

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais
e de Minas

Tese de Doutorado

Síntese ambientalmente sustentável e aplicação fotovoltaica de
pontos quânticos Cu-In-S e Zn-Cu-In-S

Autor: Josué Coelho do Amaral Júnior
Orientador: Prof. Dr. Herman Sander Mansur

2021

Josué Coelho do Amaral Júnior

Síntese ambientalmente sustentável e aplicação fotovoltaica de pontos quânticos Cu-In-S e Zn-Cu-In-S

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Herman Sander Mansur

Belo Horizonte

Universidade Federal de Minas Gerais - Escola de Engenharia

2021

A485s

Amaral Júnior, Josué Coelho do.

Síntese ambientalmente sustentável e aplicação fotovoltaica de pontos quânticos Cu-In-S e Zn-Cu-In-S [recurso eletrônico] / Josué Coelho do Amaral Júnior. – 2021.

1 recurso online (xxviii, 181 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Herman Sander Mansur.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 179-181.

Bibliografia: f. 161-178.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses.
3. Nanomateriais - Teses. 4. Pontos quânticos - Teses. I. Mansur, Herman Sander, 1962-. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 620(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Tese intitulada "**Síntese Ambientalmente Sustentável e Aplicação Fotovoltaica de Pontos Quânticos Cu-In-S e Zn-Cu-In-S**", área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais, apresentada pelo candidato **Josué Coelho do Amaral Júnior**, para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Herman Sander Mansur
Orientador - Dr. (UFMG)

Herman
Sander
Mansur:48804
525649

Assinado de forma digital por
Herman Sander
Mansur:48804525649
DN: cn=Herman Sander,
Mansur:48804525649, ou=UFMG,
Universidade Federal de Minas
Gerais, ou=UFMG, ou=BR
Data: 2021.04.23 10:55:17
-0700

Prof^a. Anielle Christine Almeida Silva, Dr^a.,
Universidade Federal de Alagoas (UFAL)

Prof. Marco Antônio Schiavon, Dr.,
Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ)

Prof^a. Isadora Cota Carvalho, Dr^a.,
(Unilavras)

Dr^a. Alexandra Ancelmo Piscitelli Mansur
(PDS-CNPq)

Alexandra Ancelmo
Piscitelli
Mansur:97099953672

Assinado de forma digital por
Alexandra Ancelmo Piscitelli
Mansur:97099953672
DN: cn=Alexandra Ancelmo Piscitelli,
Mansur:97099953672, ou=UFMG,
Universidade Federal de Minas Gerais, ou=UFMG, ou=BR
Data: 2021.04.23 10:55:17

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice, PhD.
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 27 de abril de 2021

Agradecimentos

Agradeço a todos que contribuíram de todas as formas para que esse trabalho fosse possível, em especial:

Ao Professor Doutor Herman Sander Mansur pela orientação, dedicação e ensinamentos, que possibilitaram a execução desse projeto;

À Doutora Alexandra Ancelmo Piscitelli Mansur, pelos ensinamentos, suporte e acompanhamento no dia-a-dia de trabalho;

Aos meus colegas e amigos, Isadora Cota Carvalho, Alice Gameiro Leonel, Anderson Caires de Jesus, Aislan Esmeraldo Paiva e Nádia Sueli Vieira Capanema pelo suporte em diversas etapas desse projeto e pela companhia e bom humor no dia a dia;

À minha família, Josué Coelho do Amaral, Roseli Nogueira do Amaral e Daniela Nogueira do Amaral por todo o suporte ao longo de toda minha vida;

Ao CeNano²I, laboratório Lasmats e Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais pela infraestrutura e suporte fundamentais para execução desse projeto;

Aos órgãos de fomento CNPq e Capes pelo auxílio financeiro.

Sumário

Agradecimentos	VI
Sumário.....	VII
Lista de Figuras.....	XI
Lista de Tabelas.....	XXI
Lista de Notações	XXIII
Resumo.....	XXVI
Abstract.....	XXVIII
1. Introdução	1
2. Objetivos	4
2.1 Objetivos Específicos	4
3. Revisão Bibliográfica.....	5
3.1. Semicondutores	5
3.2. Confinamento Quântico.....	8
3.3. Pontos Quânticos	11
3.4. Pontos Quânticos Núcleo/Casca	14
3.5. Defeitos Pontuais	8
3.6. Síntese de Pontos Quânticos	16
3.7. Agentes Estabilizantes Poliméricos	20
3.8. Biopolímeros	20
3.9. Carboximetilcelulose	21
3.10. Células Solares	22
4. Procedimento Experimental	32
4.1. Materiais.....	32
4.1.1. Pontos Quânticos	32
4.1.2. Foeletrodos de TiO ₂ /ZCIS.....	32

4.2. Síntese de Pontos Quânticos CIS e ZCIS	32
4.3. Fabricação e Montagem das Células Fotovoltaicas de TiO ₂ Sensibilizadas com CIS e ZCIS.....	35
4.3.1. Fotoeletrodo de TiO ₂ /ZCIS: Célula Fechada.....	39
4.3.2. Fotoeletrodo de TiO ₂ /ZCIS: Célula Fotoeletroquímica	39
4.3.3. Eletrólito	42
4.3.4. Contra Eletrodo CuZn/CuS.....	44
4.4. Ensaios de Caracterização.....	45
4.4.1. Espectroscopia UV-Vis.....	45
4.4.2. Curva Tauc.....	46
4.4.3. Fotoluminescência, Fotoluminescência 3D e Tempo de Vida da Fotoluminescência.	46
4.4.4. Espalhamento Dinâmico de Luz e Potencial Zeta.....	47
4.4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão	47
4.4.6. Difração de Raios X.....	47
4.4.7. Espectroscopia de Infravermelho	48
4.4.8. Espectroscopia de Fotoelétrons por Emissão de Raios X	48
4.4.9. Rendimento Quântico.....	48
4.4.10. Microscopia Eletrônica de Varredura e Mapeamento Elementar	49
4.4.11. Microscopia de Força Atômica	49
4.4.12. Fluorescência de Raios X.....	49
4.4.13. Caracterização Fotoeletroquímica	49
5. Resultados e Análises: Síntese e Caracterização de Pontos Quânticos CIS e ZCIS	53
5.1. Porcentagem de Cobre	53
5.1.1. Análise Visual.....	54
5.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão	55
5.1.3. Absorção UV-Vis e Curva Tauc.....	58
5.1.4. Fotoluminescência	61

5.1.5. Fluorescência de Raios X.....	65
5.1.6. Potencial Zeta e Diâmetro Hidrodinâmico.....	67
5.1.7. Espectroscopia Infravermelho	68
5.1.8. Rendimento Quântico.....	70
5.2. Razão Molar In:S.....	70
5.2.1. Análise Visual.....	71
5.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão	72
5.2.3. Absorção UV-Vis e Curva Tauc.....	74
5.2.4. Fotoluminescência	76
5.2.5. Fluorescência de Raios X.....	81
5.2.6. Potencial Zeta e Diâmetro Hidrodinâmico.....	82
5.2.7. Espectroscopia Infravermelho	84
5.2.8. Rendimento Quântico.....	85
5.3. Temperatura do Tratamento Térmico	86
5.3.1. Análise Visual.....	86
5.3.2. Absorção UV-Vis e Curva Tauc.....	87
5.3.3. Fotoluminescência	89
5.4. Casca de ZnS – ZCIS.....	91
5.4.1. Absorção UV-Vis e Curva Tauc.....	92
5.4.2. Fotoluminescência	93
5.4.3. Rendimento Quântico.....	96
5.4.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão	96
5.4.5. Fotoluminescência 3D.....	100
5.4.6. Espectroscopia de Fotoelétrons por Emissão de Raios X	103
5.4.7. Diagrama de Bandas.....	111
5.5. Conclusões	113
6. Resultados e Análises: Desenvolvimento, Montagem e Caracterização de Fotoeletrodos de Filmes de TiO ₂ Sensibilizado com Pontos Quânticos CIS e ZCIS ..	115

6.1. Camada de TiO ₂	115
6.2. Caracterização Nanopartículas de TiO ₂	120
6.2.1. Absorção UV-Vis e Curva Tauc.....	120
6.2.2. Difração de Raios X.....	122
6.3. Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia.....	123
6.4. Mapeamento de Elementos.....	124
6.5. Fotoluminescência 3D.....	126
6.6 Espectroscopia de Infravermelho.....	128
6.7. Espectroscopia de Fotoelétrons por Emissão de Raios X.....	129
6.8. Microscopia de Força Atômica.....	133
6.9. Testes da Célula Solar e Fotoeletroquímica TiO ₂ /ZCIS.....	134
6.9.1. Prova Conceitual da Sensibilização com CIS e ZCIS.....	134
6.9.2. Efeito da Densidade de Sensibilização ZCIS na Camada de TiO ₂	137
6.9.3. Sensibilização com Co-Solvente.....	145
6.9.4. Fotoestabilidade.....	152
6.9.5. Influência do Rendimento Quântico nas Propriedades Fotoeletroquímicas.....	153
6.10. Conclusões.....	156
7. Conclusões Gerais.....	158
8. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	159
9. Contribuições Originais para a Literatura.....	160
9.1. Publicações em Revistas Internacionais Especializadas.....	160
9.2. Resumos Expandidos Publicados em Anais de Congressos.....	160
10. Referências Bibliográficas.....	161
11. Apêndice.....	179
11.1. Análise Estatística de Variância (ANOVA).....	179
12. Anexo: Publicações.....	Error! Bookmark not defined.

Lista de Figuras

Figura 3.1 - Tipos de defeitos pontuais em estruturas cristalinas.	8
Fonte: Autor.	
Figura 3.2 - Modelos de nanoestruturas de semicondutores. Fonte:	12
Autor.	
Figura 3.3 - Influência do raio do ponto quântico no tamanho da.....	13
banda proibida. Fonte: Autor.	
Figura 3.4 - Configurações sugeridas para as bandas proibidas de	14
pontos quânticos núcleo casca. Fonte: Autor.	
Figura 3.5 - Troca de cátions para a formação da casca ZnS. Fonte:	14
Autor.	
Figura 3.6 - Formação da liga $\text{CuInS}_2\text{-ZnS}$ através da troca de.....	15
cátions. Fonte: Autor.	
Figura 3.7 - Exemplo simplificado de síntese de pontos quânticos.....	16
pelo método <i>top-down</i> . Fonte: Autor.	
Figura 3.8 - Estrutura química da celulose. (Mansur, et al., 2017).	20
Figura 3.9 - Estrutura química da carboximetilcelulose sal de sódio.....	21
(Mansur, et al., 2017).	
Figura 3.10 - Espectro solar e região de absorção de energia por.....	22
PQs CuInS_2 Fonte: Imagem: Autor; Dados: ASTM G -173; Madan, et al., 2014).	
Figura 3.11 - Modelo simplificado de uma célula solar genérica.....	23
Fonte: Autor.	
Figura 3.12 - Valores de CBM e VBM para diversos materiais (sólido.....	25
estendido) (Adaptado de Bard, Parsons e Jordan, 1985; Xu e Schoonen, 2000; Gratzel, 2001, Haynes, 2014; Liu e Hua, 2015).	

Figura 3.13 - Exemplos esquemáticos de células solares e diagramas de bandas. a) Células sensibilizada por PQ. b) Célula Schottky. c) Célula solar de heterojunção. Fonte: Autor.	27
Figura 3.14 - Curva J-V genérica com marcação dos pontos V_{oc} , J_{sc} , P_{max} , V_{Pmax} e J_{Pmax} . Fonte: Autor.	29
Figura 3.15 - Curva J-V para fotocélulas de TiO_2 sensibilizadas com pontos quânticos $CuInS_2$ estabilizados por (a) ácido oleico e (b) ácido mercaptopropiônico. (Adaptado de Chang, et al., 2013).	31
Figura 4.1 - Processo de síntese dos pontos quânticos CIS e ZCIS. Fonte: Autor.	33
Figure 4.2 - Representação dos principais caminhos possíveis para as cargas fotogeradas dentro da célula fotovoltaica de TiO_2 sensibilizado com pontos quânticos ZCIS. Fonte: Autor.	37
Figure 4.3 - Esquematização dos mecanismos de funcionamento da célula fotovoltaica de TiO_2 sensibilizado com pontos quânticos ZCIS. Fonte: Autor.	38
Figura 4.4 – Montagem da célula fotovoltaica de TiO_2 sensibilizado com pontos quânticos. Fonte: Autor.	39
Figura 4.5 - Processo de fabricação do fotoeletrodo de TiO_2 . Fonte: Autor.	40
Figure 4.6.- Processo de sensibilização da camada de TiO_2 . Fonte: Autor.	41
Figura 4.7 - Metodologia usada para nomear amostras de fotoeletródos de TiO_2 sensibilizados com pontos quânticos.	42
Figura 4.8 - Processo de fabricação do contra eletrodo $CuZn/CuS$. Fonte: Autor.	45
Figura 4.9 - Esquema da montagem para caracterização eletroquímica utilizando 2 eletrodos. (a) célula fotovoltaica avaliada, (b) equipamento de leitura da corrente e controle da tensão, (c)	50

computador para processamento de dados, (d) fonte de iluminação.

Fonte: Autor.

- Figura 4.10 - Esquema da montagem para caracterização..... 51
 eletroquímica utilizando 3 eletrodos. (a) eletrodo de trabalho, (b) eletrodo de referência, (c) contra eletrodo, (d) eletrólito, (e) fonte de iluminação, (f) equipamento de leitura da corrente e controle da tensão, (g) computador para processamento de dados. Fonte: Autor.
- Figura 4.11 - Espectro de emissão do LED usando nos ensaios de..... 52
 caracterização eletroquímica.
- Figura 5.1 - Fotografias sob luz ambiente e luz ultravioleta das..... 54
 amostras de CIS sintetizadas com diferentes porcentagens de cobre.
- Figura 5.2 - Imagem de MET da amostra CIS_6%_1:2_1TT com..... 56
 ampliação de 30.000 vezes.
- Figura 5.3 - Imagem de MET da amostra CIS_10%_1:2_1TT com..... 57
 ampliação de 30.000 vezes.
- Figura 5.4 - Histograma com distribuição de tamanho das..... 58
 nanopartículas das amostras CIS_6%_1:2_1TT e CIS_10%_1:2_1TT.
- Figura 5.5 - Curvas de absorção UV-Vis das amostras de CIS..... 59
 sintetizadas com diferentes porcentagens de adição de cobre.
- Figura 5.6 - Estimativa da energia de banda proibida através da..... 60
 curva Tauc das amostras de CIS sintetizadas com diferentes porcentagens de cobre.
- Figura 5.7 - Representação da Lei de Vegard para o material..... 61
 CuInS₂ e evolução da energia de banda proibida de pontos quânticos CIS com diferentes porcentagens de adição de cobre.

Figura 5.8 - Curvas de fotoluminescência das amostras de CIS.....	62
sintetizadas com diferentes porcentagens de cobre (comprimento de onda de excitação de 435 nm).	
Figura 5.9 - Intensidades de fotoluminescência dos picos de.....	63
emissão em 545 nm e 660 nm das amostras de CIS com crescentes concentrações de cobre (0-10%).	
Figura 5.10 - Curvas de decaimento da fotoluminescência e tempo.....	65
de vida médio (τ_m) do pico 545 nm (a) e pico 680 nm (b) apresentados pelas amostras CIS_6%_1:2_1TT e CIS_10%_1:2_1TT.	
Figura 5.11 - Razões molares em porcentagem das quantidades de.....	66
reagentes utilizados na síntese e medidos pelo método de fluorescência de Raios X das amostras CIS_6%_1:2_1TT (a) e CIS_6%_1:2_1TT (b).	
Figura 5.12 - Resultado de (a) potencial Zeta e (b) diâmetro.....	67
hidrodinâmico das amostras CIS_6%_1:2_1TT e CIS_10%_1:2_1TT.	
Figura 5.13 – Espectro de absorção no Infravermelho das amostras.....	69
de (a) CMC pura, (b) CIS_6%_1:2_1TT e (c) CIS_10%_1:2_1TT.	
Figura 5.14 - Rendimento quântico das amostras CIS_6%_1:2_1TT.....	70
e CIS_10%_1:2_1TT.	
Figura 5.15 - Fotografias sob luz ambiente e luz ultravioleta das.....	71
amostras de CIS sintetizadas com diferentes razões In:S.	
Figura 5.16 - Imagem de MET da amostra CIS_6%_1:1_1TT com.....	73
ampliação de 30.000 vezes.	
Figura 5.17 - Histograma da distribuição de diâmetros das amostras.....	74
de CIS_6%_1:1_1TT e CIS_6%_1:2_1TT.	
Figura 5.18 - Curvas de absorção UV-Vis das amostras de CIS.....	75
sintetizadas com diferentes razões In:S.	

Figura 5.19 - Estimativa da energia de banda proibida através da curva Tauc das amostras de CIS sintetizadas com diferentes razões In:S.	76
Figura 5.20 - Curvas de fotoluminescência das amostras de CIS sintetizadas com diferentes razões In:S (comprimento de onda de excitação de 435 nm).	77
Figura 5.21 - Variação da intensidade de fotoluminescência dos picos em (a) 540 nm e (b) ~670 nm.	78
Figura 5.22 - Curvas de decaimento da fotoluminescência e tempo de vida médio (τ_m) do pico 540 nm (a) e pico 670 nm (b) apresentados pelas amostras CIS_6%_1:1_1TT e CIS_6%_1:2_1TT.	79
Figura 5.23 - Razões molares em porcentagem das quantidades de reagentes utilizados na síntese e medidos pelo método de fluorescência de Raios X das amostras CIS_6%_1:1_1TT e CIS_6%_1:2_1TT.	81
Figura 5.24 - Potencial Zeta (a) e diâmetro hidrodinâmico (b) das amostras CIS_6%_1:1_1TT e CIS_6%_1:2_1TT.	82
Figura 5.25 – Espectro de absorção no Infravermelho das amostras de (a) CMC pura, (b) CIS_6%_1:1_1TT e (c) CIS_6%_1:2_1TT.	84
Figura 5.26 - Rendimento quântico das amostras CIS_6%_1:1_1TT e CIS_6%_1:2_1TT.	85
Figura 5.27 - Fotografias sob luz ambiente e luz ultravioleta ($\lambda = 365$ nm) das amostras de CIS com diferentes tempos de tratamento térmico.	86
Figura 5.28 - Curvas de absorção UV-Vis das amostras de CIS com diferentes tempos de tratamento térmico.	87
Figura 5.29 - Estimativa da energia de banda proibida através da curva Tauc das amostras de CIS com diferentes tempos de tratamento térmico.	88

Figura 5.30 - Curvas de fotoluminescência das amostras de CIS.....	89
com diferentes tempos de tratamento térmico (comprimento de onda de excitação de 435 nm).	
Figura 5.31 - Variação da intensidade de emissão em 540 nm, em.....	90
porcentagem, da amostra de CIS com diferentes tratamentos térmicos.	
Figura 5.32 - Curvas de absorção UV-Vis das amostras.....	92
CIS_6%_1:1_1TT e ZCIS_6%_1:1_1/1TT.	
Figura 5.33 - Estimativa da energia de banda proibida através da.....	93
curva Tauc das amostras de ZCIS onde a casca de ZnS foi projetada para ter diferentes espessuras.	
Figura 5.34 - Curvas de fotoluminescência das amostras de ZCIS.....	94
onde a casca de ZnS foi projetada para ter diferentes espessuras (comprimento de onda de excitação de 435 nm).	
Figura 5.35 - Curvas de decaimento da fotoluminescência e tempo.....	95
de vida médio (τ_m) do pico 660 nm apresentados pelas amostras ZCIS_6%_1:1_1/1TT e ZCIS_6%_1:2_1/1TT.	
Figura 5.36 - Rendimento quântico das amostras de CIS e ZCIS.....	96
com razões In:S 1:1 e 1:2.	
Figura 5.37 - Imagem de MET da amostra ZCIS_6%_1:1_1/1TT.....	97
mostrando a morfologia de diversas nanopartículas.	
Figura 5.38 - Imagem de MET da amostra ZCIS_6%_1:1_1/1TT.....	98
mostrando a estrutura cristalina das nanopartículas.	
Figura 5.39 - Imagem de MET da amostra ZCIS_6%_1:1_1/1TT.....	99
mostrando a estrutura cristalina de uma nanopartícula.	
Figura 5.40 - Histograma com distribuição de tamanhos e diâmetro.....	100
médio da amostra ZCIS_6%_1:1_1/1TT e CIS_6%_1:1_1TT.	
Figura 5.41 - Espectro de luminescência 3D, excitação x emissão.....	101
da amostra CIS_6%_1:1_1TT.	

Figura 5.42 - Espectro de luminescência 3D, excitação x emissão 102 da amostra ZCIS_6%_1:1_11/TT.	102
Figura 5.43 - Espectro de XPS com as bandas de energia de..... 103 ligação relacionadas ao orbital C 1s.	103
Figura 5.44 - Espectro de XPS com as bandas de energia de..... 104 ligação relacionadas ao estado O 1s.	104
Figura 5.45 - Espectro de XPS com as bandas de energia de..... 105 ligação relacionadas ao orbital Cu 2p.	105
Figura 5.46 - Espectro de XPS com as bandas de energia de..... 106 ligação relacionadas ao orbital In 3d.	106
Figura 5.47 - Espectro de XPS com as bandas de energia de..... 107 ligação relacionadas ao orbital S 2p.	107
Figura 5.48 - Espectro de XPS com as bandas de energia de..... 108 ligação relacionadas ao orbital Cu 2p.	108
Figura 5.49 - Espectro de XPS com as bandas de energia de..... 109 ligação relacionadas ao orbital In 3d.	109
Figura 5.50 - Espectro de XPS com as bandas de energia de..... 109 ligação relacionadas ao orbital S 2p.	109
Figura 5.51 - Espectro de XPS com as bandas de energia de..... 112 ligação relacionadas ao orbital Zn 2p.	112
Figura 5.52 - Diagrama de bandas com as principais..... 113 recombinações dos pontos quânticos CIS e ZCIS.	113
Figura 6.1 - Fotografia digital da camada de TiO ₂ após secagem e..... 116 sinterização. Ampliação de 4 vezes.	116
Figura 6.2 - Imagem de MEV da superfície da camada de TiO ₂ com..... 117 ampliação de 10.000 vezes.	117
Figura 6.3 - Imagem de MEV da seção transversal da camada de 119 TiO ₂ com ampliação de 10.000 vezes.	119

Figura 6.4 - Espectro de absorção UV-Vis das nanopartículas de..... TiO ₂ .	120
Figura 6.5 - Curva Tauc das nanopartículas de TiO ₂	120
Figura 6.6 - Difratograma das nanopartículas de TiO ₂	121
Figura 6.7 - Espectro de EDX dos fotoeletrodos..... ZCIS@CMC_E_100 e ZCIS@CMC_E_100_350T.	1222
Figura 6.8 - Mapeamento elementar da superfície do fotoeletrodo..... ZCIS@CMC_E_100_350T para os elementos (a) Ti, (b) O, (c) C, (d) Zn, (e) In, (f) S e (g) Cu.	124
6.9 - Espectro de luminescência 3D, excitação x emissão do..... fotoeletrodo de TiO ₂ /ZCIS antes do tratamento térmico para remoção da CMC.	125
6.10 - Espectro de luminescência 3D, excitação x emissão do..... fotoeletrodo de TiO ₂ /ZCIS depois do tratamento térmico para remoção da CMC.	126
6.11 - Espectro de Absorção no Infravermelho do fotoeletrodo de..... TiO ₂ /ZCIS antes (a) e depois (b) do tratamento térmico para remoção da CMC.	127
6.12 - Espectro de XPS com as bandas de energia de ligação..... relacionadas ao orbital Ti 2p.	128
6.13 - Espectro de XPS com as bandas de energia de ligação..... relacionadas ao orbital Zn 2p.	129
6.14 - Espectro de XPS com as bandas de energia de ligação..... relacionadas ao orbital Cu 2p.	130
6.15 - Espectro de XPS com as bandas de energia de ligação..... relacionadas ao orbital In 3d.	131
6.16 - Espectro de XPS com as bandas de energia de ligação..... relacionadas ao orbital S 2p.	131

6.17 - Imagem de microscopia de força atômica das superfícies dos fotoeletrodos de TiO_2/ZCIS mostrando duas nanoestruturas com tamanhos diferentes.	132
Figura 6.18 – Imagem de microscopia de força atômica das superfícies dos fotoeletrodos de TiO_2/ZCIS mostrando um nanoporo na superfície da camada de TiO_2 .	133
Figura 6.19 - Teste de fotocronoamperometria das amostras de (a) lâmina de ITO, lâmina de ITO com deposição de uma suspensão contendo: (b) nanopartículas de TiO_2 e CMC, (c) nanopartículas de TiO_2 com adição de pontos quânticos CIS@CMC, (d) nanopartículas de TiO_2 com adição de pontos quânticos ZCIS@CMC.	135
Figura 6.20 - Densidade de corrente fotogeradas em células fotovoltaicas de TiO_2 sensibilizadas com CIS e ZCIS.	136
Figura 6.21 - Teste de fotocronoamperometria dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com diferentes densidades de pontos quânticos.	138
Figura 6.22 - Relação entre a densidade de corrente fotogerada e a densidade de pontos quânticos na sensibilização dos fotoeletrodos de TiO_2 .	139
Figura 6.23 - Curva J-V dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com diferentes concentrações de pontos quânticos ZCIS.	141
Figura 6.24 - Curva de potência x tensão dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com diferentes concentrações de pontos quânticos ZCIS.	142
Figura 6.25 - Evolução da eficiência em conversão de energia dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com diferentes concentrações de pontos quânticos ZCIS.	143

Figura 6.26 – Fotografias digitais dos fotoeletrodos de TiO_2 antes 145	145
da sensibilização, depois da sensibilização e depois do tratamento térmico. Sensibilização realizada com e sem adição de etanol.	
Figura 6.27 - Teste de fotocronoamperometria dos fotoeletrodos de 146	146
TiO_2 sensibilizados com e sem adição de etanol.	
Figura 6.28 -. Diferença entre os processos de sensibilização dos 147	147
fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com e sem adição de etanol.	
Fonte: Autor.	
Figura 6.29 - Curva J-V dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados 148	148
com e sem adição de etanol.	
Figura 6.30 - Curva de potência x tensão dos fotoeletrodos de TiO_2 149	149
sensibilizados com e sem adição de etanol.	
Figura 6.31 - Influência na eficiência em conversão de energia do 150	150
uso de etanol como co-solvente no processo de sensibilização da camada de TiO_2 .	
Figura 6.32 - Fotoestabilidade do Fotoeletrodo 151	151
ZCIS@CMC_E_100_350T durante um período de iluminação de 280 segundos.	
Figura 6.33 - Teste de fotocronoamperometria dos fotoeletrodos de 153	153
TiO_2 sensibilizados com ZCIS_6%_1:1_1/1TT e ZCIS_6%_1:2_1/1TT para avaliar a influência do rendimento quântico nas propriedades fotoeletroquímicas.	
Figura 6.34 - Curva J-V dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados 154	154
com ZCIS_6%_1:1_1/1TT e ZCIS_6%_1:2_1/1TT.	

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Exemplos de materiais semicondutores, largura de banda proibida e principais aplicações (Kasap e Carper, 2006).	7
Tabela 3.2 - Valores de energia de banda proibida, massa efetiva do elétron, massa efetiva do buraco e constante dielétrica para CuInS_2 .	12
Tabela 4.1 - Nome de todas as amostras de pontos quânticos analisadas nesse trabalho, a quantidade de cada reagente utilizado, o tempo de tratamento térmico do núcleo (TT1) e o tempo de tratamento térmico da casca (TT2).	34
Tabela 4.2 - Amostras de fotoeletrodos e parâmetros de confecção.	42
Tabela 5.1 - Nomes e parâmetros de síntese utilizados nas amostras com variação do teor de cobre.	53
Tabela 5.2 - Tempos de vida de fotoluminescência (τ_1 , τ_2 e τ_3), contribuições de cada tempo (A_1 , A_2 e A_3), e tempo de vida médio (τ_m) das amostras CIS_6%_1:2_1TT e CIS_10%_1:2_1TT.	65
Tabela 5.3 - Razões molares das quantidades de reagentes utilizados na síntese e medidos pelo método de fluorescência de Raios X das amostras de CIS_6%_1:2_1TT e CIS_6%_1:2_1TT.	66
Tabela 5.4 - Nomes e parâmetros de síntese utilizados para sintetizar as amostras com variação da razão In:S.	71
Tabela 5.5 - Tempos de vida de fotoluminescência (τ_1 , τ_2 e τ_3), contribuições de cada tempo (A_1 , A_2 e A_3), e tempo de vida médio (τ_m) das amostras CIS_6%_1:1_1TT e CIS_6%_1:2_1TT.	80
Tabela 5.6 - Razões molares das quantidades de reagentes utilizados na síntese e medidos pelo método de fluorescência de Raios X das amostras das amostras CIS_6%_1:1_1TT e CIS_6%_1:2_1TT.	82
Tabela 5.7 - Nomes e parâmetros de síntese utilizados para sintetizar as amostras com variação do tempo de tratamento térmico.	86
Tabela 5.8 - Tempos de vida de fotoluminescência (τ_1 , τ_2 e τ_3), contribuições de cada tempo (A_1 , A_2 e A_3), e tempo de vida médio (τ_m) das amostras ZCIS_6%_1:1_1/1TT e ZCIS_6%_1:2_1/1TT.	95

Tabela 6.1 - Procedimento para preparo da pasta de nanopartículas de TiO ₂	115
Tabela 6.2 - Porcentagem de massa de cada elemento da superfície dos fotoeletrodos ZCIS@CMC_E_100 e ZCIS@CMC_E_100_350T.....	123
Tabela 6.3 - Nome das amostras de eletrodos ITO/TiO ₂ /ZCIS e densidades de pontos quânticos na superfície do fotoeletrodo.....	137
Tabela 6.4 - Parâmetros da caracterização fotoeletroquímica dos fotoeletrodos de TiO ₂ sensibilizados com diferentes densidades de pontos quânticos.....	142
Tabela 6.5 - Nome das amostras de fotoeletrodos ITO/TiO ₂ /ZCIS sintetizados com e sem adição de etanol.....	145
Tabela 6.6 - Parâmetros da caracterização fotoeletroquímica dos fotoeletrodos de TiO ₂ sensibilizados com e sem adição de etanol.....	149
Tabela 6.7 - Parâmetros da caracterização fotoeletroquímica dos fotoeletrodos de TiO ₂ sensibilizados com ZCIS 1:1 e ZCIS 1:2.....	154

Lista de Notações

a_b	Raio de Bohr.
Ag	Prata.
AgInS	Sulfeto de prata índio (Ag-In-S).
α	Coeficiente de absorção.
CMC	Carboximetilcelulose.
e	Carga elementar do elétron.
CIS	Sulfeto de cobre índio (Cu-In-S).
Cu	Cobre.
DRX	Difração de raios X.
E	Energia.
E_g	Energia de banda proibida.
E_Q	Energia de banda proibida do ponto quântico.
E_m	Constante dielétrica no meio.
ϵ_v	Constante dielétrica no vácuo.
EDS	<i>Energy-dispersive x-ray</i> ;
eV	Elétron volt.
FL	Fotoluminescência.
ϕ	Vetor de temporal.
h	Constante de Planck.
\hbar	Constante de Planck reduzida ($h/2\pi$).
h^+	Buracos na camada de valência.
i	Número imaginário.
In	Índio.
ITO	Óxido de índio estanho.

I_{sc}	Corrente em curto-circuito.
$I_{P_{max}}$	Corrente no potencial máximo.
λ	Comprimento de onda.
m	Massa.
m_0	Massa do elétron em repouso.
m_b	Massa efetiva do buraco.
m_e	Massa efetiva do elétron.
MB	Azul de metileno.
MTT	(brometo de 3- (4,5-dimetiltiazol-2-il) brometo de tetrazólio 2,5-difenil).
μ_{eff}	Massa efetiva do éxciton.
ρ	Momento.
PCE	Power Conversion Efficiency.
PQ	Ponto Quântico.
PZ	Potencial Zeta.
P_{max}	Potência máxima gerada pela célula solar.
QDSSC	<i>Quantum dot sensitized solar cell.</i>
QDHJ	<i>Quantum dot heterojunction solar cell.</i>
Ψ	Função de onda.
r'	Vetor de posição espacial.
S	Enxofre
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão.
v	Velocidade.
ν	Frequência de radiação.
V	Potencial elétrico (volt).

V_{oc}	Tensão de circuito aberto.
V_{Pmax}	Tensão no potencial máximo.
UV-VIS	Espectroscopia no ultravioleta-visível.
ZCIS	Sulfeto de cobre índio – Sulfeto de zinco.
ξ	Potencial Zeta.

Resumo

O uso de combustíveis fósseis como fonte de energia tem resultado em custos sociais, ambientais e econômicos cada vez mais altos, fazendo com que a busca por fontes de energias alternativas se torne uma das principais prioridades da sociedade moderna. A energia solar se destaca como uma solução para esse problema, por ser uma fonte limpa, ilimitada e com alta disponibilidade na superfície terrestre. A aplicação de nanotecnologia em dispositivos de conversão de energia solar vem sendo adotado recentemente como uma forma de aumentar a eficiência e reduzir os custos de produção desses dispositivos. Nesse sentido, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de pontos quânticos ternários de Cu-In-S e quaternários Zn-Cu-In-S, para aplicações fotovoltaicas, sintetizados através de rota coloidal aquosa em temperatura ambiente e estabilizados pelo polímero, carboximetilcelulose. Como o objetivo de controlar e ajustar as propriedades dessas nanopartículas foram feitas variações na composição, teor de cobre e razão molar entre índio e enxofre, e no tempo de tratamento térmico. Além disso, para promover passivação de defeitos superficiais nocivos para o desempenho desses pontos quânticos, foi realizada deposição de ZnS sobre o núcleo de Cu-In-S, formando pontos quânticos quaternários de Zn-Cu-In-S. As nanopartículas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível, fotoluminescência, fotoluminescência 3D, espalhamento dinâmico de luz, potencial zeta, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, fluorescência de raios X, espectroscopia de fotoelétron e rendimento quântico. Os resultados mostraram a formação de nanopartículas com distribuição de tamanhos monodispersos com diâmetros médios de 3,7 nm e 4,9 nm para o Cu-In-S e Zn-Cu-In-S, respectivamente. Apresentaram absorção nos comprimentos de onda de 300 nm a 600 nm, e emissão de 500 nm a 900 nm, e rendimento quântico máximo de 6,2%. Para avaliar a viabilidade de aplicação fotovoltaica, foram produzidos fotoeletrodos de TiO₂ sensibilizados com pontos quânticos Zn-Cu-In-S. Esses fotoeletrodos foram caracterizados fotoeletroquimicamente utilizando voltametria linear. A densidade de sensibilização e uso de co-solvente foram parâmetros estudados nessa etapa. O processo de sensibilização do TiO₂ com pontos quânticos Zn-Cu-In-S resultou em ganhos de até 780% na densidade de corrente fotogerada e na eficiência em conversão de energia sob iluminação no espectro visível. Além disto, a adição de co-solvente resultou em melhoria dos parâmetros fotovoltaicos dos sistemas sensibilizados com pontos

quânticos Zn-Cu-In-S. Este trabalho comprovou a possibilidade de aplicações futuras desses pontos quânticos em células solares fotovoltaicas.

Palavras-chave: Nanomaterial. Material fotovoltaico. Ponto quântico.

Abstract

The use of fossil fuels as an energy source has resulted in great social, environmental and economic costs, making the search for alternative energy sources one of the main priorities of modern society. Solar energy stands out as a solution to this problem as an unlimited source of clean energy with high availability on the Earth's surface. Thus, the present work developed Cu-In-S quantum dots, for photovoltaic applications, synthesized through an aqueous colloidal route at room temperature and stabilized using the renewable polysaccharide, carboxymethylcellulose, as a binding agent. In order to control and adjust the properties of these nanoparticles, variations were made in the composition, copper content and Indium: sulfur ratio, and in the heat treatment time. In addition, to promote passivation surface defects harmful for the performance of these quantum dots, ZnS deposition was performed onto the Cu-In-S nucleus, forming Zn-Cu-In-S quantum dots. The nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy, ultraviolet-visible absorption spectroscopy, photoluminescence, 3D photoluminescence, dynamic light scattering, Zeta potential, Fourier transformed infrared spectroscopy, X-ray fluorescence, X-ray photoelectron spectroscopy and quantum yield. The results showed the formation of nanoparticles with monodisperse size distribution with average diameters of 3.7 nm and 4.9 nm for Cu-In-S and Zn-Cu-In-S, respectively, with absorption at the wavelengths from 300 nm to 600 nm, and emission from 500 nm to 900 nm, and maximum quantum yield of 6.2%. To assess the feasibility of photovoltaic application, photoelectrodes of TiO₂ sensitized with quantum dots Zn-Cu-In-S were produced, and characterized photoelectrochemically using linear voltammetry. The sensitization process with Zn-Cu-In-S quantum dots resulted in gains of up to 780% in the photogenerated current density and in the efficiency of energy conversion under illumination in the visible spectrum, proving the viability of using these quantum dots in photovoltaic applications.

Keywords: Nanomaterial. Photovoltaics. Quantum dot.

1. Introdução

O desenvolvimento socio econômico de uma sociedade moderna está fortemente associado ao aumento da produção e consumo de energia (Burney, 1995; Esen, 2017). Atualmente a maior parte da energia produzida no mundo tem como fonte principal os combustíveis fósseis, responsáveis pelo aumento da concentração de gases de efeito estufa na atmosfera (Chen,2017). Como consequência dessas mudanças na composição atmosférica, o planeta está passando por mudanças climáticas que envolvem o aumento da temperatura média do globo, invernos e secas mais severos, interrupções de correntes marítimas entre outras (Tol, 2009; Kompas, 2018). O social e financeiro que será causado por esses eventos, coloca essa situação como o maior desafio que a humanidade já enfrentou. Desta forma, desenvolver e investir em fontes de energia alternativa aos combustíveis fósseis já é considerado uma das principais prioridades da nossa sociedade. A energia solar é uma fonte abundante, renovável, limpa e ilimitada, e sua exploração pode ser a chave para vencer os desafios relacionados às mudanças climáticas (Li, 2018; Mansur, 2019).

O efeito fotovoltaico é um dos mecanismos que pode ser utilizado para converter energia solar em energia elétrica. Materiais semicondutores possuem propriedades que possibilitam a criação de dispositivos que utilizam o efeito fotovoltaico para gerar energia elétrica. Atualmente, uma nova geração de nanocristais semicondutores, os pontos quânticos, chama a atenção de pesquisas que visam o desenvolvimento de células fotovoltaicas de alta eficiência e baixo custo de produção. Os pontos quânticos se diferenciam de demais materiais semicondutores devido ao efeito de confinamento quântico, que se manifesta quando o tamanho dessas nanopartículas atinge dimensões extremamente pequenas, geralmente inferiores a 10 nm (Mansur, 2010). Esse efeito viabiliza controlar com precisão as propriedades dos pontos quânticos, o que permite adequar essas propriedades para as necessidades do dispositivo fotovoltaico, alavancando sua eficiência. Além disso, diferentemente de outras classes de materiais semicondutores, os pontos quânticos podem ser produzidos utilizando rotas químicas ambientalmente sustentáveis, com baixo custo energético (Yang, 2015; Raevskaya, 2018).

Inicialmente, há mais de 3 décadas, os pontos quânticos foram desenvolvidos utilizando rotas organometálicas, envolvendo reagentes não renováveis e de alta toxicidade, altas

temperaturas, e uso de metais pesados como Cd, Pb e Hg. A maioria desses pontos quânticos são de composição binária entre metais e calcogenetos como CdSe, CdS, HgSe (Tipo II-VI) ou PbS e PbSe (Tipo IV-VI) (Mansur, 1995; Gabka, 2014). Esses materiais são conhecidos por possuir alta eficiência em absorção e emissão de energia eletromagnética com excelente controle de suas propriedades, no entanto, o uso de metais pesados na composição dos pontos quânticos pode causar contaminações ambientais durante diversas etapas do ciclo de vida desse material, como síntese, aplicação e descarte. Esse fato gera restrições em relação a aplicação dessas nanoestruturas (Zhao, 2017). Considerando isso, recentemente, uma nova classe de pontos quânticos está sendo desenvolvida envolvendo rotas aquosas em temperatura ambiente e utilizando metais menos tóxicos, como Ag, Cu, In, Fe e Zn. Com o controle de tamanho e composição dessas nanopartículas, é possível desenvolver dispositivos com absorção de energia eletromagnética em todo espectro visível (Gabka, 2014; Mansur, 2019). O uso de rotas aquosas, com baixas temperaturas e composições ternárias e quaternárias resulta em nanopartículas ricas em defeitos pontuais. Determinados defeitos são fundamentais para os mecanismos de absorção e emissão de fótons dessas nanopartículas, no entanto, outros defeitos prejudicam o desempenho dos pontos quânticos em aplicações fotovoltaicas. Diversas estratégias podem ser utilizadas para reduzir a quantidade desses defeitos nocivos, como por exemplo, formação de estruturas núcleo-casca, aplicação de tratamentos térmicos e composições não estequiométricas.

Nesse contexto, o presente trabalho visou o desenvolvimento de pontos quânticos sintetizados através de rota aquosa em temperatura ambiente, utilizando o biopolímero renovável, carboximetilcelulose (CMC) como agente estabilizante, composição não citotóxica e ambientalmente sustentável de Cu-In-S (CIS) e Zn-Cu-In-S (ZCIS), tendo como objetivo a aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Para favorecer essa aplicação, as propriedades desses nanomateriais foram controladas utilizando variações nas concentrações de seus constituintes, aplicando diferentes tratamentos térmicos e produzindo estruturas do tipo núcleo-casca. Os pontos quânticos CIS e ZCIS foram utilizados como agentes sensibilizantes em fotoeletrodos de TiO₂ e foram testadas as influências de parâmetros, como concentração de nanopartículas e utilização de co-solvente, nas propriedades fotoeletroquímicas desses dispositivos. Os pontos quânticos e fotoeletrodos desenvolvidos nesse trabalho foram caracterizados através de espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível, espectroscopia de

fotoluminescência, fotoluminescência 3D, espectroscopia de fotoelétrons, difração de Raios X, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, potencial Zeta, espalhamento dinâmico de luz, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e caracterizações eletroquímicas utilizando uma construção de célula fotoeletroquímica e voltametria linear.

2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho de pesquisa foram síntese, caracterização e desenvolvimento de pontos quânticos de CIS e ZCIS estabilizados por biopolímero (CMC), utilizando materiais e processamento ambientalmente amigáveis. Sequencialmente, esses pontos quânticos foram avaliados como agentes sensibilizantes em fotoeletrodos nanoestruturados de TiO_2 para potencial aplicação em fotoconversão de radiação solar.

