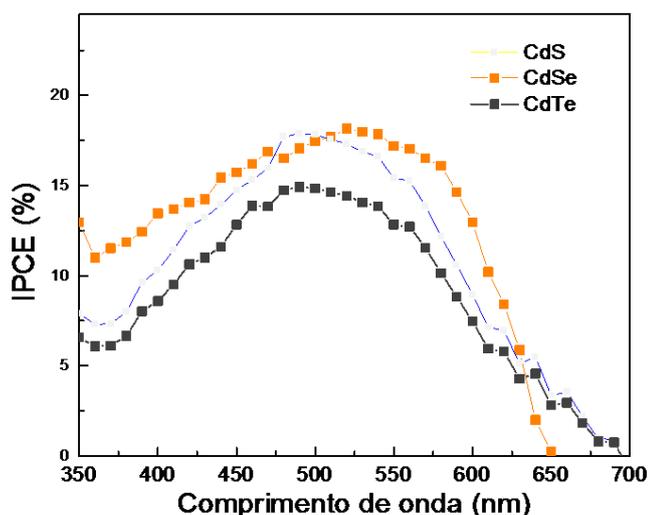


Figura 34. IPCE dos dispositivos sensibilizados com CdS, CdSe e CdTe.

As células solares sensibilizadas por pontos quânticos apresentaram máximos de conversão de cerca de 20 %, obtidos nas regiões de máxima absorção (ver espectros de absorção apresentados na Figura 21). Como pode ser observado, a geração de fotocorrente nos diferentes comprimentos de onda apresenta uma forte dependência com o espectro de absorção. Este resultado corrobora a afirmação que sensibilizadores para a montagem de células solares devem possuir largas bandas de absorção na região do visível do espectro eletromagnético.¹¹⁸⁻¹³⁰

Resultados e Discussão

Parte 2 - Ligantes

5.6. EFEITO DE LIGANTES NAS PROPRIEDADES DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe

O estudo do efeito dos ligantes nas propriedades ópticas e fotoeletroquímicas foi realizada apenas para o ponto quântico de CdSe devido suas melhores propriedades comparadas ao CdS e CdTe.

5.6.1. Teste de solubilidade

Testes de solubilidade foram realizados após os procedimentos de troca de ligante descritos na seção 4.2, utilizando o CdSe com o ligante desejado MXA (MBA, MPA ou MUA) previamente seco, que foi então disperso em algum solvente polar, como água, etanol ou metanol, comprovando assim que a troca foi realizada com sucesso.

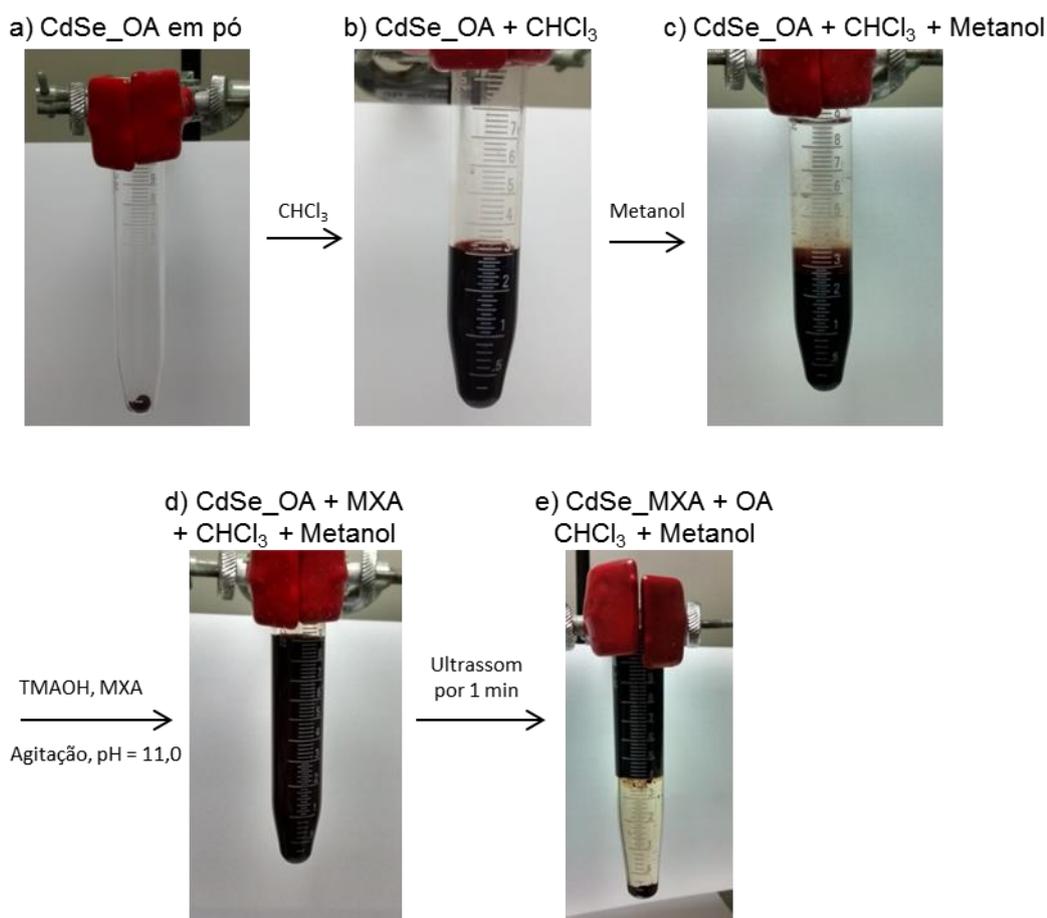


Figura 35. Fotos das diferentes etapas da troca de ligantes e a alteração na solubilidade. a) CdSe com OA pesado e seco; b) CdSe/OA dispersado em CHCl_3 ; c) Adição de metanol na dispersão com CdSe; d) Troca de ligantes usando MXA

(MBA, MPA ou MUA) seguido de aumento de pH e agitação; e) Alteração na solubilidade dos pontos quânticos de CdSe após banho de ultrassom, resultado da troca de ligantes de OA para MXA.

É perceptível a alteração de solubilidade imediatamente após a troca do ligante na superfície do CdSe. Conforme Figura 35 os pontos quânticos inicialmente solúveis em CHCl_3 , no final da troca imediatamente tornam-se solúveis no metanol que foi utilizado na metodologia de troca. Este resultado demonstra que o método empregado para a troca de ligantes é eficaz e prático, já que faz uso de técnicas de mistura e secagem rápidas, possibilitando constatar a modificação da superfície imediatamente após o término do processo.

5.6.2. Análises térmicas

Com o objetivo de confirmar a troca de ligantes da superfície dos pontos quânticos, foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) das amostras. O intervalo de temperatura utilizado no TGA foi de 0 a 800 °C, em uma rampa de 10 °C.min⁻¹ e com vazão de N₂ de 100 mL.min⁻¹. Adicionalmente, os resultados obtidos por TGA foram tratados utilizando a derivada termogravimétrica (DTG). A DTG é a derivada da percentagem de massa perdida pela temperatura de aquecimento em °C (dm.dT⁻¹). Os resultados dos termogramas estão apresentados na Figura 36 junto com a DTG para cada amostra de pontos quânticos encapsulado com OA, MUA, MPA ou MBA.