2.1 Objetivos Específicos

- Desenvolver um processo de síntese aquosa coloidal para os pontos quânticos CIS e ZCIS, utilizando a CMC como agente estabilizante, com o objetivo de obter nanopartículas com propriedades adequadas para aplicações em absorção e conversão de energia solar.
- Caracterização morfológica, química e óptica dos pontos quânticos CIS e ZCIS, sintetizados com variações nos parâmetros de síntese com o objetivo de controlar suas propriedades e desta forma, torna-los mais eficientes para aplicações fotovoltaicas. Através dessa caracterização, espera-se elucidar a estrutura de bandas dessas nanoestruturas, visto que o amplo conhecimento sobre esse tema é fundamental para a etapa de design de dispositivos para conversão de energia solar.
- Criação de um diagrama de bandas, específico para os pontos quânticos desenvolvidos nesse trabalho, contendo informações como a posição dessas bandas e os mecanismos por trás da excitação, injeção e recombinação de cargas.
- Aplicar os pontos quânticos ZCIS como agente sensibilizante de fotoeletrodos de TiO_2 e realizar caracterização fotoeletroquímica, com o objetivo de investigar os importantes mecanismos envolvidos do funcionamento de um dispositivo fotovoltaico, como absorção e separação de cargas.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Semicondutores

Os materiais semicondutores apresentam diversas aplicações na nossa sociedade moderna. As suas propriedades fotoelétricas os tornam excelentes opções em aplicações como, por exemplo, microchips, células solares, transistores, laser e sensores. Uma significativa parte da nossa tecnologia moderna se deve à existência e utilização dos materiais semicondutores (Yu e Cardona, 2010).

As primeiras experiências científicas com materiais semicondutores aconteceram ainda no início do século XIX. Diferentemente dos materiais condutores, a condutividade elétrica dos semicondutores cresce com o aumento da temperatura. Esse efeito foi identificado e reportado por Michael Faraday em 1833 (Ashcroft e Mermin, 1976). Em sua forma intrínseca e na temperatura de 0 K, a banda de valência de materiais semicondutores é completamente povoada por elétrons, e nenhum elétron se encontra na banda de condução. Nessas condições, os materiais semicondutores se assemelham a materiais isolantes. Ao aumentar a temperatura do semicondutor, elétrons nos limites superiores da banda de valência passam a ter energia suficiente para existirem na banda de condução. Com isso, o material semicondutor passa a apresentar condutividade elétrica (Neamen, 2003).

O efeito fotovoltaico é um comportamento apresentando por alguns materiais ao serem expostos a determinados comprimentos de onda de radiação eletromagnética. O primeiro relato científico deste efeito foi feito em 1839 por Alexander Edmund Becquerel, em um experimento contendo um semicondutor e um eletrólito. Em 1876 esse efeito foi observado e reportado pela primeira vez em um material sólido por William Grylls Adams e Richard Evans Day (Lukasiak, 2010). Basicamente, o efeito fotovoltaico é a conversão de energia eletromagnética em energia elétrica. Quando um material semicondutor recebe energia eletromagnética com valor superior ao valor da energia de banda proibida (E_g), existe a possibilidade de um elétron absorver esse fóton e se deslocar da banda de valência para a banda de condução. Células solares usam desse efeito para produzir energia elétrica (Neamen, 2003; Swart, 2008).

A presença de elétrons e buracos livres na estrutura cristalina de um semiconductor afeta as propriedades desse material e pode ser utilizada para fazer a classificação desses materiais. Nos semicondutores intrínsecos todos os átomos que compõe sua estrutura cristalina têm todos os elétrons da camada de valência participando em ligações covalentes, como por exemplo, no caso do um cristal de silício puro, onde todos os quatro elétrons da camada de valência do silício estão participando de ligações covalentes. Dessa forma, não há existência de elétrons ou buracos livres nessa estrutura. Na temperatura de 0 K esse material se comporta como um isolante perfeito. Caso esse material seja dopado com um elemento que possui mais elétrons na camada de valência, como por exemplo, o fósforo, que possui cinco elétrons nessa camada, ocorrerá a presença de elétrons livres na estrutura cristalina desse material, afetando suas propriedades elétricas, e dando origem a um semiconductor do tipo N. Analogamente, se o elemento dopante possuir menos elétrons na camada de valência do que o elemento hospedeiro, surgirão buracos livres na estrutura cristalina, originando um semiconductor do tipo P (Yu e Cardona, 2010).

Quando o elétron recebe energia suficiente para deixar a banda de valência e passar para a banda de condução, ele deixa em seu orbital anterior um buraco. Dependendo da quantidade de energia que o elétron recebeu para deixar a banda de valência e passar para a condução, o elétron pode ficar completamente livre ou ligado eletrostaticamente ao buraco. O conjunto de um par elétron-buraco ligado eletrostaticamente é chamado de *éxciton (quasi-partícula)*. A distância entre o elétron e o buraco é chamada de raio de Bohr do éxciton (Galpering, 2014).

O éxciton tem uma massa reduzida igual à soma das massas efetivas do elétron e do buraco (Equação 3.1) (Swart, 2008).

$$\frac{1}{\mu_{\text{eff}}} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*} \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde:

μ_{eff} é a massa efetiva do éxciton.

Elétrons e buracos ligados por uma força eletrostática possuem uma chance de se recombinarem. Para que isso ocorra, o elétron deve perder uma energia igual à energia

da banda proibida. Essa perda de energia pode ocorrer de duas formas, por emissão de energia térmica (fônon) ou por emissão de radiação (fóton).

Diversos elementos da tabela periódica, e seus compostos, apresentam propriedades semicondutoras. No grupo IV, o silício e o germânio são exemplos de materiais semicondutores compostos por um único elemento. O silício é o semicondutor de maior uso atualmente. Os semicondutores binários são combinações de elementos de determinados grupos. Os grupos presentes nessas combinações binárias normalmente são II-VI, III-V, IV-IV, como por exemplo, os compostos ZnO, ZnS, CdS e CdSe (Bawendi, et al., 1996; Letherdale, et al., 2002; Mansur, et al., 2011). Os compostos ternários são normalmente combinações dos grupos I-III-VI, III-V e II-VI. Exemplo de compostos ternários são CuInS_2 , CuInSe_2 e AgInS_2 (Rice, et al., 2014; Huang, et al., 2017). Além das combinações binárias e ternárias, os semicondutores também existem na forma quaternária, como por exemplo, Zn-CuInS_2 e Ag-CuInS_2 (Hyunchul, et al., 2013; Otgonbayar, et al., 2020).

A tabela 3.1 apresenta alguns exemplos de materiais semicondutores de interesse atual, com suas respectivas larguras de banda proibida (E_G) e exemplos de aplicações. O semicondutor Si é amplamente utilizado devido suas propriedades eletrônicas e ópticas adequadas para diversos usos. Os materiais CdSe e CdS são semicondutores tipicamente utilizados como nanopartículas, sendo alvo de interesse de diversos trabalhos recentes (Ramanery, 2014; Lee, 2015), porém o íon Cd^{2+} apresenta alta toxicidade para sistemas biológicos (Hardman, 2006). O semicondutor CuInS_2 apresenta boas propriedades eletrônicas e ópticas, além de relativamente baixa toxicidade para sistemas biológicos. Recentemente tem sido objeto de interesse de diversos trabalhos na área de nanopartículas (Park, 2010; Hu, 2011; Raevskaya, 2018). Os compostos ZnO e ZnS apresentam propriedades elétricas e óticas adequadas para uso como nanopartículas (Kasap, 2006).

Tabela 3.1 - Exemplos de materiais semicondutores, largura de banda proibida e exemplos de aplicações (Kasap e Carper, 2006).

Material	E_G (eV)	Exemplo de aplicações
AgInS ₂	1,8	Pontos quânticos, biomarcadores.
CdSe	2,3	Pontos quânticos, marcadores para sistemas biológicos.
CdS	2,4	Pontos quânticos, fotoresistores e células solares.
CuInS ₂	1,5	Pontos quânticos, células solares.
In ₂ S ₃	2,1	Aplicações fotovoltaicas
Si	1,1	Células solares.
ZnO	3,4	Pontos quânticos, fotocatalise.
ZnS	3,5	Pontos quânticos, fotocatalise.

A presença de defeitos na estrutura cristalina dos semicondutores modifica as propriedades óticas e elétricas desse material. Em geral quantidade defeitos na rede cristalina aumenta à medida que a estequiometria do composto varia da fórmula ideal. Além da sua forma estequiométrica, o material CuInS₂, devido à sua estrutura química e cristalina, possui uma gama de possíveis propoções entre seus constituintes, formando uma estrutura do Cu_xIn_yS_z. Dessa forma, é possível alterar as propriedades óticas e eletrônicas do CuInS₂ alterando a composição desse material para formas não estequiométricas, possibilitando a adequação das propriedades para a aplicação desejada. (Coughlan, 2017).

3.2. Defeitos Pontuais

As propriedades eletrônicas dos materiais semicondutores são fortemente influenciadas pela presença de defeitos pontuais na estrutura cristalina desses materiais. Esses defeitos podem ser intrínsecos (vacância e intersticial da mesma composição) ou extrínsecos (substituição e intersticial de composições diferentes) (Mahajan, 2000). A figura 3.1 exemplifica as 4 possíveis configurações para defeitos pontuais.

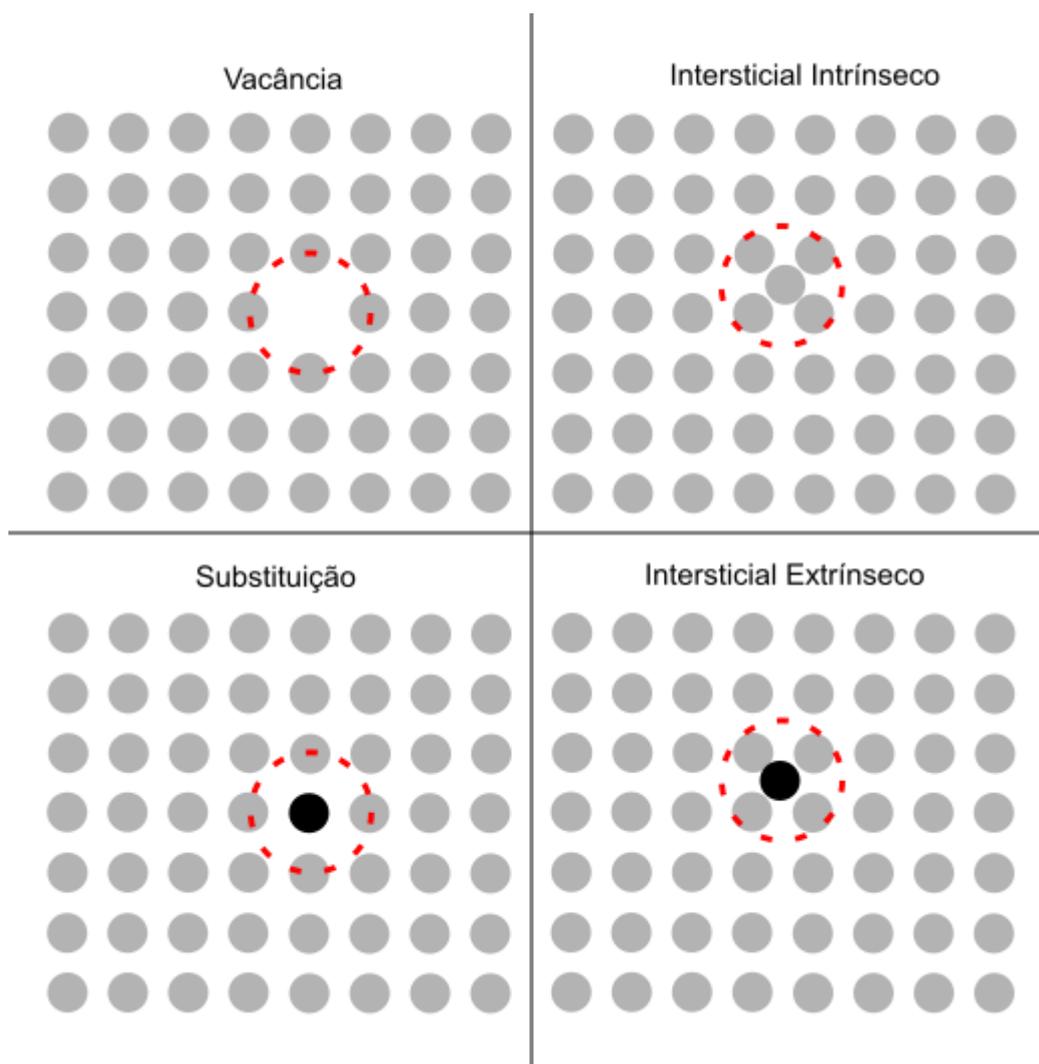


Figura 3.1 - Tipos de defeitos pontuais em estruturas cristalinas. Fonte: Autor.

De maneira geral, um defeito pode atuar como receptor ou doador de elétrons. Por exemplo, na estrutura cristalina do material CuInS_2 , um átomo de Cu^+ contribui com 1 elétron livre. A vacância de Cu^+ resulta em 1 elétron não pareado no entorno desse defeito, e assim, atuará como um sítio (com nível de energia específico) receptor de elétrons para aquele material.

Esses defeitos podem criar níveis de energia distintos dentro na banda proibida do material, influenciando os mecanismos de geração e recombinação dos éxcitons. Isso afeta absorção e fotoluminescência que o material apresenta (Swart, 2008).

3.3. Confinamento Quântico

Nanoestruturas de semicondutores podem apresentar o efeito do confinamento quântico. A partir da configuração desse efeito, existem três possibilidades de nanoestruturas semicondutoras (Figura 3.2). A primeira possibilidade, chamada de poço quântico, apresenta o confinamento quântico em apenas uma dimensão. Quando o confinamento quântico ocorre em duas dimensões temos o fio quântico. A terceira possibilidade é chamada de ponto quântico (PQ), quando o confinamento quântico ocorre em três direções (Galpering, 2014).

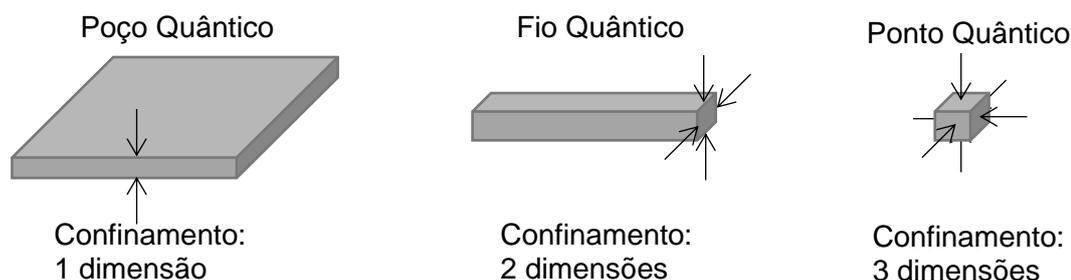


Figura 3.2 - Modelos de nanoestruturas de semicondutores. Fonte: Autor.

Confinamento quântico é um efeito que ocorre com elétrons e buracos presentes em uma partícula, quando o tamanho dessa partícula se aproxima do raio de Bohr do éxciton para aquele material. O raio de Bohr é uma constante da física quântica relacionada com posição mais provável de um elétron se encontrar em um átomo. O éxciton confinado em um material semiconductor apresenta um raio de Bohr característico que pode ser definido pela Equação 3.6 (Haug e Kock, 1994). Nessa equação, os termos ϵ_v , h , c_e e m_0 são constantes de conhecimento geral. Os restantes dos termos presentes na Equação 3.2 são característicos de cada material e, para muitos materiais, foram tabelados.

$$a_b = \frac{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_m \hbar^2}{m_0 c_e^2} \times \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*} \right) \quad (\text{Equação 3.2})$$

Onde:

a_b é o raio de Bohr característico.

ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,8542 \times 10^{-12} \text{kgm}^2\text{s}^{-2}/\text{J}$).

ϵ_m é a constante dielétrica no meio

\hbar é a constante reduzida de Planck ($6,6261 \times 10^{-34} \text{m}^2\text{kgs}^{-1}/2\pi$).

m_0 é a massa do elétron em repouso ($9,1094 \times 10^{-31} \text{kg}$).

c_e é a carga elementar do elétron ($1,6022 \times 10^{-19}C$).

m_e é a massa efetiva do elétron no semicondutor.

m_b é a massa efetiva do buraco no semicondutor.

No confinamento quântico, o éxciton confinado em uma determinada região, cercado por barreiras de potencial infinito. Nessa situação, os elétrons e buracos não podem mais movimentar livremente. Quando as barreiras de potencial infinito limitam a movimentação desses portadores de carga nas 3 dimensões espaciais, i.e., pontos quânticos, o comportamento eletrônico passa a ser semelhante ao de um átomo isolado. Por essa razão pontos quânticos também são chamados de átomos artificiais (Grundmann, 2006).

Existem 3 possibilidades de confinamento quântico: forte, intermediário e fraco. Elas acontecem de acordo com a relação entre o tamanho do PQ e o tamanho do átomo de Bohr do éxciton. O confinamento fraco acontece quando o raio de Bohr do elétron e do buraco são menores que os raio dessa nanopartícula. O confinamento intermediário acontece quando o raio de Bohr do elétron é maior que o diâmetro do PQ, enquanto que o raio do buraco é menor do que o do ponto quântico. O confinamento forte acontece quando o raio de Bohr do elétron e do buraco são menores do que o raio do PQ (Haug e Kock, 1994).

3.4. Pontos Quânticos

Os pontos quânticos são nanocristais semicondutores, com tamanho geralmente da ordem entre 1 nm e 15 nm, dependendo do material. Devido à essa dimensão de tamanho, as propriedades dos pontos quânticos se diferem de um sólido com a mesma composição. Essa alteração nas propriedades se deve ao fenômeno do confinamento quântico (Mansur, 2010).

A primeira aparição científica do termo ponto quântico aconteceu em 1986 no trabalho de Reed, et al., 1986. Nanopartículas de semicondutores já vinham sendo estudadas anteriormente na forma de poços quânticos e fios quânticos. Desde então, a seleção de materiais e processos dessa tecnologia tem se desenvolvido.

No decorrer das últimas décadas, pontos quânticos binários compostos de CdS e CdSe atraíram interesse de diversos pesquisadores devido às suas excelentes propriedades óticas e fotoelétricas. As propriedades e aplicações de pontos quânticos contendo em sua composição o metal cádmio já foi estudado por um grande número de pesquisadores (Tricot e Fendler, 1984; Norris, 1995; Leatherdale, et al., 2002; Ramanery et al., 2014; Mansur et al., 2016). Biossensores, células solares e fotocatalise são alguns exemplos de aplicações estudadas por esses pesquisadores.

Nos últimos anos, cresce a preocupação em relação à toxicidade, para organismos vivos e meio ambiente, dos pontos quânticos contendo em sua composição o elemento cádmio. A possibilidade de essas nanoestruturas serem degradadas, liberando íons de cádmio, é a principal causa dessa preocupação. Esse íon apresenta alta toxicidade para diversos organismos vivos, incluindo seres humanos. Este elemento é considerado cancerígeno além de causar graves problemas renais em humanos (Jarud, et al., 2001). A toxicidade de pontos quânticos compostos de Cd^{2+} depende de outros fatores como condições ambientais, tamanho de partículas e o agente estabilizante utilizado no processo de síntese (Ravikumar, Schiffman e Geetha, 2018).

O ponto quântico ternário $CuInS_2$ é uma alternativa relativamente não tóxica. O interesse científico em pontos quânticos com essa composição tem aumentado nos últimos anos. Suas propriedades óticas e elétricas se mostram adequadas para o uso em células solares, fotocatalise, biossensores entre outros. (Pons et al., 2010; Hu, et al., 2011; Chang, et al., 2013).

O éxciton pode experimentar um forte efeito de confinamento quântico dentro de um PQ. Isso acarreta em mudanças das propriedades óticas e elétricas dessa nanopartícula em relação a um sólido de mesma composição. Devido ao confinamento quântico, a banda proibida de um PQ é maior do que a banda proibida do sólido. A Equação 3.3 modela a variação da banda proibida com a variação do tamanho das partículas (Brus, 1986).

$$E_Q = E_g + \left(\frac{h^2}{8r^2} \right) \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*} \right) - \left(\frac{1,8 e^2}{4 \pi \epsilon_v \epsilon r} \right) \quad (\text{Equação 3.3})$$

Onde:

E_Q é a banda proibida do ponto quântico.

E_g é a banda proibida do material sólido.

h^2 é a constante de Planck.

r é o raio do ponto quântico.

m_e^* é a massa efetiva do elétron.

m^h é a massa efetiva do buraco.

ϵ_v é a permissividade do vácuo.

ϵ é a permissividade do material.

O segundo termo da equação 3.3 representa a influência do confinamento quântico na banda proibida do material. Nesse modelo, fica claro que a redução do tamanho (r) do ponto quântico aumenta a influência do confinamento quântico na sua banda proibida. O terceiro termo da equação 3.3 representa a influência da atração eletrostática entre o elétron e o buraco na banda proibida do ponto quântico. Novamente, redução do raio aumenta a influência desse termo (Mansur H. S. e Mansur A. A. P., 2011). A figura 3.3 ilustra esse fenômeno para um ponto quântico qualquer (Norris, 1995).

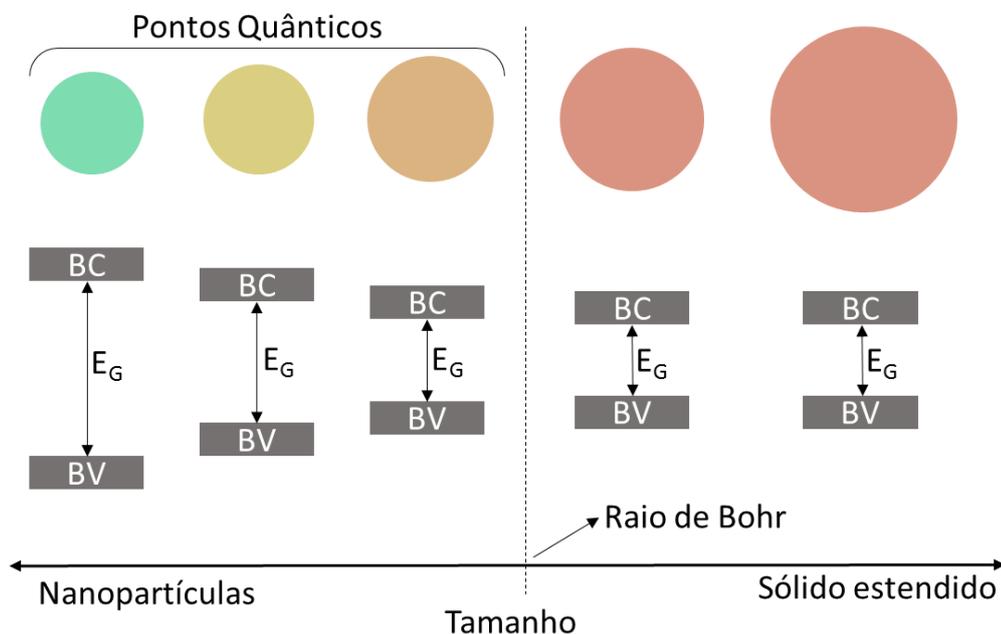


Figura 3.3 - Influência do raio do ponto quântico no tamanho da banda proibida. Fonte: Autor.

As constantes conhecidas e os termos específicos de cada material da equação 3.7 podem ser substituídos pelos seus valores para simplificar a equação e fornecer um

modelo que associe a banda proibida ao tamanho do ponto quântico de uma composição específica. A tabela 3.2 apresenta os valores necessários para criar esse modelo para pontos quânticos de composição CuInS_2 e AgInS_2 .

Tabela 3.2 - Valores de energia de banda proibida, massa efetiva do elétron, massa efetiva do buraco e constante dielétrica para CuInS_2 e AgInS_2 .

Composição	E_g	m_e	m_b	ϵ	Referência
CuInS_2	1,55 eV	0,16	1,3	11,0	Haynes, 2014
AgInS_2	1,85 eV	0,12	0,39	9,6	Hamanaka, et al., 2011

3.5. Pontos Quânticos Núcleo/Casca

Com o objetivo de aumentar o rendimento quântico dos pontos, Bawendi, et al., (1996), propuseram a formação de uma camada inorgânica sobre a superfície dessas nanopartículas. A camada se mostrou eficaz, aumentando o rendimento quântico dessas nanopartículas devido à passivação da superfície e redução de defeitos superficiais. Controlar a espessura dessa casca se mostra fundamental, visto que o rendimento quântico aumenta com o aumento da espessura até certo ponto e adiante, passa a ser reduzido (Schrier, et al., 2010; Ravikumar, Schiffman e Geetha, 2018).

Os pontos quânticos núcleo/casca podem ser divididos em 4 grupos de acordo com a posição das bandas proibidas do núcleo e da casca (Figura 3.4). O tipo I possui uma casca com banda proibida maior do que o núcleo. Nessa configuração observa-se uma passivação da superfície do ponto quântico que leva à um melhor rendimento quântico e fotoluminescência. O éxciton na estrutura do tipo I fica confinados no interior do núcleo. No tipo I inverso, a banda proibida da casca é menor do que a do núcleo. Nessa configuração, o éxciton fica confinado na casca do ponto quântico e portanto, a espessura dessa casca passa a controlar a absorção e emissão do ponto quântico. No tipo II e tipo II invertido o elétron ou o buraco, estão contidos na casca enquanto o outro no núcleo. (Vasudevan, et al., 2015). Os pontos quânticos núcleo/casca com composição $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ são do tipo I.

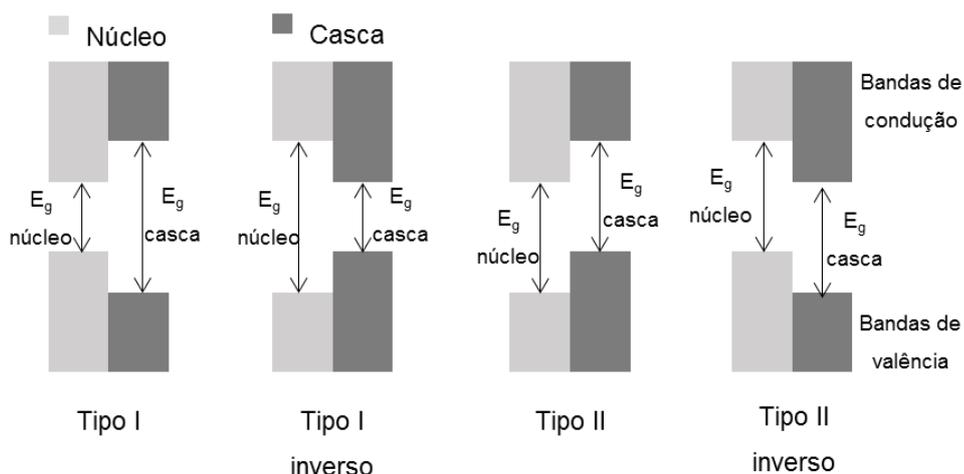


Figura 3.4 - Configurações sugeridas para as bandas proibidas de pontos quânticos núcleo casca. Fonte: Autor.

Normalmente, a deposição de uma casca sobre o núcleo de ponto quântico, como por exemplo uma casca de ZnS em um núcleo de CuInS_2 , acarreta inicialmente em um deslocamento da absorção para o vermelho (*red-shift*), devido ao aumento do tamanho do ponto quântico (Macdonald, et al., 2014). Contudo, após tratamento térmico ou processamento de difusão, ocorre o deslocamento para o azul (*blue-shift*) devido ao bandgap superior da casca (~ 3.6 eV). Adicionalmente, o crescimento da casca de ZnS sobre o núcleo de CuInS_2 pode ser feito através da troca de cátions entre o núcleo e uma solução supersaturada com Zn^{2+} . Esse processo está representando na figura 3.5. Dessa forma, além da troca iônica, o núcleo do ponto quântico reduz de tamanho, resultando em um “*blue-shift*” do pico de absorção (Park, et al., 2011; Macdonald, et al., 2014).

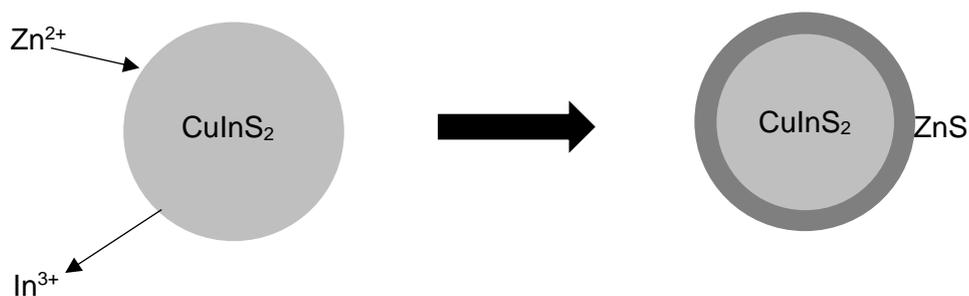


Figura 3.5 - Troca de cátions para a formação da casca ZnS. Fonte: Autor.

Após o crescimento da casca, ainda pode ocorrer troca de cátions entre a casca e o núcleo do ponto quântico. Isso dá origem ao processo de liga entre o núcleo e a casca, que deixam de ser homogêneos e passam a ter uma região de transição maior entre os dois (Figura 3.6). Esse processo pode ser controlado por um tratamento térmico após a formação da casca.

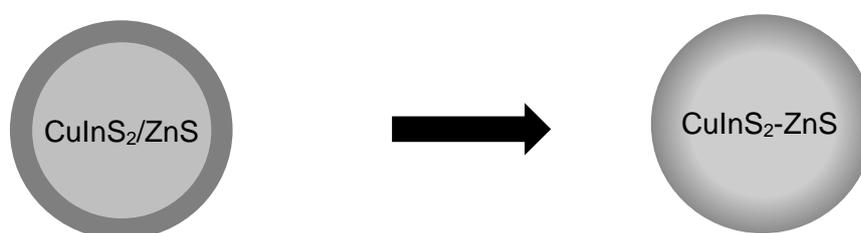


Figura 3.6 - Formação da liga $\text{CuInS}_2\text{-ZnS}$ através da troca de cátions. Fonte: Autor.

3.6. Síntese de Pontos Quânticos

A literatura científica inclui diversos métodos para sintetização de pontos quânticos. Em geral, esses métodos podem ser divididos em dois grupos, *top-down* e *bottom-up*. O primeiro método parte de um substrato sólido de semicondutor, onde através de técnicas físicas ou químicas, são criadas lacunas com tamanho aproximado entre 1 nm e 10 nm, delimitando os pontos quânticos nessa estrutura. A figura 3.7 exemplifica esse método de síntese. Nos métodos *top-down* uma grande quantidade de pontos quânticos pode ser produzida quando comparados com os métodos *bottom-up*, porém sem o mesmo controle de tamanhos e dispersão de tamanho. (Mansur, 2010).

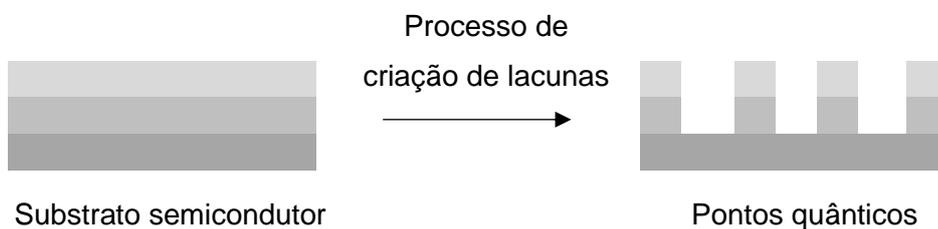


Figura 3.7 - Exemplo simplificado de síntese de pontos quânticos pelo método *top-down*. Fonte: Autor.

O método *bottom-up* parte de uma solução contendo os precursores dos pontos quânticos, que irão precipitar e formar os nanocristais. Esse método permite um melhor controle do tamanho e distribuição de tamanhos das nanopartículas quando comparado com o método *top-down*, porém com menor volume de produção (Mansur, 2010).

As primeiras sínteses coloidais de pontos quânticos foram reportadas no início da década de 90 utilizando solventes orgânicos e altas temperaturas, de até 350 °C. Esse método ficou conhecido como injeção a quente (*hot injection*), pois os precursores são rapidamente injetados na solução (em alta temperatura) contendo agentes ligantes de cadeia longa responsáveis pelo controle do crescimento e estabilização das nanopartículas (Kagan e Murray, 2015).

Métodos síntese coloidal de pontos quânticos envolvendo rota aquosa sem necessidade de aquecimento estão sendo estudados e apresentados em diversos trabalhos (Hu, et al., 2011; MacDonald, et al., 2014; Lihong, et al., 2016; Arkshad, et al., 2017; Jia, et al., 2017). Os precursores são adicionados em uma solução contendo agentes estabilizantes solúveis em água. Esse método apresenta um menor impacto ambiental e menor custo em relação aos métodos envolvendo altas temperaturas e solventes orgânicos (Lihong, et al., 2014).

O processo de formação dos nanocristais envolve duas etapas: nucleação e crescimento. Na etapa de nucleação são formados os núcleos que darão origem ao crescimento cristalino das nanopartículas. Essa etapa pode ocorrer de forma

homogênea ou heterogênea. Na forma heterogênea, a nucleação ocorre em um ambiente com a presença de impurezas, como por exemplo, íons, partículas contaminantes ou superfícies. A forma homogênea ocorre quando não há presença de impurezas e contaminantes no ambiente de síntese. O processo homogêneo de crescimento dos núcleos pode ser considerado um processo termodinâmico. A equação 3.4 apresenta a energia livre total da nanopartícula como sendo a soma da energia livre de superfície e a energia total do sólido estendido (Kumar e Nann, 2006; Thanh, Maclean e Mehidinne, 2014).

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (\text{Equação 3.4})$$

Onde:

ΔG é a energia livre total da nanopartícula.

r é o raio da nanopartícula.

γ é a tensão interfacial entre o cristalito e a solução.

ΔG_v é a energia total livre do sólido estendido.

Na síntese aquosa coloidal, a precipitação dos reagentes presentes na solução é o mecanismo químico atuante na etapa de nucleação e crescimento dos cristais. A precipitação inicial dos reagentes da origem ao processo de nucleação. Nessa etapa, o grau de supersaturação da solução é o fator que coordena a precipitação (Cushing, et al., 2004; Schatkoski, 2011). A Equação 3.5 descreve esse fator.

$$S = \frac{a_c a_a}{K_{ps}} = \frac{C}{C_{eq}} \quad (\text{Equação 3.5})$$

Onde:

S é o grau de supersaturação.

a_c é a atividade do cátion.

a_a é a atividade do ânion.

K_{ps} é a constante do produto de solubilidade.

C é a concentração do soluto na solução saturada.

C_{eq} é a concentração do soluto no equilíbrio.

Pela Equação 3.5, nota-se que fatores como a atividade, concentração dos reagentes e K_{ps} configuram o grau de supersaturação e, portanto, governam a nucleação e crescimento das nanopartículas. Como as atividades e o K_{ps} são fatores específicos de cada substância, no processo de síntese de uma nanopartícula cristalina, a estequiometria dessas partículas pode ser controlada através da concentração dos reagentes.

Dependendo de seu tamanho, alguns núcleos formados serão imediatamente dissolvidos enquanto outros núcleos irão entrar na etapa de crescimento (Cushing, et al., 2004; Schatkoski, 2011). Esse fenômeno é mostrado na Equação 3.6. Núcleos com raio maior do que R^* são os núcleos que seguirão para a etapa de crescimento enquanto os núcleos com raio menor do que R^* serão dissolvidos.

$$R^* = \frac{\alpha}{\Delta C} \quad (\text{Equação 3.6})$$

Onde:

R^* é o raio crítico.

ΔC é a diferença entre C e C_e .

α é um termo dado pela equação 3.7.

$$\alpha = \left(\frac{2\sigma_{SL}}{kT \ln S} \right) v_1 C \quad (\text{Equação 3.7})$$

Onde:

σ_{SL} é tensão superficial na interface líquido-sólido.

v_1 é o volume atômico do soluto.

k é a constante de Boltzmann ($1,3806 \times 10^{-23} \text{J/K}$).

T é a temperatura.

A etapa de crescimento das nanopartículas é governada pela reatividade da superfície do núcleo e da difusão dos monômeros para a superfície (Thanh, Maclean e Mehidinne, 2014).

3.7. Agentes Estabilizantes Poliméricos

De maneira geral, o agente estabilizante influencia fortemente o processo de síntese dos pontos quânticos. Os principais objetivos desse agente são controlar: eliminar defeitos superficiais que resultam em *trap states* e recombinações não radiativas, estabilizar a reação de síntese dos pontos quânticos, promover melhor estabilidade das partículas após a síntese e evitar seu crescimento e sua aglomeração. Isso acontece, pois, o agente estabilizante pode promover impedimento estérico e repulsão eletrostática entre as partículas. (Inerbaev, et al., 2009; Mansur, 2010).

O pH da solução pode alterar as propriedades físico-químicas do polímero utilizado na estabilização dos pontos quânticos. Os grupos polares responsáveis pela conjugação com o ponto quântico e pela estabilização dessa nanopartícula possuem natureza catiônica ou aniônica dependente do pH em que eles se encontram.

Diversos polímeros com solubilidade em água podem ser utilizados como agentes estabilizantes na síntese aquosa de pontos quânticos. Trabalhos recentes utilizaram polímeros como álcool polivinílico (Mansur, et al., 2011; Xang, et al., 2016), quitosana (Ramanery, 2014) e carboximetilcelulose (Mansur et al., 2017).

A contração de grupos polares presentes na cadeia polimérica, e o tamanho dessa cadeia, afetam diretamente a estabilidade da solução com pontos quânticos. Cadeias maiores provêm maior impedimento estérico entre as partículas e dificultam sua movimentação na solução, enquanto que uma maior concentração de grupos orgânicos polares na cadeia do polímero promove maior repulsão eletrostática entre as partículas. Esses parâmetros também afetam a solubilidade do polímero (Inerbaev, et al., 2009).

3.8. Biopolímeros

Os polímeros diretamente produzidos por organismos vivos, ou parcialmente semi-processados, são geralmente denominados como biopolímeros. Normalmente, esses polímeros são divididos em 3 categorias: polinucleotídeos, polipeptídios e polissacarídeos. Os polinucleotídeos são constituídos de cadeias de monômeros de nucleotídeos e ligações covalentes. Polipeptídios são cadeias formadas por

monômeros de aminoácidos e fazem parte da formação de proteínas. Os polissacarídeos são formados por longas cadeias de hidrocarbonetos ligados por ligações glicosídicas, como por exemplo, quitosana e celulose (Mohanty, Misra e Drzal, 2005).

A celulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$, é um biopolímero com grande abundância no planeta Terra. Esse polímero apresenta natureza apolar (hidrofílica), sendo normalmente insolúvel em água. Sua estrutura química está representada na figura 3.8. Sua estrutura é formada pela junção de moléculas β -glicose através de ligações β -1,4-glicosídicas.

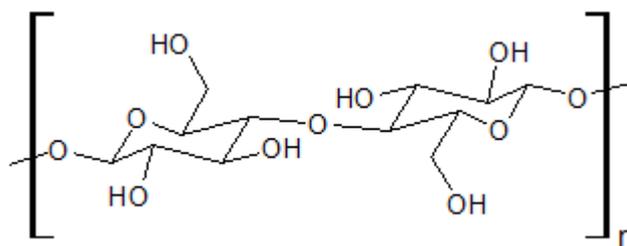


Figura 3.8 - Estrutura química da celulose. (Mansur, et al., 2017).

3.9. Carboximetilcelulose

A partir da celulose, substituindo normalmente os grupos hidroxila no carbono 2, 3 ou 6 por grupos carboxilatos, forma-se a carboximetilcelulose (CMC). A CMC apresenta caráter aniônico e é solúvel em água para valores acima do seu pK_a , sendo comumente encontrada na forma de sal sódio. A estrutura química da CMC sal de sódio está apresentada na figura 3.9. O processo de dissolução da CMC sal de sódio da forma sólida para a forma aquosa está representando na equação 3.8.

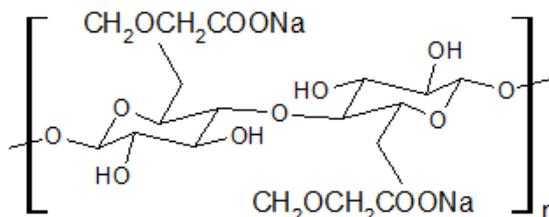


Figura 3.9 - Estrutura química da carboximetilcelulose sal de sódio (Mansur, et al., 2017).



A CMC apresenta densidade 1,05 g/cm³ a 20 °C e massa molecular entre 80.000 e 560.000 Da, com grau de polimerização entre 350 e 2.500. O grau de substituição por grupos carboxilatos varia entre 0,4 e 1,5 (Wypych, 2016).

Trabalhos recentes (Capanema, et al., 2017; Mansur, et al., 2017) investigaram a CMC para aplicações como hidrogel e agente estabilizante de nanopartículas. Mansur, et al., (2017) reportaram que pontos quânticos de ZnCdS foram sintetizados com sucesso utilizando a CMC como agente estabilizante. Os ensaios realizados confirmaram que a CMC estabilizou nanocristais de ZnCdS através das interações entre os grupos carboxilatos e a superfície das nanopartículas.

3.10. Células Solares

Células solares são dispositivos baseados em materiais semicondutores capazes de converter luz solar em energia elétrica, para realização de trabalho, por meio do efeito fotovoltaico. A figura 3.10 apresenta o espectro de radiação solar antes da atmosfera e na superfície terrestre assim como a região no espectro onde pontos quânticos de CuInS₂ absorvem essa radiação (ASTM G -173; Madan, et al., 2014).

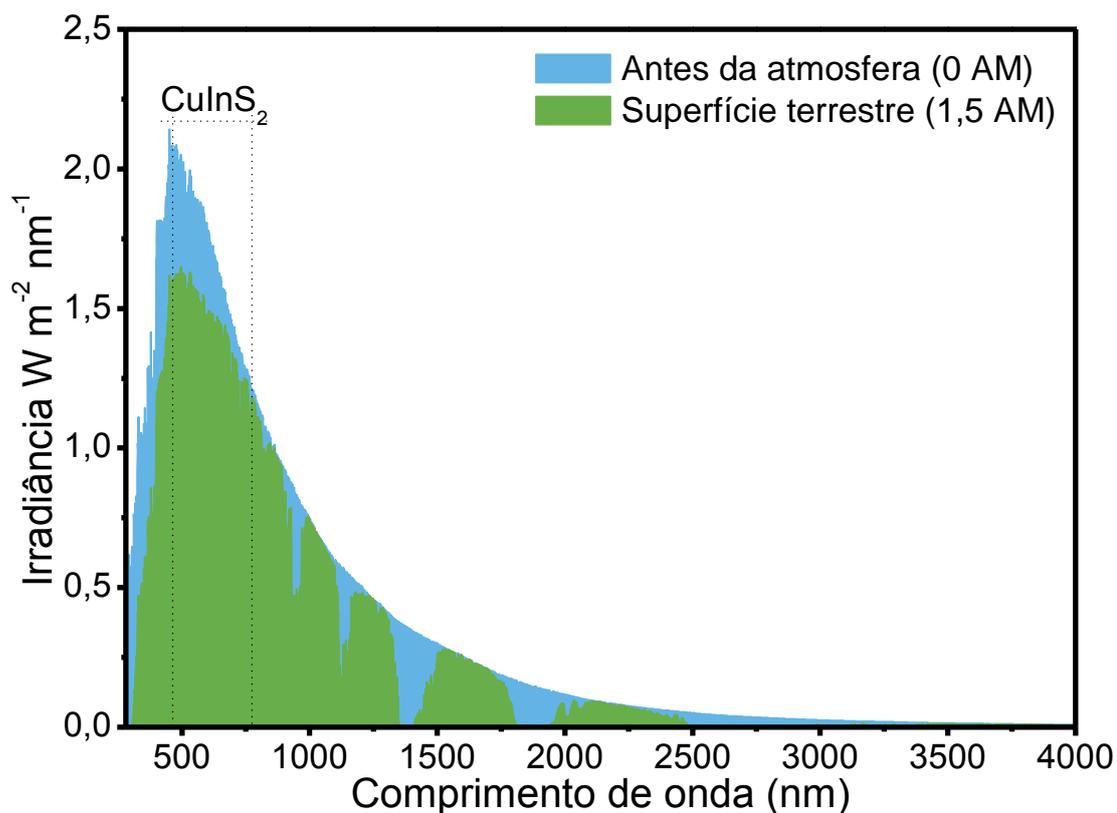


Figura 3.10 - Espectro solar e região de absorção de energia por PQs CuInS_2 Fonte: Imagem: Autor; Dados: ASTM G -173; Madan, et al., 2014).

Pontos quânticos de CuInS_2 apresentam absorção eletromagnética na região do espectro solar com maior intensidade de irradiância, portanto são excelentes candidatos para aplicação em conversão de energia solar (Chen, et al., 2015).

A figura 3.11 apresenta um exemplo simplificado do funcionamento físico-químico de uma célula solar genérica, composta de quatro constituintes básicos: os dois eletrodos responsáveis pela condução da energia gerada pela célula para o circuito elétrico, a camada fotoativa responsável pela absorção da energia eletromagnética e geração de portadores de carga e a camada responsável por reações de oxirredução que permitem regenerar o material fotoativo (Gratzel, 2001; Kamat, 2008).

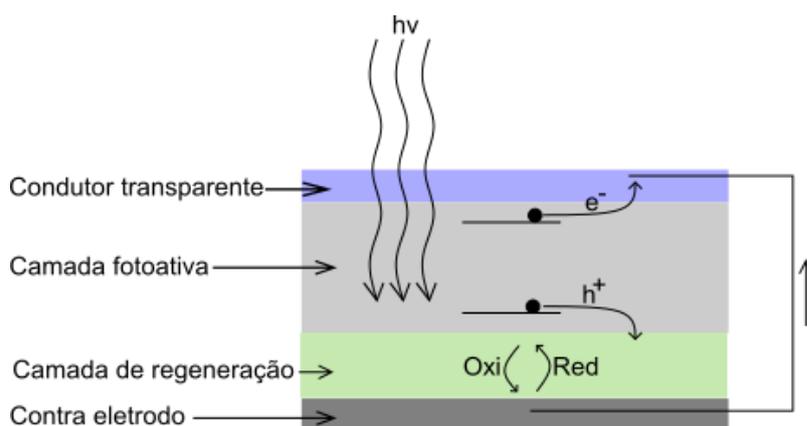


Figura 3.11 - Modelo simplificado de uma célula solar genérica. Fonte: Autor.

Em geral, as células solares são classificadas de acordo com o material responsável pela conversão da energia eletromagnética em energia elétrica. As células de silício são as mais comuns até a presente data e possuem altos coeficientes de conversão energética (*power conversion efficiency* – PCE), comparado com outros modelos, com valores entre 15% e 20% (Kim e Dongling, 2014). Cálculos teóricos colocam o limite máximo possível de PCE para células solares de silício em aproximadamente 32% (RÜHLE, 2016).

Nas células solares compostas de silício o éxciton gerado pela absorção de luz solar permanece no material fotoativo até que ocorra sua extração para o circuito elétrico. Isso implica em uma alta possibilidade de recombinação do par elétron-buraco antes da extração, reduzindo assim, a eficiência da célula. Para evitar esse problema, essas células utilizam estratégias e tecnologias com custo elevado. Isso aumenta consideravelmente o custo de produção e dificulta sua produção em larga escala e popularização (Mora-Seró e Bisquert, 2010).

Absorver energia eletromagnética e converter em energia elétrica através da excitação de portadores de carga é apenas um dos mecanismos importantes em uma célula solar. Uma célula solar eficiente deve permitir a condução dos portadores de carga gerados para os eletrodos da célula. Para que o elétron gerado em um semiconductor tenha a possibilidade de ser transferido para o eletrodo, é necessário que os níveis de energia do semiconductor e do eletrodo sejam compatíveis (Xu e Schoonen, 2000). Além disso, heterojunções e pontos quânticos núcleo casca são estratégias possíveis para melhorar essa transferência devido ao efeito cascata, útil para separar e direcionar os portadores de carga. (Kim e Dongling, 2014).

A separação dos portadores de carga, e conseqüente redução da probabilidade de recombinação, podem ser realizadas transferindo os elétrons e buracos para materiais diferentes. Elétrons localizados na região de menor energia da banda de condução (*conduction band minimum* – CBM) do ponto quântico tem sua transferência favorecida para materiais com CBM levemente menor do que o CBM do PQ. Além disso, é desejado que o material que irá receber os elétrons tenha um alto valor de energia de banda proibida (Kamat, 2012). O TiO_2 e ZnO são exemplos de materiais que satisfazem esses critérios no sistema com pontos quânticos CuInS_2 , sendo que TiO_2 e ZnO apresentam ambos aproximadamente 3,2 eV de energia de banda proibida e -4,2 eV de CBM vs AVE (*absolute vacuum energy*) (Haynes, 2014). A extração dos buracos presentes na região de maior energia da banda de valência (*valence band maximum* – VBM) do ponto quântico é facilitada para materiais com VBM levemente superior ao valor de VBM do PQ.

A figura 3.12 apresenta o CBM e VBM para os alguns materiais sólidos de diferentes composições e os potenciais de eletrodo para o hidrogênio e oxigênio na hidrólise da água. Os valores estão em eV utilizando AVE e NHE (*normal hydrogen electrode*) como escala. (Bard, Parsons e Jordan, 1985; Xu e Schoonen, 2000; Gratzel, 2001, Haynes, 2014; Liu e Hua, 2015).

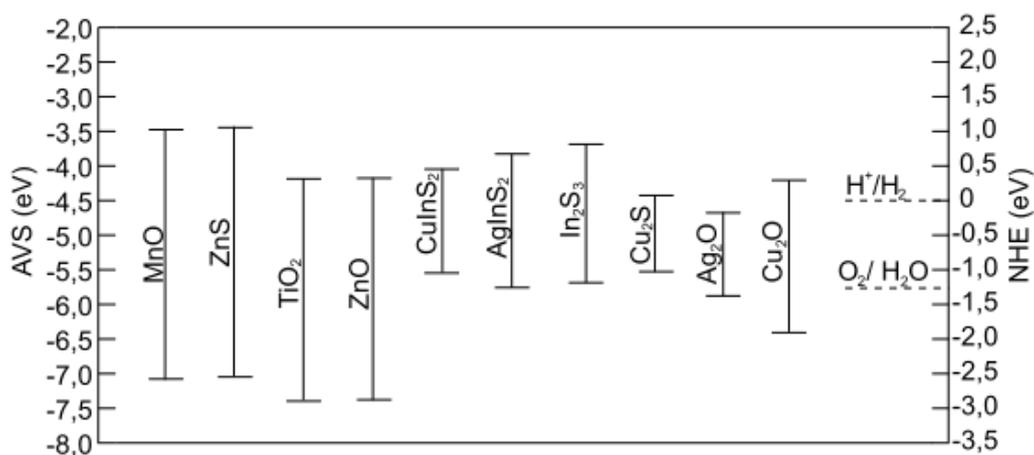


Figura 3.12 - Valores de CBM e VBM para diversos materiais (sólido estendido) (Adaptado de Bard, Parsons e Jordan, 1985; Xu e Schoonen, 2000; Gratzel, 2001, Haynes, 2014; Liu e Hua, 2015).

Controlar e configurar as bandas de valência e condução dos diversos constituintes de uma célula solar (engenharia de banda ou *band engineering*) é uma atividade fundamental para garantir o funcionamento adequado da célula. Esse fator coloca os pontos quânticos como materiais de destaque para células solares visto que a configuração das bandas de um PQ pode ser ajustada controlando fatores como o tamanho, composição e população de defeitos dessas nanopartículas. Além disso, células solares baseadas em pontos quânticos podem teoricamente superar o limite teórico de PCE das células de silício (Kamat, 2008; MEHL e EFROS, 2015).

As células solares de pontos quânticos (*quantum dot solar cell* – QDSC) foram reportadas pela primeira vez em 1998 por Zaban, et al. (1998). As células eram compostas de pontos quânticos de InP adsorvidos em eletrodos de TiO₂. As primeiras QDSC apresentavam PCE inferiores a 1%, inviabilizando o uso comercial dessa tecnologia. Com o subsequente desenvolvimento dessa tecnologia, os valores de PCE foram gradativamente aumentando, atingindo 13,4% em outubro de 2017 (Sanehira, 2017).

Existem diversas configurações possíveis para as QDSC. A figura 3.13 esquematiza 3 modelos diferentes com seus respectivos diagramas de bandas quânticas. Na figura 3.13.a está apresentada uma célula solar sensibilizada com pontos quânticos, sendo que nesse caso, o material fotoativo responsável pela conversão da luz em energia elétrica é TiO₂ com pontos quânticos adsorvidos em sua superfície. Além desse componente, é necessária uma camada de material condutor e transparente e uma camada metálica. Essas duas camadas atuarão como os eletrodos da célula solar, separando e conduzindo os elétrons e buracos conforme o diagrama de bandas (Kim e Dongling, 2014; Kundu e Patra, 2016).

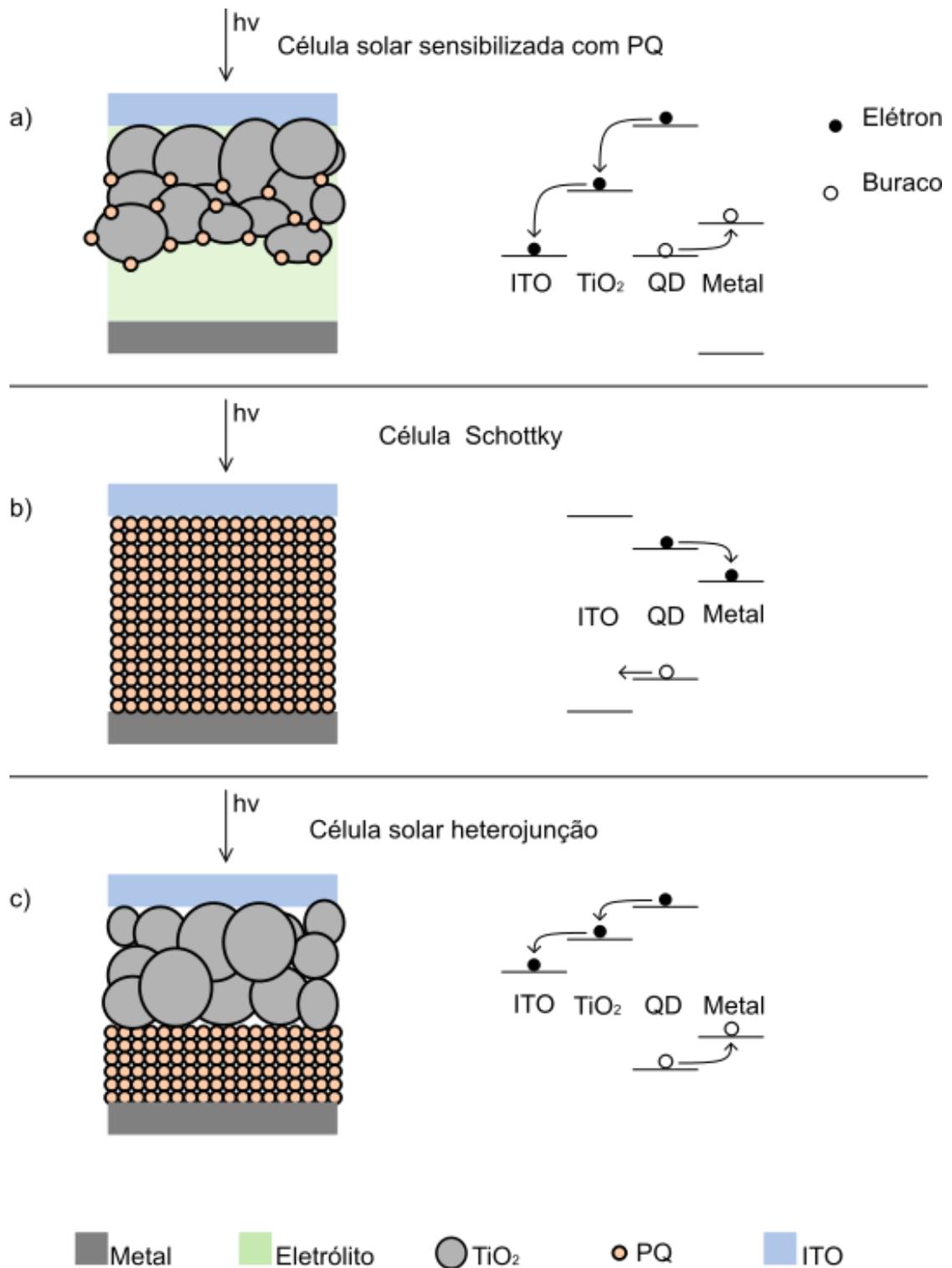


Figura 3.13 - Exemplos esquemáticos de células solares e diagramas de bandas. a) Células sensibilizada por PQ. b) Célula Schottky. c) Célula solar de heterojunção. Fonte: Autor.

A figura 3.13.b apresenta a célula solar com junção Schottky, com configuração semelhante a célula solar sensibilizada por pontos quânticos, porém agora o material fotoativo responsável pela conversão da luz é uma camada de pontos quânticos que também é responsável pelo transporte dos portadores de cargas gerados. A figura 3.13.c mostra uma célula solar de heterojunção, onde o material fotoativo é composto de duas camadas de materiais semicondutores diferentes, um do tipo p e o outro do tipo n. Nesse exemplo a célula solar apresenta uma camada de TiO_2 (tipo p) e uma camada de pontos quânticos (tipo n). A heterojunção facilita a separação dos elétrons e buracos, reduzindo a probabilidade de recombinação (Kim e Dongling, 2014; Kundu e Patra, 2016).

Em uma célula de heterojunção, os pontos quânticos podem ser adicionados sobre a camada de TiO_2 através dos métodos *in situ*, *ex situ* ou uma combinação dos dois. No método *in situ*, os pontos quânticos são sintetizados diretamente sobre um filme de TiO_2 presente na solução coloidal da síntese. Dessa forma, o processo de nucleação e crescimento das nanopartículas acontece diretamente sobre o filme de TiO_2 . Com esse método é possível produzir uma camada de pontos quânticos com espessura maior em relação aos outros métodos, favorecendo a eficiência em conversão de energia. No método *ex situ*, os pontos quânticos são sintetizados em uma solução sem contato com o filme de TiO_2 . Em seguida os PQs são adsorvidos e conjugados ao filme semicondutor utilizando um agente ligante. Esse método permite um maior controle do tamanho, portanto das propriedades óticas, dos PQs depositados sobre o filme TiO_2 , porém a espessura dessa camada de pontos quânticos é menor em relação ao método *in situ*, podendo não fornecer a conversão de energia necessária (Chang, et al., 2013). Um processo misto do método *in situ* e *ex situ* foi reportado por Chang, et al., 2013, permitindo a formação de uma camada relativamente espessa sobre o filme de TiO_2 de PQs sintetizados *ex situ*.

Para garantir o funcionamento com eficiência adequada da QDSC é necessário controlar a configuração e estrutura espacial da camada de pontos quânticos, para que a separação e o transporte dos portadores de cargas gerados nesse material ocorram adequadamente. Esse transporte pode ser atribuído a diversos mecanismos de origem eletroquímica, eletromagnética e eletrostática. Diversas estratégias podem ser utilizadas para produzir uma alta mobilidade dos elétrons e buracos na camada de pontos quânticos da QDSC, como por exemplo, substituição dos agentes ligantes e

modificação da superfície, com inclusão de estruturas núcleo/casca (Kagan e Murray, 2015).

Diversos metais como, alumínio, magnésio, prata e cobre podem ser utilizados na camada metálica das células solares (Carey, et al., 2015). Chang, et al., 2013, apresentaram o uso de eletrodo com deposição de Cu_2S que se apresentou adequado para células solares com pontos quânticos CuInS_2 .

Por padronização, o desempenho das células solares é medido através da curva J-V, sendo J a densidade da corrente medida em mA/cm^2 e V a tensão medida. Essas curvas são construídas através do uso de um simulador de luz solar (AM1,5 para simulações referentes a intensidade solar na superfície terrestre e AM 0 para simulações referentes a intensidade solar fora da atmosfera), um medidor de corrente/tensão e uma fonte para aplicação de tensão. A curva é desenhada aplicando diferentes tensões na célula solar sobre iluminação e temperatura constante e medindo a corrente e tensão geradas. A figura 3.14 apresenta um modelo genérico de curva J-V para uma célula solar com os pontos importantes para o cálculo da eficiência (Emery e Osterwald, 1986).

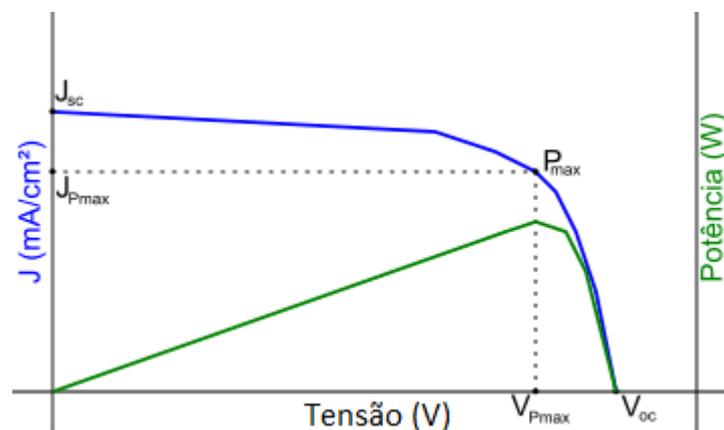


Figura 3.14 - Curva J-V genérica com identificação dos pontos V_{oc} , J_{sc} , P_{max} , V_{Pmax} e J_{Pmax} . Fonte: Autor.

A curva da potência (P-V) é construída multiplicando os valores das leituras de densidade da corrente pela tensão. O seu ponto máximo pode ser projetado na curva J-V para encontrar o ponto P_{max} que define a potência máxima produzida pela célula. Os pontos J_{Pmax} e V_{Pmax} representam respectivamente a corrente e a tensão para o ponto P_{max} . O ponto V_{oc} (tensão do circuito aberto – *open-circuit voltage*), define o maior valor

de tensão que o dispositivo pode apresentar. Nessa situação, uma resistência infinita impede o contato e o fluxo de corrente entre o eletrodo e o contra eletrodo. Sendo assim, a corrente medida nesse momento será nula. O ponto J_{sc} (densidade de corrente de curto-circuito – *short-circuit current density*) mostra a maior corrente possível de ser fotogerada pela célula para cada área de iluminação. Isso ocorre quando o eletrodo e contra-eletrodo são conectados utilizando um material condutor (baixa resistência) e a corrente pode fluir livremente. A eficiência da célula solar (PCE) pode ser calculada utilizando a equação 3.9 (Emery e Osterwald, 1986).

$$PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J_{sc}V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (\text{Equação 3.9})$$

O valor de FF é definido pela equação 3.10. Quanto mais esse valor se aproxima de 1, mais eficiente é a célula solar (Emery e Osterwald, 1986).

$$FF = \frac{J_{Pmax}V_{Pmax}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (\text{Equação 3.10})$$

A figura 3.15 (Chang, et al., 2013) apresenta o exemplo de uma curva J-V, gerado para uma célula solar de TiO_2 sensibilizada com pontos quânticos $CuInS_2$ sintetizados por rota organometálica e estabilizados por diferentes agentes ligantes: (a) ácido oleico, (b) ácido mercaptopropiônico. Nota-se que a modificação do agente estabilizante dos pontos quânticos modifica o desempenho das células solares provavelmente devido às mudanças na interação ponto quântico/ TiO_2 . Além disso, alterações na passivação da superfície dos PQs devido ao uso de diferentes agentes estabilizantes também pode causar mudanças no desempenho do dispositivo.

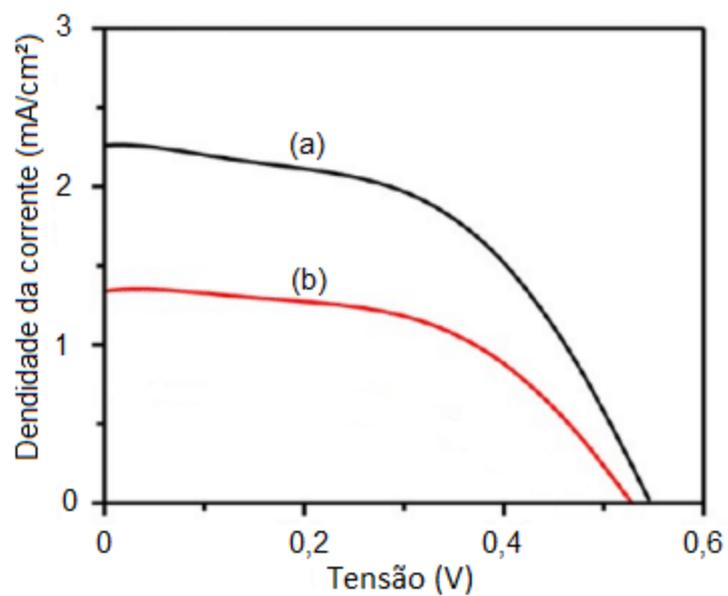


Figura 3.15 - Curva J-V para fotocélulas de TiO_2 sensibilizadas com pontos quânticos CuInS_2 estabilizados por (a) ácido oleico e (b) ácido mercaptopropiônico. (Adaptado de Chang, et al., 2013).

Para esses materiais, Chang, et al., 2013, observaram PCE de 0,37% para (a) e 0,64% para (b).

4. Procedimento Experimental

4.1. Materiais

4.1.1. Pontos Quânticos

- Sal de sódio carboximetilcelulose (CMC, grau de substituição: 0,7 e, massa molecular média: 90.000 Da e 250.000 Da, viscosidade: 180 cps, 4% em H₂O a 25 °C, Sigma-Aldrich);
- Nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂ 3H₂O, 99 %, Sigma-Aldrich);
- Nitrato de índio (In(NO₃)₃ xH₂O, In = 28,5% em peso, Sigma-Aldrich);
- Sulfeto de sódio (Na₂S 9H₂O, 98 %, Sigma-Aldrich);
- Nitrato de zinco (Zn(NO₃)₂ 6H₂O, 99 %, Sigma-Aldrich);
- Água deionizada (Água DI, 18 M Ω, Millipore Simplicity, EUA).

4.1.2. Fotoeletrodos de TiO₂/ZCIS

- Óxido de índio estanho (ITO depositado em lâminas de vidro, 70-100 Ω/sq, Sigma-Aldrich);
- Nanopartículas de TiO₂ (diâmetro = 21 nm, 99,5 %, Sigma-Aldrich);
- Polietilenoglicol (PEG, massa molecular média: 10.000 Da, Sigma-Aldrich);
- Triton X-100;
- Ácido nítrico (65 %, Sigma-Aldrich);
- Ácido clorídrico (35 %, Sigma-Aldrich);
- Sulfito de sódio (Na₂SO₃, 99 %, Synth);
- Etanol (99,8 %, Sigma-Aldrich);
- Placas metálicas de liga latão (CuZn, Metaluminox Ltda, Belo Horizonte).

4.2. Síntese de Pontos Quânticos CIS e ZCIS

Os pontos quânticos CIS e ZCIS foram sintetizados por rota aquosa, utilizando carboximetilcelulose como agente de estabilização. O procedimento utilizado nesse trabalho foi baseado nos processos descritos por Mansur (2017) para síntese de pontos

quânticos análogos de AgInS_2 estabilizados por CMC. Foram realizadas modificações nesse processo para adequar as particularidades do sistema CIS e ZCIS. O esquema simplificado do processo de síntese está apresentado na figura 4.1.

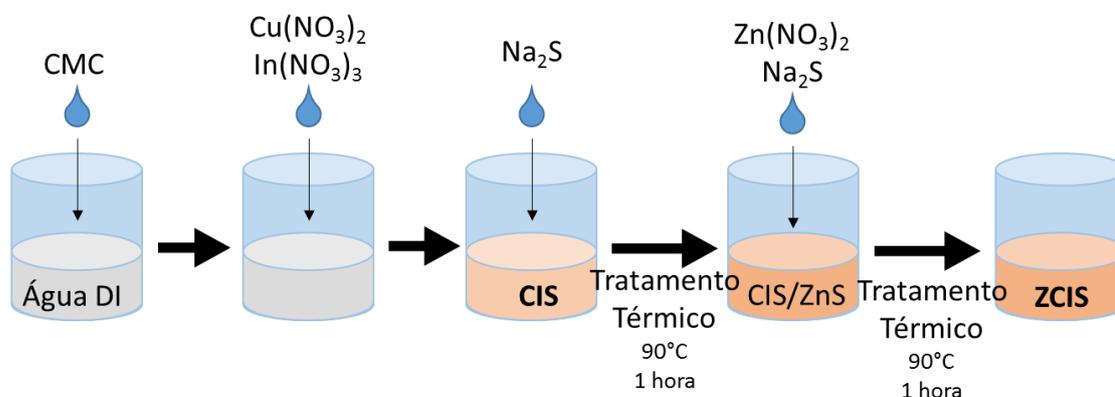


Figura 4.1 - Processo de síntese dos pontos quânticos CIS e ZCIS. Fonte: Autor.

Foram sintetizadas e analisadas amostras de pontos quânticos CIS com variação do teor molar de cobre em relação ao teor de índio (% Cu), variação da razão molar de índio e enxofre, variação do tempo de tratamento térmico e deposição de casca de ZnS. O processo típico (para amostra ZCIS_6%_1:1_1/1TT) começou com a adição de 2 mL da solução de CMC (1 % massa/volume) em um recipiente contendo 42 mL de água DI em temperatura ambiente. A partir desse ponto, o processo seguiu com forte agitação magnética. Após 2 minutos, 0,12 mL de solução aquosa contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,1 M) foi adicionada gota a gota, seguido da adição de 2,00 mL de solução aquosa contendo $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ (0,1 M), também gota a gota. Após 1 minuto, 4,00 mL de solução aquosa contendo Na_2S (0,1 M) foram adicionados rapidamente. Após 10 minutos de agitação contínua, a suspensão de pontos quânticos CIS foi colocada em uma manta aquecedora com agitação magnética para o tratamento térmico de 90 °C durante 1 h. Após esse tratamento, os pontos quânticos CIS@CMC estavam prontos e foram armazenados no escuro até a sua utilização. Para a síntese de ZCIS, o processo segue idêntico ao processo do CIS, até o final do tratamento térmico. Em seguida, ainda na manta aquecedora, 2,00 mL de solução aquosa contendo $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0,1 M) foram adicionados gota a gota, seguido da adição rápida de 2,00 mL da solução aquosa contendo Na_2S (0,1 M). A suspensão foi deixada na manta aquecedora com agitação magnética por mais 1 h para o segundo tratamento térmico a 90 °C. Após o tratamento térmico, a suspensão de ZCIS@CMC estava pronta e foi armazenada no escuro. A tabela 4.1 apresenta o nome de todas as amostras de pontos quânticos analisadas nesse trabalho,

a quantidade de cada reagente utilizado, o tempo de tratamento térmico do núcleo (TT1) e o tempo de tratamento térmico da casca (TT2).

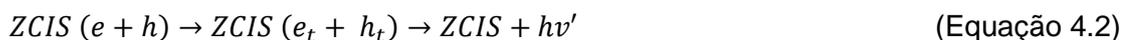
Tabela 4.1 - Nome de todas as amostras de pontos quânticos analisadas nesse trabalho, a quantidade de cada reagente utilizado, o tempo de tratamento térmico do núcleo (TT1) e o tempo de tratamento térmico da casca (TT2).

Amostra	Cu(NO₃)₂ (mL)	In(NO₃)₃ (mL)	Na₂S núcleo (mL)	TT 1 (h)	Zn(NO₃)₂ (mL)	Na₂S casca (mL)	TT 2 (h)
CIS_2%_1:2_1TT	0,04	2,00	4,00	1	-	-	-
CIS_4%_1:2_1TT	0,08	2,00	4,00	1	-	-	-
CIS_6%_1:2_1TT	0,12	2,00	4,00	1	-	-	-
CIS_8%_1:2_1TT	0,16	2,00	4,00	1	-	-	-
CIS_10%_1:2_1TT	0,20	2,00	4,00	1	-	-	-
CIS_6%_1:2_1TT	0,12	2,00	4,00	1	-	-	-
CIS_6%_1:1,75_1TT	0,12	2,00	3,50	1	-	-	-
CIS_6%_1:1,5_1TT	0,12	2,00	3,00	1	-	-	-
CIS_6%_1:1,25_1TT	0,12	2,00	2,50	1	-	-	-
CIS_6%_1:1_1TT	0,12	2,00	2,00	1	-	-	-
CIS_6%_1:2_0TT	0,12	2,00	4,00	0	-	-	-
CIS_6%_1:2_1TT	0,12	2,00	4,00	1	-	-	-
CIS_6%_1:2_3TT	0,12	2,00	4,00	3	-	-	-
CIS_6%_1:2_5TT	0,12	2,00	4,00	5	-	-	-
CIS_6%_1:2_8TT	0,12	2,00	4,00	8	-	-	-
ZCIS_6%_1:1_1/1TT	0,12	2,00	2,00	1	2,00	2,00	1
ZCIS_6%_1:2_1/1TT	0,12	2,00	4,00	1	2,00	2,00	1

4.3. Fabricação e Montagem das Células Fotovoltaicas de TiO₂ Sensibilizadas com CIS e ZCIS

Uma célula fotovoltaica de TiO₂ sensibilizado com pontos quânticos é composta de 3 componentes: (i) fotoeletrodo onde uma camada de TiO₂ é construída sobre um substrato de vidro revestido de óxido de índio estanho, e sensibilizada com pontos quânticos CIS e ZCIS; (ii) eletrólito polisulfeto S²⁻ + S_n²⁻; (iii) contra eletrodo de latão revestido com sulfeto de cobre (CuZn/CuS).

O funcionamento do dispositivo começa com a absorção de energia eletromagnética pelos pontos quânticos. Esse processo resulta na geração de dois portadores de cargas, um elétron na banda de condução e um buraco na banda de valência dessa nanoestrutura. Esse processo está descrito na equação 4.1. Quando esse processo acontece em um ponto quântico isolado, o par de portadores de carga tende a se recombinar, emitindo um fóton nesse processo, conforme descritos na equação 4.2. Nesse caso, a energia absorvida não foi aproveitada no sentido do efeito fotovoltaico, faltando realizar a separação das cargas fotogeradas e subsequente formação de corrente e tensão.

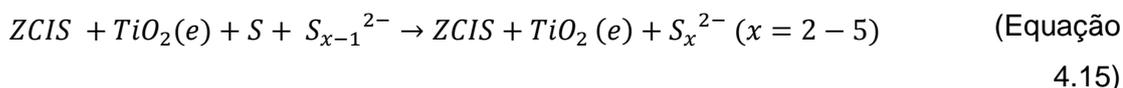
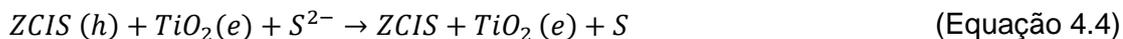


A separação de cargas pode ser feita através da conjugação do ponto quânticos CIS ou ZCIS com uma nanopartícula de TiO₂. Nesse caso, a posição das bandas de condução e valência desses materiais permite que o ponto quântico injete o elétron de sua banda de condução para a banda de condução do TiO₂, no entanto uma barreira de potencial impede que o mesmo acontece com o buraco. A equação 4.3 descreve essa etapa.

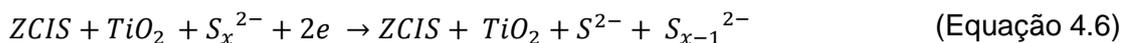


Em seguida, o buraco presente na banda de valência do ponto quântico pode ser coletado pelo eletrólito através da oxidação do íon S²⁻ presente nesse eletrólito. Nesse momento o ponto quântico é regenerado e pode continuar o processo de absorção de

fótons e geração de novas cargas. A oxidação do eletrólito leva a formação do complexo S_x^{2-} , conforme descrito pelas equações 4.4 e 4.5.



O elétron excitado, agora presente na banda de condução do TiO_2 flui para o substrato ITO do fotoeletrodo e pode ser extraído para um circuito elétrico, enquanto do outro lado da célula fotovoltaica um elétron entra pelo contra eletrodo e regenera o eletrólito, retornando o dispositivo para o seu estado inicial em relação as cargas presentes. A equação 4.6 descreve esse processo.



O contra eletrodo precisa ser capaz de fornecer os elétrons para o eletrólito em uma velocidade em que o eletrólito possa estar constantemente regenerado. Se essa velocidade não for suficiente, o eletrólito passa a estar em uma estado cada vez mais oxidado, o que compromete o funcionamento do dispositivo de duas formas: 1- um eletrólito excessivamente oxidado não consegue regenerar os pontos quânticos, e eventualmente a absorção de novos fótons por esses pontos quânticos se torna improvável; 2- Considerando que a camada de TiO_2 também está em contato com o eletrólito, o excesso de cargas positivas nessa eletrólito aumentará a probabilidade de recombinação dessas cargas com as cargas negativas presentes na camada de TiO_2 .

Considerando todas as possibilidades de caminhos para as cargas fotogeradas descritas a acima, alguns desses caminhos são fundamentais para o funcionamento do dispositivo, enquanto que outros caminhos atrapalham o seu funcionamento adequado. A figura 4.2 apresenta essas possibilidades, onde as setas verdes ilustram os caminhos desejados para uma célula fotovoltaica desse modelo, enquanto que as setas vermelhas indicam os caminhos não desejados.

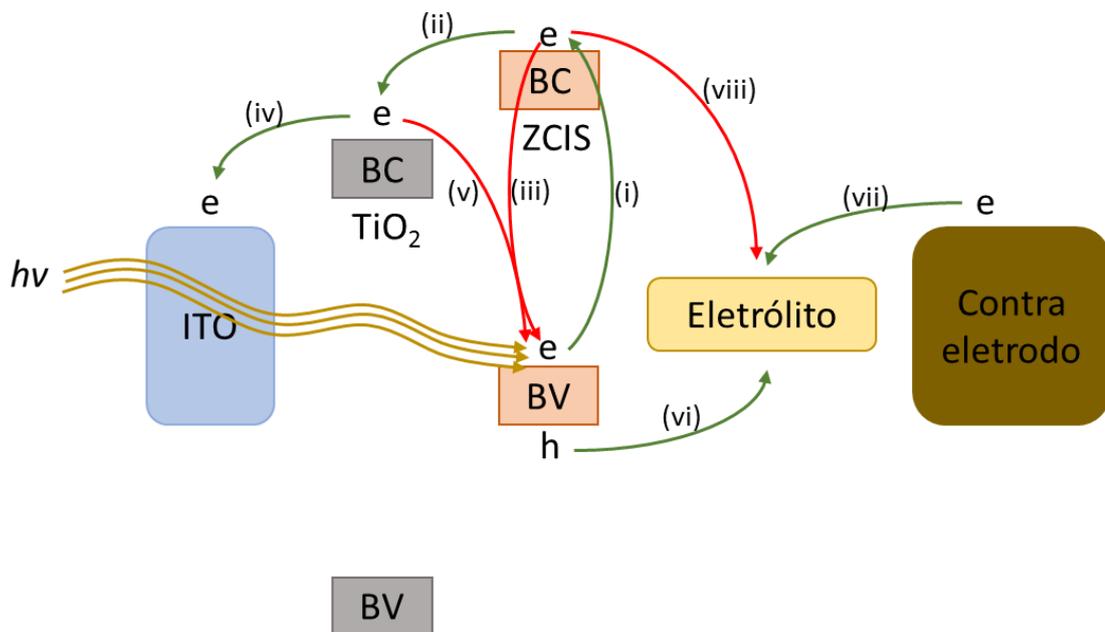


Figure 4.2 - Representação dos principais caminhos possíveis para as cargas fotogeradas dentro da célula fotovoltaica de TiO₂ sensibilizado com pontos quânticos ZCIS. Fonte: Autor.

Na figura 4.2, a seta (i) representa a excitação de um elétron da banda de valência do ponto quântico para a banda de condução após a absorção de um fóton. A seta (ii) ilustra a injeção de um elétron da banda de condução do ponto quântico para a banda de condução do TiO₂, sendo essa transição parte do processo de separação de cargas. (iii) ilustra a recombinação elétron-buraco dentro no ponto quântico, efeito não desejado para um dispositivo fotovoltaico. A seta (iv) representa a injeção do elétron da banda de condução do TiO₂ para o ITO, completando a separação da carga negativa e disponibilizando um elétron para formação de corrente. A seta (v) representa um efeito de "back-electron transfer" onde um elétron se desloca em uma direção não desejada, da banda de condução do TiO₂ para o buraco na banda de valência do ponto quântico, e compromete o desempenho da célula fotovoltaica. (vi) representa a regeneração do ponto quântico através da oxidação do eletrólito e (vii) representa a regeneração do eletrólito através da injeção de um eletrodo do contra eletrodo para o eletrólito. A seta (viii) representa uma oxidação do ponto quântico para regenerar o eletrólito e também compromete o desempenho do dispositivo. Para que as cargas fotogeradas sigam tenham menor probabilidade de seguir os caminhos não desejados e maior probabilidade de seguir os caminhos desejados, é importante que os materiais escolhidos tenham uma boa compatibilidade entre as posições das bandas de valência

e condução e que o eletrólito e contra eletrodo tenham capacidade de fornecer as cargas necessárias para manter o funcionamento contínuo da célula fotovoltaica.

No funcionamento ideal, as cargas fotogeradas se deslocam conforme exemplificado na figura 4.3. A potência máxima que esse dispositivo poderá fornecer está relacionando com determinados parâmetros como a tensão de circuito aberto (V_{OC}). No caso desse modelo de dispositivo fotovoltaico, o V_{OC} é a diferença entre os potenciais das cargas nos extremos da célula solar, nesse caso entre a energia de Fermi do fotoeletrodo (ITO/TiO₂/PQ) e do potencial de oxirredução do eletrólito. As reações de oxirredução do eletrólito estão ilustradas na figura 4.3.

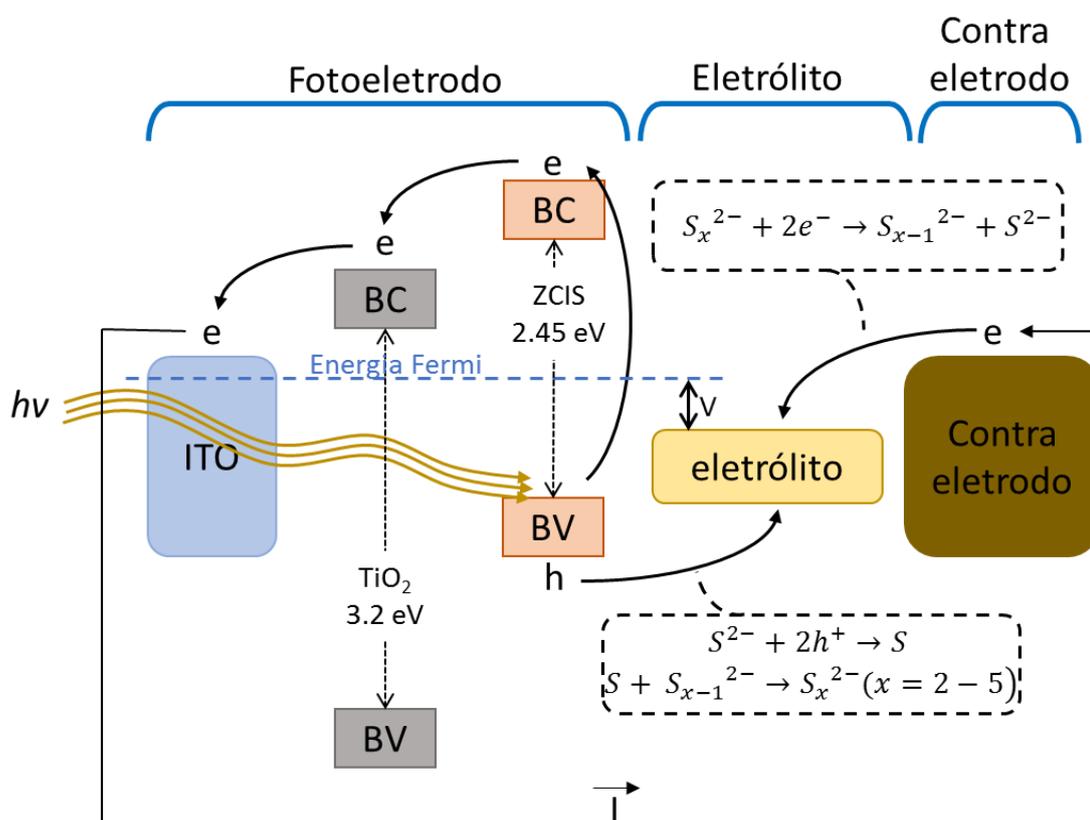


Figure 4.3 - Esquematização dos mecanismos de funcionamento da célula fotovoltaica de TiO₂ sensibilizada com pontos quânticos ZCIS. Fonte: Autor.

4.3.1. Fotoeletrodo de TiO_2/ZCIS : Célula Fechada

Os fotoeletrodos de TiO_2/ZCIS foram construídos através da deposição em uma lâmina de vidro/ITO de uma suspensão coloidal contendo nanopartículas de TiO_2 e pontos quânticos ZCIS@CMC em razão molar 1:1. O fotoeletrodo secou dentro da estufa a 65°C por 30 minutos. Além dessa amostra com pontos quânticos ZCIS, também foi construído um fotoeletrodo com pontos quânticos CIS.

A montagem da célula fotovoltaica fechada de TiO_2/ZCIS e TiO_2/CIS foi realizada conforme esquematizado na figura 4.4. Uma camada de parafilme de 1,0 mm de espessura e com uma janela central de $0,5\text{ cm}^2$ foi colocada sobre um fotoeletrodo de TiO_2/PQ . Em seguida o fotoeletrodo foi aquecido a 70°C por 5 minutos para promover a aderência entre o fotoeletrodo e o parafilme. Após essa etapa, uma gota de eletrólito polisulfeto foi depositada na janela da camada de parafilme e o contra eletrodo foi colocado em cima da camada de parafilme, fechando a célula fotovoltaica. Para finalizar, o sistema foi embrulhado em fita isolante, com o objetivo de manter todos os componentes juntos, e uma janela de aproximadamente $0,1\text{ cm}^2$ foi aberta na fita isolante permitindo a entrada de luz para o interior da célula fotovoltaica através do fotoeletrodo.