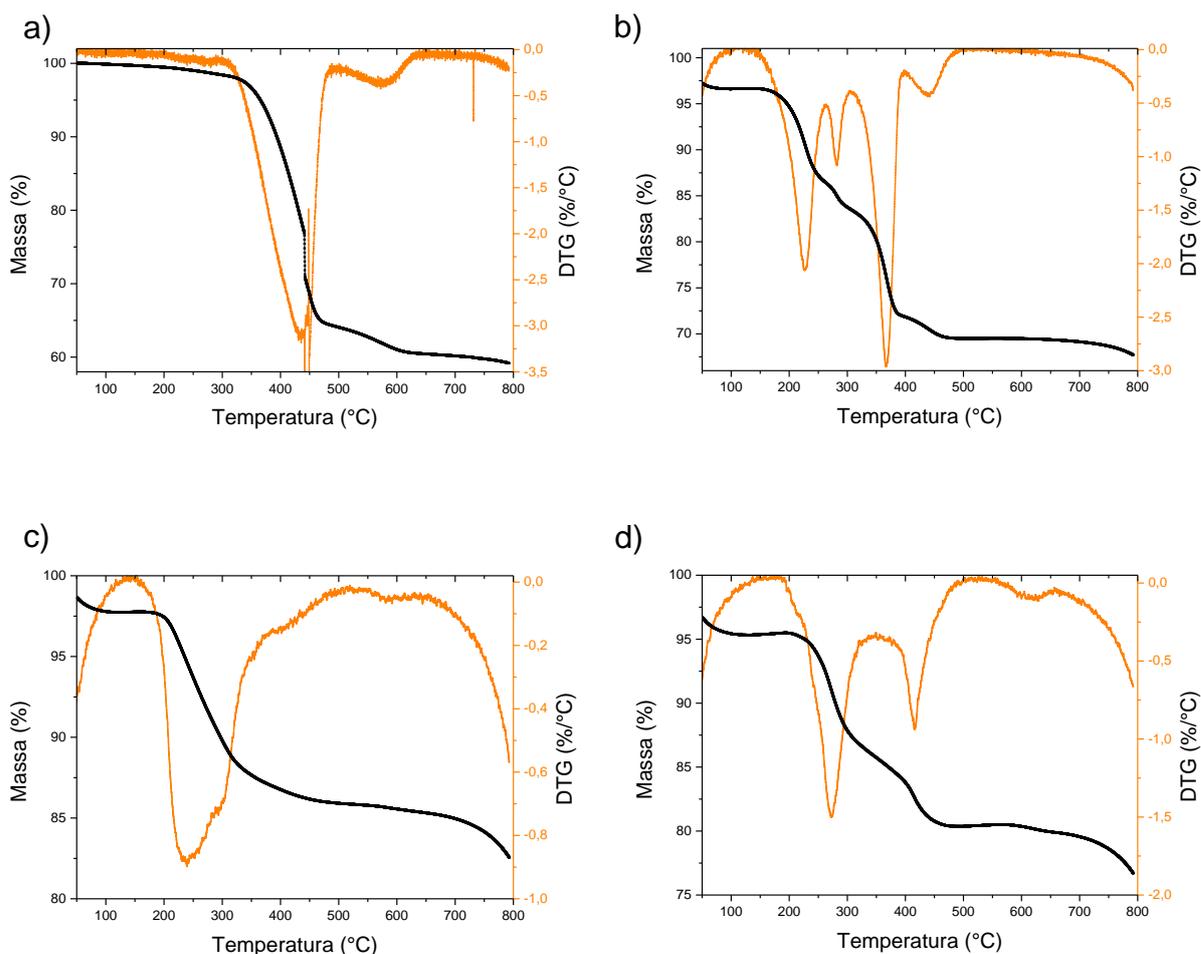


Figura 36. TGA/DTG dos pontos quânticos de CdSe com diferentes ligantes: a) OA; b) MUA; c) MPA e d) MBA.¹³¹

Na Figura 36a está a caracterização térmica para o CdSe pós síntese, estabilizado com OA (CdSe/OA). No termograma podem ser observados dois picos na derivada dm/dT^{-1} . O primeiro próximo a 435 °C, iniciando em 310 °C e terminando em 465 °C, com perda de 34,5 % em massa do ponto quântico, característico de perda de OA da estrutura do ponto quântico.¹³² Também observamos um pico menor em 575 °C com perda de 4,2 %, gerando 38,7 % de perda total nesta amostra.

Na Figura 36b estão apresentados os termogramas do CdSe após troca do ligante OA por MUA (CdSe/MUA). A primeira perda de massa é de 10,3 %, com pico em 227 °C, entre 150 e 260 °C. Observa-se, ainda, picos em 283 °C, 370 °C e 440 °C, onde há perdas de 2,9 %, 11,8 % e 2,7 % em massa, respectivamente, totalizando 27,7 %.

O termograma da Figura 36c mostra uma perda de 12,0 % entre 165 e 500 °C para o ponto quântico CdSe/MPA. Podemos observar o pico da DTG em 235 °C, com

um pequeno ombro em 295 °C, e, por fim, uma perda de 3,3 % entre 540 e 800 °C e um pequeno pico em 600 °C, perdendo no total 15,3 %.

Para o CdSe/MBA (Figura 36d) predominam 2 picos na DTG, um em 272 °C, entre 200 e 355 °C, com perda de 10,5 %, o segundo em 415 °C, entre 370 e 500 °C, com perda de 4,6% e outro menor entre 560 e 800°C em 620 °C, com perda de 3,2%, resultando em 18,3 % de massa perdida total desta amostra.

Comparando as Figura 36 a, b, c e d, temos uma perda de massa inicial próxima de 50 °C que provavelmente seja do solvente metanol empregado na troca destes ligantes e no estoque dos pontos quânticos em dispersão. A massa restante no porta amostra é relativa ao CdSe sem ligantes. Analisando as percentagens de massa total perdida (Tabela 7), conclui-se que pode haver uma proporcionalidade entre a perda de massa total e a quantidade de ligantes na superfície dos pontos quânticos. Quanto maior a massa total perdida, maior é o preenchimento da superfície dos pontos quânticos pelo ligante e conseqüentemente melhor estabilização contra a oxidação.^{133,134} Porém, também pode estar relacionado com a massa molar de cada molécula, sendo MPA = 106,14 g/mol, MBA 154,19 g/mol, MUA = 218,36 g/mol e OA = 282,46 g/mol.

Tabela 7. Relação de amostra e massa perdida total para cada tipo de ligante.

Amostra	Pico DTG 1 (°C)	Massa Perdida 1 (%)	Pico DTG 2 (°C)	Massa Perdida 2 (%)	Pico DTG 3 (°C)	Massa Perdida 3 (%)	Pico DTG 4 (°C)	Massa Perdida 4 (%)	Massa perdida total
CdSe/OA	435	34,5	575	4,2					38,7 %
CdSe/MUA	227	10,3	283	2,9	367	11,8	440	2,7	27,7 %
CdSe/MPA	235	10,2	295	1,8	600	3,3			15,3 %
CdSe/MBA	272	10,5	415	4,6	620	3,2			18,3 %

Quando comparamos os termogramas do CdSe/OA e CdSe/MUA (Figura 36 a e b) verifica-se que há uma perda de massa em comum próximo a 310 °C e 400 °C, respectivamente. Esta perda é característica de moléculas que podem interagir com o ponto quântico através da carbonila como no caso do OA e MUA.^{135,136} No CdSe/MUA há um pico em 227 °C com perda de 10,3 % que é proporcional em perda de massa deste pico da carbonila, 11,8 %. Como a energia fornecida para a decomposição é menor, pois a temperatura é menor, esta decomposição deve estar

associada as moléculas de MUA que estão interagindo com o CdSe através do grupo tiol.¹³⁷ Ao compararmos as Figura 36 c e d, percebemos o mesmo comportamento associado ao MUA em relação ao grupo tiol, mas em ambos os casos temos o diferencial da cadeia ligada ao grupo tiol. O MPA possui uma cadeia alifática ao grupo tiol e a temperatura permaneceu em torno de 235 °C e o MBA uma cadeia aromática, que proporciona maior estabilidade eletrônica ao ligante e a temperatura é de 272 °C.¹³⁸ O MBA ainda apresenta mais uma decomposição em 415 °C que possivelmente seja de suas moléculas que estavam interagindo com o CdSe através do grupo carbonila de sua estrutura. O MPA e o MBA têm uma perda em 600 °C e 620 °C, respectivamente, que talvez esteja associada ao gasto em energia para liberar moléculas que apresentavam ligação com o ponto quântico tanto pelo grupo tiol quanto pelo grupo carbonila.

De acordo com estes resultados, as moléculas OA, MUA, MPA e MBA, quando ligadas à superfície do CdSe fazem com que esta partícula apresente diferentes temperaturas de decomposição. As perdas de massa associadas a cada temperatura evidenciam que as moléculas estudadas na superfície do CdSe apresentam mais de uma maneira de se ligar a superfície deste ponto quântico.

5.6.3. Análise morfológica

Foram obtidas imagens por MET do CdSe com OA, MBA, MPA e MUA (Figura 37). Como pode ser observado os pontos quânticos de CdSe encapsulados com ácido oleico apresentam distribuição de partículas com espaçamento homogêneo.

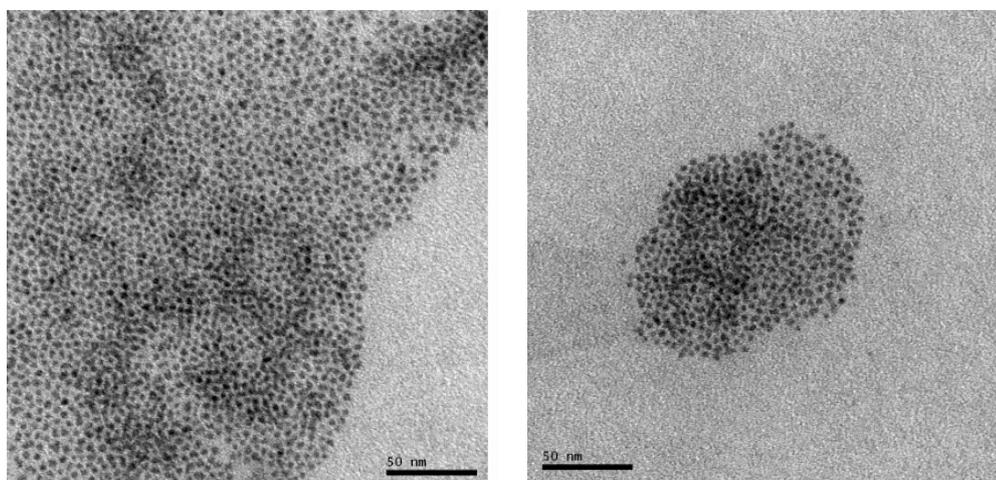


Figura 37. Microscopia eletrônica de transmissão dos pontos quânticos de CdSe/OA.