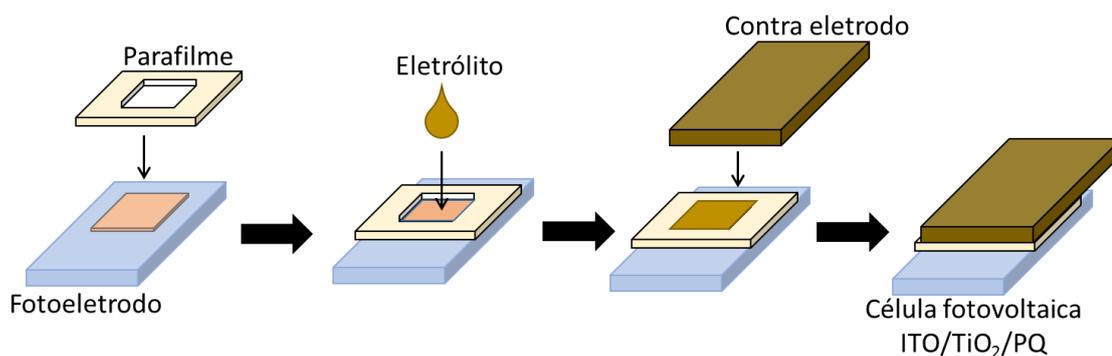


Figura 4.4 – Montagem da célula fotovoltaica de TiO_2 sensibilizado com pontos quânticos. Fonte: Autor.

4.3.2. Fotoeletrodo de TiO_2/ZCIS : Célula Fotoeletroquímica

O processo de fabricação das células fotovoltaicas de TiO_2 sensibilizadas com pontos quânticos CIS e ZCIS iniciou com a preparação de superfície das lâminas de vidro

revestidas de ITO. Nessa etapa, as lâminas revestidas de ITO passaram por 3 banhos sucessivos com diferentes solventes para dissolver e remover impurezas aderidas à superfície. O primeiro banho é em acetona, o segundo em etanol/água 1/1 e o terceiro em etanol 100%. Após cada banho as lâminas foram enxaguadas com água deionizada. Em sequência ao último banho, as lâminas foram colocadas na estufa a 65 °C por 30 minutos. Após a secagem, as lâminas foram fixadas na bancada utilizando fita adesiva com espessura média de 10 µm. Uma área de $1,0 \pm 0,02 \text{ cm}^2$ foi delimitada no centro da lâmina utilizando a fita adesiva. Em seguida, uma pasta preparada com nanopartículas de TiO_2 foi aplicada sobre a área delimitada pela fita adesiva utilizando o método *doctor-blade*. Após a aplicação da pasta de TiO_2 , a fita adesiva foi removida e as lâminas secaram ao ar em temperatura ambiente por 30 minutos, seguido de secagem na estufa a 65° C por 30 minutos. Em sequência as lâminas foram colocadas na mufla por 30 minutos à 450 °C para remover os componentes inorgânicos (PEG, ácido nítrico, Triton X-100) da pasta de TiO_2 e sinterizar as nanopartículas, formando uma camada de TiO_2 contínua e bem aderida à superfície do ITO. O processo descrito acima está esquematizado na figura 4.5.

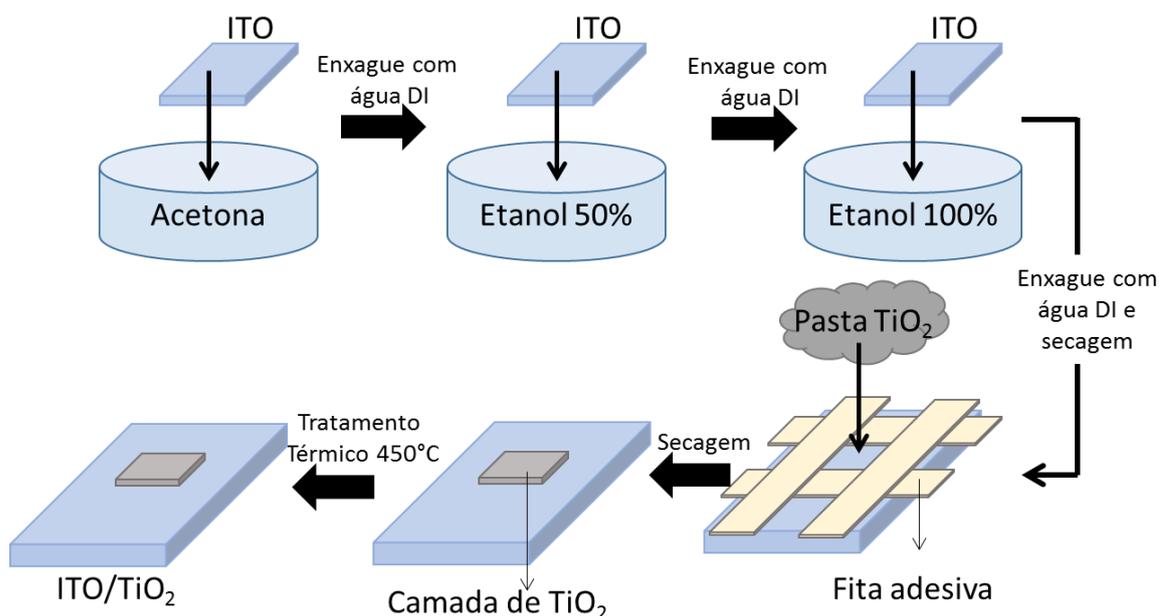


Figura 4.5 - Processo de fabricação do fotoeletrodo de TiO_2 . Fonte: Autor.

Diversas receitas de pasta de TiO_2 foram testadas com o objetivo de produzir uma camada contínua e sem fissuras, em geral, a pasta de TiO_2 foi composta de água ou etanol atuando como solvente, polietileno glicol como agente estabilizante, ácido nítrico

para melhorar a dispersão das nanopartículas e Triton-X para alterar a viscosidade da pasta. O procedimento típico para a preparação da pasta consistiu na preparação de uma solução de PEG, utilizando uma mistura de água e etanol como solvente (1:6, $V_{H_2O} : V_{Etanol}$). Ácido nítrico e Triton X-100 foram adicionados nessa solução para facilitar a dispersão das nanopartículas de TiO_2 e aumentar a trabalhabilidade da pasta. Em seguida, essa solução foi misturada com nanopartículas de TiO_2 utilizando um gral com pistilo por 10 minutos. As receitas e os resultados obtidos para cada receita estão detalhados no item 6.1.

Para sensibilizar as lâminas de ITO/ TiO_2 com pontos quânticos CIS e ZCIS, uma suspensão coloidal de pontos quânticos estabilizados por CMC, contendo aproximadamente $1 \pm 0,05 \mu g/\mu L$ de ponto quântico, foi depositada sobre a camada de TiO_2 , em ciclos de deposição/secagem. Cada ciclo foi constituído da deposição de 125 μL da suspensão PQ@CMC sobre as lâminas de ITO/ TiO_2 e secagem na estufa a 65 °C. O número de ciclos variou até atingir a densidade desejada para cada amostra. Após o último ciclo, as lâminas de ITO/ TiO_2 /PQ foram aquecidas a 350 °C na mufla por 30 minutos para remover a CMC e aumentar o contato entre a camada de TiO_2 e os pontos quânticos. Essa etapa está detalhada na figura 4.6.

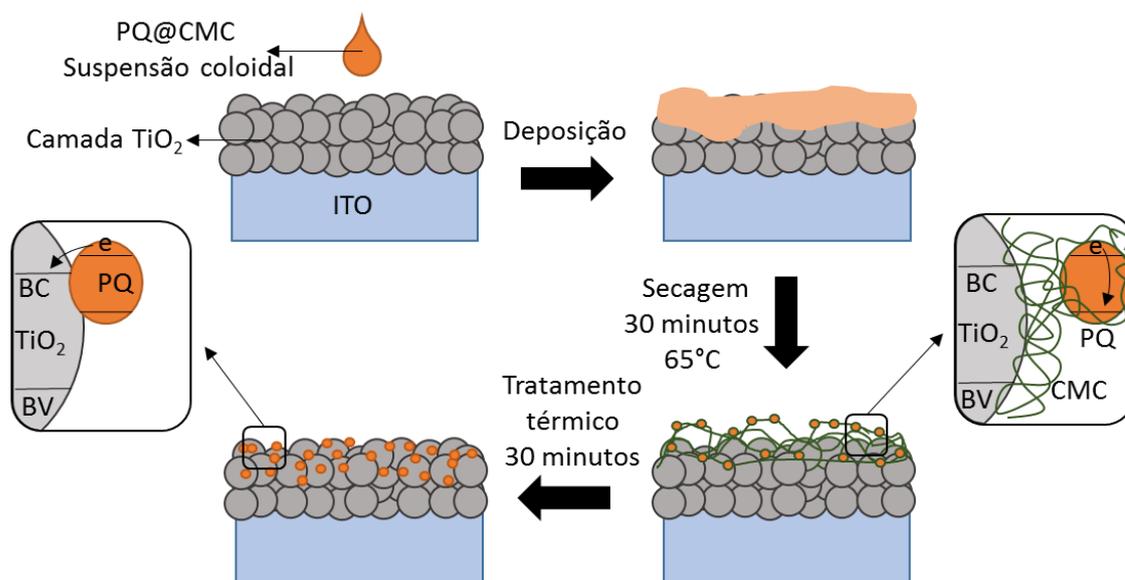


Figure 4.6.- Processo de sensibilização da camada de TiO_2 . Fonte: Autor.

As amostras produzidas nesse trabalho foram nomeadas conforme esquematizado na figura 4.7.

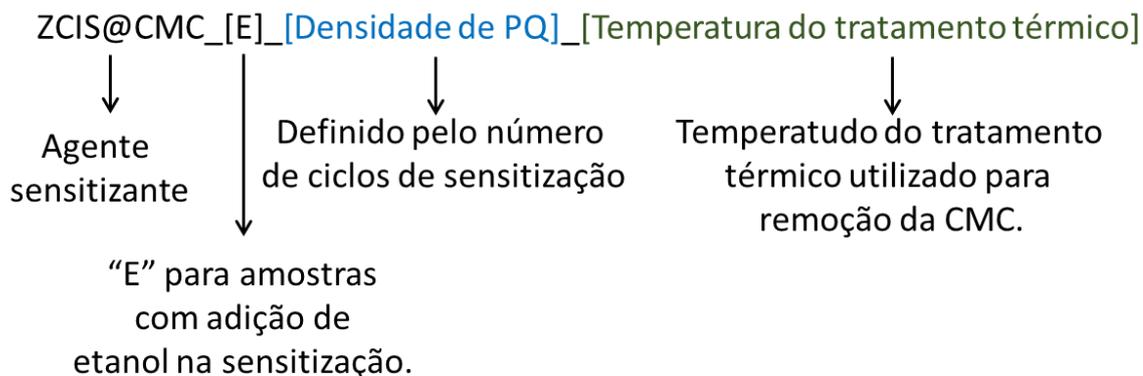


Figura 4.7 - Metodologia usada para nomear amostras de fotoeletrodos de TiO₂ sensibilizados com pontos quânticos.

A tabela 4.2 apresenta os nomes de todas as amostras de fotoeletrodos analisados nesse trabalho e os parâmetros utilizados na confecção.

Tabela 4.2 - Amostras de fotoeletrodos e parâmetros de confecção.

Nome da amostra	Material Sensibilizante	Solvente de sensibilização	Densidade de sensibilização	Temperatura do tratamento térmico
TiO ₂	Nenhum	-	-	-
ZCIS@CMC_50_350T	ZCIS 1:1 (In:S)	água	50 µg/cm ²	350° C
ZCIS@CMC_100_350T	ZCIS 1:1 (In:S)	água	100 µg/cm ²	350° C
ZCIS@CMC_200_350T	ZCIS 1:1 (In:S)	água	200 µg/cm ²	350° C
ZCIS@CMC_E_100_350T	ZCIS 1:1 (In:S)	água + etanol	100 µg/cm ²	350° C
ZCIS(1:2)@CMC_E_100_350T	ZCIS 1:2 (In:S)	água + etanol	100 µg/cm ²	350° C

4.3.3. Eletrólito

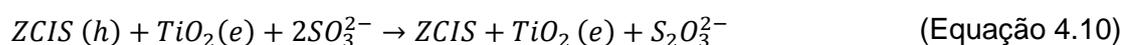
O eletrólito utilizado em uma célula fotovoltaica de TiO₂ sensibilizado precisa ter um potencial de oxirredução compatível com a energia de Fermi do fotoeletrodo para que a separação de cargas e subsequente formação de tensão ocorra de maneira adequada.

Além disso, o eletrólito precisa ter boa compatibilidade química com os demais componentes do dispositivo fotovoltaica afim de manter a estabilidade do sistema. Em células fotovoltaicas de TiO_2 sensibilizadas com pontos quânticos CIS e ZCIS, eletrólito polisulfeto é normalmente utilizado devido à compatibilidade com esse tipo de nanopartículas (Mansur, 1995; Kamat, 2008; Jiang, 2016; Bhambhani, 2018; Prasad, 2018). Usualmente esses eletrólitos são compostos de diferentes íons de enxofre com o objetivo de sustentar reações de oxidação e redução através da formação de complexos intermediários. A utilização de água DI como solvente confere excelente durabilidade para o dispositivo, no entanto, baixa permeabilidade na superfície nanoestruturado, o que limita a culpabilidade de transferências de cargas do eletrólito para o ponto quântico (Bhambhani, 2018). Solventes orgânicos como etanol e metanol podem ser usados como solventes para o eletrólito com o objetivo de reduzir a tensão superficial resultando em um eletrólito com melhor permeação e, portanto, maior área superficial de contato com as nanoestruturas. No enteando, solventes orgânicos tendem a ser menos estáveis do que água DI. Uma mistura de água DI e Metanol é comumente utilizada como solvente para o eletrólito polisulfeto e apresenta um bom equilíbrio entre estabilidade e performance (Lee, 2008; Singh, 2018; Bhambhani, 2018; Tyagi, 2020).

O eletrólito polisulfeto ($Na_2S + S$) funciona através da oxidação dos pontos quânticos seguindo as equações 4.7 e 4.8 seguido da regeneração do eletrólito pelo contra eletrodo através da equação 4.9.



Outro eletrólito polisulfeto comumente utilizado em células fotovoltaicas, $Na_2S + Na_2SO_3$, faz a regeneração dos pontos quânticos através da equação 4.10.



Para os ensaios de caracterização com célula eletroquímica (PEC), o eletrólito foi preparado com 20 mL de água DI; 0,1 M Na_2S e 0,1 M Na_2SO_3 (Mansur, 1995; Charlene,

2018). A solução final foi incolor. A escolha de um eletrólito incolor para a caracterização PEC se deu ao fato de que a luz de excitação passaria pelo eletrólito antes de chegar no eletrodo. No caso da célula fotovoltaica fechada, a cor do eletrólito não é importante pois a luz de excitação atinge o eletrodo antes de passar pelo eletrólito. Essas duas montagens estão detalhadas no item 4.4.13.

4.3.4. Contra Eletrodo CuZn/CuS

A função do contra eletrodo na célula fotovoltaica é regenerar o eletrólito oxidado. Esse processo precisa acontecer com alta eficiência para garantir que os materiais fotoativos possam continuamente absorver fótons e separar as cargas fotogeradas. Para que isso aconteça, o contra eletrodo deve possuir: 1- alta condutividade, 2- atividade catalítica para a reação de redução do eletrólito, 3- alta área superficial, 4- alta estabilidade química em contato com o eletrólito.

Contra eletrodos revestidos de CuS nanoestruturado é comumente utilizado em células fotovoltaicas de TiO₂ sensibilizadas com pontos quânticos em conjunto com eletrólito polisulfeto, por possuir todas as características descritas acima necessárias para um bom funcionamento do dispositivo (Pan, Z., et al., 2014; Bai, B., et al., 2015; Hu, Z., et al., 2017).

Na fabricação das células fotovoltaicas e na caracterização dos eletrodos de ITO/TiO₂/PQ foi utilizado um contra eletrodo de latão (CuZn) revestido de sulfeto de cobre (CuS). A preparação desses contra eletrodos iniciou com a limpeza superficial de lâminas de latão utilizando o mesmo protocolo usado para preparar a superfície das lâminas de ITO (banhos de acetona e etanol). Em seguida, as lâminas de latão foram mergulhadas em uma solução de 37 % ácido clorídrico (HCl) por 30 minutos a 75 °C. Essa etapa tem como objetivo criar microporos na superfície da lâmina de latão levando a um aumento da área superficial. Após essa etapa, água deionizada foi utilizada para enxaguar as lâminas de latão que foram então imersas em uma solução aquosa contendo 1 M Na₂S por 10 minutos para formação da camada de CuS. O processo de fabricação dos contra eletrodos está ilustrado na figura 4.8.

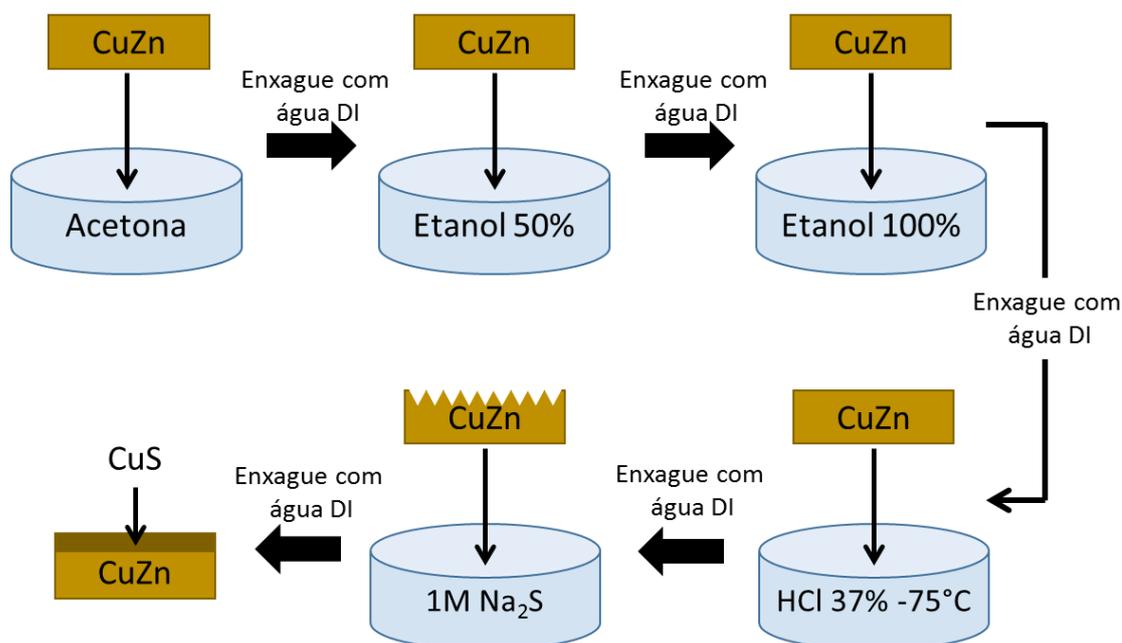


Figura 4.8 - Processo de fabricação do contra eletrodo CuZn/CuS. Fonte: Autor.

4.4. Ensaio de Caracterização

As amostras de pontos quânticos foram caracterizadas por absorção UV-Vis, curva Tauc, fotoluminescência, fotoluminescência 3D, tempo de vida da fotoluminescência, fluorescência de Raios X, potencial Zeta, espalhamento dinâmico de luz, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, rendimento quântico, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de fotoelétrons por emissão de Raios X. As nanopartículas de TiO₂ foram caracterizadas por absorção UV-Vis, curva de Tauc e dispersão de Raios X. Os fotoeletrodos de TiO₂/ZCIS foram caracterizados por espectroscopia de fotoelétrons por emissão de Raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, mapeamento elemental, fotoluminescência 3D, espectroscopia de infravermelho e fotoeletroquimicamente.

4.4.1. Espectroscopia UV-Vis

O espectro de absorção UV-Vis foi produzido utilizando o equipamento Lambda EZ-210, Perkin Elmer no modo transmissão com cubeta de quartzo. A absorção das amostras foi avaliada no intervalo de 600 nm a 300 nm. Todas as amostras foram testadas em

triplicata. As amostras dessa análise consistiram na suspensão coloidal de pontos quânticos logo após a síntese, sem nenhum preparo adicional.

4.4.2. Curva Tauc

A energia da banda proibida dos pontos quânticos foi estimada através da curva Tauc. A curva de Tauc é uma tradução das curvas de absorção, onde a quantidade de energia do fóton ($h\nu$) assume o eixo das abscissas e as ordenadas são calculadas através da equação 4.11 (para materiais semicondutores com transição direta permitada):

$$A = (\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Equação 4.11})$$

Onde:

α é o coeficiente de absorção,

$h\nu$ é a energia do fóton.

Essa curva apresenta uma região linear, e o intercepto entre uma reta tangente a essa região linear e o eixo das abscissas determina o valor da energia da banda proibida.

4.4.3. Fotoluminescência, Fotoluminescência 3D e Tempo de Vida da Fotoluminescência.

Os espectros fotoluminescência foram realizados utilizando o equipamento FluroMax-Plus-CP (Horiba Scientific, Japão) com comprimento de onda de excitação de 435 nm e leituras de 450 nm a 850 nm. Para os espectros 3D de emissão-excitação a comprimento de onda de excitação foi de 300 nm a 600 nm e a emissão foi medida de 500 nm a 800 nm. O tempo de vida da fotoluminescência foi encontrado utilizando o modo “time-correlated sigle-photon counting” usando laser pulsado com pico em 378 ± 10 nm (DeltaDiodo). As curvas de tempo de vida da fotoluminescência foram obtidas através de uma análise multi-exponencial, utilizando a equação 4.12, e o tempo de vida médio (T_m) foi calculado através da equação 4.13.

$$I(t) = \sum_i A_i \exp\left(-t/T_i\right) \quad \text{Equação 4.12}$$

$$T_m = \sum_i A_i T_i \quad \text{Equação 4.13}$$

Onde:

T_i é o tempo de vida específico associado a cada curva esponencial;

A_i é a contribuição de cada T_i .

As amostras dessa análise consistiram na suspensão coloidal de pontos quânticos logo após a síntese, sem nenhum preparo adicional.

4.4.4. Espalhamento Dinâmico de Luz e Potencial Zeta

Os ensaios de espalhamento dinâmico de luz e potencial Zeta foram realizados utilizando o equipamento Zeta Plus (Brookhaven Instruments Corporation, fonte de energia: 35 mW laser vermelho com comprimento de onda igual a 660 nm). As amostras utilizadas nessa análise consistiram da suspensão aquosa CIS@CMC e ZCIS@CMC.

4.4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, utilizando o equipamento Tecnai G2-20-FEI (FEI Company, EUA).

Para confeccionar as amostras, a suspensão de CIS@CMC e ZCIS@CMC foi gotejada em um grid metálica com filme de carbono e secada em temperatura ambiente. O diâmetro médio das partículas e a distribuição de tamanhos foram obtidos utilizando o software ImageJ.

4.4.6. Difração de Raios X

Os padrões de difração de Raios X (DRX) foram encontrados utilizando o equipamento PANalytical (EUA) Empyrean (Cu $\kappa\alpha$). As medidas foram feitas com 2θ de 5° a 90° e passo de 0,06°.

Para preparar as amostras, a suspensão de CIS@CMC e ZCIS@CMC foi colocada em filtros Amicon® Ultra Centrifuge Filter (Sigma-Aldrich) e colocadas na centrífuga por 5 minutos com 12.000 rpm. Em seguida o material retido foi colocado em lâminas de vidro e secado na estufa a 40 °C por 3 horas.

4.4.7. Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada utilizando o equipamento Nicolet 6700 (Thermo-Fischer, EUA). Os espectros foram obtidos utilizando refletância total atenuada de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , ATR, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 ciclos de leitura. As amostras foram centrifugadas por 5 minutos a 12.000 rpm utilizando *Amicon® Ultra Centrifuge Filter* (30 kDa membrana de celulose, Sigma-Aldrich). O material retido foi depositado sobre um molde de plástico e secado na estufa a 40 °C por 6 horas.

4.4.8. Espectroscopia de Fotoelétrons por Emissão de Raios X

A espectroscopia de fotoelétrons por emissão de Raios X (XPS) foi realizada no equipamento Amicus (kratos, Japão) utilizando Mg $\text{K}\alpha$ como fonte de excitação. A posição dos picos foi corrigida usando como base a energia de ligação do Carbono 1s (284,6 eV).

As amostras foram preparadas de maneira semelhante às amostras da caracterização de espectroscopia de infravermelho (item 4.4.7). No entanto, após a secagem na estufa, as amostras foram desidratadas utilizando etanol absoluto e secadas utilizando dessecador à vácuo em temperatura ambiente (25 °C) por 2 horas.

4.4.9. Rendimento Quântico

O rendimento quântico das amostras de CIS e ZCIS foi calculado através do método comparativo descritos em Eaton (1998) e Allen (2010) usando Rodamina 6G (Sigma-Aldrich, EUA) em etanol como padrão com comprimento de excitação em 488 nm.

4.4.10. Microscopia Eletrônica de Varredura e Mapeamento Elementar

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas através do microscópio FEI–Inspect S50 (FEI Company, EUA) usando elétrons retroespalhados. O microscópio foi acoplado com um módulo de EDX (*energy-dispersive x-ray*) para realizar o mapeamento elementar (Genesis, EDAX Inc., EUA) das amostras.

4.4.11. Microscopia de Força Atômica

A análise de microscopia de força atômica (AFM) foi realizada utilizando o equipamento Multimode 8 (Bruker Corporation, EUA) no modo *tapping* (1,0 Hz, 512 x 512 pixels de resolução).

4.4.12. Fluorescência de Raios X

Os ensaios de fluorescência de Raios X (WD-XRF, *wavelength dispersive X-ray fluorescence*) foram realizados utilizando o espectrometro Supermini200 (Rigaku Corporation, Japão).

4.4.13. Caracterização Fotoeletroquímica

O fotoeletrodo de TiO_2/PQ foi caracterizado utilizando duas montagens diferentes. Na primeira montagem, ilustrada na figura 4.9, o fotoeletrodo foi montado em uma célula fechada (conforme item 4.3.1.) e uma ligação de 2 eletrodos foi realizada entre a célula fotovoltaica e o equipamento de leitura de corrente e controle de tensão. Nessa montagem, o fotoeletrodo foi ligado em série nas conexões do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência, enquanto a lâmina de CuZn/CuS foi conectada como contra eletrodo. Essa montagem foi utilizada para fazer os testes preliminares e provas de conceito com o objetivo de atestar a sensibilização da camada de TiO_2 pelos pontos quânticos. Nessa configuração, as leituras realizadas dependem das propriedades de todos os componentes envolvidos na construção da célula fotovoltaica (fotoeletrodo, eletrólito e contra eletrodo).

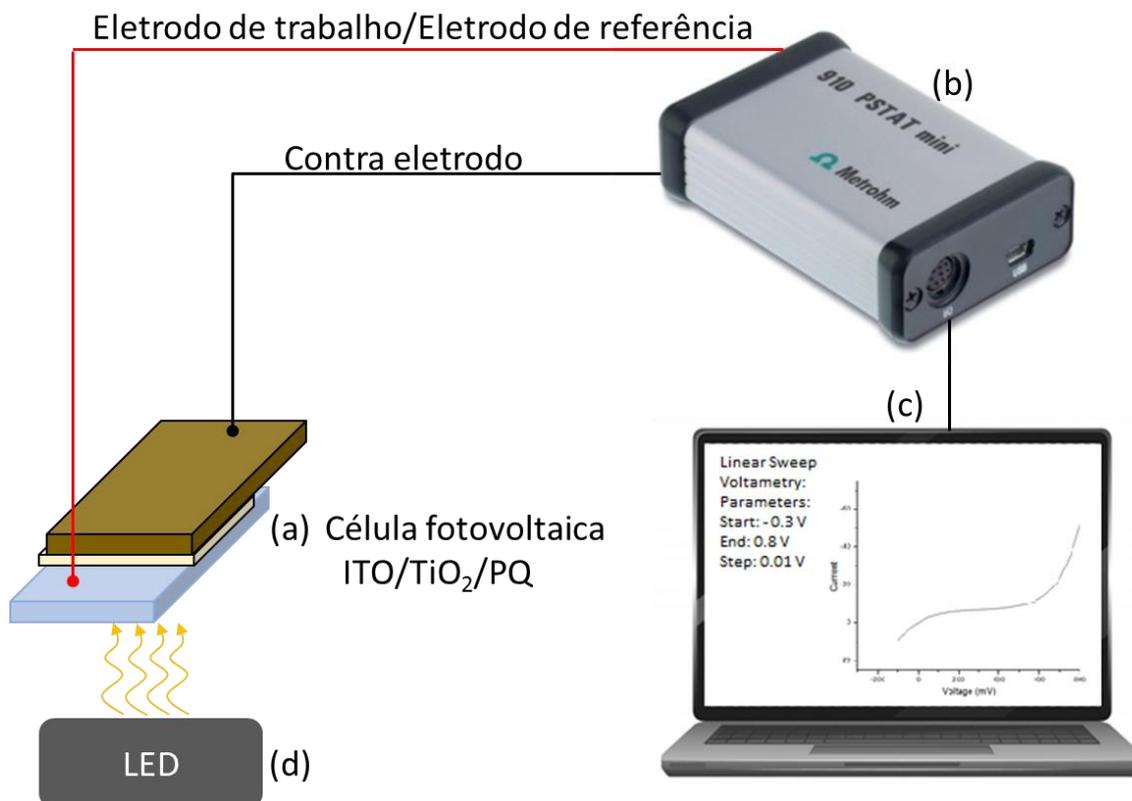


Figura 4.9 - Esquema da montagem para caracterização eletroquímica utilizando 2 eletrodos. (a) célula fotovoltaica avaliada, (b) equipamento de leitura da corrente e controle da tensão, (c) computador para processamento de dados, (d) fonte de iluminação. Fonte: Autor.

Na segunda montagem, uma célula fotoeletroquímica (PEC) foi construída utilizando uma ligação de 3 eletrodos, com o fotoeletrodo atuando como eletrodo de trabalho, um eletrodo saturado de Ag/AgCl atuando como eletrodo de referência e a lâmina de CuZn/CuS atuando como contra eletrodo. A PEC foi preenchida pelo eletrólito polisulfeto incolor ($\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$). Nesse sistema, apenas as propriedades do fotoeletrodo são medidas, excluindo influência do contra eletrodo e do eletrólito, o que permite uma melhor caracterização do objeto de interesse desse estudo, que está presente no fotoeletrodo. A montagem está esquematizada na figura 4.10.

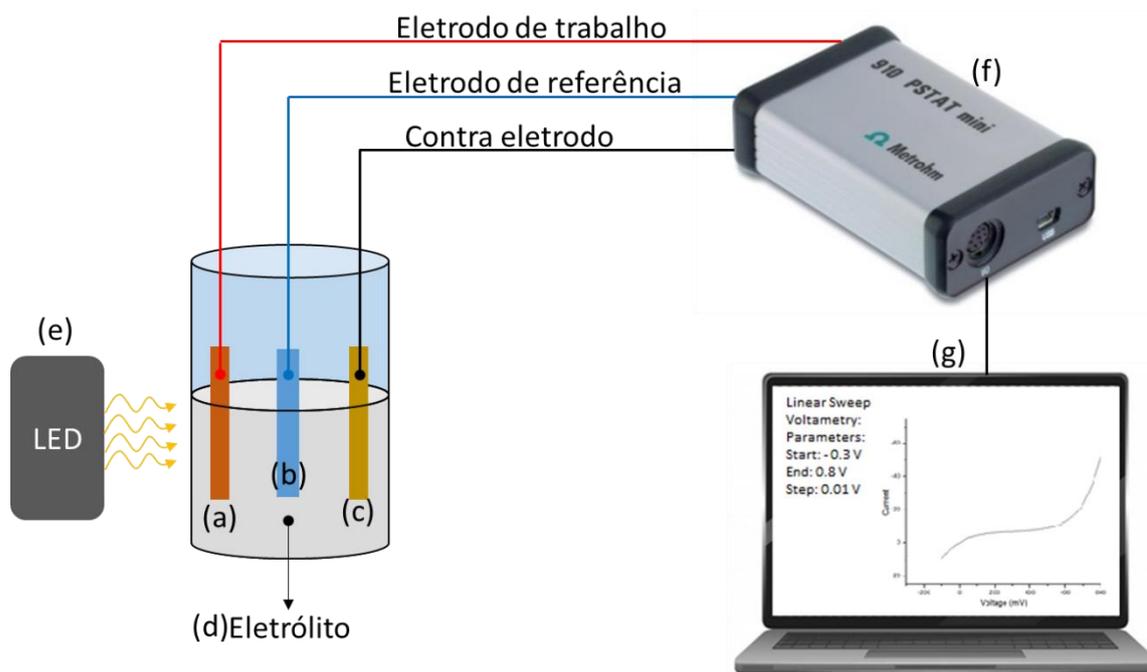


Figura 4.10 - Esquema da montagem para caracterização eletroquímica utilizando 3 eletrodos. (a) eletrodo de trabalho, (b) eletrodo de referência, (c) contra eletrodo, (d) eletrólito, (e) fonte de iluminação, (f) equipamento de leitura da corrente e controle da tensão, (g) computador para processamento de dados. Fonte: Autor.

Nas duas montagens, um LED de 50 W foi utilizado como fonte de iluminação, fornecendo luz aproximadamente na faixa de 380 nm à 700 nm. A figura 4.11 apresenta o espectro de emissão desse LED. Esse espectro foi obtido utilizando o espectrometro Ocean FX VIS-NIR (λ de leitura: 350 nm a 1000 nm, OceanOptics Inc., EUA) e o software SpectraSuit (OceanOptics Inc., EUA).

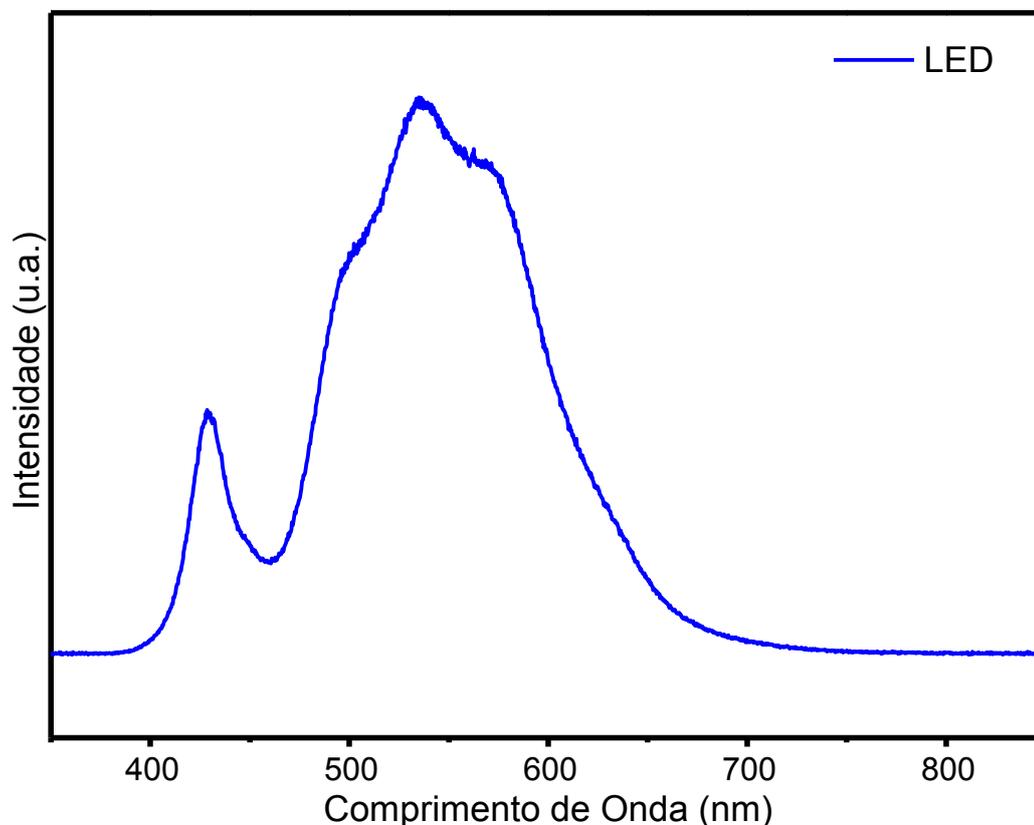


Figura 4.11 - Espectro de emissão do LED usado nos ensaios de caracterização fotoeletroquímica.

O equipamento Pstat 900 mini (Metrohm, Suíça) foi utilizado para controlar a tensão e realizar as leituras de corrente. Para os testes de fotocronoamperometria foi aplicada uma tensão de polarização de +200 mV e a corrente foi medida em um intervalo total de 60 segundos, constituído de um ciclo 10 segundos no escuro e 10 segundos sob iluminação repetido três vezes. Esse teste foi realizado na célula fotovoltaica fechada e na PEC. Para desenhar as curvas J-V do fotoeletrodo e obter os parâmetros de funcionamento e eficiência fotovoltaicas, a montagem PEC foi utilizada e uma voltametria de varredura linear foi realizada de -300 mV até 1000 mV com taxa de varredura de 15 mV. A foto estabilidade do fotoeletrodo foi analisada utilizando a montagem PEC e realizando uma leitura de corrente com tensão de polarização de +200 mV durante 280 segundos de iluminação contínuos.

5. Resultados e Análises: Síntese e Caracterização de Pontos Quânticos CIS e ZCIS

Neste capítulo estão descritos os resultados e análises de caracterização dos pontos quânticos CIS e ZCIS. Determinados parâmetros de síntese foram variados sistematicamente com o objetivo de avaliar a influência dessas variáveis nas propriedades desses pontos quânticos. Esses parâmetros foram: 1- quantidade de cobre adicionado na síntese (Porcentagem de Cobre); 2- razão entre os percussores de índio e enxofre (Razão In:S); 3- Temperatura do tratamento térmico; e 4- crescimento de uma casca de ZnS sobre o núcleo CIS (ZCIS). O controle dessas propriedades permitiu desenvolver um ponto quântico adequado para a aplicação desejada nesse trabalho: sensibilização de células fotovoltaicas de TiO₂.

5.1. Porcentagem de Cobre

Foram avaliadas cinco porcentagens diferentes de adição de cobre, 2 %, 4 %, 6 %, 8 % e 10 % em relação ao teor molar de índio. Além dessas amostras, também foram sintetizadas amostras de pontos quânticos do composto binário In₂S₃ (0% de cobre). A razão molar In:S em todas as amostras foi mantida em 1:2 e tratamento térmico de 1 hora. A tabela 5.1 apresenta os nomes das amostras com os parâmetros utilizados em cada síntese.

Tabela 5.1 - Nomes e parâmetros de síntese utilizados nas amostras com variação do teor de cobre.

Nome da amostra	Material	% de cobre	Razão In:S	Tratamento térmico
CIS_2%_1:2_1TT	Cu-In-S	2 %	1:2	1 hora
CIS_4%_1:2_1TT	Cu-In-S	4 %	1:2	1 hora
CIS_6%_1:2_1TT	Cu-In-S	6 %	1:2	1 hora
CIS_8%_1:2_1TT	Cu-In-S	8 %	1:2	1 hora
CIS_10%_1:2_1TT	Cu-In-S	10 %	1:2	1 hora

5.1.1. Análise Visual

As amostras de CIS sintetizadas com diferentes porcentagens de adição de cobre foram fotografadas em luz ambiente e luz ultravioleta ($\lambda = 365 \text{ nm}$). As fotografias foram compiladas na figura 5.1.

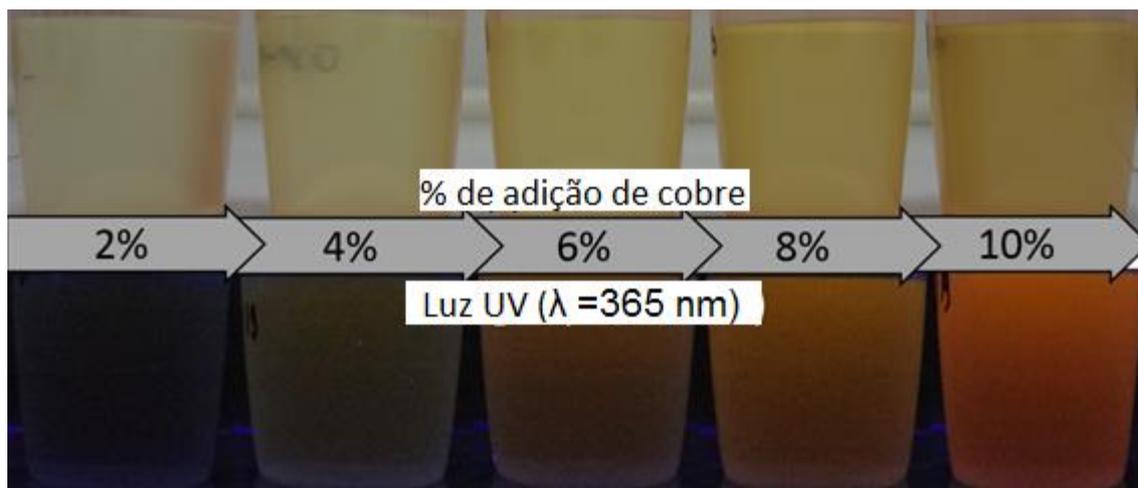


Figura 5.1 - Fotografias sob luz ambiente e luz ultravioleta das amostras de CIS sintetizadas com diferentes porcentagens de cobre.

Sob luz ambiente, as amostras de CIS apresentaram cor amarelo clara, e foi observado que o aumento da porcentagem de adição de cobre promoveu um escurecimento aparente da cor das amostras. Isso se deve ao fato da composição das amostras de CIS 2% está muito próxima a composição nanopartículas de In_2S_3 , que possui aparência incolor. Com o aumento da porcentagem da adição de cobre, a composição das amostras se aproxima gradativamente da composição de nanopartículas de CuInS_2 , que apresenta cor amarelo-marrom (Macdonald, et. al, 2014). Sob luz ultravioleta, as amostras apresentaram emissão fotoluminescente de cor amarelo-laranja, e novamente foi observada uma mudança nessa cor devido à variação na adição de cobre. Em geral, maiores concentrações de cobre produziram amostras com maior intensidade de fotoluminescência sobre luz ultravioleta ($\lambda = 365 \text{ nm}$).

Considerando que o teor molar do íon de cobre em todas as amostras é pequeno em relação ao teor molar dos íons de índio e enxofre, é provável que o tamanho dessas nanopartículas não tenha sido alterado pelas variações de porcentagem molar de cobre testadas nesse trabalho. Sendo assim, as mudanças de cor e fotoluminescência

observadas com a variação do teor do íon cobre apontam mudanças nas bandas de condução e/ou valência que resultaram em mudanças na absorção e emissão de energia eletromagnética pelos pontos quânticos.

5.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para avaliar a influência da porcentagem de cobre no diâmetro dos pontos quânticos CIS foram feitas imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras com teores molares de cobre de 6 % e 10 %. As figuras 5.2 e 5.3 apresentam imagens dos pontos quânticos CIS_6%_1:2_1TT e pontos quânticos CIS_10%_1:2_1TT respectivamente. As setas azuis apontam para alguns dos pontos quânticos observados.

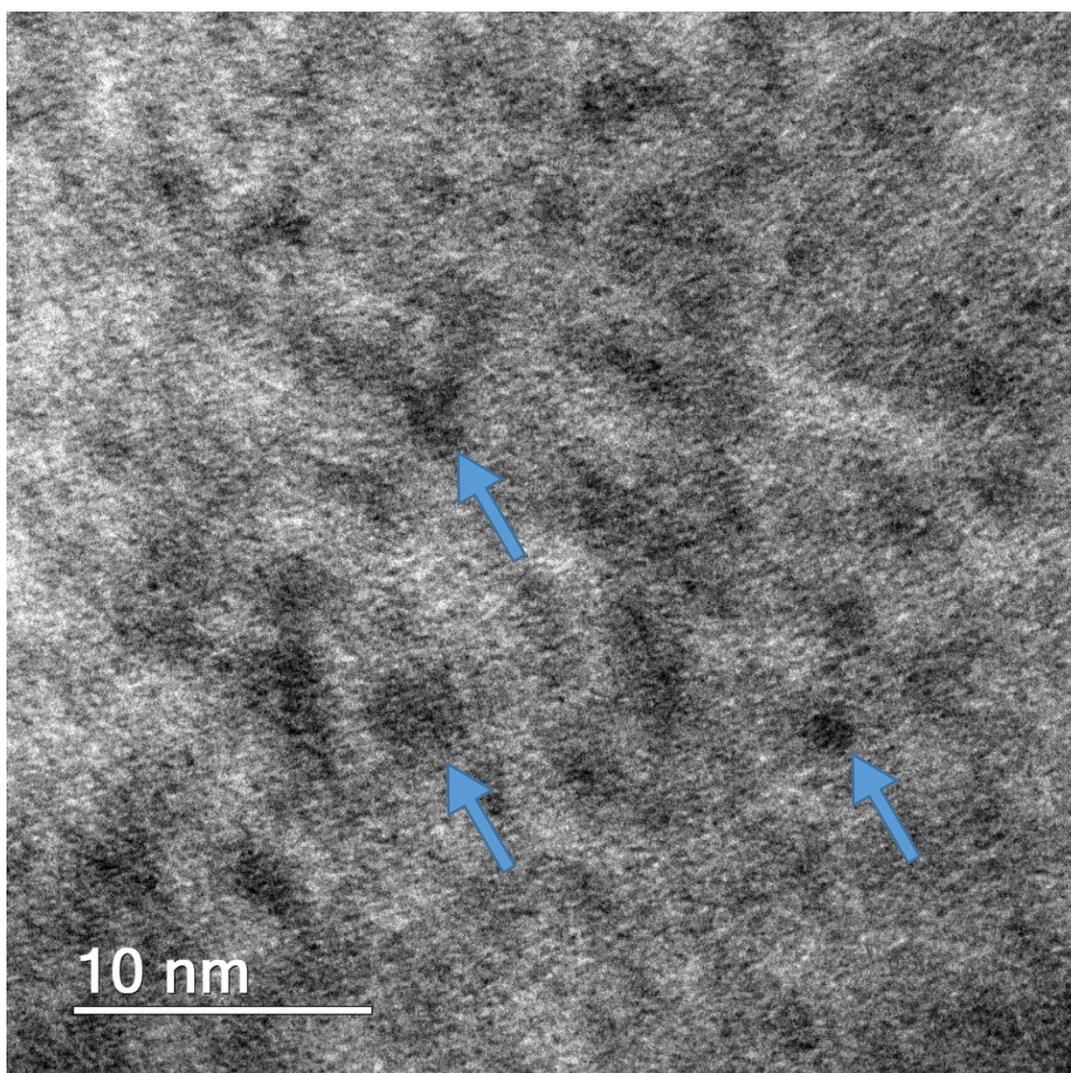


Figura 5.2 - Imagem de MET da amostra CIS_6%_1:2_1TT com ampliação de 30.000 vezes.

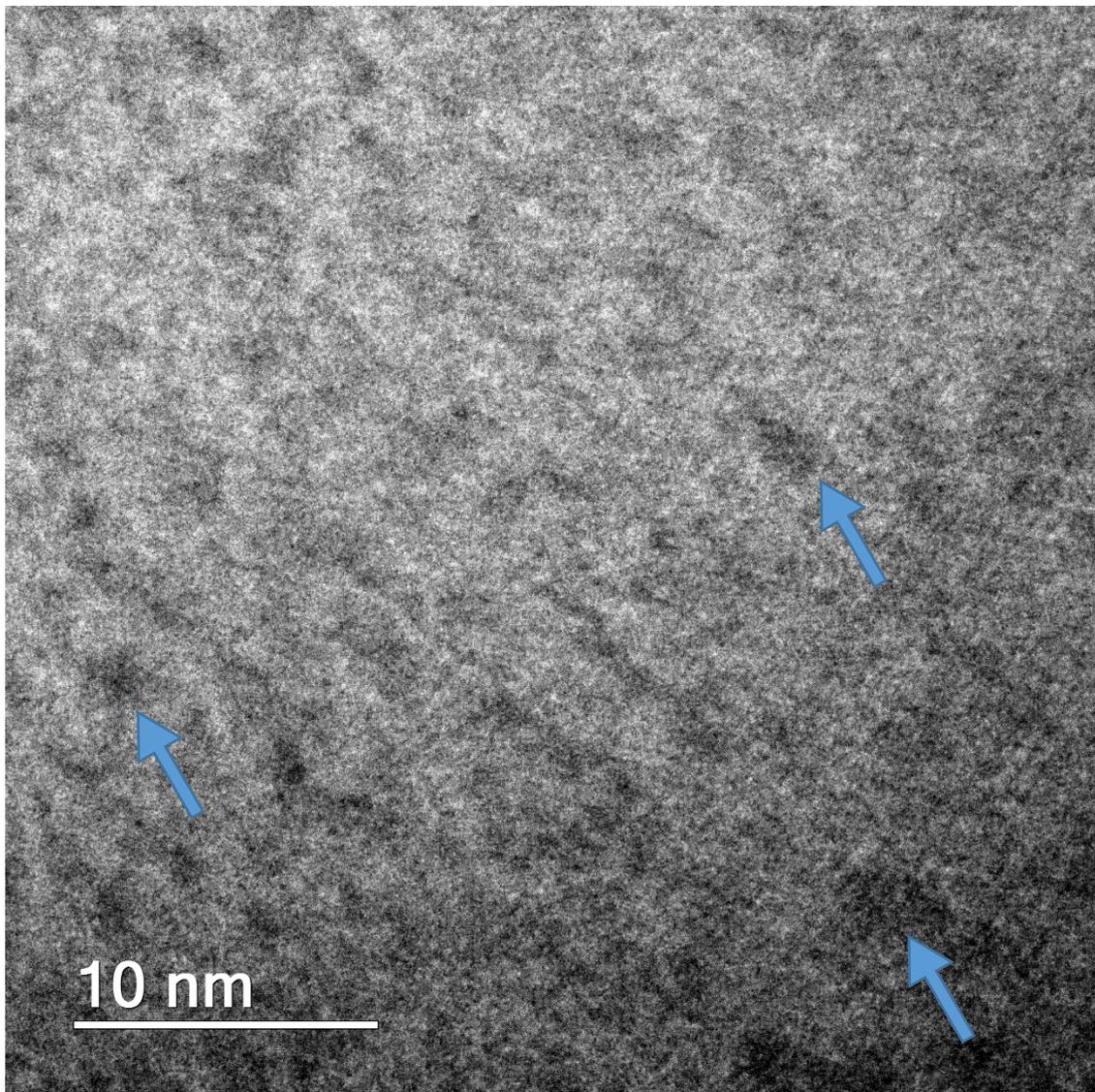


Figura 5.3 - Imagem de MET da amostra CIS_10%_1:2_1TT com ampliação de 30.000 vezes.

A presença de uma camada amorfa de CMC no entorno dos pontos quânticos CIS resultou em uma baixa definição das imagens de MET, no entanto, puderam ser notada a presença de nanopartículas com formato esférico. A partir das imagens de MET, as nanopartículas foram medidas utilizando o software ImageJ. A figura 5.4 apresenta o histograma com distribuição de tamanho das nanopartículas das amostras CIS_6%_1:2_1TT e CIS_10%_1:2_1TT.

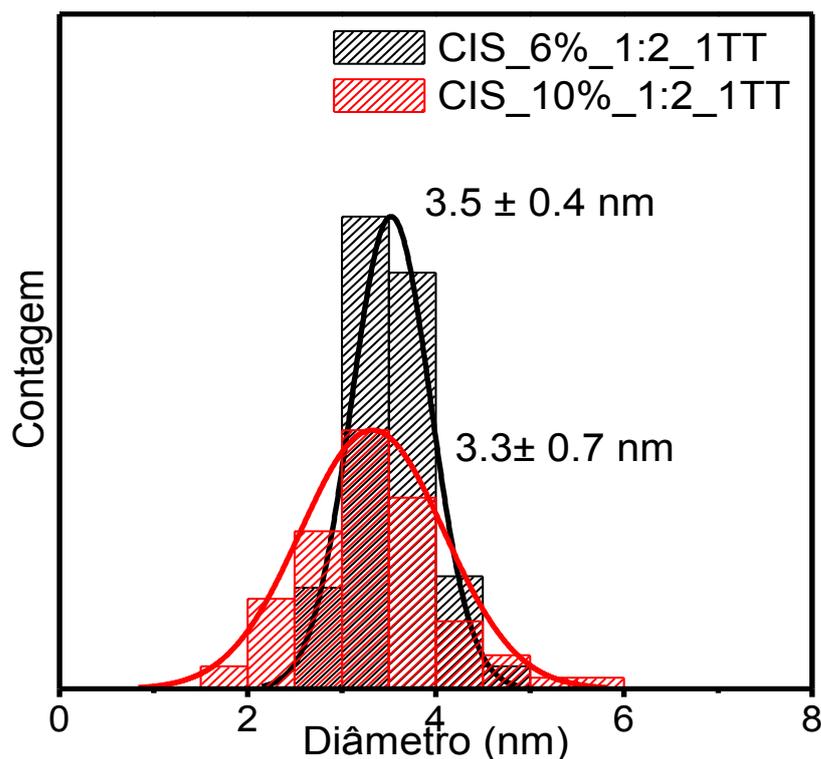


Figura 5.4 - Histograma com distribuição de tamanho das nanopartículas das amostras CIS_6%_1:2_1TT e CIS_10%_1:2_1TT.

Entre as amostras de CIS_6%_1:2_1TT e CIS_10%_1:2_1TT, não houve variação significativa do diâmetro das nanopartículas. Isso foi confirmado através de uma análise estatística de variância, ANOVA com significância de 0.05 (Tabela 11.1 - Apêndice). Sendo assim, é possível afirmar que a variação do percentual de adição de cobre não afetou significativamente o diâmetro ou a distribuição de diâmetros dos pontos quânticos CIS, no intervalo de adições avaliadas. Conforme discutido no item 5.1.1, isso era esperado, considerando que o teor molar de cobre em todas as amostras é muito menor do que os teores molares dos demais constituintes desses PQ.

O tamanho dos pontos quânticos CIS deste trabalho está de acordo com trabalhos semelhantes na literatura (Jia, et al., 2017). A variação do tamanho dos pontos quânticos CIS com a variação da adição de cobre só foi observado na literatura em trabalhos que usaram teores e variações relativamente maiores (Zhang, et al., 2013).

Os resultados mostram que os pontos quânticos CIS produzidos nesse trabalho apresentam diâmetro inferior ao raio de Bohr dos materiais CuInS_2 e In_2S_3 , 4,1 nm e 34

nm respectivamente (Weiming, et al., 2011; Olesiak e Weller, 2013). Sendo assim, o efeito de confinamento quântico está presente nessas nanopartículas, resultando nas propriedades ópticas únicas de pontos quânticos.

5.1.3. Absorção UV-Vis e Curva Tauc

Os resultados de espectroscopia de absorção UV-Vis (Figura 5.5) mostram que a adição de íons cobre afeta significativamente as propriedades ópticas dos pontos quânticos de CIS. Em geral, as curvas apresentaram um espectro largo, com um ombro entre 425 nm e 475 nm e um “onset” em forma de “rampa”. O formato desses espectros indica a presença de transições ópticas relacionadas com defeitos intrínsecos (Knowles, 2016; Jara, 2016; Kobosko, 2018). O aumento da porcentagem de cobre na amostra de CIS causou um nítido e contínuo deslocamento do ombro observado entre 425 nm e 475 nm e um deslocamento do “onset” em direção ao vermelho (*red-shift*). Além das amostras de CIS, também foi realizado o ensaio de absorção UV-Vis das soluções “branco” contendo apenas cada um dos reagentes utilizados na síntese dos pontos quânticos. Para essas amostras, não foi observada nenhuma absorção referente a presença desses reagentes.

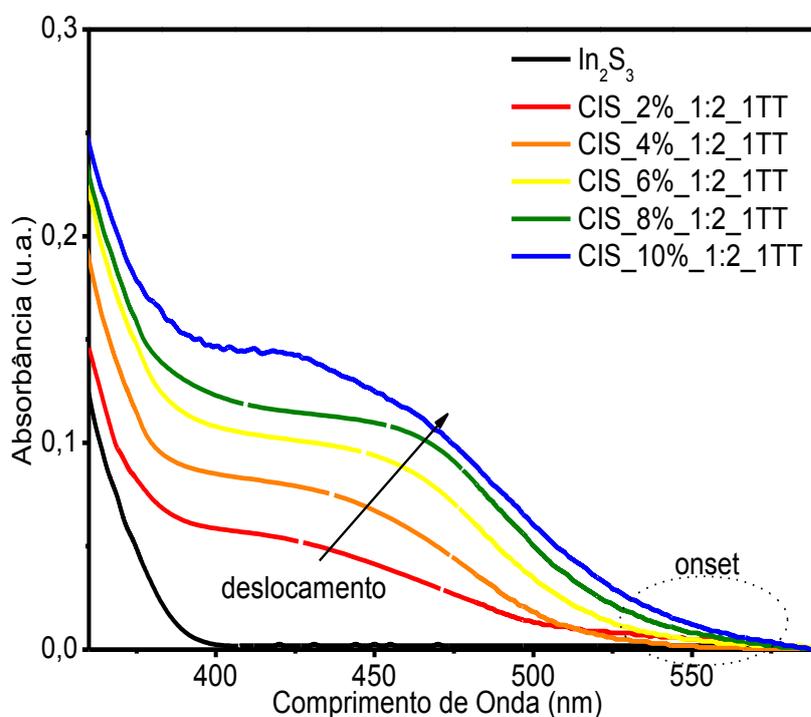


Figura 5.5 - Curvas de absorção UV-Vis das amostras de CIS sintetizadas com diferentes porcentagens de adição de cobre.

A partir dos espectros de absorção UV-Vis, a energia da banda proibida dos PQs CIS foi estimada através da curva Tauc (Figura 5.6). Todos os valores de energia de banda proibida estimados para esses PQs estavam deslocados em direção ao azul (*blue-shift*) em relação aos valores de energia de banda proibida desses materiais em forma de sólido estendido: 1,5 eV para o CuInS_2 (Jara, et al., 2016) e 2,2 eV para o In_2S_3 (Weiming, et al., 2011). Essa ocorrência confirma a formação de nanocristais semicondutores e o deslocamento está associado à presença do efeito de confinamento quântico (Mansur,2010; Nozik, et al., 2010; Choi, et al., 2018). Os valores de energia de banda proibida variaram de 2,60 eV a 2,35 eV de acordo com a porcentagem de cobre presente na amostra. O *red-shift* aconteceu na medida em que o teor de cobre da amostra aumentou.

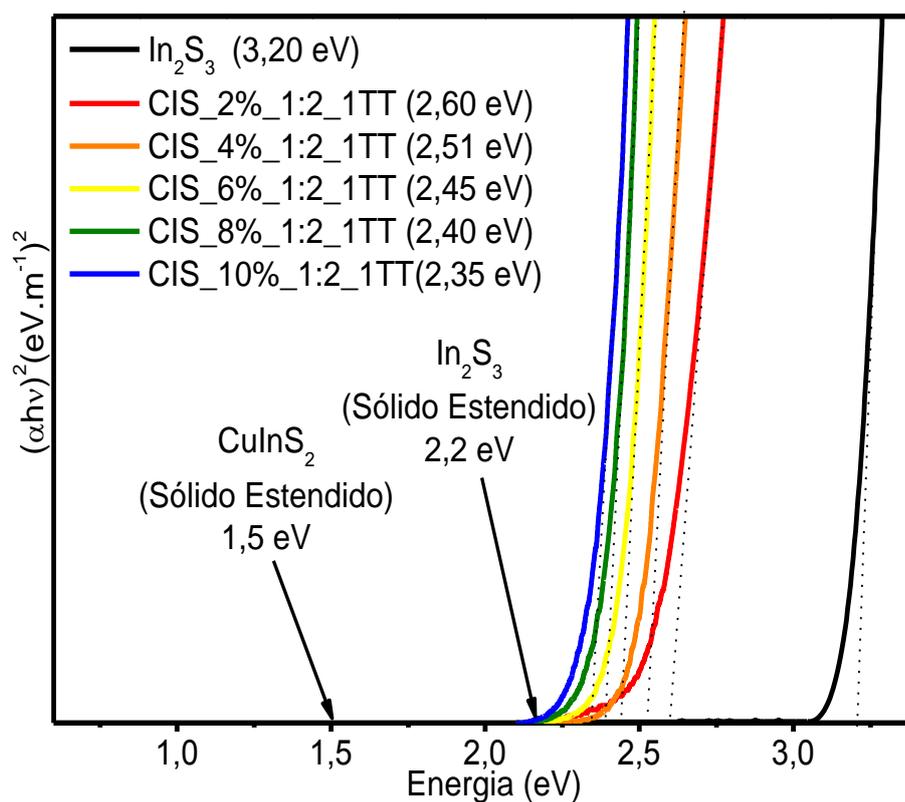


Figura 5.6 - Estimativa da energia de banda proibida através da curva Tauc das amostras de CIS sintetizadas com diferentes porcentagens de cobre.

Como foi apresentado na revisão da literatura (item 3.4) a variação do tamanho dos pontos quânticos resulta em mudanças na energia da banda proibida. No entanto, foi observado na caracterização morfológica feita por imagens de microscopia eletrônica

de transmissão (item 5.1.2), que o teor molar de cobre não influenciou o tamanho médio das nanopartículas. Logo, a variação da energia da banda proibida observada nos resultados deste trabalho, devido a variação do teor molar de cobre, está associada com mudanças nas interações entre os orbitais que constituem os limites das bandas de condução e valência.

A variação da concentração molar dos íons de cobre exerce pouca influência nos níveis de energia do Cu^+ , localizados entre a banda de condução e banda de valência. No entanto, a energia da banda proibida pode variar devido a mudanças na interação entre os orbitais 3d do cobre e s do enxofre (Grandhi, et al., 2012; Nelson, et al., 2019). Neste sentido, a variação da energia de banda proibida de 2,60 eV (2% cobre) para 2,35 eV (10% cobre) observada neste trabalho está associada à uma redução na repulsão entre os orbitais do cobre e do enxofre.

Na figura 5.7, os valores de energia de banda proibida das amostras de CIS com diferentes porcentagens de adição de cobre foram plotados em função da porcentagem de cobre e em conjunto com os valores de energia de banda proibida dos materiais In_2S_3 e CuInS_2 , na forma de sólido estendido. Assim, foi possível traçar uma reta entre os pontos de 0% de cobre (In_2S_3) e 50% de cobre (CuInS_2), representando uma previsão da energia de banda proibida (baseado na Lei de Vegard) para valores intermediários de porcentagem de cobre (Kuo, et al., 2004). A variação observada nos resultados de energia da banda proibida das amostras de CIS foi consistente com esse modelo, e é possível notar o deslocamento para maiores energias nos valores da energia de banda proibida de todas as amostras de pontos quânticos em comparação com o material em forma de sólido estendido. Esse deslocamento ocorre devido ao efeito de confinamento quântico (Mansur, 2010; Nozik, et al., 2010; Choi, et al., 2018).

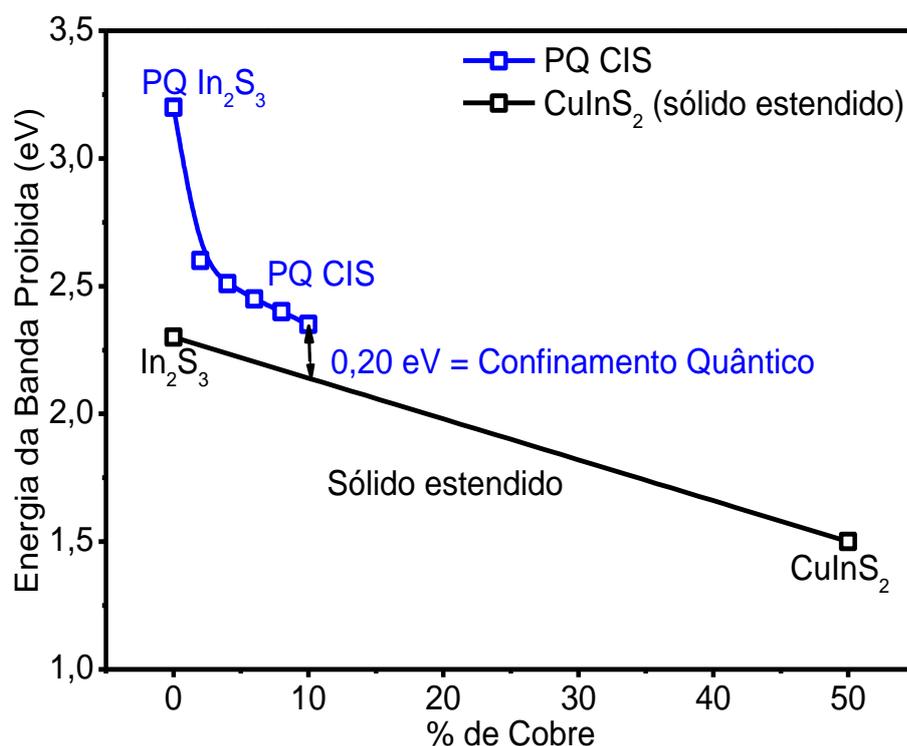


Figura 5.7 - Representação da Lei de Vegard para o material CuInS_2 e evolução da energia de banda proibida de pontos quânticos CIS com diferentes porcentagens de adição de cobre.

5.1.4. Fotoluminescência

O efeito da variação de teor de cobre nos PQs CIS na fotoluminescência (FL) está ilustrado na figura 5.8. Foram identificadas três características principais nesses espectros: 1- espectro de emissão largo com largura a meia altura maior que 30 meV; 2- aumento da atividade fotoluminescente com o aumento do teor de cobre; e 3- um deslocamento de Stokes na ordem de 50-300 meV e 470-720 meV para os picos em 545 nm e 660 nm respectivamente.

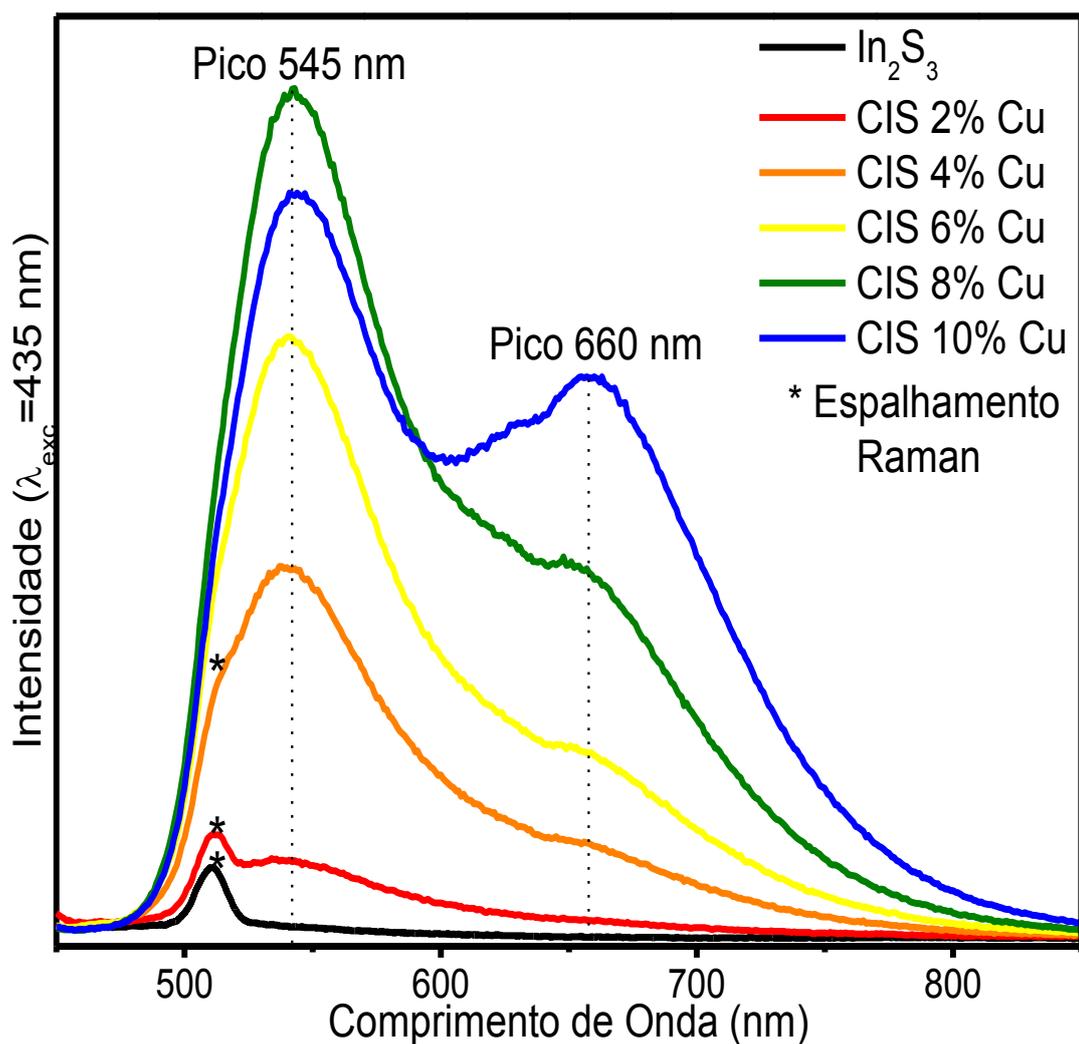


Figura 5.8 - Espectro de fotoluminescência das amostras de pontos quânticos CIS sintetizadas com diferentes teores molares de cobre (comprimento de onda de excitação de 435 nm).

Um espectro de emissão com as características notadas acima é compatível com o modelo doador-aceptor de recombinação (DAP), onde em geral, as energias de emissão observadas são menores do que a energia da banda proibida, e as curvas apresentam formato alargado (Rice, et al., 2014, Jara, et al., 2016). Como não foi observado nenhum deslocamento nas posições dos picos devido à mudança na adição de cobre, confirma-se que essa recombinação não se dá diretamente pela banda proibida, visto que a análise pelo ensaio de absorção UV-Vis (item 5.1.3) mostrou variação na energia de banda proibida.

A figura 5.9 apresenta as intensidades máximas dos picos de emissão em 545 nm e 660 nm de acordo com a porcentagem de cobre. As intensidades relativas desses picos foram afetadas pela adição de cobre, sendo que o pico em 545 nm apresentou maiores intensidades até a adição de 8% de cobre. A partir desse percentual de adição, o pico em 545 nm sofreu uma redução de intensidade enquanto que o pico em 660 nm continuou o aumento gradativamente quando a porcentagem de cobre aumentou.

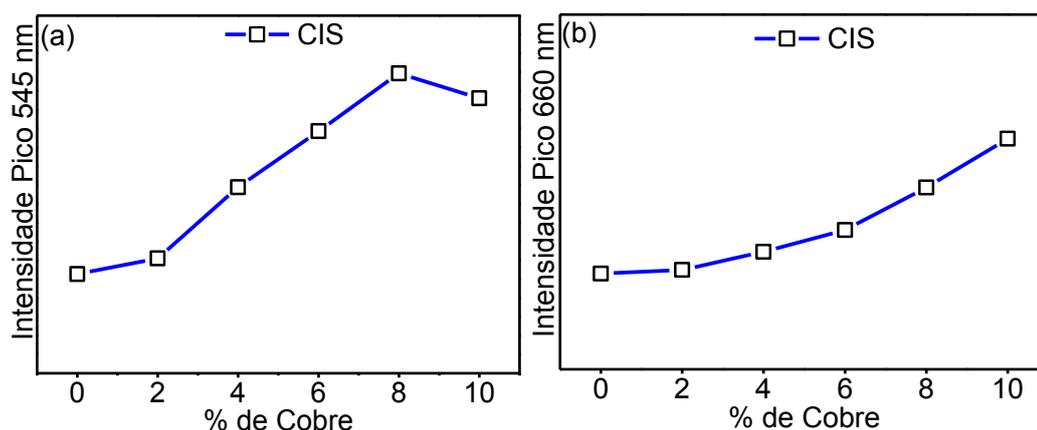


Figura 5.9 - Intensidades de fotoluminescência dos picos de emissão em 545 nm (a) e 660 nm (b) das amostras de CIS com crescentes concentrações de cobre (0-10%).

Baseando na literatura e nos resultados obtidos, pode se afirmar que a introdução de cobre na estrutura cristalina dos pontos quânticos CIS, causou o aumento na intensidade de emissão do pico em 545 nm (2,30 eV) (Figura 5.9a), devido à introdução de níveis aceptores. Esses níveis fornecem buracos que participam de recombinações radiativas com elétrons excitados da banda de condução (Rice, 2014; Jara, 2016). Já o pico em 660 nm (1,90 eV) está provavelmente associado com emissões radiativas envolvendo defeitos pontuais aceptores-doadores, característicos de nanopartículas Cu-In-S (Leach, 2016; Kim, 2012). Nesse caso, a variação do teor de cobre promoveu mudanças nas populações desses defeitos, resultando no aumento da intensidade visto na figura 5.9b.

Na figura 5.10 estão apresentados os gráficos do decaimento da fotoluminescência com os tempos de vida médios (τ_m) do éxciton das amostras CIS_6%_1:2_1TT e CIS_10%_1:2_1TT. As curvas foram descritas por uma função tri-exponencial e estão separadas para o pico de emissão em 545 nm (a) e 660 nm (b). A tabela 5.2 apresenta

os resultados individuais para os tempos de vida de cada curva exponencial (T_1 , T_2 e T_3), com suas respectivas contribuições (A_1 , A_2 e A_3), e tempo de vida médio (T_m).

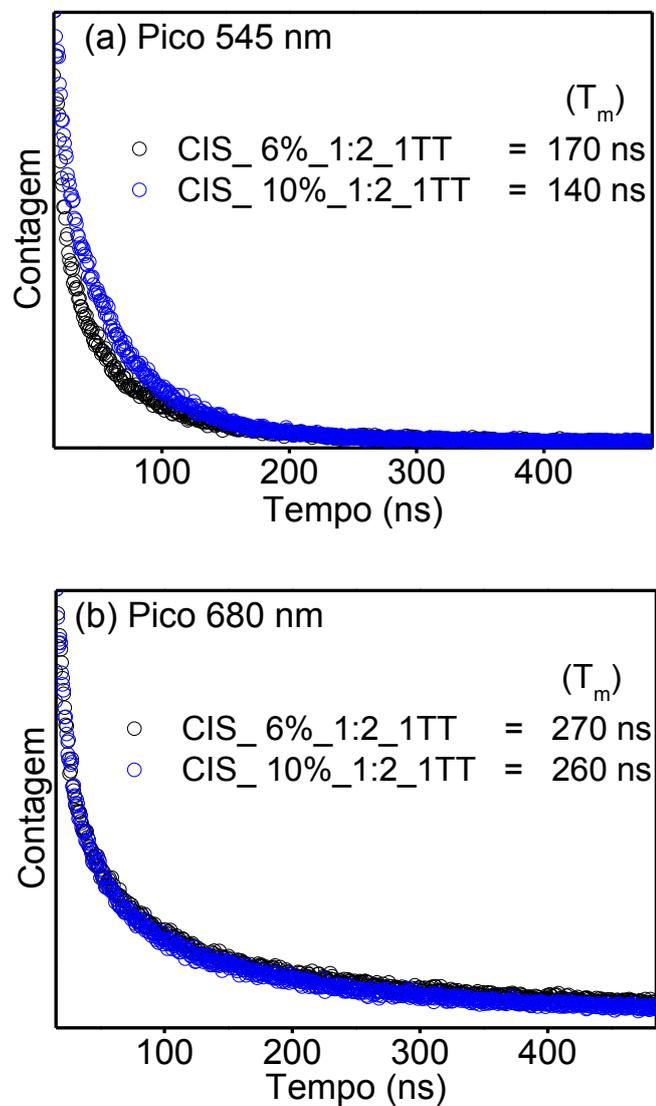


Figura 5.10 - Curvas de decaimento da fotoluminescência e tempo de vida médio (T_m) do pico 545 nm (a) e pico 680 nm (b) apresentados pelas amostras CIS_6%_1:2_1TT e CIS_10%_1:2_1TT.

Tabela 5.2 - Tempos de vida de fotoluminescência (τ_1 , τ_2 e τ_3), contribuições de cada tempo (A_1 , A_2 e A_3), e tempo de vida médio (τ_m) das amostras CIS_6%_1:2_1TT e CIS_10%_1:2_1TT.

Pico	% Cu	τ_1 (ns)	A_1 (%)	τ_2 (ns)	A_2 (%)	τ_3 (ns)	A_3 (%)	τ_m
545 nm	6 %	6	13	58	62	298	25	112
	10 %	5	7	59	79	302	14	89
660 nm	6 %	8	8	73	31	375	61	252
	10 %	10	8	77	33	273	59	187

Os tempos de vida entre 6 ns e 10 ns (τ_1) estão relacionados com recombinações banda de condução – banda de valência, entre 58 ns e 59 ns (τ_2) associados as recombinações ligadas a dopagem com cobre, e entre 273 ns e 375 ns (τ_3) a recombinações relacionadas a defeitos pontuais doadores-aceptores da rede cristalina (Cichy, et al., 2013; Xiong, et al., 2013). Conforme já esperado, as recombinações banda de condução – banda de valência (τ_1) apresentaram as menores contribuições para o tempo de vida, entre 7 % e 13 %. As recombinações associadas a dopagem de cobre (τ_2) apresentaram maiores contribuições para o pico 545 nm, e essa contribuições de fato aumentaram com o teor de cobre. Já as recombinações associadas a defeitos pontuais (τ_3) foram maiores para o pico em 660 nm e não sofreram mudanças significativas com a variação do teor molar de cobre (Xiong, et al., 2013).

5.1.5. Fluorescência de Raios X

O ensaio de Fluorescência de Raios X (FRX) foi utilizado para encontrar os teores molares da composição dos pontos quânticos CIS. A figura 5.11 apresenta uma comparação entre os teores de reagentes utilizados na síntese e os teores medidos neste ensaio para as amostras CIS_6%_1:2_1TT (a) e CIS_10%_1:2_1TT (b). A tabela 5.3 apresenta valores detalhados desses resultados.

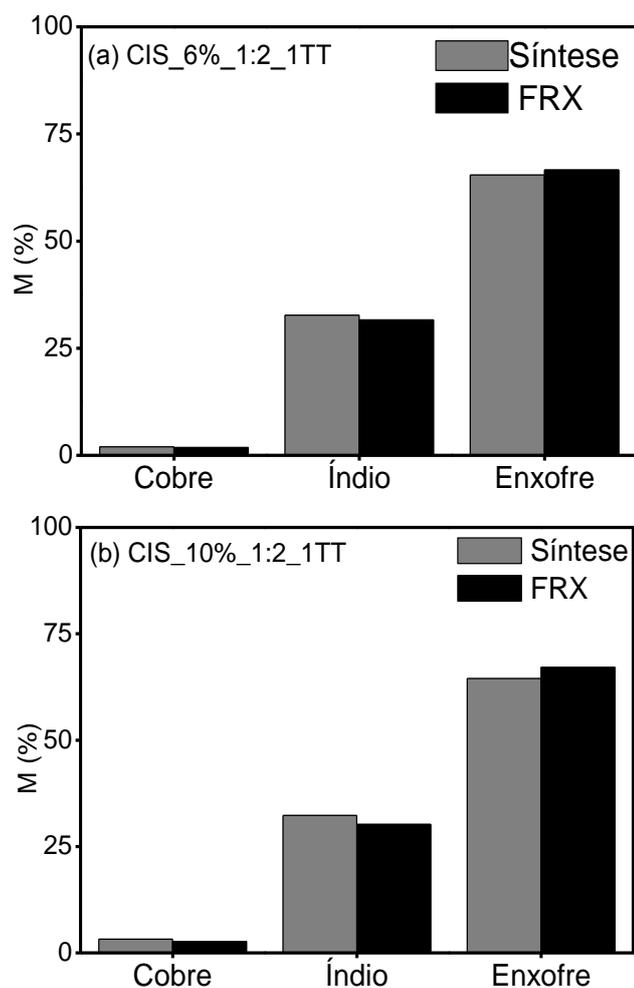


Figura 5.11 - Comparação entre os teores molares de íons adicionados na síntese dos pontos quânticos e os teores molares obtidos nos ensaios de FRX das amostras CIS_6%_1:2_1TT (a) e CIS_10%_1:2_1TT (b)

Tabela 5.3 - Valores detalhados dos teores molares dos reagentes utilizados na síntese e os teores medidos pelo ensaio de FRX das amostras de CIS_6%_1:2_1TT e CIS_10%_1:2_1TT.

Amostra	Teores molares de reagentes adicionados na síntese			Teores molares obtidos no ensaio de FRX		
	Cu ⁺	In ³⁺	S ²⁻	Cu ⁺	In ³⁺	S ²⁻
CIS_6%_1:2_1TT	2,0 %	32,7 %	65,4 %	1,8 ± 0,6 %	31,6 ± 3,7 %	66,6 ± 7,7 %
CIS_10%_1:2_1TT	3,2 %	32,3 %	64,5 %	2,7 % ± 0,6 %	30,2 ± 1,6 %	67,1 ± 5,4 %

Não houve diferença significativa entre os teores molares de reagentes adicionados durante a síntese e os teores medidos pelo ensaio de FRX. Considerando o balanço de cargas (Cu^+ , In^{3+} e S^{2-}), comprova-se que houve a formação de pontos quânticos com composição não estequiométrica para ambas as amostras. As cargas negativas, e portanto o íon S^{2-} , se encontravam em excesso no momento da síntese e a mesma relação foi obtida pelo o ensaio. Os pontos quânticos ricos em enxofre, devem possuir uma população de defeitos do tipo V_S pequena, e considerando que esses defeitos estão entres os principais responsáveis pelo mecanismo doador-aceptor nos nanocristais semicondutores CIS (Rice, et al., 2014), uma redução na quantidade de enxofre adicionado na síntese deve promover um aumento atividade fotoluminescente desses pontos quânticos. Essa hipótese foi testada e discutida no item 5.2.4, e de fato, a redução da concentração de enxofre resultou em um aumento significativo da intensidade de fotoluminescência dos pontos quânticos CIS.

5.1.6. Potencial Zeta e Diâmetro Hidrodinâmico

A figura 5.12 apresenta os resultados para: (a) potencial Zeta (PZ) e (b) diâmetro hidrodinâmico (RH) das amostras CIS_6%_1:2_1TT e CIS_10%_1:2_1TT

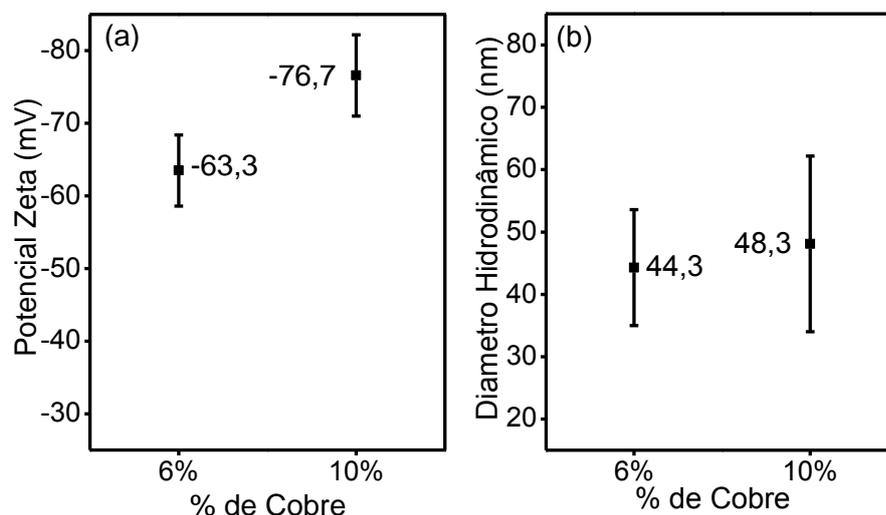


Figura 5.12 - Resultado de (a) potencial Zeta e (b) diâmetro hidrodinâmico das amostras CIS_6%_1:2_1TT e CIS_10%_1:2_1TT.

O potencial Zeta medido foi de -63.3 mV e -76.7 mV para as amostras de CIS 6% e CIS 10% respectivamente. Esses valores indicam uma excelente estabilidade coloidal devido à repulsão eletrostática dos grupos COO^- presentes na cadeia da CMC (Bijarbooneh, et al., 1996; Xu, et al., 2006).

Não houve variação significativa nos valores de diâmetro hidrodinâmico devido à variação da porcentagem de adição de cobre. Os valores medidos foram de 44,3 nm para a amostra CIS_6%_1:2_1TT e 48,3 nm para a amostra CIS_10%_1:2_1TT. Esses diâmetros representam a soma entre o tamanho núcleo inorgânico de CIS e de uma camada orgânica formada pela interação entre a nanopartícula de CIS e as cadeias poliméricas da CMC, através da interação entre ligações livres presentes na superfície cristalina do núcleo e os carboxilatos da CMC. Isso indica, que além da estabilização por repulsão eletrostática identificada na caracterização de potencial Zeta, os pontos quânticos CIS também apresentam estabilização através do distanciamento provocado pelas cadeias poliméricas que envolvem o núcleo inorgânico.

Conforme esperado, a variação na adição de cobre não afetou significativamente o diâmetro hidrodinâmico dos pontos quânticos, visto que os teores adicionados de cobre eram muito pequenos em comparação com os demais reagentes (menos de 3%), e que esse núcleo em si, representa uma fração muito pequena do diâmetro hidrodinâmico já que essas nanopartículas do núcleo inorgânico semiconductor (CIS) apresentam cerca de 3,5 nm de diâmetro médio, quando medidas através das imagens de MET. Além disso, as mudanças químicas na superfície dos pontos quânticos causadas pela variação do teor de cobre não foram suficientes para afetar significativamente o diâmetro hidrodinâmico médio dos coloides.

5.1.7. Espectroscopia Infravermelho

Espectroscopia de infravermelho foi realizada para investigar a natureza química das superfícies dos nanoconjugados CIS@CMC através das interações entre os grupos funcionais da CMC e a superfície dos pontos quânticos CIS. A figura 5.13 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier das amostras de (a) CMC pura, (b) CIS_6%_1:2_1TT e (c) CIS_10%_1:2_1TT.