Após a troca do ligante AO, foram obtidas as imagens de MET apresentadas na Figura 38 (a, b e c). Pode-se observar a formação de aglomerados de pontos quânticos quando o ácido oleico é trocado por ácido mercaptopropiônico e ácido mercaptobenzóico. Contudo quando a troca é realizada por ácido mercaptoundecanóico, a estabilização entre as partículas é mais parecida com a do ácido oleico.

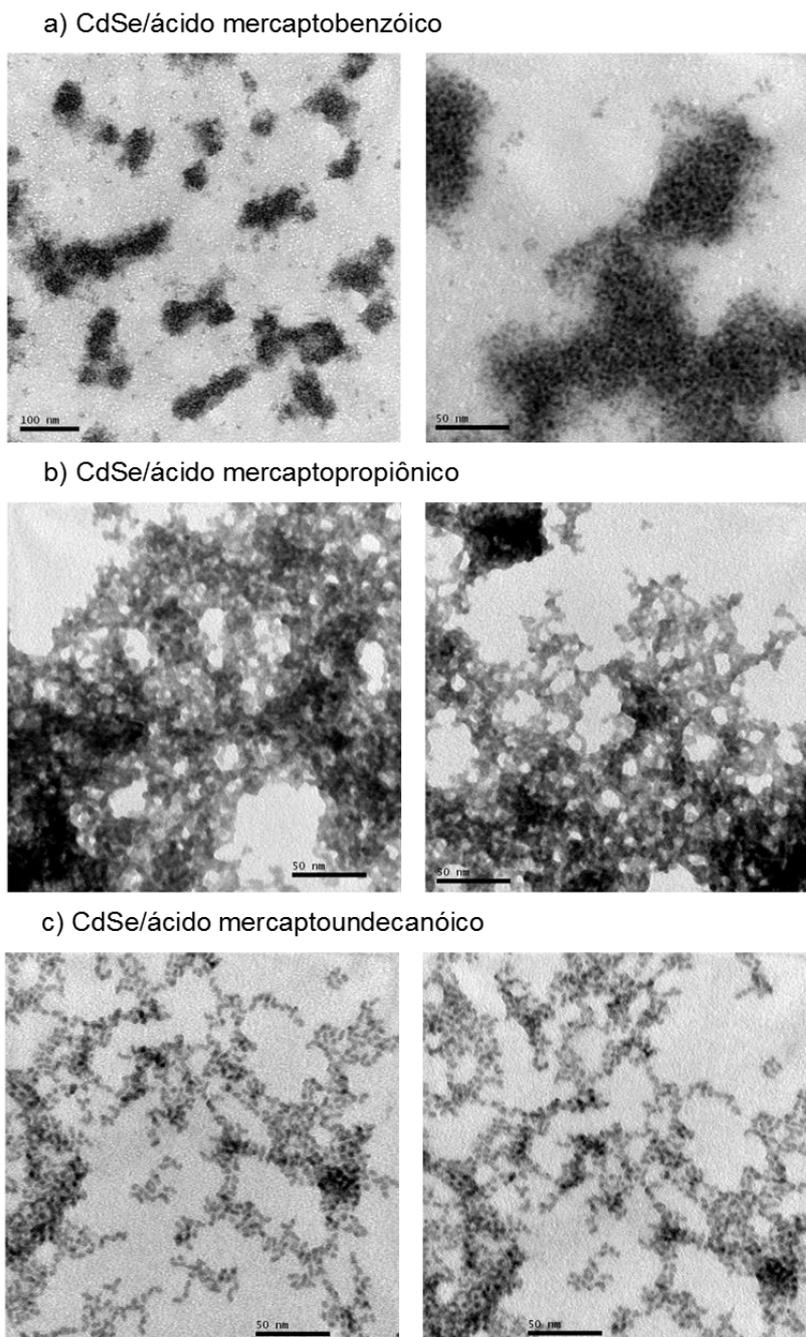


Figura 38. Microscopia eletrônica de transmissão dos pontos quânticos de CdSe modificados com ácido mercaptobenzóico, ácido mercaptopropiônico e ácido mercaptoundecanóico.

A redução na distância entre as partículas é favorecida na presença das forças de Coulomb que podem ser minimizadas através da utilização de ligantes com cadeias longas o suficiente. Utilizando o programa *ChemDraw 3D* foi possível estimar a distância entre os átomos mais externos de cada cadeia molecular ($D_{\text{molécula}}$) do OA, MUA, MPA e MBA (Tabela 8). De acordo com os dados calculados, o ácido oleico e o ácido 11-mercaptoundecanóico apresentam comprimentos similares enquanto que os ácidos mercaptopropiônico e mercaptobenzóico são muito menores. Os resultados sugerem que embora o MPA e o MBA possam se ligar mais fortemente ao CdSe, eles não possuem uma cadeia suficientemente grande para bloquear as forças coulombicas de atração entre os pontos quânticos, resultando em pontos quânticos mais aproximados quando comparados ao MUA e OA.

Tabela 8: Estimativa dos comprimentos das moléculas de OA, MUA, MPA e MBA calculados pelo programa ChemDraw 3D, utilizando como referência os átomos extremos.

Molécula	$D_{\text{molécula}}$ (nm)
OA	1,937
MUA	1,395
MPA	0,409
MBA	0,596

5.6.4. Caracterização óptica dos pontos quânticos de CdSe com diferentes ligantes

A Figura 39 mostra os espectros de absorção e emissão do CdSe com os diferentes ligantes. Para efeito de comparação, foram obtidos os valores de deslocamento de Stokes para o CdSe com cada um dos ligantes utilizados (Tabela 9). Comparando estes resultados com aqueles apresentados na Figura 21 e Tabela 1

para CdSe encapsulado em AO, verifica-se que há uma mudança significativa nos valores de intensidade de emissão e no Δ Stokes.

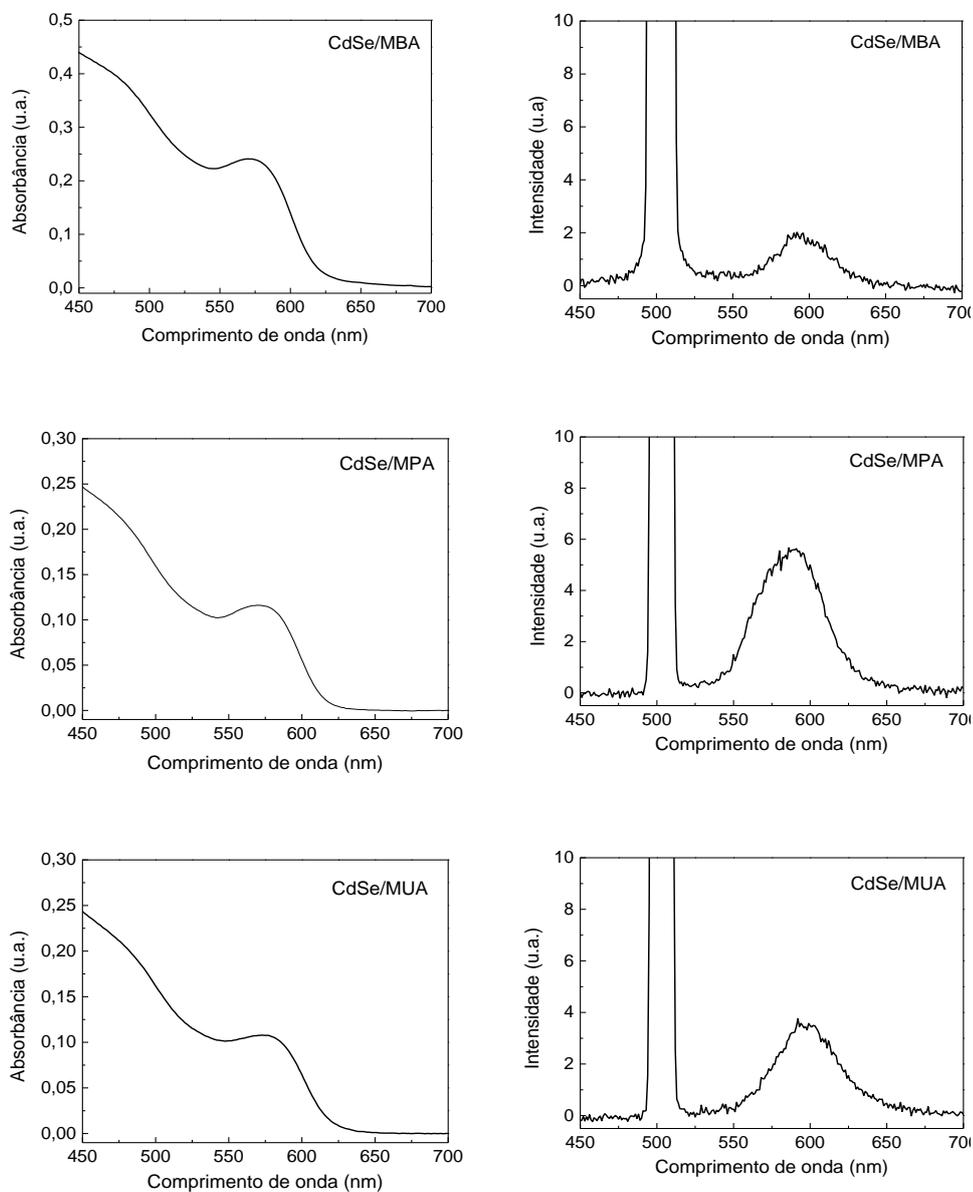


Figura 39. Espectros de absorção e emissão dos pontos quânticos de CdSe após a troca de ligante com MBA (CdSe/MBA), MPA (CdSe/MPA) e MUA (CdSe/MUA).

Ao realizar a troca de ligantes ocorre a formação de estados intermediários ou *trapping states* na superfície dos pontos quânticos, devido a foto-oxidação do CdSe, que resulta na redução da intensidade de emissão.¹³⁹ Adicionalmente, observa-se uma diminuição no valor do deslocamento de Stokes ao comparar o CdSe/AO com CdSe/MBA, CdSe/MPA e CdSe/MUA, conforme Tabela 9. Esta redução está

associada a formação de aglomerados que ocorre na troca de ligante, que aproxima o comportamento do ponto quântico do comportamento do semicondutor *bulk*.

Tabela 9: Absorbância, Emissão e seus respectivos comprimentos de onda (λ), e deslocamento de Stokes do CdSe com MBA, MPA e MUA.

Ligante	Absorção		Emissão		
	λ (nm)	Absorbância (u.a.)	λ (nm)	Intensidade (u.a.)	Δ Stokes (nm)
MBA	572	0,24	592	1,88	20
MPA	572	0,12	589	5,58	17
MUA	576	0,11	597	3,57	21
OA	562	0,13	593	17,54	31

5.6.5. Análise dos ligantes por RMN.

As análises de RMN de ^1H e ^{13}C das amostras de MPA e CdSe/MPA estão apresentadas nas Figura 40 e Figura 41 e sugerem que existem interações entre o ligante MPA e o ponto quântico CdSe. Foi possível observar por comparação entre os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do MPA puro e do ponto quântico CdSe/MPA que neste último ocorrem pelo menos dois tipos de interações intermoleculares diferentes. De acordo com o espectro de ^1H -RMN (Figura 40) da amostra do ponto quântico, verifica-se que há uma alteração significativa no deslocamento químico dos sinais referentes aos dois grupos CH_2 e ao grupo SH do ligante. No espectro do ligante puro, os dois sinais de hidrogênio dos grupos CH_2 do ligante (H_2 e H_3) estão sobrepostos, e o hidrogênio do grupo SH , se apresenta como um triplete devido a constante de acoplamento $^3J_{\text{H}_4\text{H}_3}$, com um deslocamento químico de 1,64 ppm. Entretanto, na amostra do ponto quântico CdSe/MPA é possível notar que houve a separação dos sinais referentes aos dois grupos CH_2 (H_2 e H_3) e que agora se apresentam como sinais tripletes devido a constante de acoplamento entre eles $^3J_{\text{H}_2\text{H}_3}$. O sinal referente ao H_4 (grupo SH) agora é um sinal singleto com um deslocamento químico de 1,92 ppm. Este comportamento, aumento da frequência do sinal e eliminação do acoplamento entre H_4 e H_3 ($^3J_{\text{H}_4\text{H}_3} = 0$) se deve a interação do átomo de enxofre com metal cádmio. Neste caso, como o metal se comporta como um ácido de Lewis e interage com o ligante via átomo de enxofre, há uma desblindagem eletrônica de H_4

aumentando sua frequência no espectro de ^1H -RMN e influenciando de forma determinante no mecanismo da constante de acoplamento $^3J_{\text{H4H3}}$, o qual agora não é mais observada.

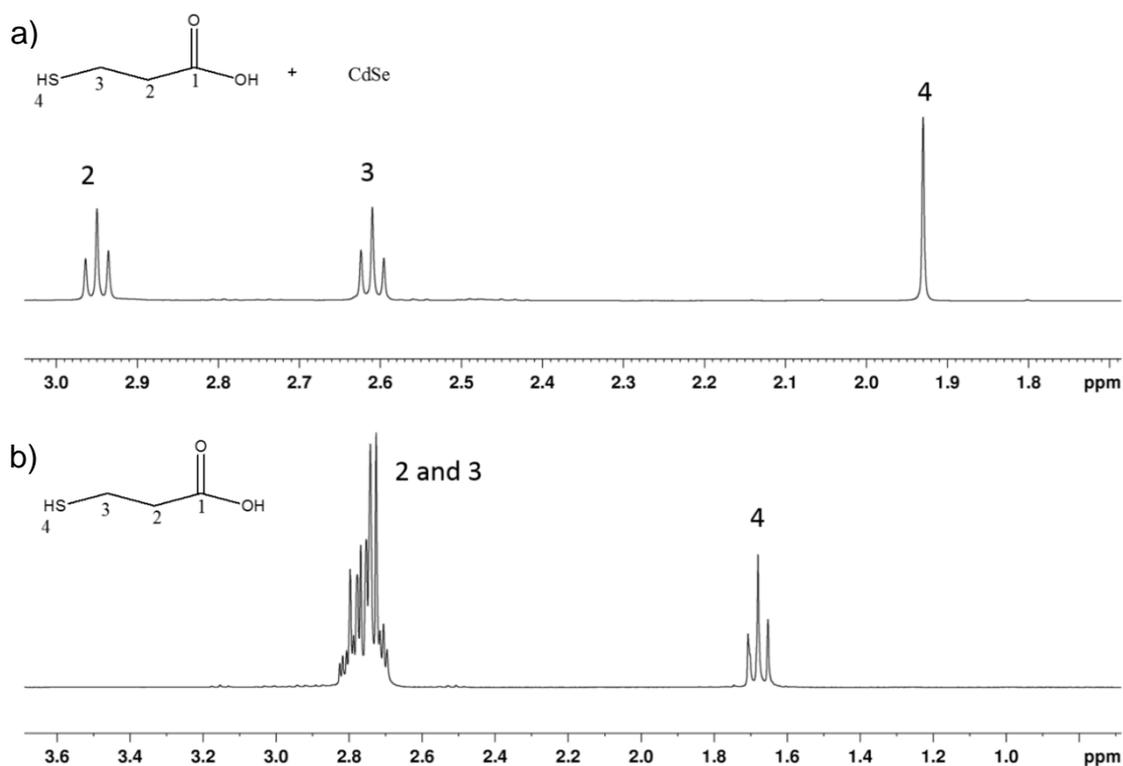


Figura 40. Expansão do espectro de RMN de ^1H em a) ácido 3-mercaptopropanóico e b) ponto quântico CdSe/MPA.

O espectro de ^{13}C -RMN do CdSe/MPA (Figura 41) mostrou um resultado interessante. Observamos dois diferentes sinais para o carbono carbonílico. Ambos os sinais dos carbonos carbonílicos apresentaram maior deslocamento químico que o sinal da carbonila do ligante puro. A presença dos dois sinais de carbono carbonílico com maior frequência no espectro de ^{13}C -RMN para o CdSe/MPA sugere que o metal cádmio atua como ácido de Lewis na interação com o ligante. Este resultado mostra que além da interação entre Cd-S, que foi observada no espectro de ^1H -RMN, também está ocorrendo uma interação entre o grupo carboxila do ligante com o metal Cd. Os dois sinais carbonílicos se devem um a interação entre Cd-S e o outro devido interação Cd - COOH.