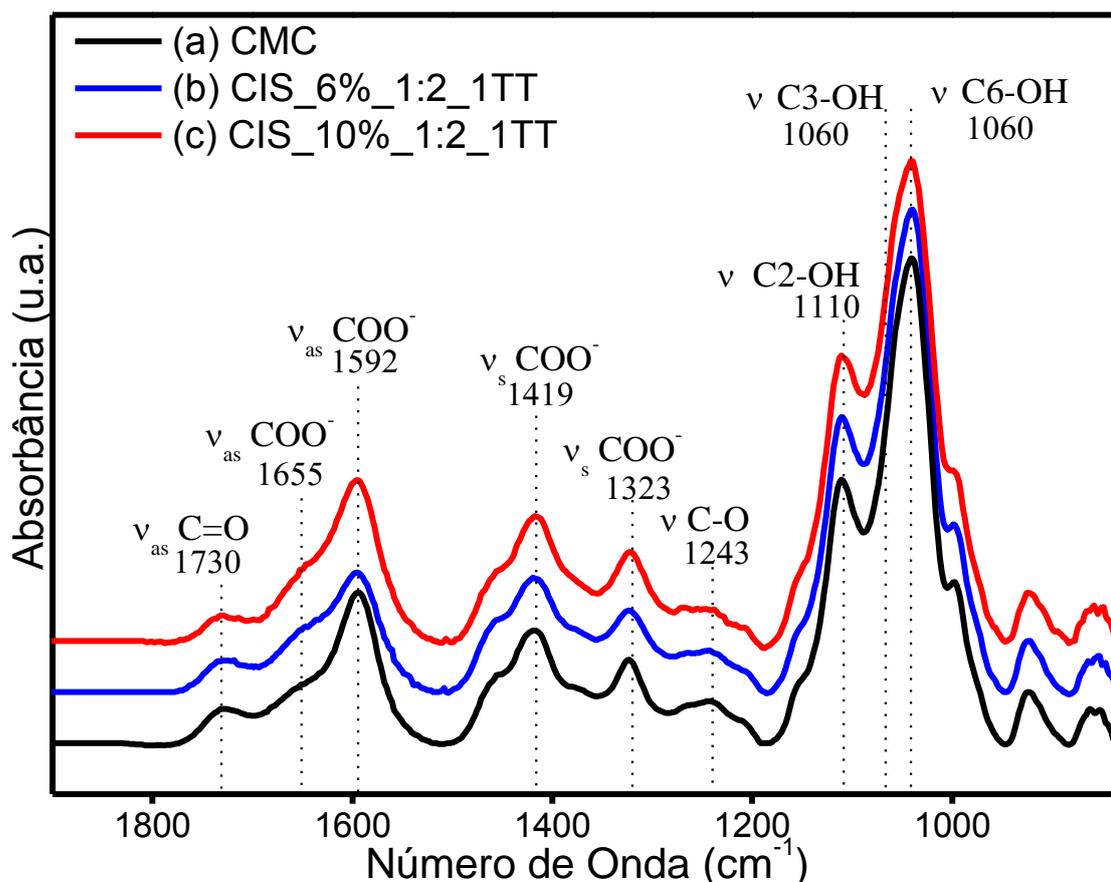


Figura 5.13 – Espectro de absorção no Infravermelho das amostras de (a) CMC pura, (b) CIS_6%_1:2_1TT e (c) CIS_10%_1:2_1TT.

Em todas as amostras analisadas, bandas características dos grupos carboxílicos (-COOH) foram detectadas em 1730 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{ C=O}$) e 1243 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{ C-O}$). As bandas relacionadas aos carboxilatos foram observadas em maior intensidade, e nas posições de 1655 cm^{-1} e 1592 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{ COO}^-$), 1419 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{ COO}^-$) e 1323 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{ COO}^-$) (Mansur, et al., 2017; Capanema, et al., 2019). A detecção de grupos carboxílicos e carboxilatos nas amostras CIS_6%_1:2_1TT e CIS_10%_1:2_1TT indica que a CMC no entorno dos núcleos CIS estava parcialmente desprotonada. Comparando a amostra de CMC pura com as amostras de CIS@CMC nota-se mudanças nas intensidades das bandas relacionadas aos grupos carboxilatos (1655 cm^{-1} e 1592 cm^{-1}). Isso indica que houve interação entre esses grupos e a superfície dos pontos quânticos CIS. A variação do teor de cobre também parece influenciar a intensidade dessa banda, provavelmente devido mudanças na população de complexos $\text{Cu}^+\text{-COO}^-$.

5.1.8. Rendimento Quântico

O rendimento quântico das amostras CIS_6%_1:2_1TT e CIS_10%_1:2_1TT está apresentado na figura 5.14. Não foi observada nenhuma modificação significativa devido à variação na porcentagem de adição de cobre. Os baixos valores de rendimento quântico observados são condizentes com a literatura para pontos quânticos ternários sintetizados por rota aquosa (Chen, et al., 2013; Mansur, et al., 2017).

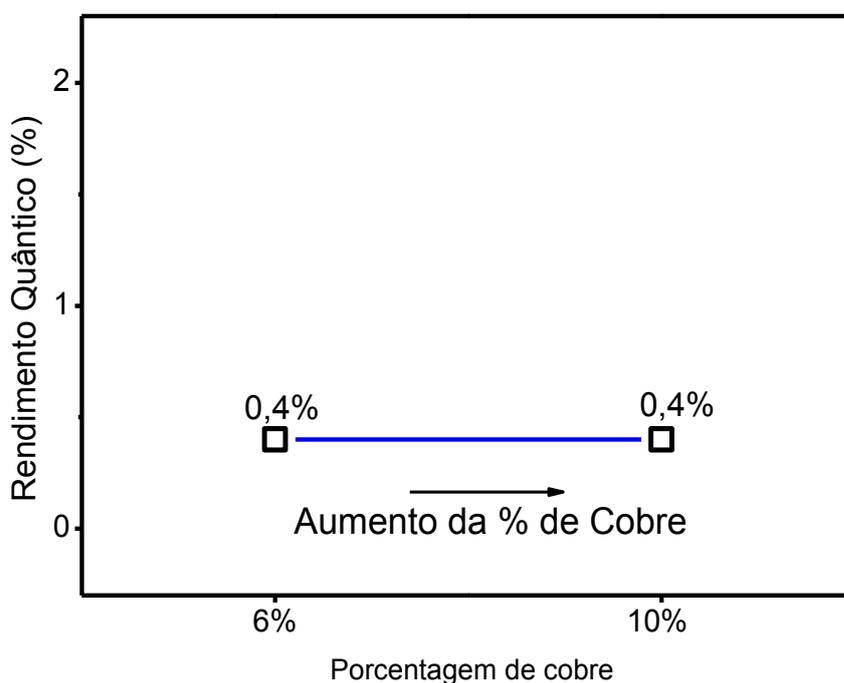


Figura 5.14 - Rendimento quântico das amostras CIS_6%_1:2_1TT e CIS_10%_1:2_1TT.

O rendimento quântico não sofreu variação significativa com mudanças no teor de cobre das amostras devido à combinação das mudanças observadas na absorção e na emissão dessas nanopartículas.

5.2. Razão Molar In:S

Para avaliar a influência da razão molar In:S nas propriedades dos pontos quânticos CIS, foram sintetizadas amostras contendo 5 razões diferentes: 1:2,00; 1:1,75; 1:1,50; 1:1,25; 1:1,00. A porcentagem de adição de cobre foi mantida em 6% e 1 hora de

tratamento térmico. A tabela 5.4 apresenta os nomes e os parâmetros de síntese utilizados para cada amostra.

Tabela 5.4 - Nomes e parâmetros de síntese utilizados para sintetizar as amostras com variação da razão In:S.

Nome da amostra	Material	% de cobre	Razão In:S	Tratamento térmico
CIS_6%_1:2_1TT	Cu-In-S	6%	1:2,00	1 hora
CIS_6%_1:1,75_1TT	Cu-In-S	6%	1:1,75	1 hora
CIS_6%_1:1,5_1TT	Cu-In-S	6%	1:1,50	1 hora
CIS_6%_1:1,25_1TT	Cu-In-S	6%	1:1,25	1 hora
CIS_6%_1:1_1TT	Cu-In-S	6%	1:1,00	1 hora

5.2.1. Análise Visual

A figura 3.15 apresenta uma compilação das fotografias digitais obtidas sob luz ambiente e luz ultravioleta ($\lambda = 365 \text{ nm}$) das amostras de CIS sintetizadas com diferentes razões In:S.

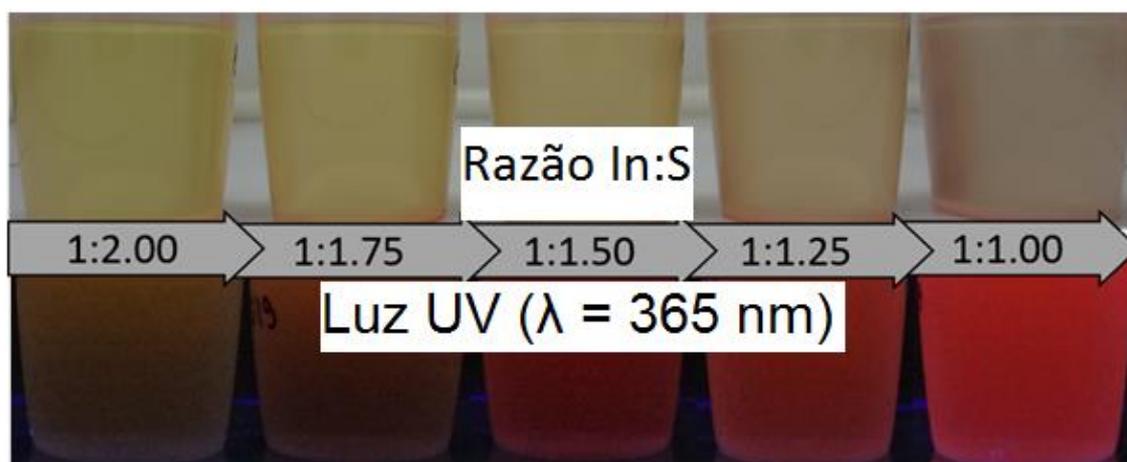


Figura 5.15 - Fotografias sob luz ambiente e luz ultravioleta das amostras de CIS sintetizadas com diferentes razões In:S.

A suspensão coloidal de pontos quânticos CIS, sob luz ambiente, apresentou cor amarelo claro e foi observado uma mudança de tonalidade com a variação da razão

molar In:S. A cor amarela da solução foi mais intensa para as amostras com maior concentração de enxofre.

Sob luz ultravioleta, foi observado uma mudança na cor e na intensidade de emissão das amostras de CIS com variação da razão molar In:S. A amostra contendo maior quantidade de enxofre (CIS_6%_1:2_1TT) apresentou uma emissão de cor laranja. Com a redução da quantidade de enxofre presente nas amostras, além de um significativo aumento na intensidade de emissão, também foi observada uma mudança nessa cor, que se tornou cada vez mais vermelha. Essa observação aponta para três hipóteses: 1- mudança de tamanho dos PQs, 2- mudança na estrutura cristalina, em particular, na população de defeitos que atuam como sítios doadores e aceptores responsáveis pelo decaimento de elétrons excitados e emissão radiativa, e 3- mudança no principal mecanismo responsável pela emissão radiativa. Essas hipóteses foram testadas nos itens 5.2.2., 5.2.3. e 5.2.4.

5.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para avaliar o efeito da razão In:S na morfologia dos pontos quânticos CIS foram produzidas imagens de amostra CIS_6%_1:1_1TT (Figura 3.16) através de microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados obtidos nessa análise foram comparados com os resultados apresentados no item 5.1.2., onde a amostra CIS_6%_1:2_1TT foi analisada através dessa mesma técnica. As setas azuis apontam para alguns dos pontos quânticos observados.

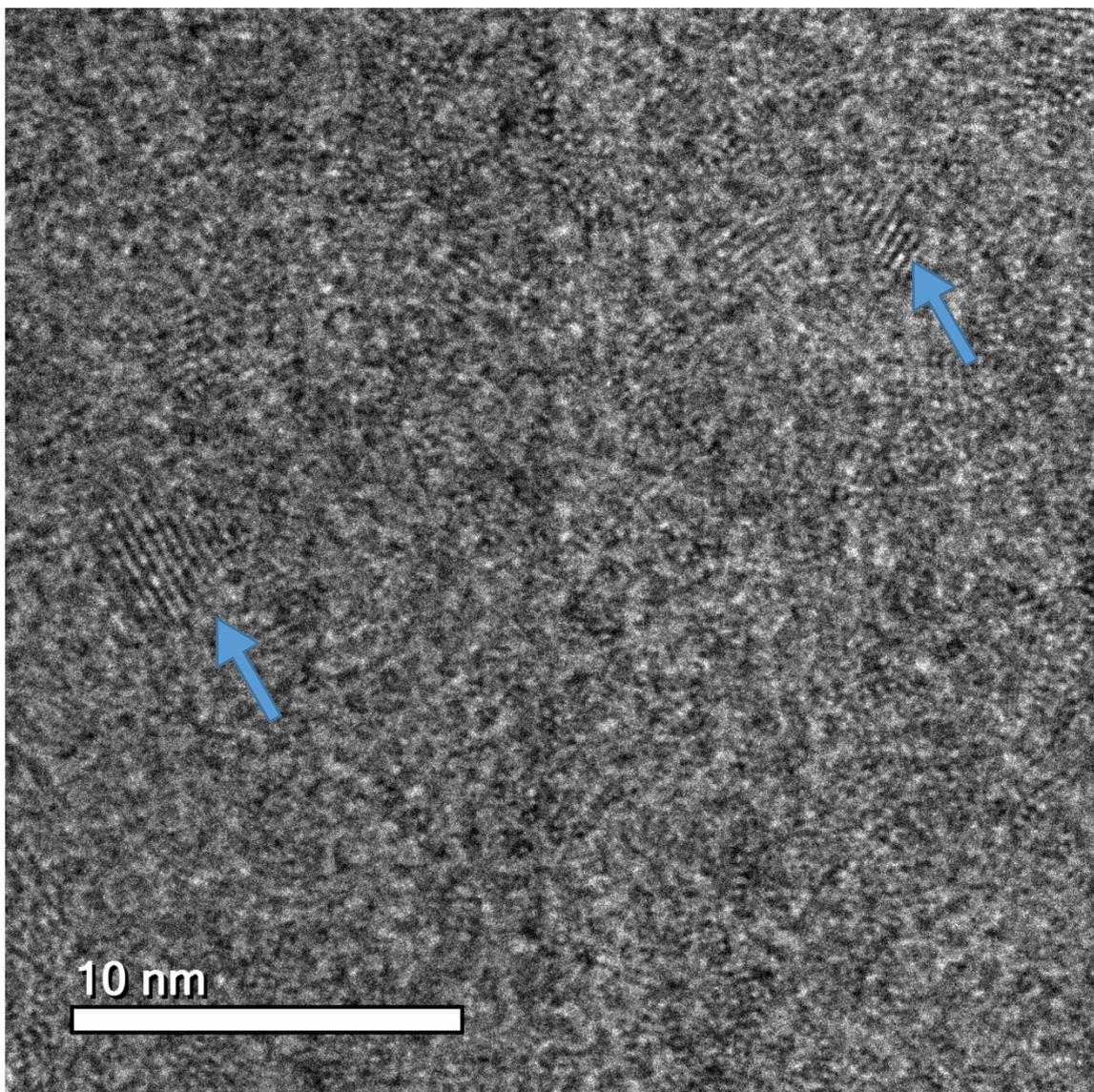


Figura 5.16 - Imagem de MET da amostra CIS_6%_1:1_1TT com ampliação de 30.000 vezes.

As imagens obtidas por MET das amostras CIS_6%_1:1_1TT (Figura 5.2) e CIS_6%_1:2_1TT (Figura 5.16) mostraram que ambas amostras possuem nanopartículas com características morfológicas semelhantes: formato esférico, cristalinidade e distribuição de tamanhos uniforme. Para investigar mais a fundo a influência da razão In:S no tamanho dos PQs CIS, o software ImageJ foi utilizado para realizar a medição de diversas partículas ($n > 50$) e encontrar o tamanho médio e a distribuição de tamanhos. Esses resultados estão apresentados na figura 5.17.

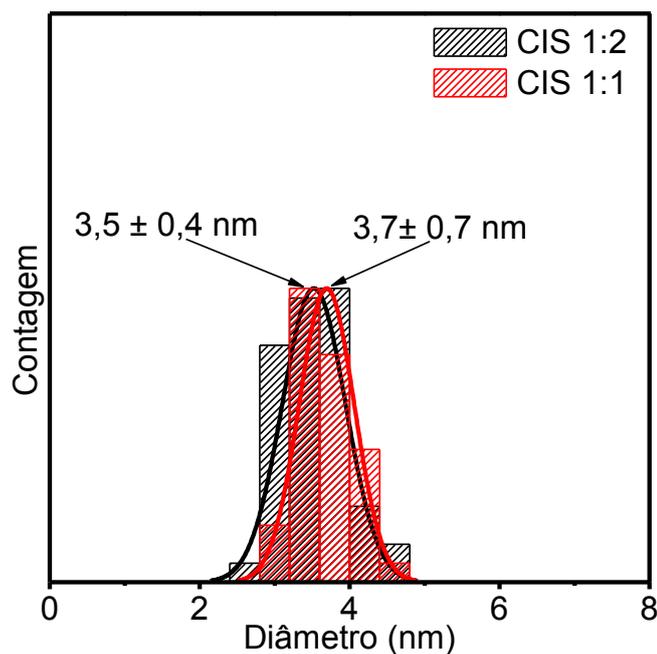


Figura 5.17 - Histograma da distribuição de diâmetros das amostras de CIS_6%_1:1_1TT e CIS_6%_1:2_1TT.

Foi encontrado um diâmetro médio de 3,5 nm \pm 0,4 nm para a amostra CIS_6%_1:2_1TT e 3,7 nm \pm 0,7 nm para a amostra CIS_6%_1:1_1TT. Através de uma análise ANOVA ($\alpha = 0,05$), foi possível constatar que a variação no diâmetro dos pontos quânticos devido à variação da razão In:S não foi estatisticamente significativa (Tabela 11.2 - Apêndice). Isso descarta a hipótese levantada anteriormente de que as mudanças visuais na intensidade de emissão sob iluminação UV das amostras sintetizadas com diferentes razões In:S ocorreu por causa de mudanças no tamanho dessas nanopartículas. Sendo assim, essas mudanças devem estar associadas a mudanças na rede cristalina, como inclusão de determinados defeitos pontuais.

5.2.3. Absorção UV-Vis e Curva Tauc

As amostras de CIS sintetizadas com diferentes razões In:S foram caracterizadas por absorção no UV-Vis e os resultados estão apresentados na figura 5.18. Todas as amostras apresentam espectros semelhantes com curvas alargadas, uma banda entre 425 nm e 475 nm e um “onset” entre 550 nm e 575 nm.

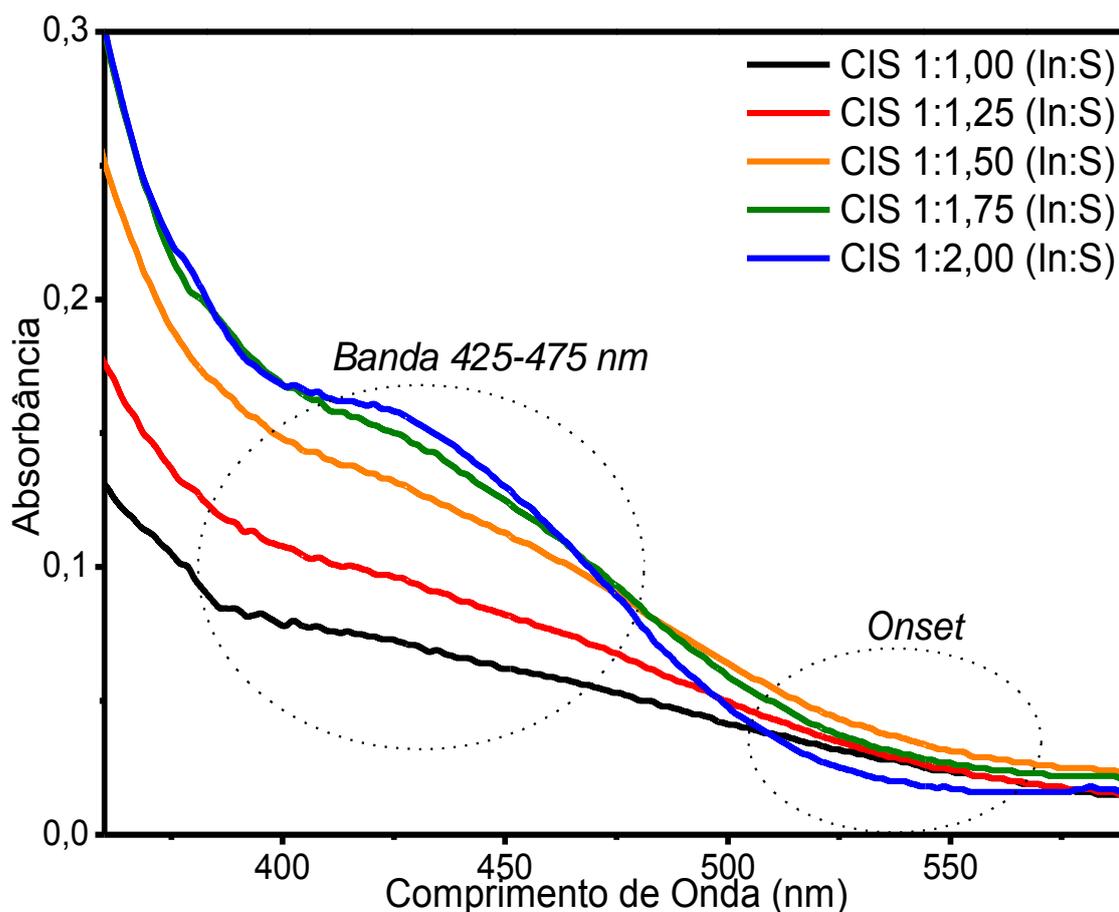


Figura 5.18 - Curvas de absorção UV-Vis das amostras de CIS sintetizadas com diferentes razões In:S.

Com um aumento da razão In:S foi identificado um aumento da absorção na banda em torno de 450 nm e um leve deslocamento do "onset" para direção do azul (*blue-shift*). Considerando que a razão In:S não teve influência no tamanho dos pontos quânticos CIS sintetizados e analisados nesse trabalho, essas mudanças observadas no espectro de absorção estão associadas a mudanças na estrutura cristalina e na composição de orbitais das bandas de valência e condução. A partir do espectro de absorção UV-Vis, foi construída a curva Tauc (Figura 5.19) para estimar os valores de energia da banda proibida.

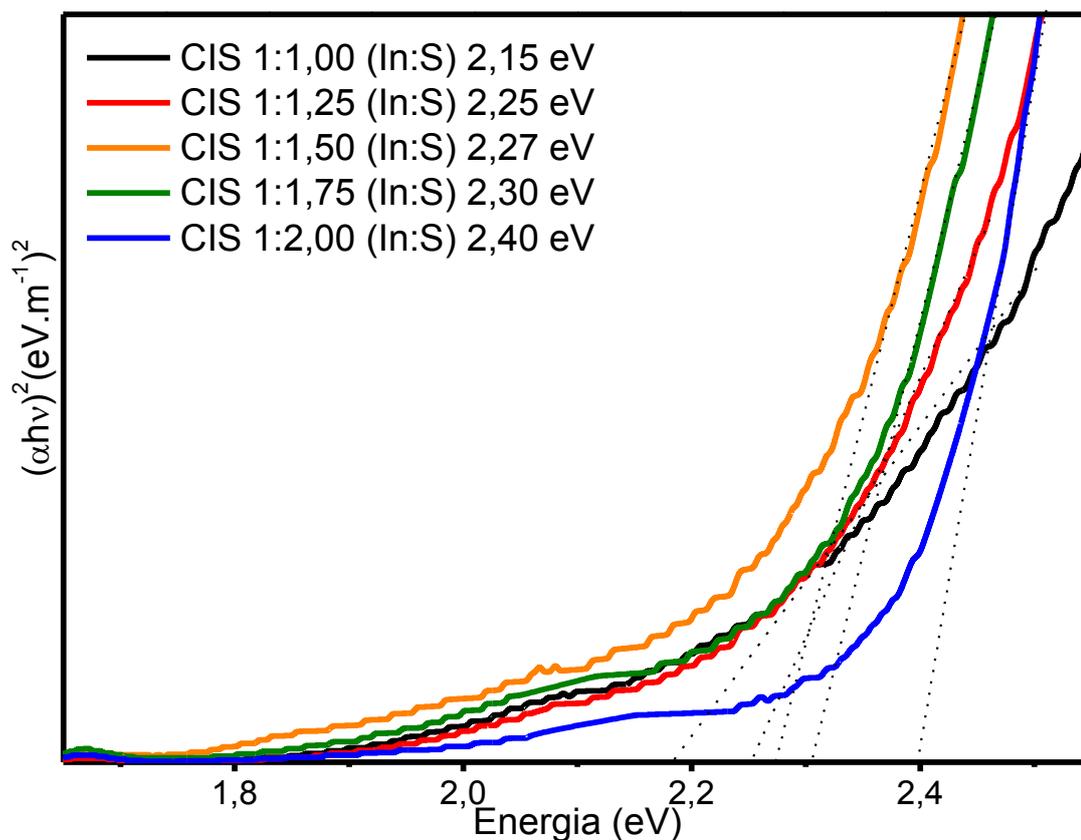


Figura 5.19 - Estimativa da energia de banda proibida através da curva Tauc das amostras de CIS sintetizadas com diferentes razões In:S.

A energia de banda proibida estimada através da curva Tauc acompanhou a tendência observada no “onset” do espectro de absorção, o que era esperado. Os valores de energia de banda proibida variaram entre 2,15 eV e 2,40 eV (Δ 0,25 eV) sendo que as amostras com maiores quantidades de enxofre apresentaram uma maior energia de banda proibida do que as amostras com menores quantidades de enxofre. A redução da energia de banda proibida na medida em que a razão In:S aumentou está relacionada com um alargamento da banda de valência devido à inclusão de defeitos V_S (Leach e MacDonald, 2016).

5.2.4. Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência das amostras sintetizadas com diferentes razões In:S está apresentado na figura 5.20. Todas as amostras apresentaram dois picos

principais de emissão: em 545 nm e entorno de 670 nm. Houve uma clara influência da razão In:S nas intensidades e posições dos picos de fotoluminescência.

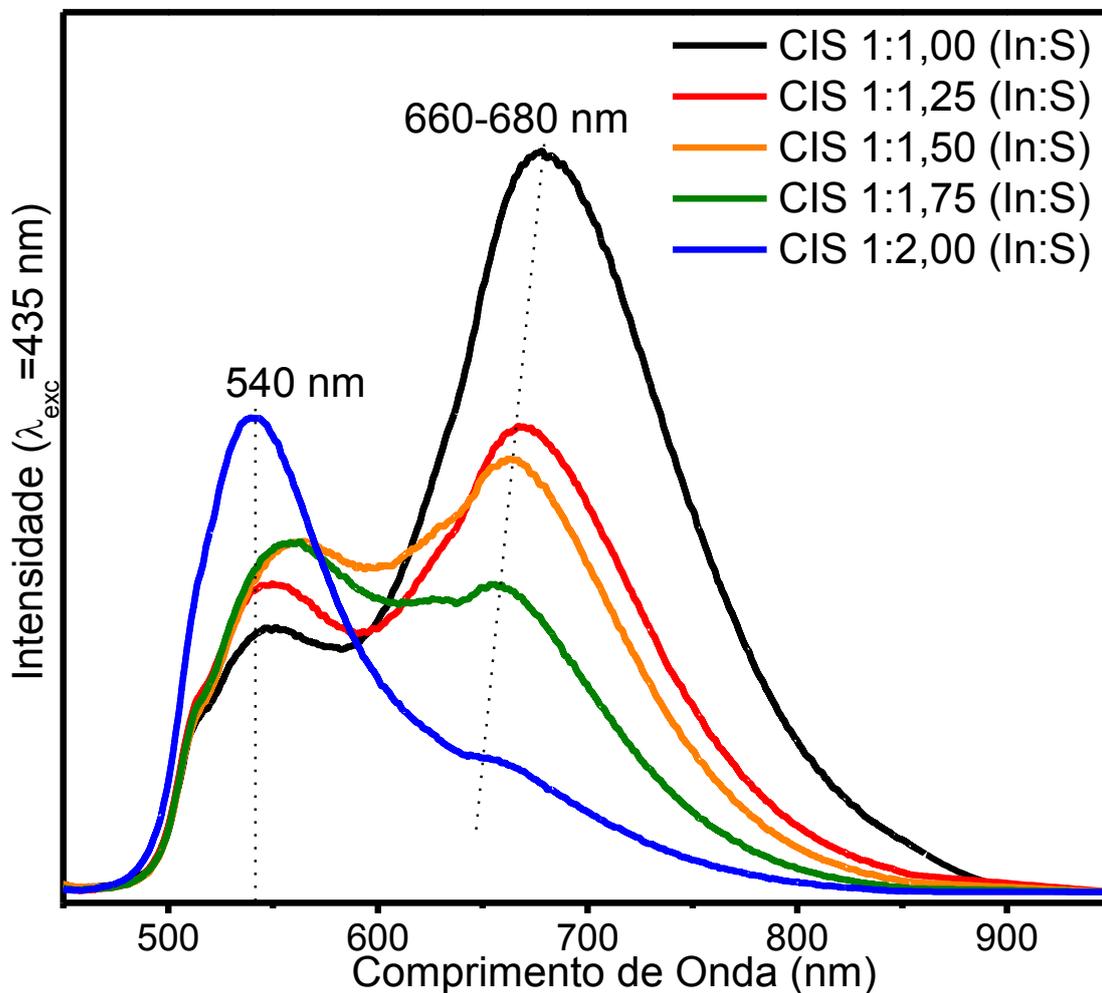


Figura 5.20 - Curvas de fotoluminescência das amostras de CIS sintetizadas com diferentes razões In:S (comprimento de onda de excitação de 435 nm).

A intensidade do pico entorno de 670 nm cresceu significativamente com o aumento da razão In:S, com o crescimento total de 550% entre a amostra com menor razão In:S (CIS_6%_1:2_1TT) e a amostra com maior razão In:S (CIS_6%_1:1_1TT). Além disso, o aumento da razão In:S promoveu um *red-shift* na posição desse pico, com uma variação total de 20 nm. A intensidade do pico em 540 nm sofreu uma redução significativa ao aumentar a razão In:S de 1:2,00 para 1:1,75. Após esse ponto, o aumento da razão In:S não afetou significativamente a intensidade desse pico. A figura 5.21 ilustra a variação de intensidade nos dois picos em relação a razão In:S da amostra.

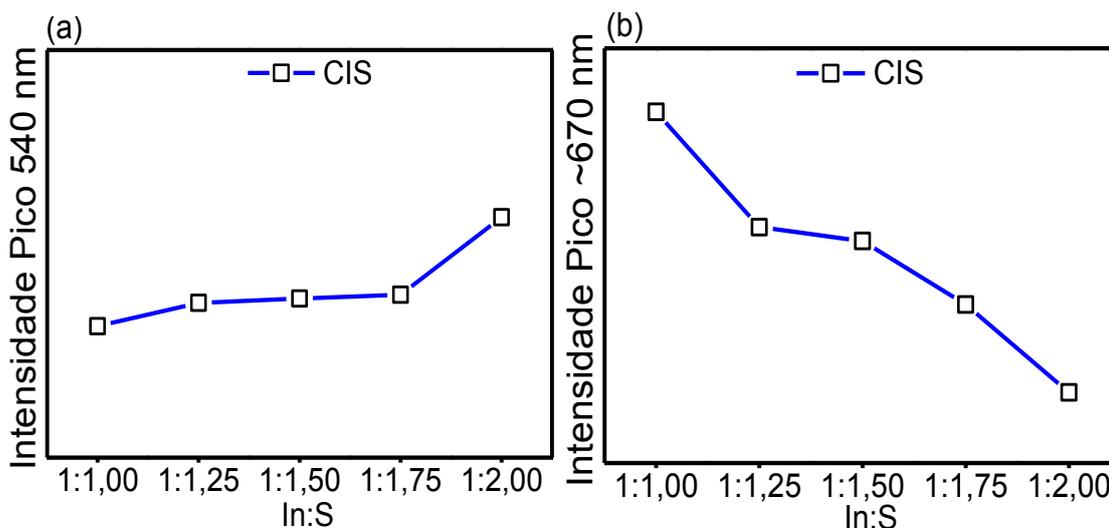


Figura 5.21 - Variação da intensidade de fotoluminescência dos picos em (a) 540 nm e (b) ~670 nm.

A combinação de mudança de intensidade e deslocamento do pico entorno 670 nm com a variação da razão In:S sugere um mecanismo de recombinação baseado em defeitos cristalinos que atuam como sítios aceptores e doadores dentro do ponto quântico (Rice, et al., 2014). A medida em que essa razão (In:S) se distanciou da razão estequiométrica para esse material (1:2) a população de defeitos cresceu e forneceu uma maior quantidade de sítios onde essa recombinação possa ocorrer. O pico 540 nm já foi identificado anteriormente (item 5.1.4.) como uma recombinação dependendo de níveis de energia associados a dopagem com cobre (defeitos aceptores). Além de recombinações entre a banda de condução e esses defeitos aceptores associados ao cobre, o pico 540 nm também está associado a recombinações entre defeitos doadores como V_S e defeitos aceptores V_{Cu} (Jara, et al., 2016). Isso explica o porquê da variação desse pico com a razão In:S ter estagnado após certo ponto: a partir desse ponto, os níveis associados ao cobre passaram a ser o gargalo dessa recombinação, e como o teor de cobre foi constante nessas amostras, não houve uma variação contínua do pico 540 nm, tal qual ocorreu no pico entorno de 670 nm.

A figura 5.22 apresenta as curvas de decaimento de fotoluminescência e os tempos de vida médios da fotoluminescência das amostras de CIS com razão In:S 1:1 e 1:2, CIS_6%_1:1_1TT e CIS_6%_1:2_1TT respectivamente. As curvas de decaimento obtidas foram modeladas por uma equação tri-exponencial.

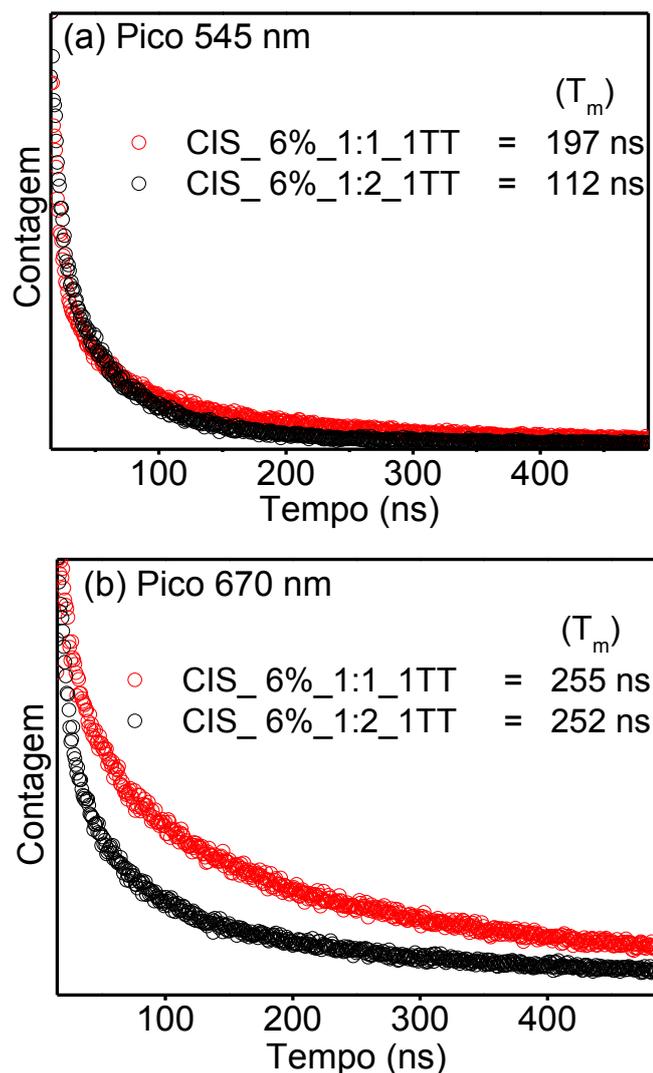


Figura 5.22 - Curvas de decaimento da fotoluminescência e tempo de vida médio (τ_m) do pico 540 nm (a) e pico 670 nm (b) apresentados pelas amostras CIS_6%_1:1_1TT e CIS_6%_1:2_1TT.

A variação da razão molar In:S resultou em mudanças significativas no tempo de vida médio da fotoluminescência do pico em 545 nm, sendo que o tempo de vida foi maior para a amostra com razão In:S 1:1. O tempo de vida médio do pico em 670 nm não foi significativamente afetado pela variação da razão In:S. Além disso, o pico entorno de 670 nm apresentou os maiores tempos de vida médio para ambas as amostras em relação ao pico em 545 nm. A tabela 5.5 detalha os resultados individuais para os tempos de vida de cada curva exponencial (τ_1 , τ_2 e τ_3), com suas respectivas contribuições (A_1 , A_2 e A_3), e tempo de vida médio (τ_m).

Tabela 5.5 - Tempos de vida de fotoluminescência (τ_1 , τ_2 e τ_3), contribuições de cada tempo (A_1 , A_2 e A_3), e tempo de vida médio (τ_m) das amostras CIS_ 6%_1:1_1TT e CIS_6%_1:2_1TT.

Pico	Razão In:S	τ_1 (ns)	A_1 (%)	τ_2 (ns)	A_2 (%)	τ_3 (ns)	A_3 (%)	τ_m
545 nm	1:1	5	10	60	33	310	57	197
	1:2	6	13	58	62	298	25	112
660 nm	1:1	6	3	62	19	312	78	255
	1:2	8	8	73	31	375	61	252

Em geral, as duas amostras mostraram a mesma configuração para tempos de vida médios e suas contribuições. Um tempo de vida curto entre 5 e 8 ns (τ_1), com baixa contribuição (3-13%), um tempo de vida intermediário entre 58 e 73 ns (τ_2) e um tempo de vida longo entre 298 e 375 ns (τ_3). As contribuições de τ_2 e τ_3 foram significativamente influenciadas pela variação da razão In:S.

Em nanocristais semicondutores ternários onde a fotoluminescência é majoritariamente oriunda de mecanismo de recombinação doador-aceptor (Kobosko, et al., 2017), espera-se que emissões devido à recombinação direta pela banda proibida (recombinação excitônica) apresente baixa contribuição e baixo tempo de vida do éxciton. Dessa forma, os tempos de vida mais curtos detectados nas duas amostras (τ_1), estão associados a essa recombinação excitônica (Rice, et al., 2014).

O fato da redução da concentração de enxofre na amostra, ter levado simultaneamente à um aumento expressivo da intensidade do pico entorno 670 m, e a um aumento da contribuição do tempo de vida longo (τ_3), implica que esses dois fenômenos estão correlacionados. Sendo assim, pode-se afirmar que o tempo de vida τ_3 , está associado a emissão observada no pico entorno de 670 nm e o tempo de vida τ_2 com o pico em 540 nm.

Considerando aplicações fotovoltaicas, um tempo de vida maior é benéfico, visto que após a excitação do elétron da banda de valência, é necessário que haja a separação de cargas para que o dispositivo funcione adequadamente. Com o tempo de vida médio

maior, essa separação tem maior probabilidade de acontecer antes que ocorra o decaimento do elétron e emissão fotoluminescente (Leontiadou, et al., 2015).

5.2.5. Fluorescência de Raios X

A figura 5.23 apresenta a comparação entre os teores molares de íons adicionados na síntese dos pontos quânticos e os teores molares obtidos nos ensaios de FRX das amostras CIS_6%_1:1_1TT (a) e CIS_6%_1:2_1TT (b). A tabela 5.6 apresenta os valores dessas resultados.

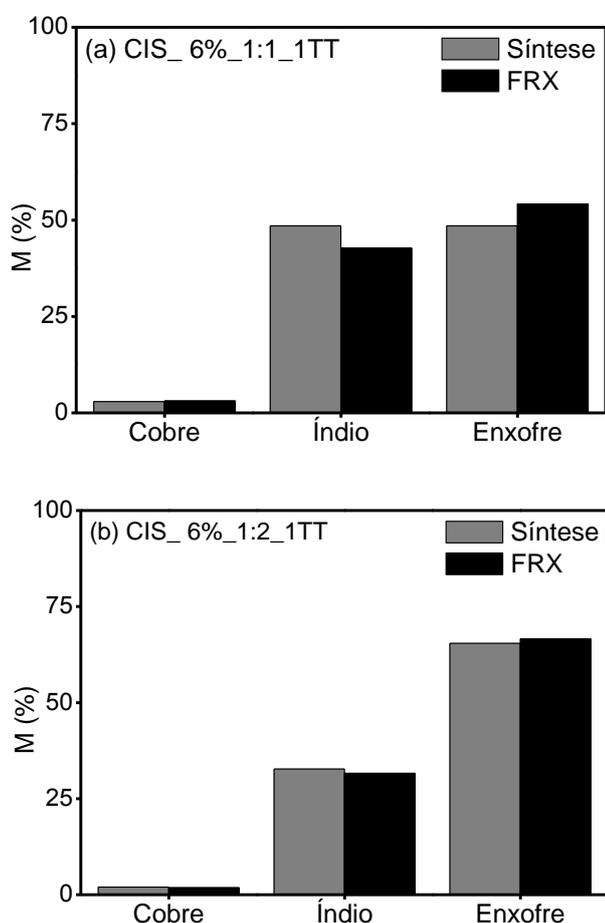


Figura 5.23 - Comparação entre os teores molares de íons adicionados na síntese dos pontos quânticos e os teores molares obtidos nos ensaios de FRX das amostras CIS_6%_1:1_1TT (a) e CIS_6%_1:2_1TT (b).

Tabela 5.6 - Valores detalhados dos teores molares de íons adicionados na síntese dos pontos quânticos e os teores molares obtidos nos ensaios de FRX das amostras CIS_6%_1:1_1TT (a) e CIS_6%_1:2_1TT (b).

Razão In:S	Teores molares de reagentes adicionados na síntese			Teores molares obtidos no ensaio de FRX		
	Cu ⁺	In ³⁺	S ²⁻	Cu ⁺	In ³⁺	S ²⁻
CIS 1:1	2,9 %	48,5 %	48,5 %	3,1 ± 0,6 %	42,7 ± 5,8 %	54,2 ± 1,4 %
CIS 1:2	2,0 %	32,7 %	65,4 %	1,8 ± 0,6 %	31,6 ± 3,7 %	66,6 ± 7,7 %

Para ambas amostras, os resultados obtidos nos ensaios de FRX não foram significativamente diferentes dos teores molares utilizados na síntese dos pontos quânticos. Para a amostra CIS_6%_1:2_1TT, conforme analisado no item 5.1.5., houve a formação de pontos quânticos não estequiométricos com excesso de íons S²⁻. A amostra CIS_6%_1:1_1TT também apresenta pontos quânticos com composição não estequiométrica, no entanto, considerando o balanço de cargas, houve uma deficiência de íons S²⁻. Neste sentido, a amostra CIS_6%_1:1_1TT deve apresentar uma maior população de defeitos V_S em comparação com a amostra CIS_6%_1:2_1TT. Esses defeitos são responsáveis pela recombinação radiativa (doador-aceptor) relacionada com o pico de emissão fotoluminescente em 660 nm (item 5.2.4). Isso comprova que a variação de intensidade desse pico de fotoluminescência, observado no item 5.2.4, está relacionada com a presença dos defeitos V_S.