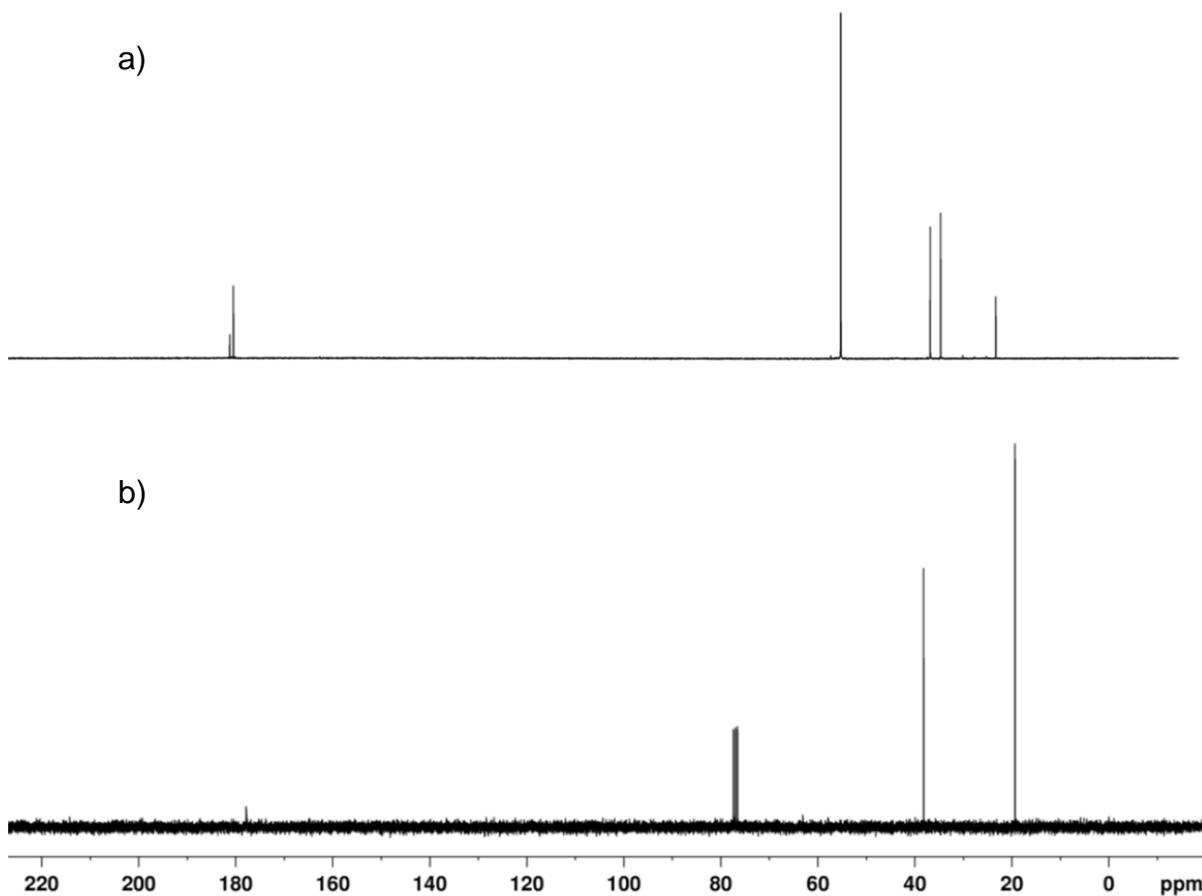


Figura 41. Espectros de RMN de ¹³C em a) ácido 3-mercaptopropanóico puro e b) ponto quântico CdSe/MPA.

Na Figura 42 estão os espectros de ¹H-RMN do ponto quântico CdSe/MBA e do ligante MBA puro. No espectro do ponto quântico CdSe/MBA verifica-se a presença de pelo menos três conjuntos de moléculas do ligante, sugerindo três tipos diferentes interações entre o CdSe e o ligante MBA. A Figura 42 apresenta a sobreposição entre os espectros de ¹H-RMN para o ligante puro e para CdSe/MBA, enquanto que a Figura 43 apresenta a expansão da região dos hidrogênios aromáticos para ligante MBA puro e CdSe/MBA. Os três conjuntos de sinais de hidrogênios aromáticos diferentes para o ligante na amostra do ponto quântico sugerem fortemente três tipos de interações entre o metal cádmio e as moléculas do ligante. Assume-se que sejam devido às interações entre o ácido de Lewis e o grupo carboxila, ácido de Lewis e o grupo SH e uma terceira interação tipo π -stack entre o ácido de Lewis e sistema π aromático.

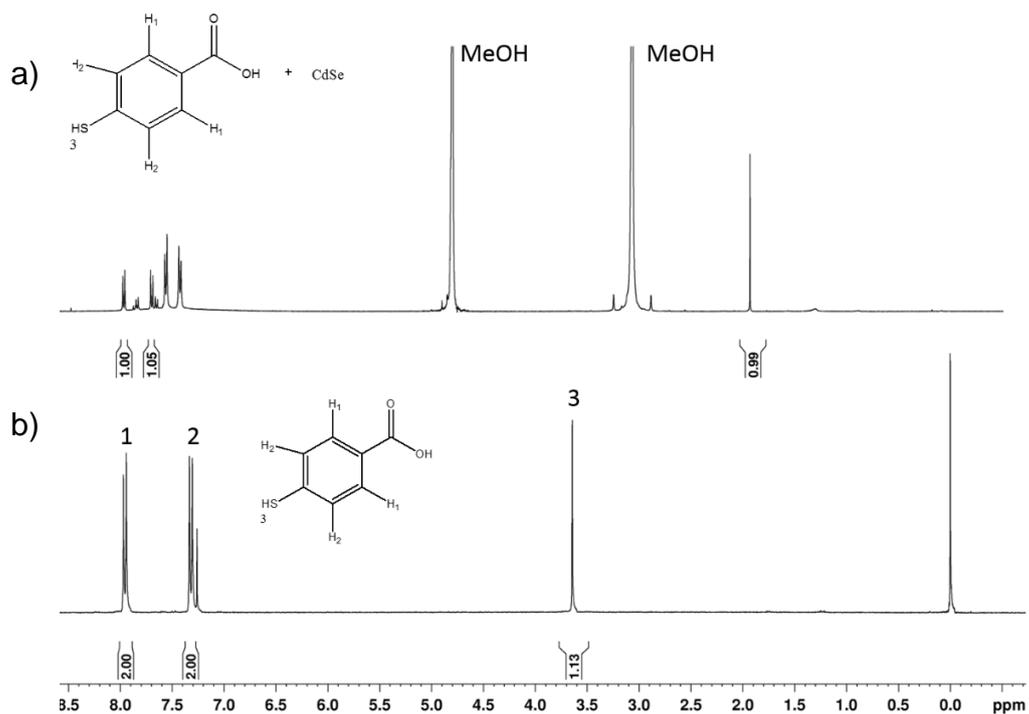


Figura 42. Espectros de RMN de H^1 em a) ácido p-mercaptobenzóico e b) ponto quântico CdSe/MBA.

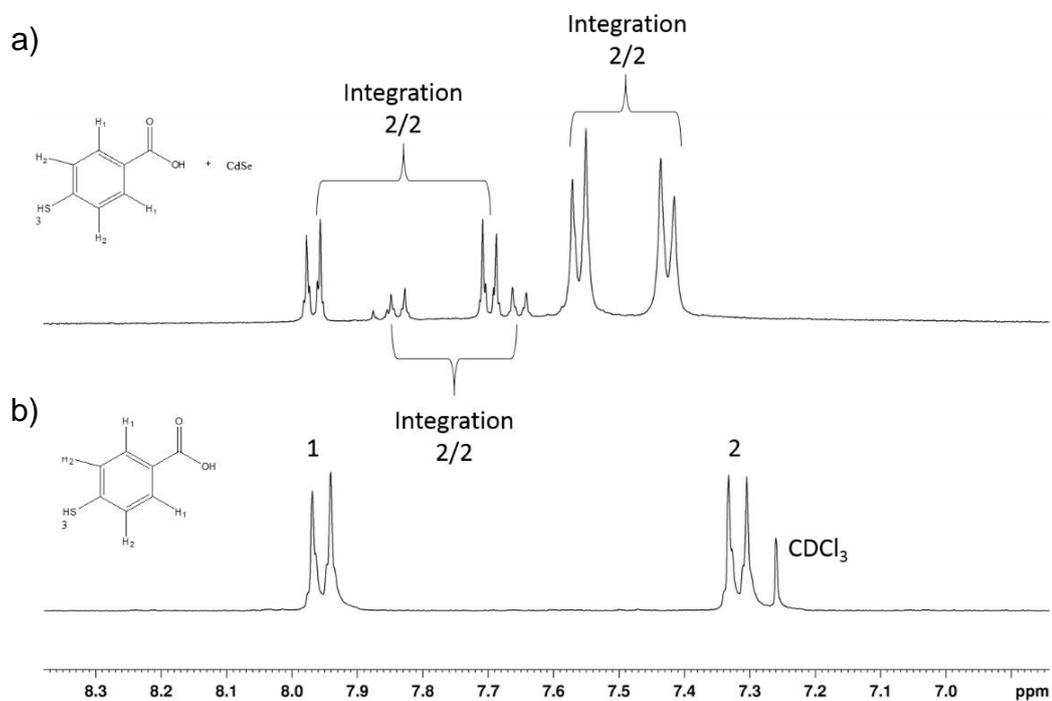


Figura 43. Expansão dos hidrogênios aromáticos do RMN de H^1 do a) ponto quântico CdSe/MBA e b) ácido p-mercaptobenzóico.

Através dos resultados obtidos por análises de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN para o MPA e MBA como ligantes do CdSe, conclui-se que estes ligantes apresentam diferentes formas de se fixar a superfície do ponto quântico, conforme previamente evidenciado também nas análises térmicas (seção 5.6.2).

Os espectros de RMN para o OA e o MUA, bem como para o CdSe com esses ligantes, não foram bem-sucedidos, não sendo possível exibi-los neste trabalho.

5.7. MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS SENSIBILIZADOS COM CdSe ENCAPSULADO COM OA, MUA, MPA e MBA

5.7.1. Curvas de corrente versus potencial (IxV)

Após realizar-se a montagem dos dispositivos, obteve-se as curvas de corrente *versus* potencial das células solares visando determinar a dependência da eficiência quando se utiliza CdSe encapsulado com diferentes ligantes (Figura 44). As medidas foram realizadas em um intervalo de potencial de -0,4 V a +0,8 V. Podemos observar que assim como para o CdSe/AO, há uma queda na linha horizontal que descreve o potencial, sendo um comportamento indicativo de diminuição da resistência em paralelo. A linha vertical que descreve a corrente está inclinada em direção a maiores potenciais, sendo um indicativo de aumento da resistência em série.

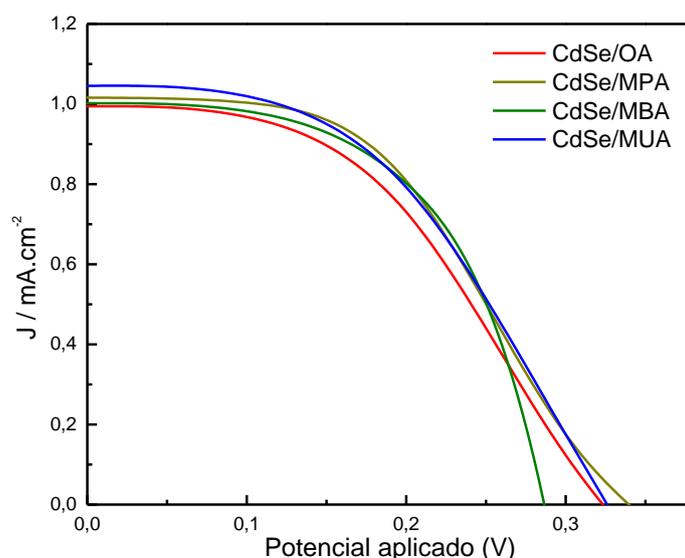


Figura 44. Curvas I x V das células solares sensibilizadas com CdSe encapsulados com ácido oleico (OA), ácido mercaptopropiônico (MPA), ácido mercaptobenzóico (MBA) e ácido mercaptoundecanóico (MUA).

Analisando a curva sob irradiação de 100 mW.cm^{-2} é observado que todos os dispositivos são capazes de gerar fotocorrente e que a I_{sc} obtida foi basicamente 1 mA.cm^{-2} , sendo a V_{oc} de aproximadamente $0,3 \text{ V}$ para todas as moléculas ligantes estudadas. De acordo com os parâmetros elétricos obtidos para os dispositivos montados (Tabela 10), verifica-se que a troca do ligante AO por MPA, MBA ou MUA não afeta de forma significativa o desempenho do dispositivo, apesar de afetar sua estabilidade e solubilidade.

Tabela 10. Parâmetros elétricos obtidos dos dispositivos.

Dispositivos	I_{sc} (mA.cm^{-2})	V_{oc} (V)	$I_{max} \cdot V_{max}$	FF	η
CdSe/OA	0,99	0,32	0,14	44 %	0,14 %
CdSe/MPA	1,01	0,34	0,15	46 %	0,15 %
CdSe/MBA	1,00	0,29	0,16	55 %	0,16 %
CdSe/MUA	1,04	0,33	0,15	48 %	0,15 %

5.7.2. Medidas de IPCE

Para avaliar a fotocorrente gerada pelo dispositivo em cada comprimento de onda, foram obtidos espectros de ação em função do comprimento de onda, ou curvas IPCE, que foram calculadas a partir da Equação 12. O dispositivo foi irradiado através da interface substrato-eletrodo. A Figura 45 mostra os espectros de IPCE x comprimento de onda do dispositivo sensibilizado com CdSe/OA, CdSe/MPA, CdSe/MBA e CdSe/MUA.

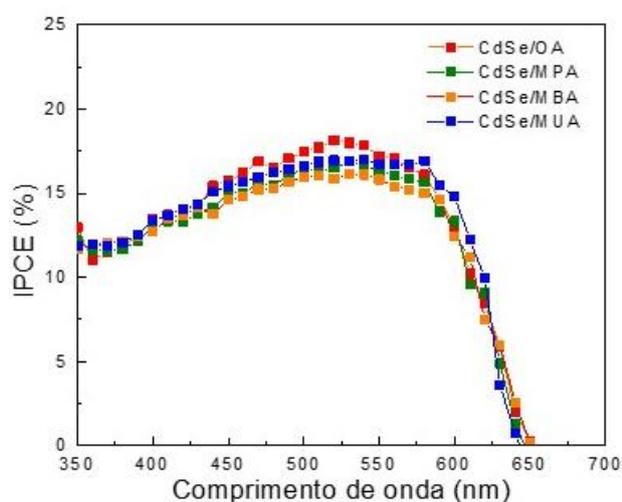


Figura 45. IPCE dos dispositivos das células solares sensibilizadas com CdSe encapsulados com ácido oleico (OA), ácido 4-mercaptopropiônico (MPA), ácido 3-mercaptobenzóico (MBA) e ácido 11-mercaptoundecanóico (MUA).

Como pode ser observado na Figura 45, todos os dispositivos montados com CdSe encapsulados com diferentes moléculas apresentaram aproximadamente o mesmo perfil. Embora como observado pelos testes de TGA, solubilidade, RMN e pelas imagens de MET a troca de encapsulante tenha sido realizada com sucesso, durante a troca ocorre certa aglomeração das partículas o que pode ter prejudicado o comportamento dos dispositivos, bem como a perda no efeito do confinamento quântico. Para aplicação em células solares, neste trabalho não foi observado melhoras significativas que justifique a troca de ligantes. Porém quando o objetivo é adquirir pontos quânticos solúveis em solventes mais polares, a modificação da superfície é mais eficaz em manter o comportamento característico dessas partículas, como espectros com picos bem definidos no UV-Vis, espectros de emissão que apresentem picos intensos, e, principalmente, nas imagens de MET uma maior dispersão das partículas do ponto quântico. Desde que seja selecionado um encapsulante com características semelhantes ao MUA.

Conclusões

6. CONCLUSÕES

A síntese de pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe através de precursor organometálico é um método relativamente simples e que permite a obtenção de partículas com formato e tamanho controlados. Através de análises de espectroscopia UV-Vis, de fluorescência, DRX, eletroquímica e MET verificou-se que o ponto quântico de CdS possui comportamento mais próximo de semicondutor *bulk*, uma vez que o tamanho da sua partícula é maior que o raio de Bohr do éxciton correspondente. Adicionalmente, através destas análises concluiu-se que há um maior confinamento quântico para o CdSe e CdTe, sendo que este último apresenta um éxciton mais estável de acordo com o valor da energia de ligação do par elétron-buraco. Através dos valores de HOMO e LUMO obtidos pelas análises eletroquímicas, verificou-se que todos os pontos quânticos sintetizados podem ser aplicados na sensibilização do TiO₂ em células solares, pois possuem LUMO com energia superior ao LUMO do TiO₂, permitindo que haja a transferência de elétrons. O ponto quântico de CdSe apresentou a maior diferença energética entre estes níveis, sendo um bom candidato para a montagem dos dispositivos fotovoltaicos. De fato, os dispositivos sensibilizados com os pontos quânticos de CdSe e CdTe apresentaram as maiores eficiências e fatores de preenchimento.

A metodologia proposta para realizar a troca de ligantes demonstrou-se eficaz e simples comparada com outras rotas descritas na literatura, que utilizam aquecimento e refluxo. A troca do ligante OA por MBA, MPA e MUA foi evidenciada através de análises de TGA, solubilidade, espectroscopia UV-Vis, fluorescência, ¹H-RMN e ¹³C-RMN. Através das análises de RMN foi possível verificar a orientação dos ligantes sobre a superfície do CdSe, concluindo-se que há mais de uma orientação preferencial. Ligantes com pequeno comprimento molecular diminuí a estabilidade dos pontos quânticos. Moléculas com tamanhos superiores a 1,3 nm, como MUA e OA, evitam a aproximação dos pontos quânticos mantendo as suas partículas distantes por efeito estérico e resistindo as atrações coulombicas CdSe-CdSe, mantendo o efeito do confinamento quântico. A troca de ligantes melhorou de forma significativa o desempenho do dispositivo fotovoltaico. O fato de os encapsulantes possuírem diferentes formas de interagir com a superfície do CdSe permite que os pontos quânticos sejam dispersos em diferentes solventes, como CdSe/MUA em água – ampliando as possibilidades de aplicação deste material.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Relatório Brundtland. "*O Nosso Futuro Comum*" - Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (1987).
2. <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id=12251>. July 25, 2013.
3. Gratzel, M., Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy, *Phil. Trans. R. Soc. A* (2007) 365, 993–1005
4. Li, S. L., Jiang, K. J., Shao, K. F., & Yang, L. M., 2006, n. 26, p. 2792-2794.
5. Li, B., Wang, L., Kang, B., Wang, P., & Qiu, Y., 2006, v. 90, n. 5, p. 549-573.
6. Kamat, P. V. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, Vol. 111, No. 7, pp. 2834-2860, 1932-7447.
7. Grätzel, Michael. *Nature*, 2001, v. 414, n. 6861, p. 338-344.
8. Cheng, Zhengdong. INTECH Open Access Publisher, 2011.
9. Vallêra, A. M., 2006 p. 10 - 16.
10. Ivan S. Oliveira , Vitor L. B. De Jesus, 2011, 2ª ED.
11. H. Spanggaard, F. C. Krebs, *Sol*, 2004, 83, 125.
12. Floyd, Thomas L. PEARSON Prentice hall, 2008.
13. Robert L. Boylestad, and Louis Nashelsky, 2008, Nineth edition, Prentice Hall.
14. http://www2.pv.unsw.edu.au/nsite-files/pdfs/UNSW_Understanding_the_p-n_Junction.pdf
15. Ana Flávia Nogueira, Tese de doutorado, UNICAMP, 2001.
16. Smart, L. V.; Moore, E. Chapman & Hall, London, 1992.
17. Gerischer, H.; *Z. Physik. Chem.* (1960) 26, 223-47, 325-38.