5.2.6. Potencial Zeta e Diâmetro Hidrodinâmico

Os resultados de potencial Zeta (a) e diâmetro hidrodinâmico (b) das amostras CIS_6%_1:1_1TT e CIS_6%_1:2_1TT estão apresentados na figura 5.24.

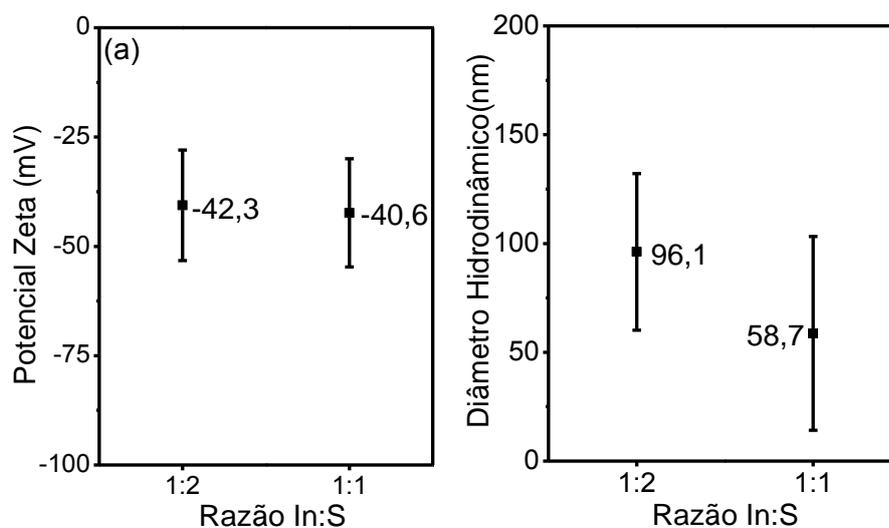


Figura 5.24 - Potencial Zeta (a) e diâmetro hidrodinâmico (b) das amostras CIS_6%_1:1_1TT e CIS_6%_1:2_1TT.

Em ambas as amostras analisadas, o potencial Zeta medido apresentou valores negativos de -40,6 mV para o CIS_6%_1:2_1TT e -42,6 mV para o CIS_6%_1:1_1TT. Através dessas medidas é possível afirmar que essas nanopartículas apresentam boa estabilidade coloidal devido à repulsão eletrostática entre as nanopartículas (Bijarbooneh, et al., 1996; Xu, et al., 2006). A razão In:S não afetou significativamente os valores de potencial Zeta.

As medidas de DLS indicam partículas com diâmetros hidrodinâmicos de 96,1 nm e 58,7 nm para o CIS_6%_1:2_1TT e CIS_6%_1:1_1TT respectivamente. Esses valores não representam o tamanho real dos pontos quânticos de CIS isolados, mas o diâmetro das partículas formadas por núcleos inorgânicos de CIS e uma camada de cadeias orgânicas poliméricas de CMC, das quais os carboxilatos interagem com a superfície dos pontos quânticos.

A variação observada nos valores dos diâmetros hidrodinâmicos entre as amostras CIS_6%_1:1_1TT e CIS_6%_1:2_1TT está associada as interações entre a superfície dos núcleos inorgânicos CIS e as cadeias de CMC que os envolvem. No caso das amostras CIS_6%_1:1_1TT, o baixo teor de enxofre em relação ao teor de índio usado na síntese resulta na formação de partículas com maior concentração de íons In^{3+} na sua superfície comparado à amostra CIS_6%_1:2_1TT, onde foi utilizado o dobro de enxofre durante a síntese. Sendo assim, as cadeias de CMC interagem diferentemente

com a superfície dessas duas amostras. Na amostra CIS_6%_1:1_1TT a maior concentração de íons In^{3+} na superfície promove uma interação mais forte com os grupos carboxilatos (COO^-) da CMC, resultando em uma contração do nanoconjugado CIS@CMC, que é notada pela redução do diâmetro hidrodinâmico ao se comparar com a amostra CIS_6%_1:2_1TT.

5.2.7. Espectroscopia Infravermelho

A figura 5.25 apresenta os resultados obtidos de espectroscopia no infravermelho das amostras de (a) CMC pura, (b) CIS_6%_1:1_1TT e (c) CIS_6%_1:2_1TT. Bandas características dos grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) foram detectadas em 1730 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{C}=\text{O}$) e 1243 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{C}-\text{O}$). Simultaneamente, as bandas relacionadas aos carboxilatos foram detectadas nas posições de 1655 cm^{-1} e 1592 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$), 1419 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$) e 1323 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$) (Mansur, et al., 2017; Capanema, et al., 2019).

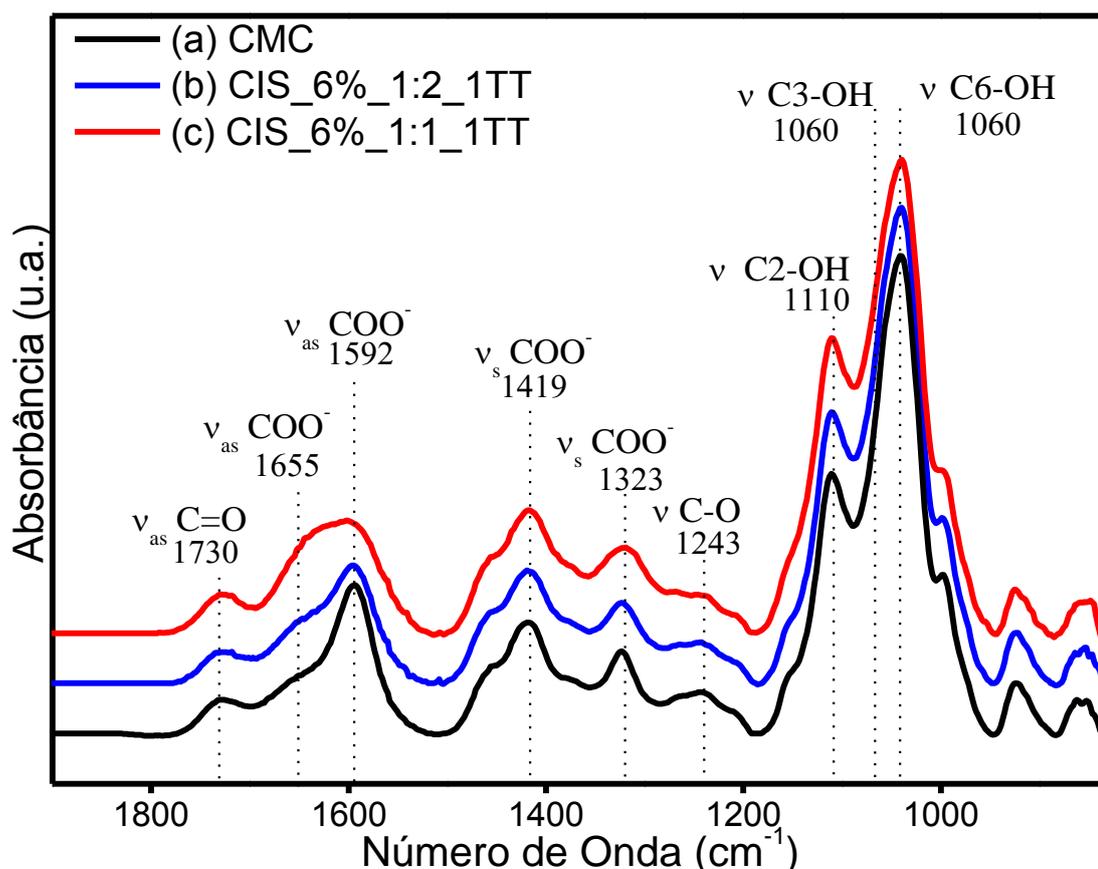


Figura 5.25 – Espectro de absorção no Infravermelho das amostras de (a) CMC pura, (b) CIS_6%_1:1_1TT e (c) CIS_6%_1:2_1TT.

A variação da fração In:S promoveu um alargamento da banda de vibração assimétrica do carboxilatos próxima à 1592 cm^{-1} . A amostra com menor quantidade de enxofre (CIS_6%_1:1_1TT), apresentou a mudança mais significativa em relação a CMC pura: um grande alargamento dessa banda foi observado, indicando uma maior formação de complexos entre os metais da superfície do ponto quântico (Cu^+ e In^{3+}) e os carboxilatos (COO^-) da CMC.

5.2.8. Rendimento Quântico

A figura 5.26 apresenta as medidas de rendimento quântico para as amostras CIS_6%_1:1_1TT e CIS_6%_1:2_1TT.

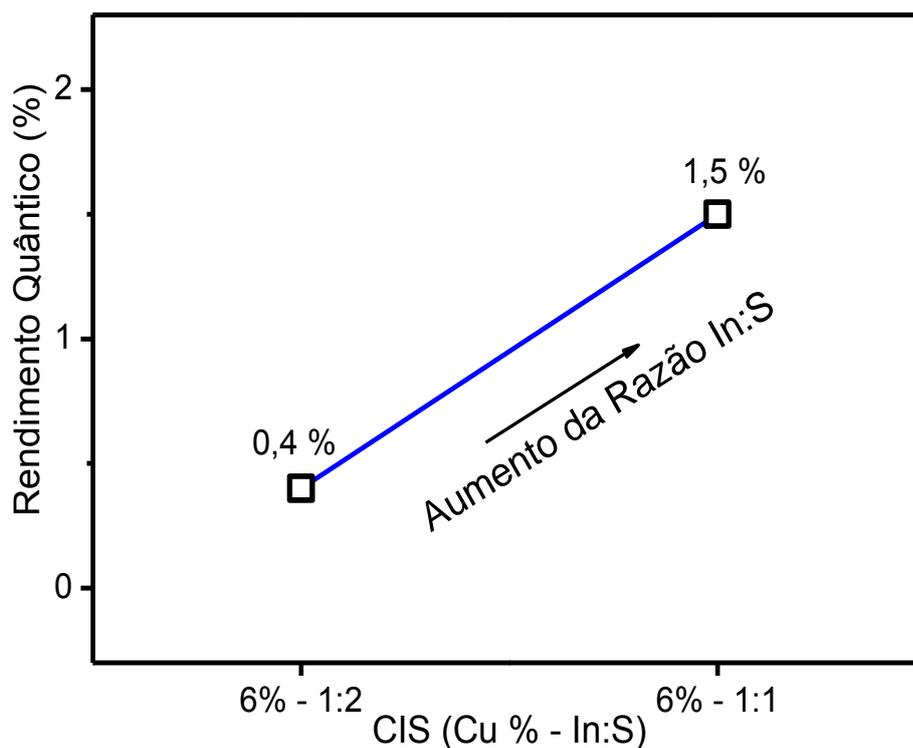


Figura 5.26 - Rendimento quântico das amostras CIS_6%_1:1_1TT e CIS_6%_1:2_1TT.

A amostra com maior razão In:S (CIS_6%_1:1_1TT) apresentou um rendimento quântico aproximadamente quatro vezes maior do que a amostra com menor razão In:S (CIS_6%_1:2_1TT). Como foi descrito anteriormente, os mecanismos de recombinação e emissão desses pontos quânticos são fortemente relacionados a determinados defeitos que atuam como sítios doadores e aceptores (Jara, et al., 2016). Nesse sentido,

o defeito V_S apresentou uma grande ligação com a emissão dos pontos quânticos CIS. A amostra com maior relação In:S, portanto menor quantidade de enxofre, possui uma maior população de defeitos V_S e isso fica claro com o aumento do rendimento quântico observado na figura 5.26.

5.3. Tempo do Tratamento Térmico

Para avaliar a influência do tempo de tratamento térmico nas propriedades dos pontos quânticos CIS, foram sintetizadas amostras de CIS com diferentes tempos de tratamento térmico: 1 hora, 3 horas 5 horas e 8 horas. Também foi sintetizada uma amostra sem o tratamento térmico (0 hora). Os demais parâmetros de síntese foram mantidos constantes, com teor de cobre em 6% e razão In:S em 1:2. A tabela 5.7 apresenta os nomes das amostras e parâmetros de síntese utilizados em cada uma.

Tabela 5.7 - Nomes e parâmetros de síntese utilizados para sintetizar as amostras com variação do tempo de tratamento térmico.

Nome da amostra	Material	% de cobre	Razão In:S	Tratamento térmico
CIS_6%_1:2_0TT	Cu-In-S	6%	1:2,00	0 hora
CIS_6%_1:2_1TT	Cu-In-S	6%	1:2,00	1 hora
CIS_6%_1:2_3TT	Cu-In-S	6%	1:2,00	3 horas
CIS_6%_1:2_5TT	Cu-In-S	6%	1:2,00	5 horas
CIS_6%_1:2_8TT	Cu-In-S	6%	1:2,00	8 horas

5.3.1. Análise Visual

A figura 5.27 apresenta fotografias digitais das amostras de CIS sintetizadas com diferentes tempos de tratamentos térmicos sob luz ambiente e sob luz ultravioleta ($\lambda = 365 \text{ nm}$).

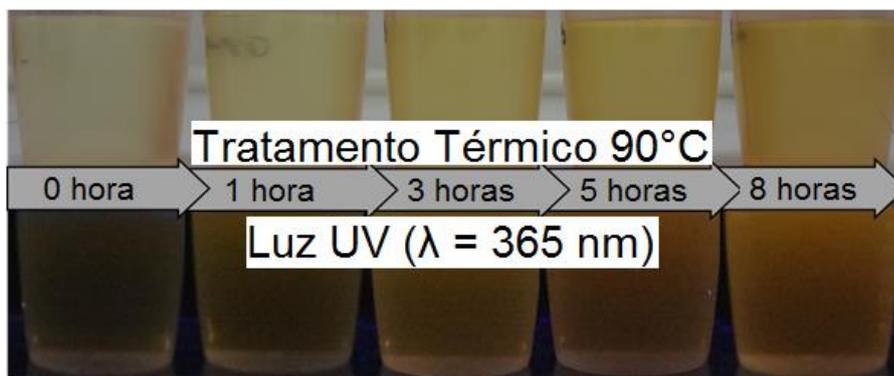


Figura 5.27 - Fotografias sob luz ambiente e luz ultravioleta ($\lambda = 365 \text{ nm}$) das amostras de CIS com diferentes tempos de tratamento térmico.

A cor amarela, típica das suspensões de CIS@CMC se tornou mais intensa com o aumento do tempo de tratamento térmico, principalmente nas primeiras 3 horas de tratamento. A intensidade de emissão dessas amostras sob luz ultravioleta também cresceu com o aumento do tempo de tratamento térmico.

Não é esperado que o tratamento térmico afete os tamanhos dos pontos quânticos CIS, visto que nessa etapa, os reagentes utilizados na síntese já devem estar completamente consumidos pela etapa de crescimento dos pontos quânticos. Portanto, as variações observadas na figura 5.27 devem estar relacionadas com a passivação de defeitos superficiais que atuam como “*trap-states*” nos pontos quânticos CIS.

5.3.2. Absorção UV-Vis e Curva Tauc

O tempo de tratamento térmico não mostrou nenhuma influência nos espectros de absorção UV-Vis das amostras sintetizadas com diferentes tempos (Figura 5.28). Todas as amostras apresentaram curvas típicas de CIS@CMC com “*onset*” entre 500 e 550 nm, formato alargado e uma banda em aproximadamente 425 nm.

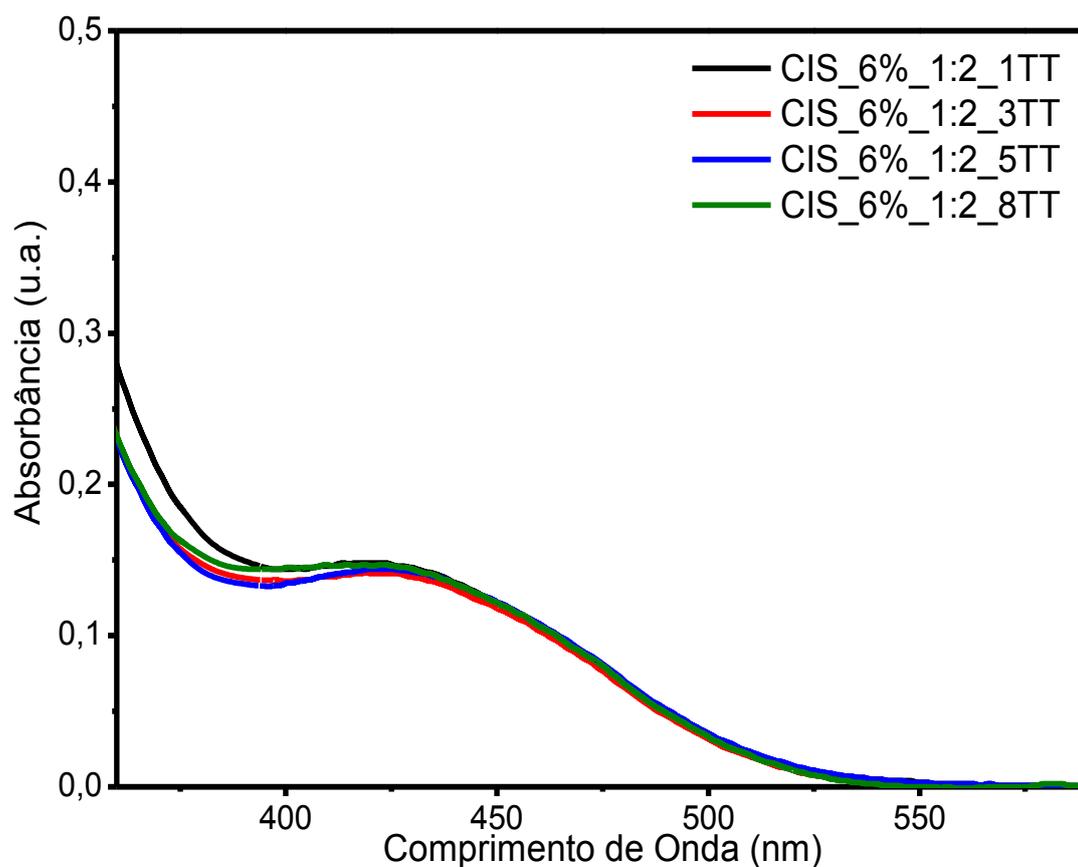


Figura 5.28 - Curvas de absorção UV-Vis das amostras de CIS com diferentes tempos de tratamento térmico.

A partir dos espectros de absorção UV-Vis, a energia de banda proibida foi estimada através da curva Tauc (Figura 5.29). O tempo de tratamento térmico não influenciou a energia de banda proibida dos pontos quânticos CIS. Todas as amostras apresentaram o mesmo valor de 2,45 eV.

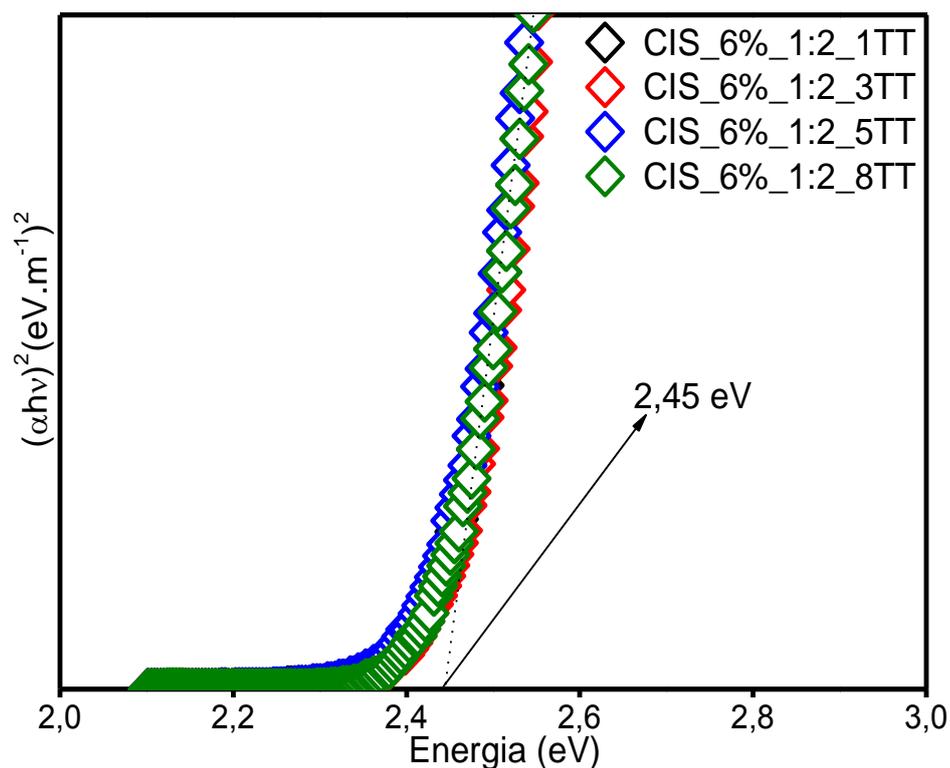


Figura 5.29 - Estimativa da energia de banda proibida através da curva Tauc das amostras de CIS com diferentes tempos de tratamento térmico.

Considerando o que foi observado no espectro de absorção UV-Vis e nos valores de energia de banda proibida, confirma-se a hipótese de que o tratamento térmico não afetou o tamanho dessas nanopartículas, visto que para pontos quânticos, ambos os resultados são fortemente dependentes do tamanho do PQ (Mansur, 2010; Vasudevan, et al., 2015; Bhambhani, 2018.).

5.3.3. Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência das amostras de CIS sintetizadas com diferentes tempos de tratamento térmico estão apresentados na figura 5.30. Em todas as amostras foram detectados dois picos, um em 545 nm e um em 660 nm. O tempo de tratamento térmico apresentou grande influência na intensidade desses picos.

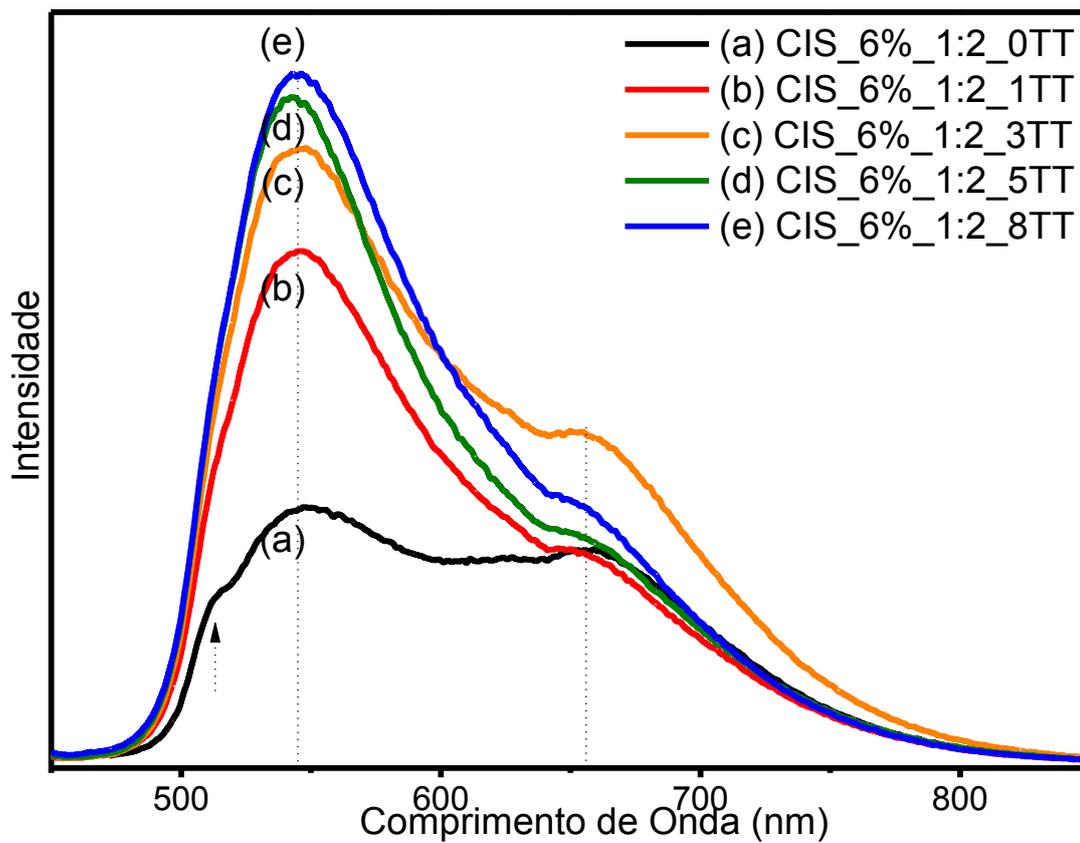


Figura 5.30 - Curvas de fotoluminescência das amostras de CIS com diferentes tempos de tratamento térmico (comprimento de onda de excitação de 435 nm).

A intensidade do pico em 545 nm apresentou a maior dependência do tempo de tratamento térmico. A figura 5.31 apresenta a intensidade desse pico em relação ao tempo de tratamento térmico. O aumento da intensidade foi mais forte após a primeira hora, 101%. Entre a primeira hora e a terceira hora houve um aumento de 21%, e da terceira hora até a oitava hora o aumento foi de 11%.

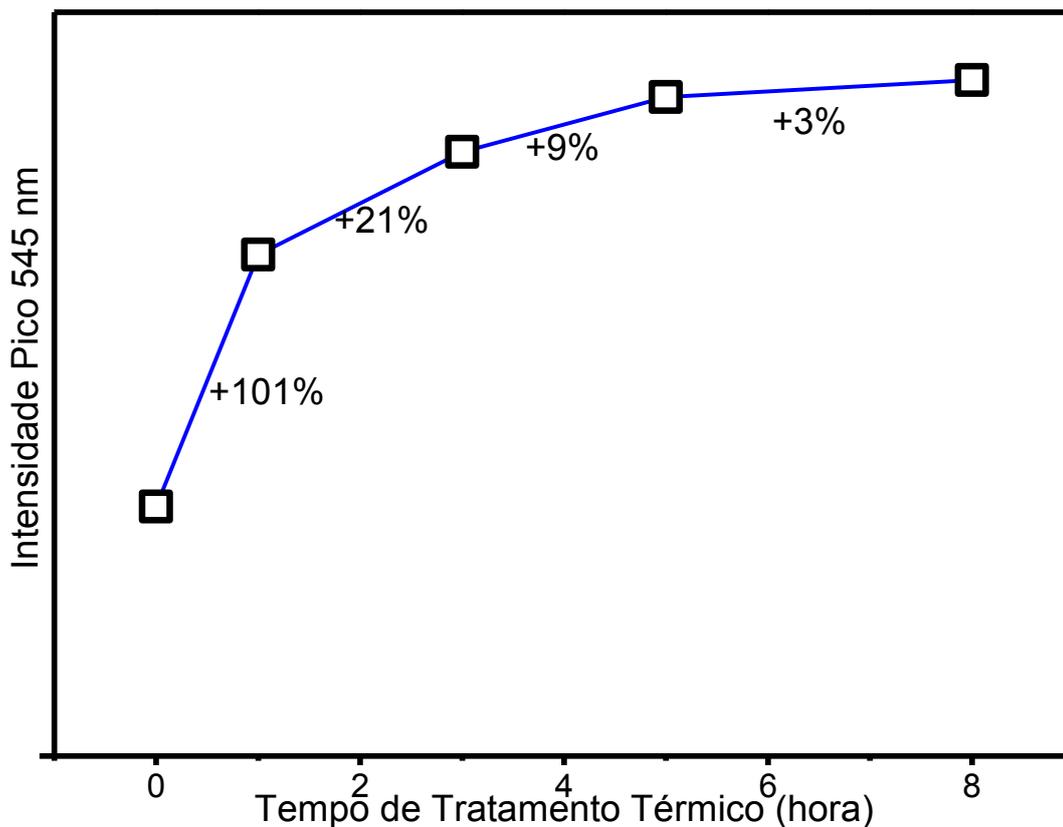


Figura 5.31 - Variação da intensidade de emissão em 540 nm, em porcentagem, da amostra de CIS com diferentes tratamentos térmicos.

O aumento da intensidade do pico em 545 nm está associado com a eliminação de defeitos superficiais que atuam como “*trap states*” nos pontos quânticos CIS. Esses defeitos permitem que os elétrons excitados passem por um decaimento não radiativo. Com o aumento da temperatura do ponto quântico, átomos presentes na rede cristalina ganham maior mobilidade, e com o passar do tempo a reestruturação dessa rede diminui a quantidade de defeitos superficiais (Kim e Ma, 2014; Kobosko e Kamat, 2017).

5.4. Casca de ZnS – ZCIS

Uma casca de ZnS foi depositada sobre o ponto quântico CIS, conforme procedimento descrito no item 4.2, formando a nanoestrutura núcleo-casca ZCIS. A amostra de CIS utilizada para a síntese do ZCIS foi CIS_6%_1:1_1TT. Essa amostra foi escolhida por ser a amostra de CIS com propriedades mais adequadas para a aplicação em sensibilização de célula solar. Essas propriedades foram: 1- absorção de energia

eletromagnética na região do visível, 2- maior rendimento quântico entre todas as amostras e 3- maior tempo de vida de fotoluminescência entre todas as amostras. Uma segunda amostra de ZCIS foi sintetizada a partir do núcleo CIS_6%_1:2_1TT (diferente razão In:S) para a caracterização do tempo de vida de fotoluminescência e rendimento quântico.

5.4.1. Absorção UV-Vis e Curva Tauc

A figura 5.32 apresenta os espectros de absorção UV-Vis dos pontos quânticos CIS_6%_1:1_1TT e ZCIS_6%_1:1_1/1TT. As curvas apresentaram formatos diferentes, sendo a principal diferença notada, um “*blue-shift*” após a formação da Casca de ZnS. Esse deslocamento foi resultado da adição de um material com banda proibida larga (ZnS, E_G 3,6 eV) sobre o núcleo CIS (E_G 2,45 eV).

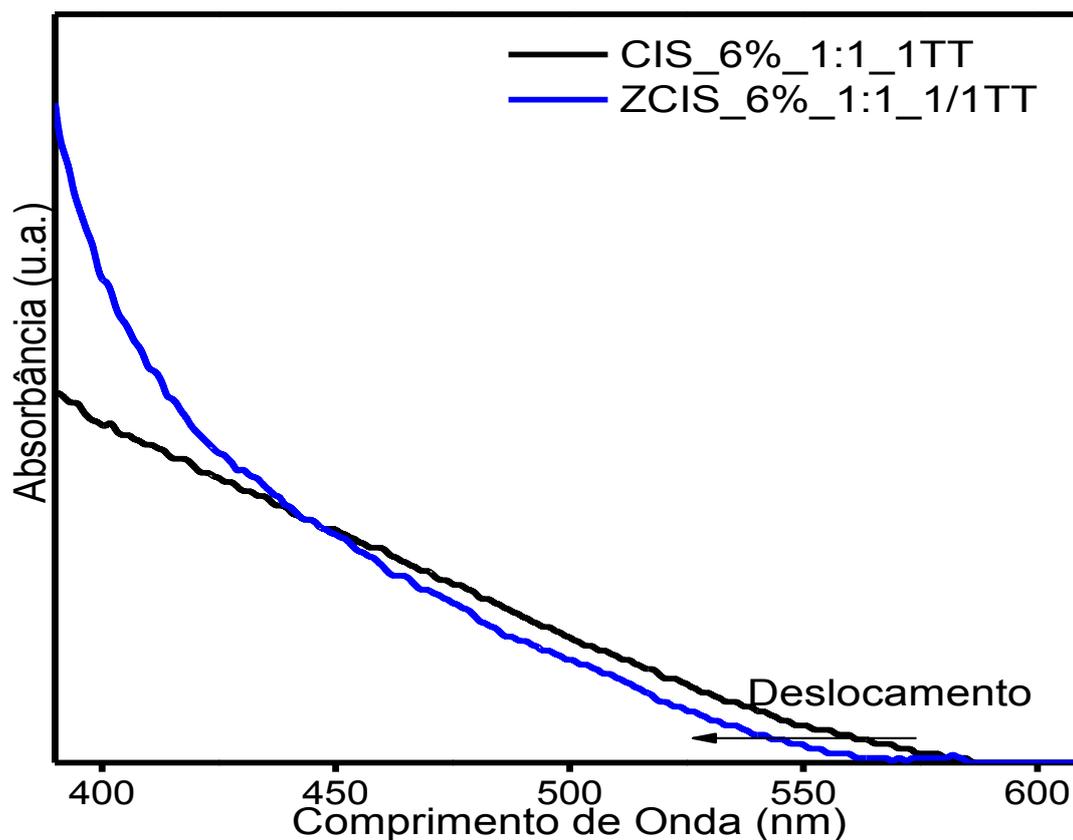


Figura 5.32 - Curvas de absorção UV-Vis das amostras CIS_6%_1:1_1TT e ZCIS_6%_1:1_1/1TT.

A energia da banda proibida do CIS e ZCIS foi estimada através da curva Tauc (Figura 5.33). A energia da banda proibida variou 0,12 eV após o crescimento da casca de ZnS., pelo mesmo motivo do deslocamento observado no “onset” das curvas de absorção UV-Vis.

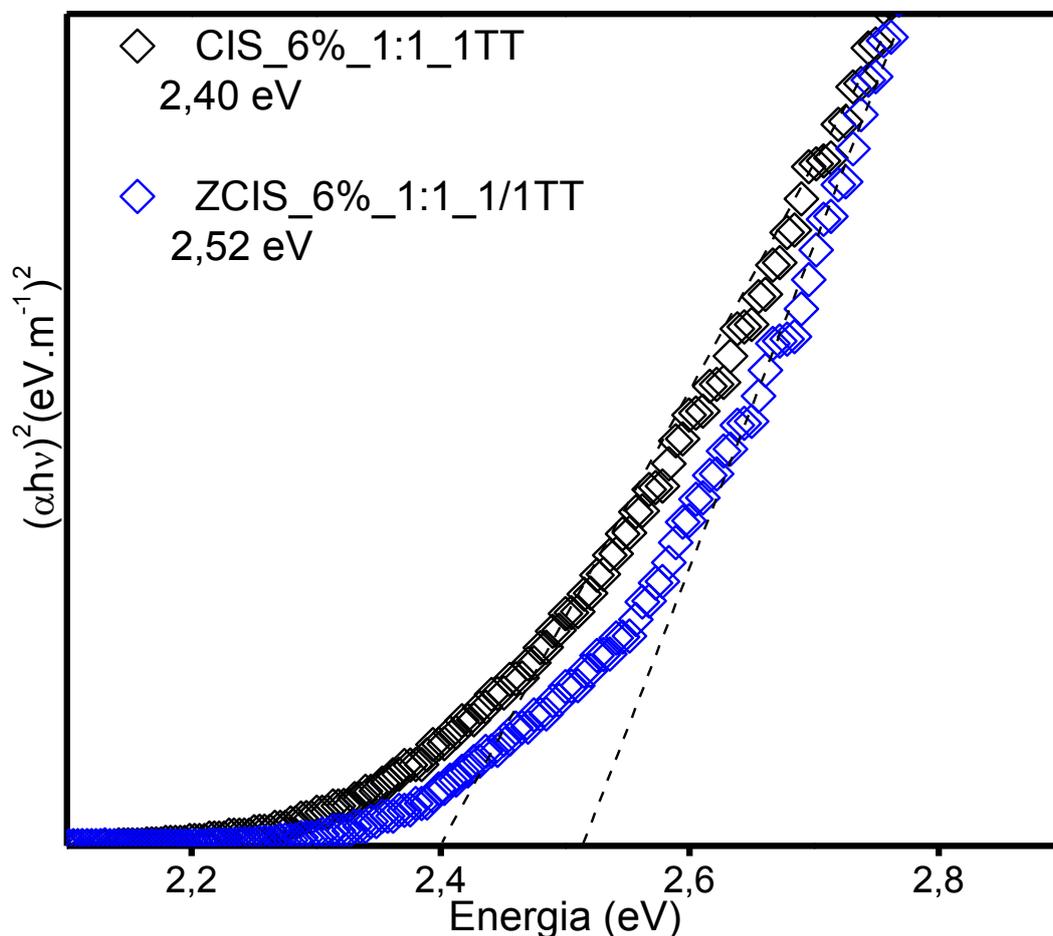


Figura 5.33 - Estimativa da energia de banda proibida através da curva Tauc das amostras de ZCIS onde a casca de ZnS foi projetada para ter diferentes espessuras.

5.4.2. Fotoluminescência

O crescimento da casca de ZnS sobre o ponto quântico CIS promoveu um aumento significativo da intensidade de fotoluminescência, conforme apresentado na figura 5.34. O curva de fotoluminescência das amostras de ZCIS mostrou uma emissão entre 500 e 850 nm, com pico máximo em 660 nm.

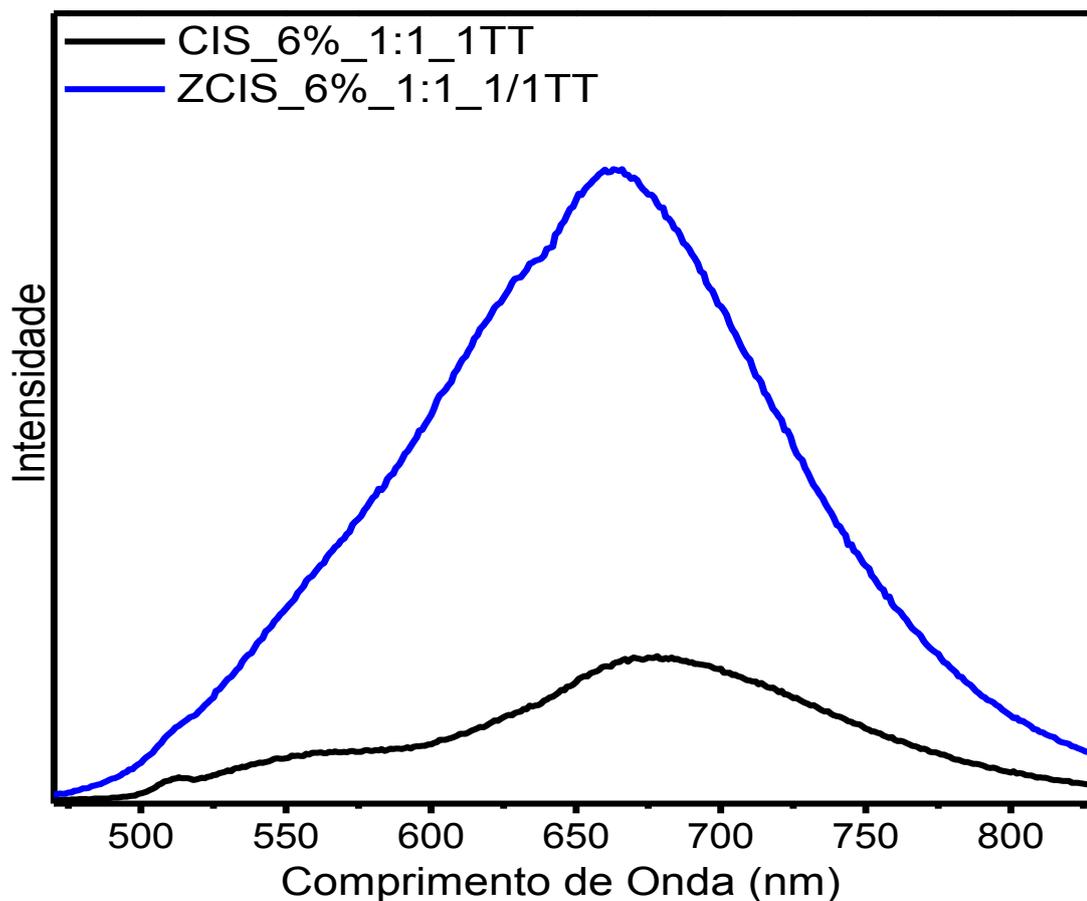


Figura 5.34 - Curvas de fotoluminescência das amostras de ZCIS onde a casca de ZnS foi projetada para ter diferentes espessuras (comprimento de onda de excitação de 435 nm).

O aumento da intensidade da fotoluminescência após o crescimento da casca de ZnS é atribuído a passivação de defeitos superficiais que atuam como “*trap states*” permitindo recombinação não radiativa (Reiss, P., Protiere, M., Li, L., 2009; Chen, Y., et al., 2013). Entre a amostra de CIS e ZCIS, o aumento da intensidade foi de 450%.

A figura 3.35 apresenta as curvas de tempo de vida da fotoluminescência das amostras ZCIS_6%_1:1_1/1TT e ZCIS_6%_1:2_1/1TT, com emissão em 660 nm. As curvas foram modeladas através de uma análise tri-exponencial. Os resultados de tempo de vida específico para cada exponencial (τ_1 , τ_2 e τ_3), contribuições de cada tempo (A_1 , A_2 e A_3), e o tempo de vida médio (τ_m) estão apresentados na tabela 5.8.

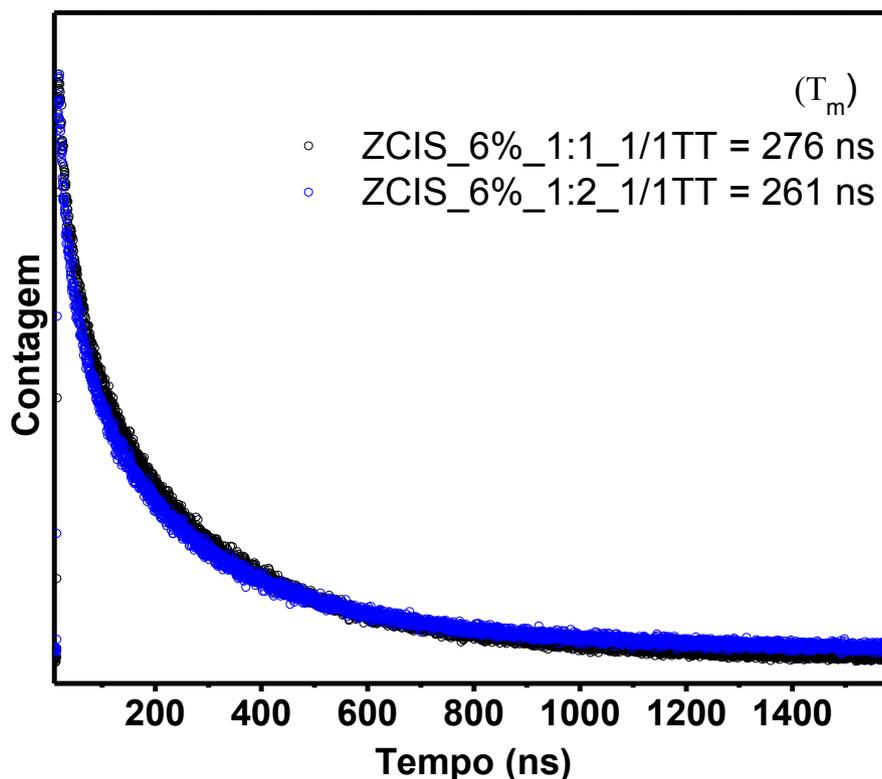


Figura 5.35 - Curvas de decaimento da fotoluminescência e tempo de vida médio (τ_m) do pico 660 nm apresentados pelas amostras ZCIS_6%_1:1_1/1TT e ZCIS_6%_1:2_1/1TT.