-
18. Gerischer, H. Frankfurt, **1961**, v. 27, p. 48-79.
 19. Gerischer, Heinz. *Electrochimica Acta*, **1990**, v. 35, n. 11, p. 1677-1699.
 20. Nozik, Arthur J.; Memming, Rüdiger. *The Journal of Physical Chemistry*, **1996**, v. 100, n. 31, p. 13061-13078.
 21. H. O. Finklea. Elsevier, New York - USA (**1988**).
 22. Santos, A. J. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Física, Maceió – AL, Maio (**2010**).
 23. <http://photochemistry.wordpress.com>
 24. Fujishima, Akira, **1972**, v. 238, p. 37-38.
 25. M.K. Nazeeruddin, A.Kay, I.Rodicio, R.Humphry-Baker e M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6382.
 26. Ekimov, A. I.; Onushchenko, A. A. *JETP Lett.* **1981**, 34, 345–349.
 27. Reimann, S. M.; Manninen, M. *Reviews of Modern Physics*, **2002**, v. 74, n. 4, p. 1283.
 28. Bawendi, M. C.; Steigerwald, M. L.; Brus, L. E. *Annual Review of Physical Chemistry*, **1990**, 41, 477. -
 29. Jang, E.; Jun, S.; Pu, L. *Chem. Comm.* **2003**, 2964–2965.
 30. Quispe Bautista, J. E.; Dissertação, UFAL, **2013**.
 31. Steckel, J.S.; Snee, P.; Coe-Sullivan, S.; Zimmer, J.R.; Halpert, J.E.; Anikeeva, P.; Kim, L.A.; Bulovic, V.; Bawendi, M.G. *Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5796–5799.
 32. Debasis Bera, Lei Qian, Teng-Kuan Tseng and Paul H. Holloway, *Materials*, **2010**, 3, 2260-2345.
 33. Freitas Neto, A.; Dissertação, UFU, **2013**.
 34. Frenkel, J. *Physical Review*, **1931**, 37: 17.

-
35. Miller, R. J. D.; McLendon, G. L.; Nozik, A. J.; Wiley-VCH, Ed. New-York, **1995**.
 36. Ekimov, A. I.; Onushchenko, A. *Soviet Physics Semiconductors-Ussr*, **1982**, *16*, 775.
 37. Efros, A. L.; Efros, A. L. *Soviet Physics Semiconductors-Ussr*, **1982**, *16*, 772.
 38. Papavassiliou, G. C. *Journal of Solid State Chemistry*, **1981**, *40*, 330.
 39. Vogel, R.; Hoyer, P.; Weller, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3183.
 40. Wang, Y.; Suna, A.; Mahler, W.; Kasowski, R. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 7315.
 41. Vogel, R.; Pohl, K.; Weller, H. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *174*, 241.
 42. Bentolila, L. A., Michalet, X., & Weiss, S., **2008**, Volume 12, Chapter 3, 53-81.
 43. X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir e S. Weiss, *Science*, **2005**, vol. 307, n.º 5709, pp. 538-544.
 44. Hagfeldt, Anders; Graetzel, Michael. *Chemical Reviews*, **1995**, v. 95, n. 1, p. 49-68.
 45. O'regan, Brian; Grfitzeli, M. *Nature*, **1991**, v. 353, n. 6346, p. 737-740.
 46. Serpone, N., Borgarello, E., & Gratzel, M. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, **1984**, Vol. 6, pp. 342-344, 0022-4936.
 47. Nozik, A. J. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, **2002**, Vol. 14, No. 1-2, pp. 115-120, 1386-9477.
 48. Gorer, S., & Hodes, G., *Journal of Physical Chemistry*, **1994**, Vol. 98, No. 20, pp. 5338-5346, 0022-3654.
 49. Hodes, G. *Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, Vol. 112, No. 46, pp. 17778-17787, 1932-7447.
 50. Moreels, I., Lambert, K., De Muynck, D., Vanhaecke, F., Poelman, D., Martins, J. C., *Chemistry of Materials*, **2007**, Vol. 19, 25, pp. 6101-6106, 0897-4756.

-
51. Klimov, Victor I. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, v. 110, n. 34, p. 16827-16845.
 52. Y. Takeda, T., **2010**, 94, 1399–1405.
 53. Mora-Seró, Iván; Bisquert, Juan. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2010**, v. 1, n. 20, p. 3046-3052.
 54. Yoffe, A. D. *Advances in Physics*, **2001**, v. 50, n. 1, p. 1-208.
 55. Kevin Tvrdy, Pavel A. Frantsuzov, and Prashant V. Kamat. *PNAS*, **2011**, 108: 29-34;
 56. Bang, Jin Ho; Kamat, Prashant V., **2009**, v. 3, n. 6, p. 1467-1476.
 57. Shalom, M., Dor, S., Ruhle, S., Grinis, L., & Zaban, A. *Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, Vol. 113, No. 9, pp. 3895-3898, 1932-7447.
 58. Zhou, J., Song, B., Zhao, G. *App. Ph. A*. **2012**, v. 107, n. 2, p. 321-331.
 59. R. A. Sperling, and W. J. Parak. *Trans. R. Soc. A*, **2010**, 368, 1333–1383.
 60. Sakura, T., Takahashi, T., Kataoka, K. & Nagasaki, Y. *Sci*. **2005**, 284, 97–101.
 61. Döllefeld, H., Hoppe, K., Kolny, J., Schilling, K., Weller, H. & Eychmüller, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 4747–4753.
 62. Yu, W. William; Wang, Y. Andrew; Peng, Xiaogang. *Chemistry of Materials*, **2003**, v. 15, n. 22, p. 4300-4308.
 63. Yu, W. William; Peng, Xiaogang. *Angewandte Chemie International Edition*, **2002**, v. 41, n. 13, p. 2368-2371.
 64. Lee, S., Lee, K., Kim, W. D., Lee, S., Shin, D. J., & Lee, D. C. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, v. 118, n. 41, p. 23627-23634.
 65. Barbe, J. C, Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Lenzmann, F.; Shklover, V.; and Michael Graetzel; *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**, 80, 3157–71.

-
66. Bischoff, Brian L.; Anderson, Marc A. *Chemistry of Materials*, **1995**, V. 7, N. 10, P. 1772-1778.
 67. Anderson, Marc A.; Gieselmann, Mary J.; Xu, Qunying. *Journal of Membrane Science*, **1988**, V. 39, N. 3, P. 243-258.
 68. A. P. Alivisatos. *Science, New Series*, **1996**, Vol. 271, No. 5251, pp. 933-937.
 69. Peng, X., Wickham, J., and Alivisatos, A. P. *Journal Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 5343-5344.
 70. Franzl, T., Klar, T. A., Schietinger, S., Rogach, A. L., & Feldmann, J. *Nano Lett*, **2004**, 4: 1599–1603.
 71. Peter Reiss. Springer Wien, **2008**, NewYork, p. 35.
 72. Ekimov AI, Hache F, Schanne-Klein MC, Ricard D, Flytzanis C, Kudryavtsev IA. *Journal of the Optical Society of America B*, **1993**, Optical Physics 10: 100–107.
 73. Anjana Bagga, P. K. Chattopadhyay, Subhasis Ghosh, **2005**, <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0503612>
 74. Scher, E.C., Manna L, Alivisatos A.P. *Philos. Trans. R. Soc. London*, **2003**, Ser. A; 361: 241–255.
 75. D. O. Demchenko and Lin-Wang Wang, *Physical Review B*, **2006**, Vol. 73; 15;
 76. M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi, Al. L. Efros, and M. Rosen, *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, 75, 3728.
 77. Amelia, M., Lincheneau, C.; Silvi, S.; Credi, A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 5728.
 78. Grahn, H.T. New York: World Scientific Publishing, (**1999**). 183p.
 79. Nozik, A. J. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**. 52: p. 193–231.
 80. Medintz, I.L.; Matoussi, H.; Clapp, A. R.; *Int. J. Nanomed.* **2008**, 3, 151.
 81. Madelung O, Schulz M, Weiss H; **1982**, vol. III/17b. Springer, Berlin.

-
82. Singh, Jasprit. McGraw-Hill College, **1993**.
83. Yu, W. W., Qu, L., Guo, W., & Peng, X. Chemistry of Materials, **2003**, 15(14), 2854-2860.
84. Anusorn Kongkanand, Kevin Tvrdy, Kensuke Takechi, Masaru Kuno, and Prashant V. Kamat, Quantum Dot Solar Cells. J. Am. Chem. Soc. **2008**, Vol. 130, No. 12.
85. Nair, P. S., Radhakrishnan, T., Revaprasadu, N., Kolawole, G., & O'Brien, P. Journal of Materials Chemistry. **2002**. 12.9: 2722-2725.
86. Talapin, D. V., Haubold, S., Rogach, A. L., Kornowski, A., Haase, M., & Weller, H. The Journal of Physical Chemistry B, **2001**, 105.12 : 2260-2263.
87. Bandaranayake, R. J., Wen, G. W., Lin, J. Y., Jiang, H. X., & Sorensen, C. M. Applied physics letters, **1995**, 67.6: 831-833.
88. Talapin, D. V., Rogach, A. L., Mekis, I., Haubold, S., Kornowski, A., Haase, M., & Weller, H. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **2002**, 202.2: 145-154.
89. Catriona O'Sullivan, Robert D. Gunning, Ambarish Sanyal, Christopher A. Barrett, Hugh Geaney, Fathima R. Laffir, Shafaat Ahmed, and Kevin M. Ryan. Journal AM. CHEM. SOC. **2009**, 131, 12250–12257.
90. Manickathai, K.; Viswanathan, S. Kasi; Alagar, M. Indian Journal of Pure & Applied Physics, **2008**, v. 46, n. 8, p. 561.
91. R. Elilarassi, S. Maheshwari, G. Chandrasekaran, Optoelectronics And Advanced Materials, Rapid Communications Vol. 4, No. 3, March **2010**, p. 309 – 312.
92. Tang, A. W., Teng, F., Xiong, S., Gao, Y. H., Liang, C. J., & Hou, Y. B. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2007**, 192.1: 1-7.
93. Shenouda, Atef Y., and M. El Sayed. Ain Shams Engineering Journal, **2015**, 6.1: 341-346.

-
94. B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Publisher: Addison-Wesley, **1956**, ISBN/ASIN: 0201610914.
 95. Sherrer, P. Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, 26 September, **1918**, 98.
 96. Cademartiri, Ludovico et al. Journal of the American Chemical Society, **2006**, v. 128, n. 31, p. 10337-10346.
 97. Rietveld, H. Journal of applied Crystallography, **1969**, v. 2, n. 2, p. 65-71.
 98. Caglioti, G.; Paoletti, A. T; Ricci, F. P. Nuclear Instruments, **1958**, V. 3, N. 4, P. 223-228.
 99. C. B. Murray, D. J. Noms, and M. G. Bawendi. Journal Am. Chem. Soc. , **1993**, Vol.115, 8706-8715.
 100. Mohamed, M.B., Tonti, D., Al-Salman, A., Chemseddine, A., and Chergui, M. Journal Phys. Chem. B, **2005**, 109, 10533-1053.
 101. Manjunatha Pattabi and Saraswathi Amma B., J. New Mat. Electrochem. Systems, **2007**, 10, 43-47.
 102. Matthew Wright, Ashraf Uddin, **2012**, 107, 87–111.
 103. Pralay K. Santra and Prashant V. Kamat. Journal Am. Chem. Soc. **2013**, 135, 877–885.
 104. Inamdar, S. N.; Ingole, P. P.; Haram, S. K. ChemPhysChem **2008**, 9, 2574–2579.
 105. Ingole, P. I.; Markad, G. B.; Saraf, D.; Tatikondewar, L.; Nene, O.; Kshirsagar, A.; Haram, S. K. Journal Phys. Chem. C, **2013**, 117, 7376–7383.
 106. Bard, Allen J.; Ding, Zhifeng; Myung, Noseung. Springer Berlin Heidelberg, **2005**. p. 1-57.
 107. Kuçur, Erol; Bücking, Wendelin; Nann, Thomas. Microchimica Acta, **2008**, V. 160, N. 3, P. 299-308.

-
108. Yunchao Li, Haizheng Zhong, Rui Li, Yi Zhou, Chunhe Yang, and Yongfang Li, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 1705–1716.
109. Haram, S.K.; Kshirsagar, A.; Gujarathi, Y.D.; Ingole, P.P.; Nene, O.A.; Markad, G.B.; Nanavati, S.P. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 6243.
110. Chung, I., Lee, B., He, J., Chang, R. P., & Kanatzidis, M. G. *Nature*, **2012**, v. 485, n. 7399, p. 486-489.
111. Grätzel, Michael. *Inorganic chemistry*, **2005**, v. 44, n. 20, p. 6841-6851.
112. Cahen, D.; Hodes, G.; Graetzel, M.; Guillemoles, J. F.; Riess, I. *J. Phys. Chem.*, **2000**, 104, 2053.
113. Grätzel, Michael. *Nature*, **2001**, v.414, n.6861: p. 338-344.
114. Graetzel, M. Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, **1997**; p 353.
115. Gerischer, H.; Luebke, M. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, **1986**, v. 204, n. 1-2, p. 225-227.
116. Vogel, Ralf; Pohl, Klaus; Weller, Horst. *Chemical Physics Letters*, **1990**, v. 174, n. 3-4, p. 241-246.
117. Kohtani, S.; Kudo, A.; Sakata, T. *Chemical Physics Letters*, **1993**, v. 206, n. 1-4, p. 166-170.
118. Vogel, R.; Hoyer, P.; Weller, H. *The Journal of Physical Chemistry*, **1994**, v. 98, n. 12, p. 3183 - 3188.
119. Peter, L. M.; Wijayantha, K. G. U.; Riley, D. J.; Waggett, J. P. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 8378.
120. B. R. Saunders and M. L. Turner, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2008**, 138, 1
121. E. Arici, D. Meissner, F. Schaffler and N. S. Sariciftci, *Int. J. Photoenergy*, **2003**, v. 5, p. 199-208.
122. E. Arici, N. S. Sariciftci and D. Meissner, *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, 13, 165.

-
123. Gratzel, M. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2001**, v. 22, p. 7–13,
124. Bischoff, Brian L.; Anderson, Marc A. *Chemistry of materials*, **1995**, v. 7, n. 10, p. 1772 - 1778.
125. W. Jih-Jen, C. Guan-Ren, L. Chia-Chun, W. Wei-Ting, C. Jen-Sue. *Nanotechnology*, **2008**, 19, 105702.
126. R. T. Ribeiro, J. M. M. Dias, G. A. Pereira, D. V. Freitas, Mariana Monteiro, P.E. Cabral Filho, R. A. Raele, A. Fontes, M. Navarro, B. S. Santos. *Green Chem.*, **2013**, 15, 1061.
127. Hua Wang, Yusong Bai, Hao Zhang, Zhonghao Zhang, Jinghong Li, Lin Guo. *Journal Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 16451–16455.
128. Wen-Tao Sun, Yuan Yu, Hua-Yong Pan, Xian-Feng Gao, Qing Chen, and Lian-Mao Peng. *Journal. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1124-1125.
129. Matthew Wright, Ashraf Uddin, **2012**, 107, 87–111.
130. Tétreault, Nicolas; Grätzel, Michael, **2012**, v. 5, n. 9, p. 8506-8516.
131. Lokteva, I., Radychev, N., Witt, F., Borchert, H., Parisi, J., & Kolny-Olesiak, J. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, v. 114, n. 29, p. 12784-12791.
132. A.K.Singh, V.Viswanath, V.C.Janu. *Journal of Luminescence*, **2009**, 129, p. 874 – 878.
133. Leatherdale, C. A.; Woo, W.-K.; Mikulec, F. V.; Bawendi, M. G. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 7619–7622.
134. Yang, Y., Yu, M., Yan, T. T., Zhao, Z. H., Sha, Y. L., & Li, Z. J. *Bioorganic & medicinal chemistry*, **2010**, v. 18, n. 14, p. 5234-5240.
135. Zhang, Ling; He, Rong; Gu, Hong-Chen. *Applied Surface Science*, **2006**, v. 253, n. 5, p. 2611-2617.
136. Jadhav, N. V., Prasad, A. I., Kumar, A., Mishra, R., Dhara, S., Babu, K. R., & Vatsa, R. K. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2013**, v. 108, p. 158-168,

-
137. Webber, D.H. and Brutchey, R. L.; J.Am.Chem.Soc. **2012**, 134, 1085 – 1092.
138. Pérez-Mirabet, L., Surinyach, S., Ros, J., Suades, J., & Yáñez, R. Materials Chemistry and Physics, **2012**, v. 137, n. 2, p. 439-447.
139. Aldana, Jose; Wang, Y. Andrew; Peng, Xiaogang. Journal of the American Chemical Society, **2001**, v. 123, n. 36, p. 8844-8850.