Tabela 5.8 - Tempos de vida de fotoluminescência (τ_1 , τ_2 e τ_3), contribuições de cada tempo (A_1 , A_2 e A_3), e tempo de vida médio (τ_m) das amostras ZCIS_6%_1:1_1/1TT e ZCIS_6%_1:2_1/1TT.

Emissão	Razão In:S	τ_1 (ns)	A_1 (%)	τ_2 (ns)	A_2 (%)	τ_3 (ns)	A_3 (%)	τ_m
660 nm	1:1	18,0	3,0	95,5	16,3	322,6	80,7	276
	1:2	11,0	2,4	76,2	16,8	307,7	80,8	261

As tendências de distribuição dos tempos de vida de fotoluminescência das amostras de ZCIS foram as mesmas observadas para o CIS: os tempos de vida menores apresentaram menores contribuições enquanto que os tempos de vida maiores apresentaram maiores contribuições. A principal diferença entre as amostras de CIS e ZCIS foi um incremento significativo no tempo de vida médio (τ_m) após a formação da casca de ZnS, de 255 ns para 276 ns (Δ 21 ns) para as amostras com 1:1 de razão In:S. Já para as amostras com razão In:S de 1:2 esse o aumento do tempo de vida foi menor,

de 252 ns para 261 ns (Δ 9 ns). O incremento observado na amostra com razão In:S 1:1 é benéfico para aplicação do ZCIS em dispositivos fotovoltaicos visto que, como já apontando anteriormente, maiores tempos de vida favorecem a etapa de separação de cargas.

5.4.3. Rendimento Quântico

A figura 5.36 apresenta os resultados de rendimento quântico das amostras CIS_6%_1:1_1TT, CIS_6%_1:2_1TT, ZCIS_6%_1:1_1/1TT e ZCIS_6%_1:2_1/1TT.

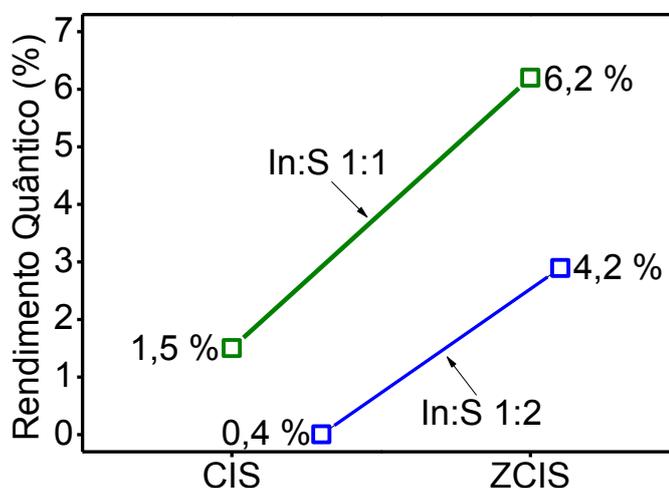


Figura 5.36 - Rendimento quântico das amostras de CIS e ZCIS com razões In:S 1:1 e 1:2.

Após o crescimento da casca de ZnS ambas as amostras de CIS apresentaram um aumento significativo no rendimento quântico. A passivação de “*trap-states*”, que atuam como sítios de recombinação não radiativa, é a principal razão por trás desse aumento (Reiss, P., Protiere, M., Li, L., 2009; Chen, Y., et al., 2013).

5.4.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As figuras 5.37, 5.38 e 5.39 apresentam imagens de MET das amostras de ZCIS_6%_1:1_1/1TT. Na figura 5.37 é possível notar o formato esférico e a monodispersão de tamanhos dessas nanopartículas. Nas figuras 5.38 e 5.39 fica visível a natureza cristalina dos pontos quânticos ZCIS.

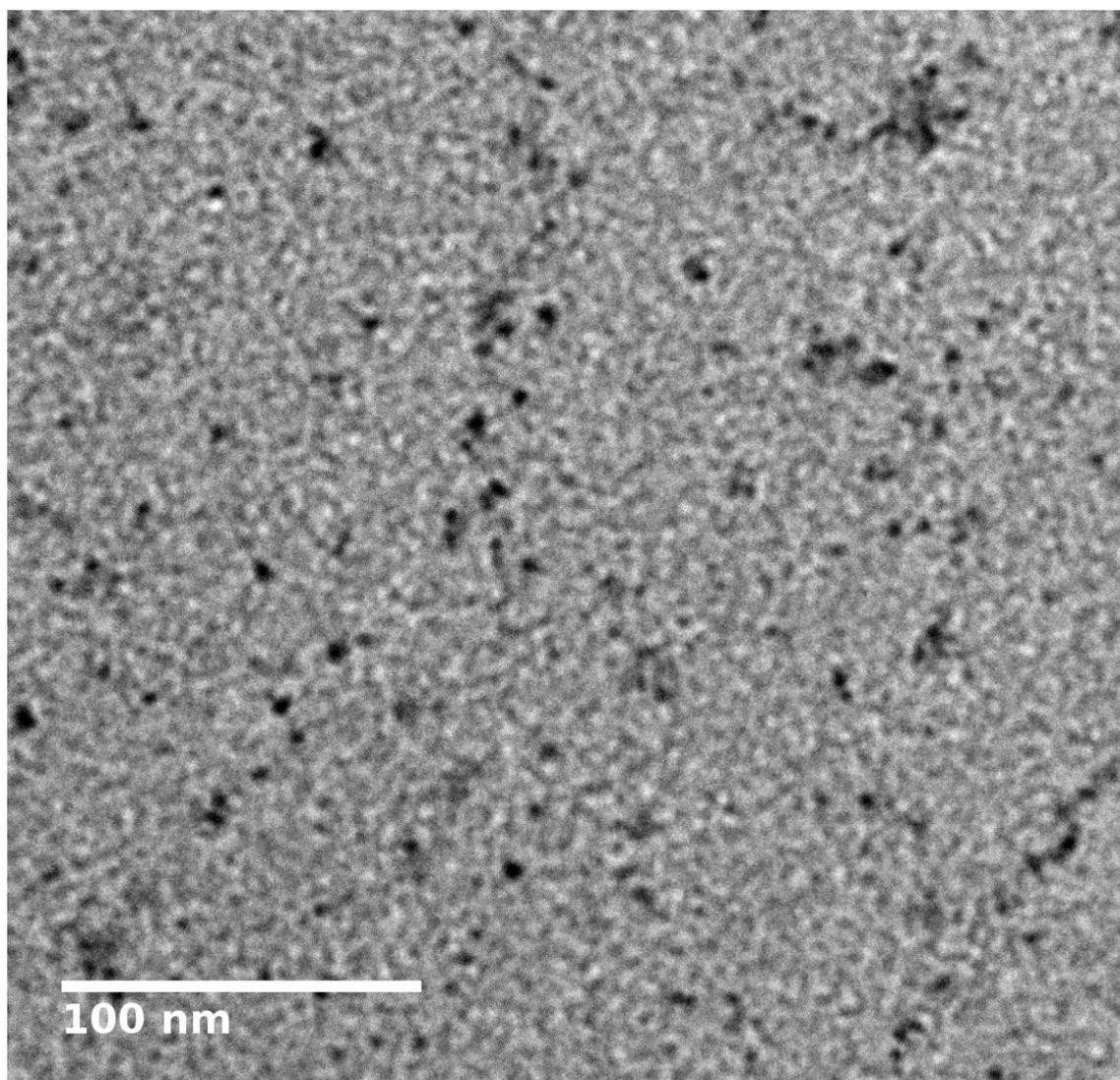


Figura 5.37 - Imagem de MET da amostra ZCIS_6%_1:1_1/1TT mostrando a morfologia de diversas nanopartículas.

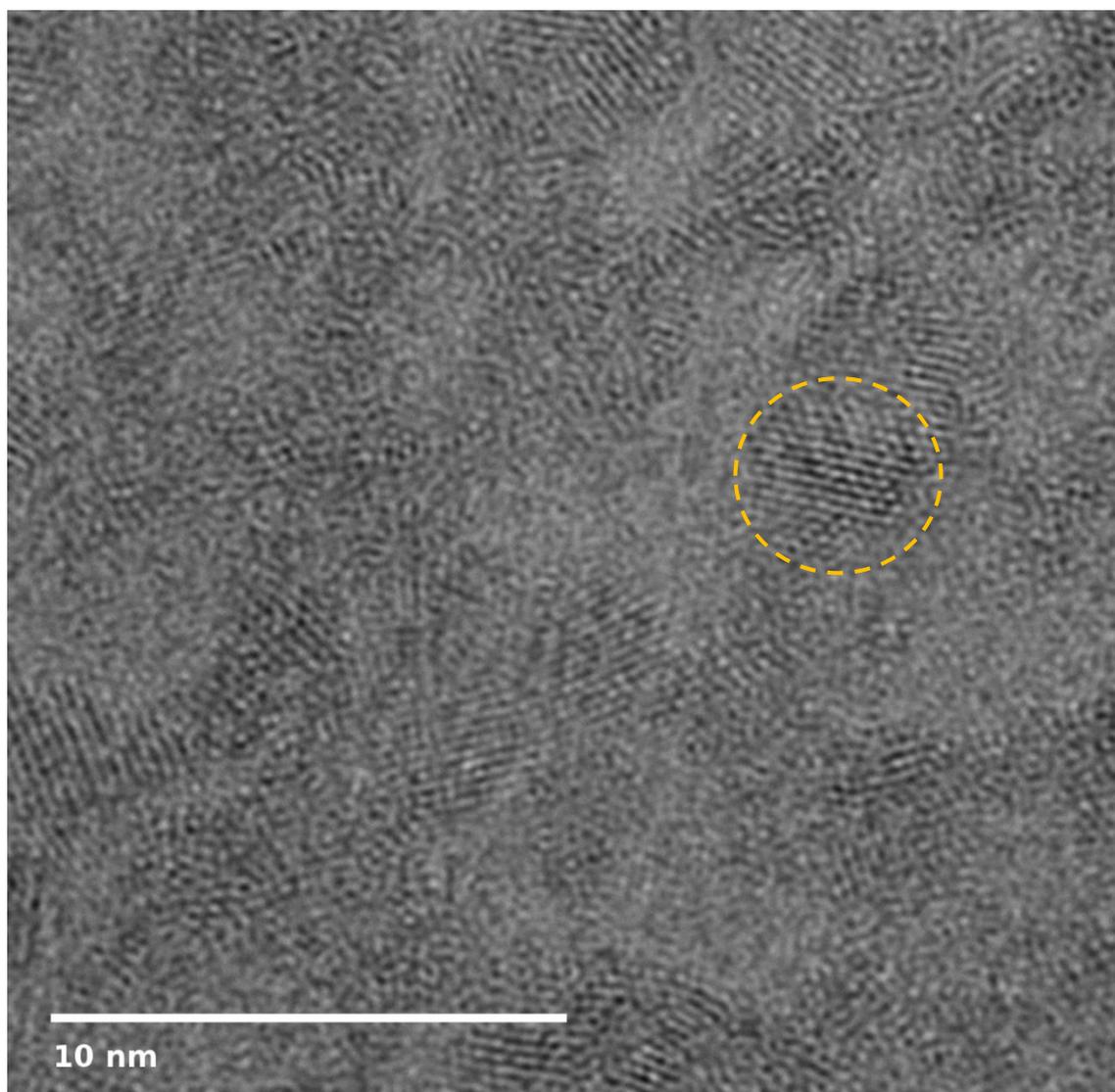


Figura 5.38 - Imagem de MET da amostra ZCIS_6%_1:1_1/1TT mostrando a estrutura cristalina das nanopartículas.

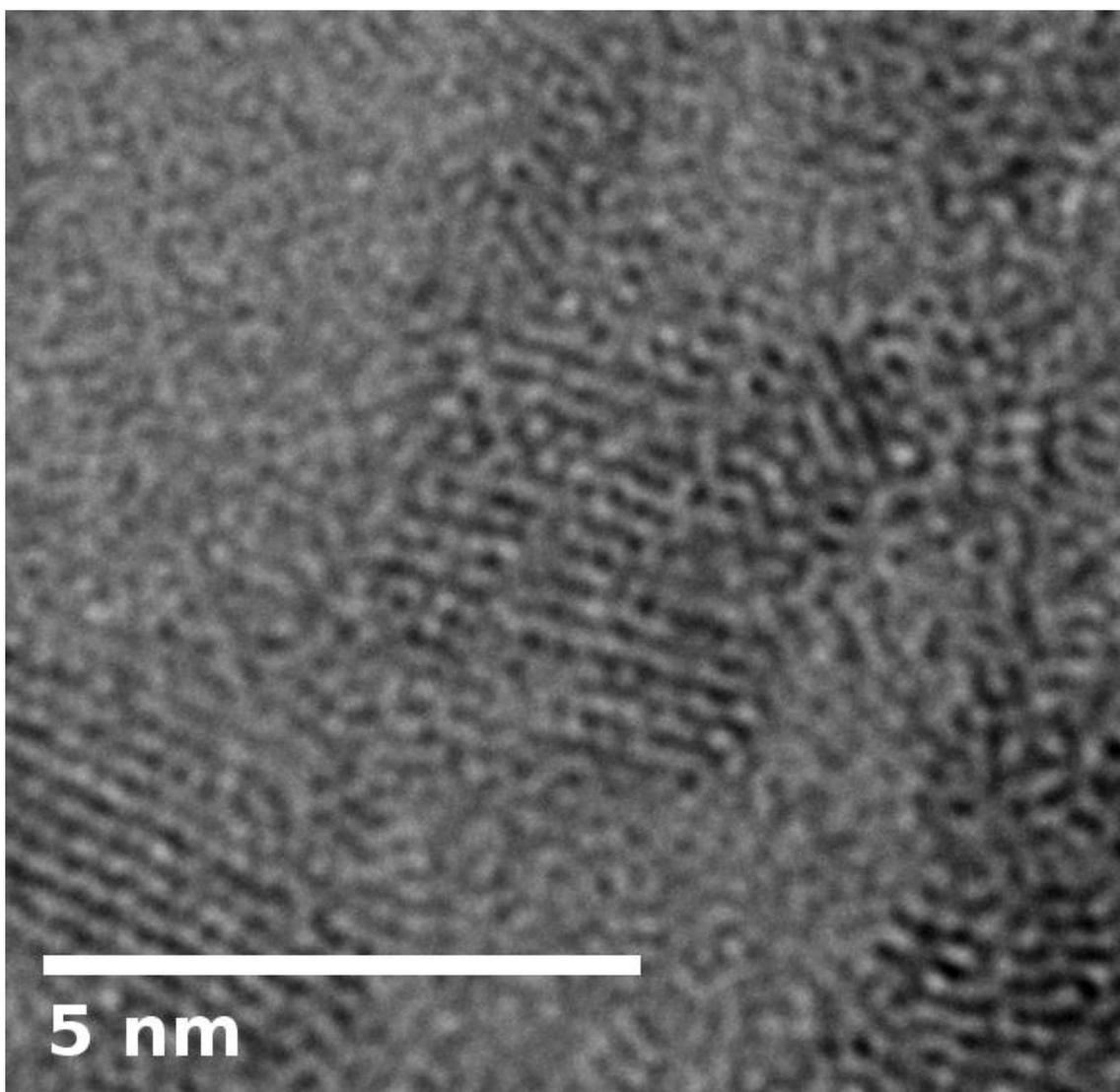


Figura 5.39 - Imagem de MET da amostra ZCIS_6%_1:1_1/1TT mostrando a estrutura cristalina de uma nanopartícula.

A partir das imagens de MET da amostra ZCIS, foi calculada o diâmetro médio e distribuição de tamanhos utilizando o software ImageJ. Esses resultados estão apresentados na Figura 5.40.

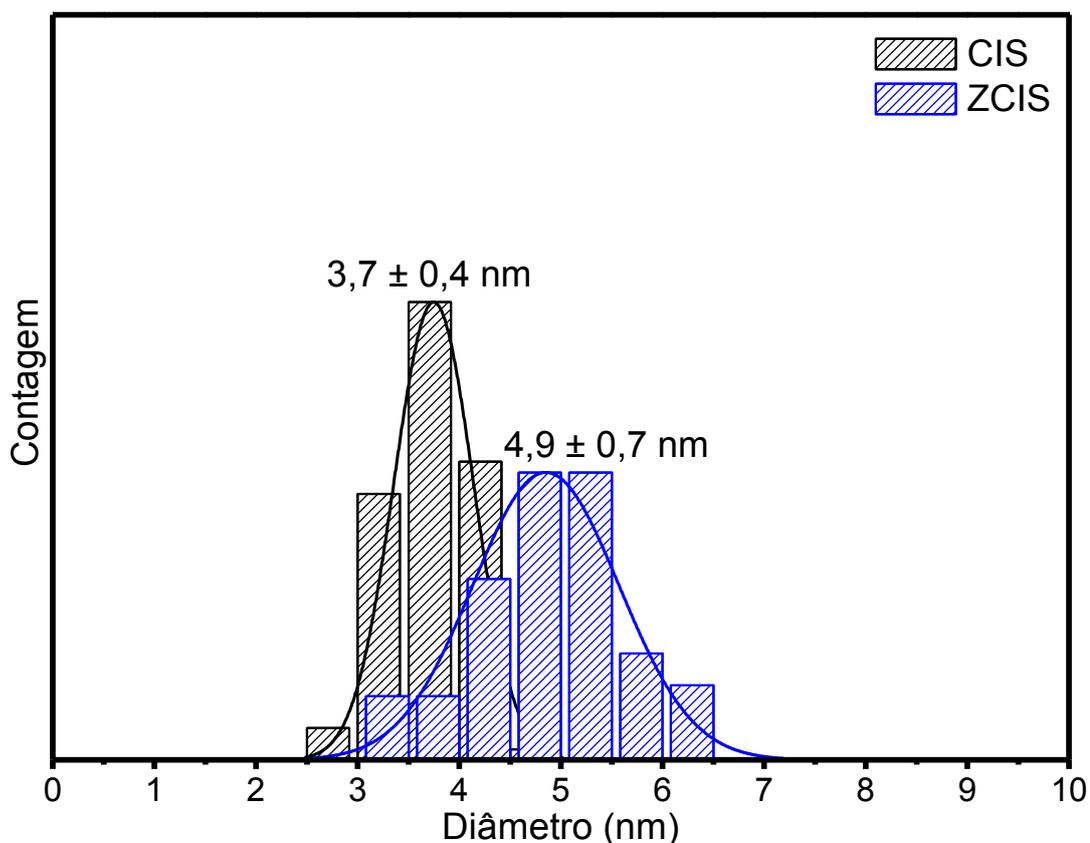


Figura 5.40 - Histograma com distribuição de tamanhos e diâmetro médio da amostra ZCIS_6%_1:1_1/1TT e CIS_6%_1:1_1TT.

A análise de tamanhos através das imagens de MET confirma a formação da casca de ZnS sobre o núcleo de CIS. O diâmetro médio dos pontos quânticos ZCIS de $4,9 \text{ nm} \pm 0,7 \text{ nm}$, o que representa um aumento de aproximadamente $1,2 \text{ nm}$ em relação ao tamanho médio dos pontos quânticos CIS, atribuído à formação da casca. A variação observada nos tamanhos dos PQs após o crescimento da casca de ZnS foi estatisticamente significativa (Tabela 11.3 - Apêndice).

5.4.5. Fotoluminescência 3D

Com o objetivo de avaliar a possível aplicação dos pontos quânticos CIS e ZCIS como agente sensibilizante em uma célula fotovoltaica, o ensaio de fotoluminescência 3D foi realizado para caracterizar os espectros de excitação e emissão desses pontos quânticos. Em um bom design de célula solar de TiO_2 sensibilizado com pontos

quânticos, é fundamental que os pontos quânticos absorvam energia eletromagnética com comprimentos de onda compatíveis com as regiões de maior intensidade do espectro de irradiação solar.

Os resultados apresentados nas figuras 5.41 e 5.42 apresentam os espectros excitação x emissão das amostras CIS_6%_1:1_1TT e ZCIS_6%_1:1_1/1TT respectivamente.

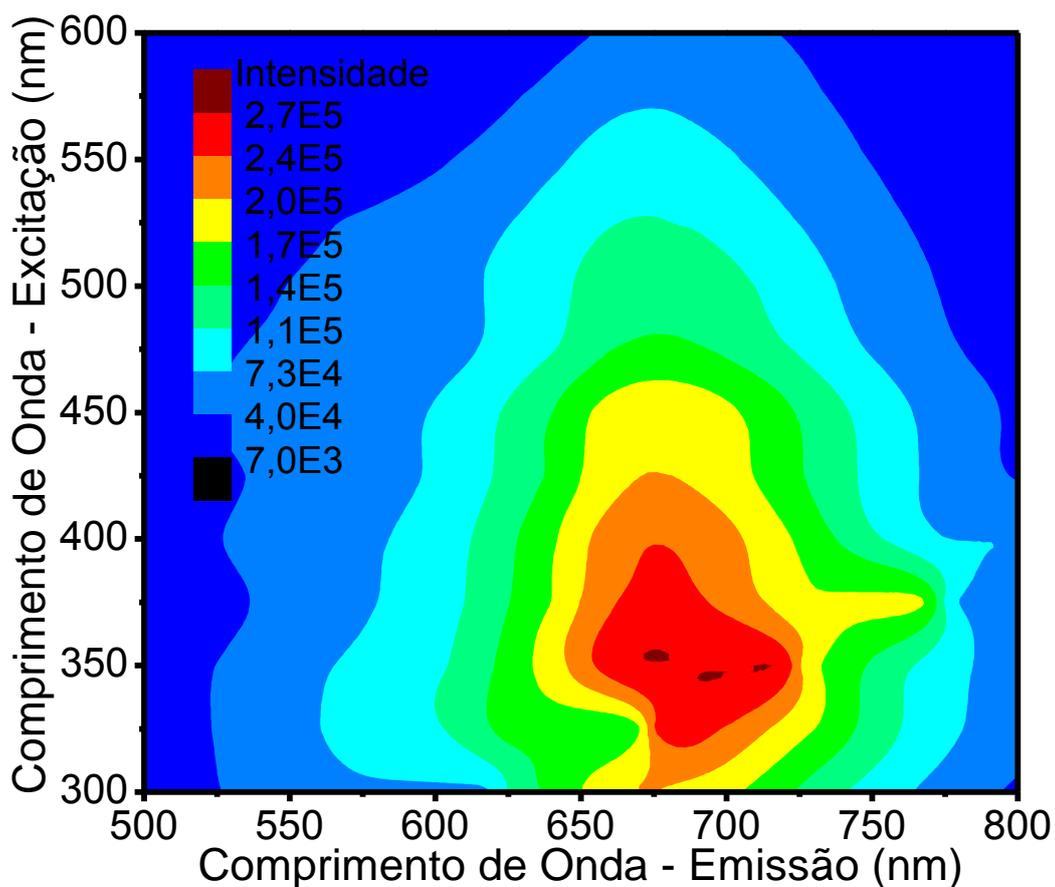


Figura 5.41 - Espectro de luminescência 3D, excitação x emissão da amostra CIS_6%_1:1_1TT.

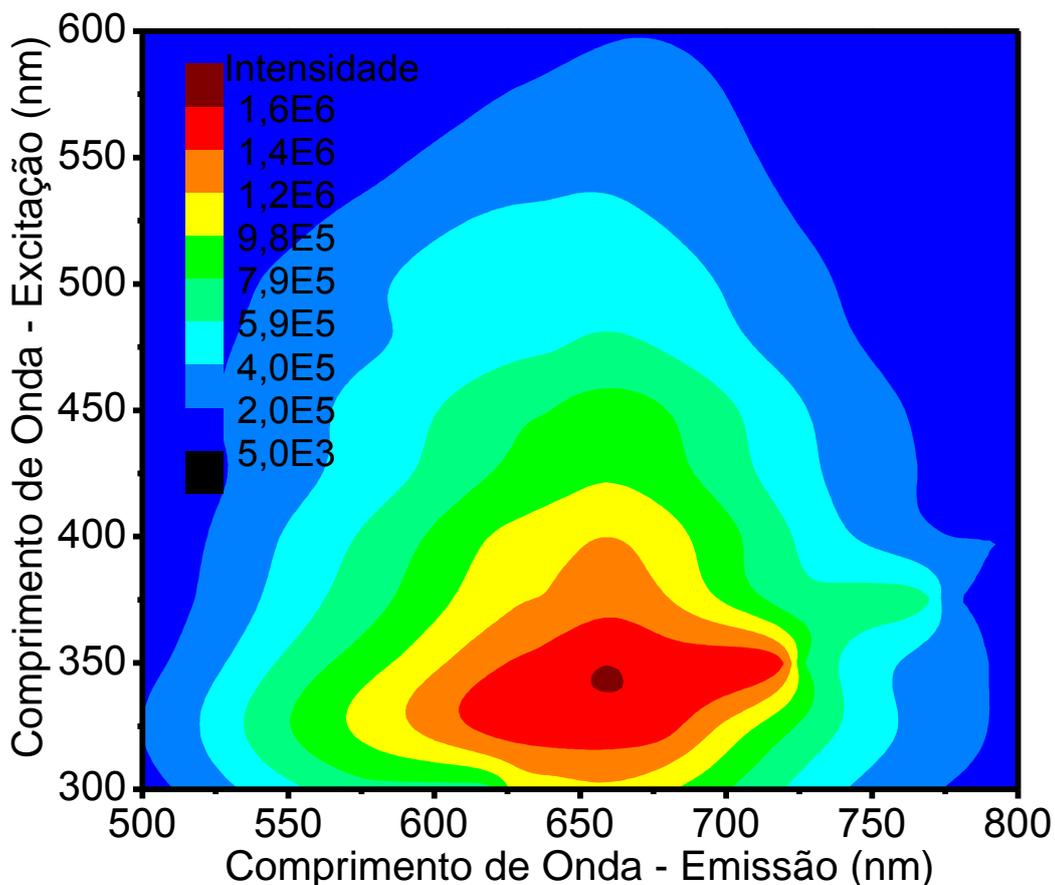


Figura 5.42 - Espectro de luminescência 3D, excitação x emissão da amostra ZCIS_6%_1:1_1/1TT.

Nota-se que os pontos quânticos CIS e ZCIS absorveram energia eletromagnética em uma larga região do espectro. Esse comportamento está associado à de níveis de energia presentes entre as bandas de condução e valência, introduzidos pela dopagem de cobre e pela composição não-estequiométrica dessas nanopartículas. Desta forma, foi possível a absorção de fótons com energia menor do que a energia de banda proibida (Raevskaya, et al., 2016; Zheng, et al., 2016). Além disso, é importante pontuar que a região onde os pontos quânticos CIS e ZCIS apresentaram maior absorção de energia fotoeletromagnética coincide com as regiões do espectro solar com maior intensidade de irradiação, conforme mostrado na figura 3.10.

5.4.6. Espectroscopia de Fotoelétrons por Emissão de Raios X

Com o objetivo de estudar a natureza química da superfície dos pontos quânticos CIS, a amostra CIS_6%_1:1_1TT foi analisada através de XPS. Foram produzidos espectros referentes as regiões dos orbitais C 1s, O 1s, Cu 2p, In 3d e S 2p.

A figura 5.43 e 5.44 apresentam os espectros para as regiões dos orbitais C 1s e O 1s, onde foram detectados as bandas que se referem as ligações químicas entre carbono e oxigênio presentes na CMC: C-C/C-H (284,6 eV); C-OH (286,3 eV); O-C-O (288,1 eV); O=C-OR (290,2 eV); C=O (531,7 eV); C-O/C-OH (532,8 eV) (Moulder, et al., 1992; Baer e Engelhard, 2010).

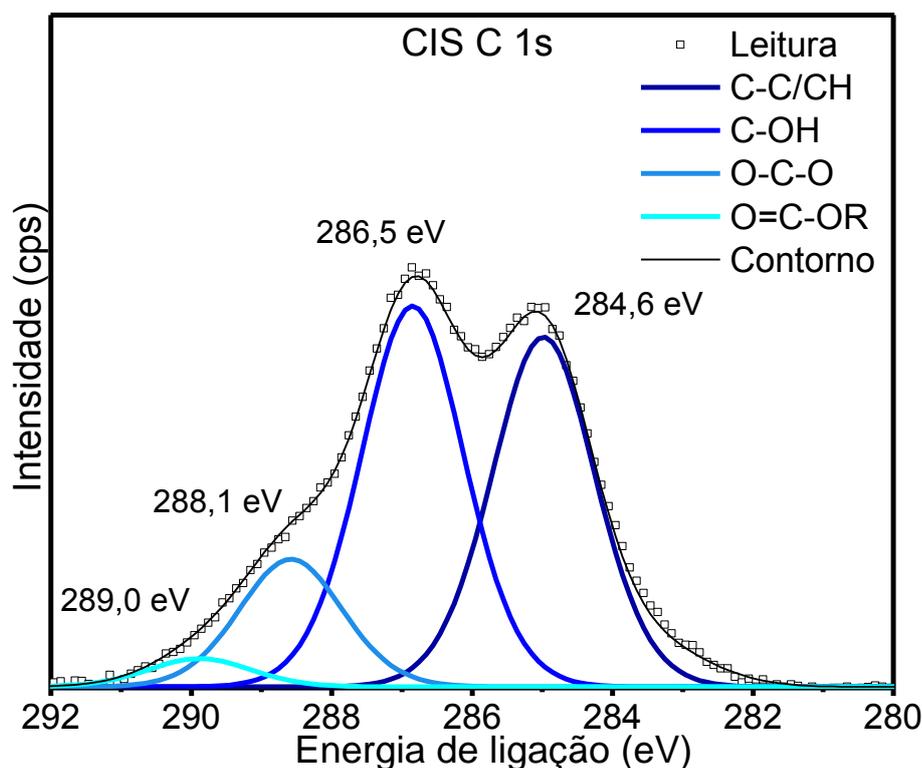


Figura 5.43 - Espectro de XPS com as bandas de energia de ligação relacionadas ao orbital C 1s.

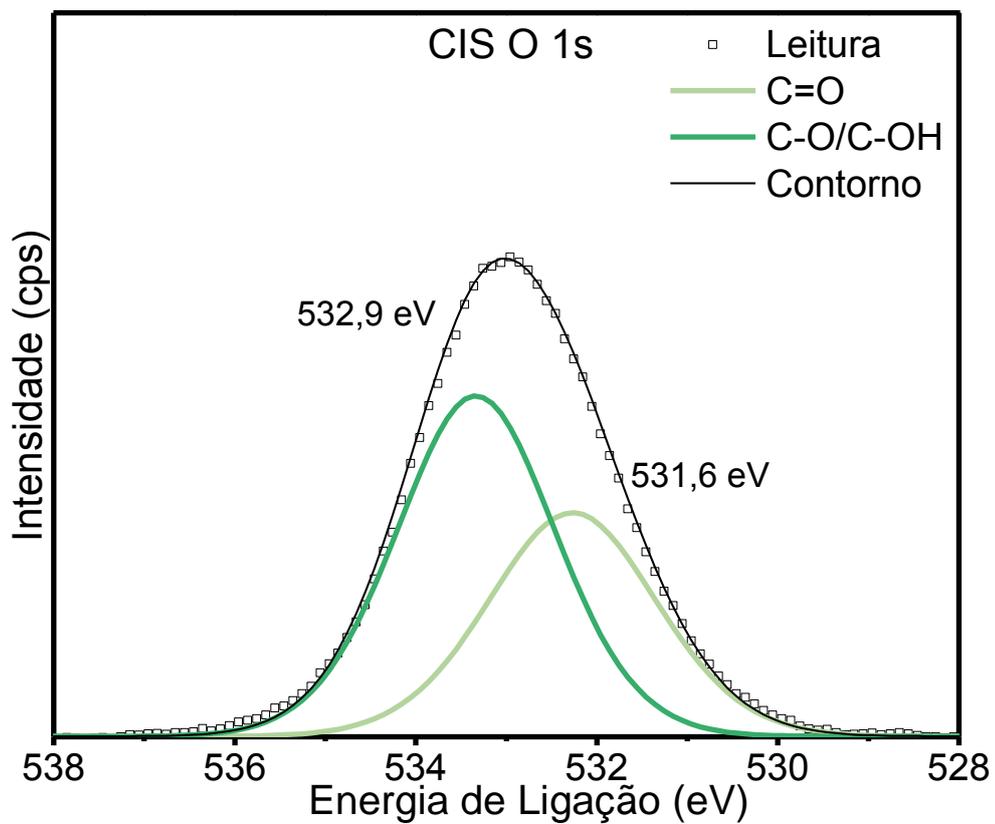


Figura 5.44 - Espectro de XPS com as bandas de energia de ligação relacionadas ao estado O 1s.

As bandas referentes a ligação Cu 2p não foram detectadas em suas regiões características (Figura 5.45). A não detecção desse elemento está atribuída aos baixos teores de cobre utilizados durante a síntese.

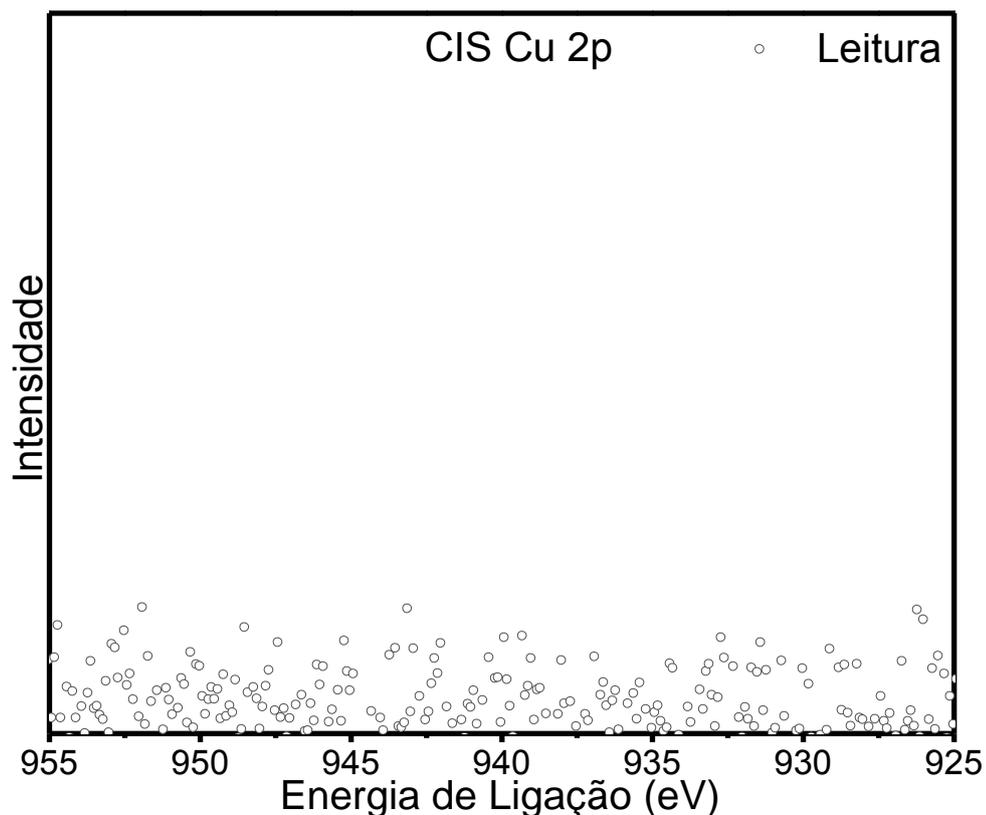


Figura 5.45 - Espectro de XPS com as bandas de energia de ligação relacionadas ao orbital Cu 2p.

Na região entre 456 eV e 442 eV (Figura 5.46) foram detectadas duas bandas: 452,6 eV e 445,0 eV. A banda em 445,0 eV é compatível com a energia de ligação $3d_{5/2}$ do In^{+3} , e além disso, a banda em 452,6 eV é compatível com a energia de ligação $3d_{3/2}$ do In^{+3} (Weijin, et al., 2010). Essas duas bandas estavam separadas por uma energia de 7,6 eV, o que também é característico para o elemento índio.

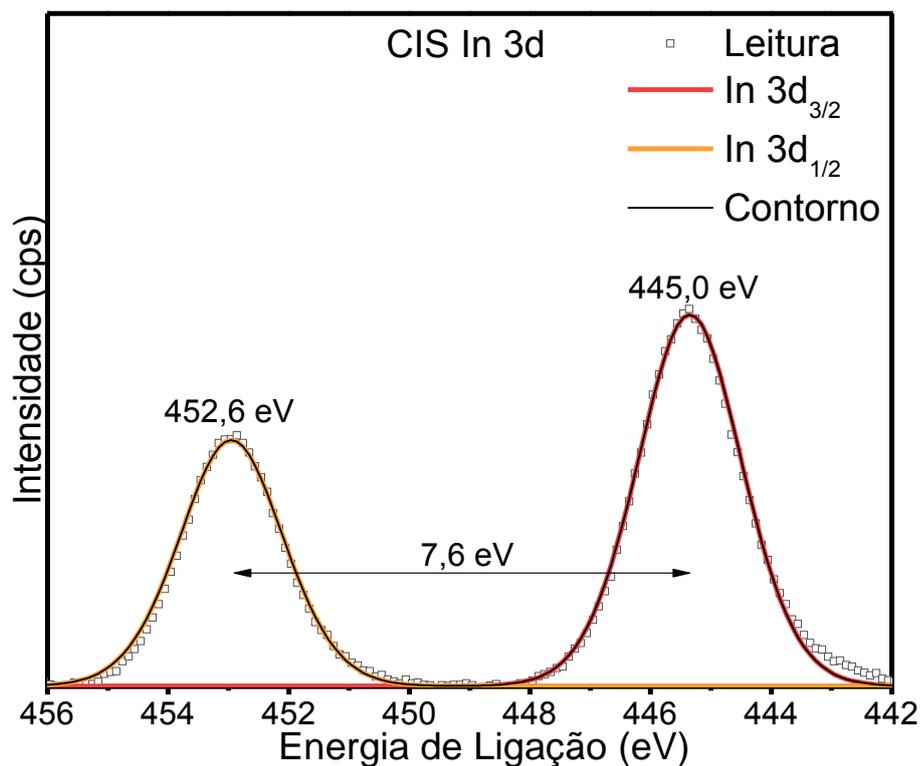


Figura 5.46 - Espectro de XPS com as bandas de energia de ligação relacionadas ao orbital In 3d.

Na figura 5.47, está apresentada a região do orbital S 1p. Nela foram encontradas bandas em 164,0 eV e 162,9 eV. Essas bandas são características de uma ligação entre enxofre e metal (M-S, S²⁻), sendo a banda 164,0 eV referente ao orbital/spin S 2p_{3/2} e a banda em 162,9 eV referente ao orbital/spin S 2p_{1/2} (Perera, et al., 2014). A energia separando esses dois grupos orbital/spin foi de 1,1 eV.

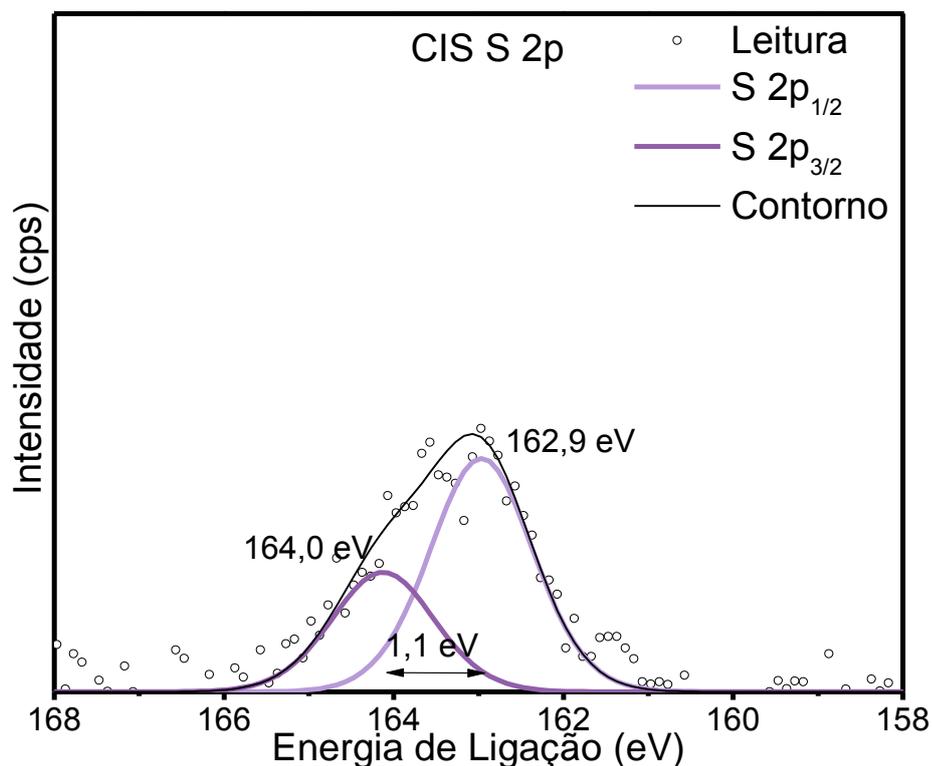


Figura 5.47 - Espectro de XPS com as bandas de energia de ligação relacionadas ao orbital S 2p.

Para detectar elementos abaixo da superfície do ponto quântico, foi realizado um desgaste químico utilizando feixe de argônio (Ar^+ , 2 ciclos, 3 segundos por ciclo, 20 mA de corrente e 0,5 V de tensão). Depois desse procedimento, os espectros de XPS foram produzidos e analisados nas regiões referentes aos orbitais Cu 2p, In 3d e S 2p.

Na região do orbital Cu 2p (Figura 5.48) foram encontradas duas bandas: 932,3 eV e 952,0 eV, separadas por 19,8 eV. A banda em 932,3 eV é característica do orbital/spin Cu 2p_{3/2} e a banda em 952,0 eV é característico do orbital/spin Cu 2p_{1/2} (Huang, et al., 2017). Essa detecção é compatível com a presença do íon Cu^+ , visto que a presença de Cu^{2+} implicaria no surgimento de bandas satélites em 940-945 eV. Considerando que para a síntese desses pontos quânticos, Cu^{2+} foi utilizado como reagente, a redução parcial do íon de cobre utilizado na síntese é atribuída a CMC. Nesse caso, os grupos OH^- presentes na cadeia do polímero promovem a redução parcial do íon Cu^{2+} para o íon Cu^+ durante a síntese dos pontos quânticos. O fato do íon Cu^+ ter sido detectado nas amostras de CIS apenas posteriormente ao desgaste químico está relacionado com o fato de que antes do desgaste, uma grande massa pertencente às cadeias poliméricas

de CMC dificultaram a detecção dos elementos do núcleo CIS. Após o desgaste, a CMC foi removida da região analisada, assim como parte da superfície do ponto quântico, permitindo a detecção de todos os íons esperados para o CIS.

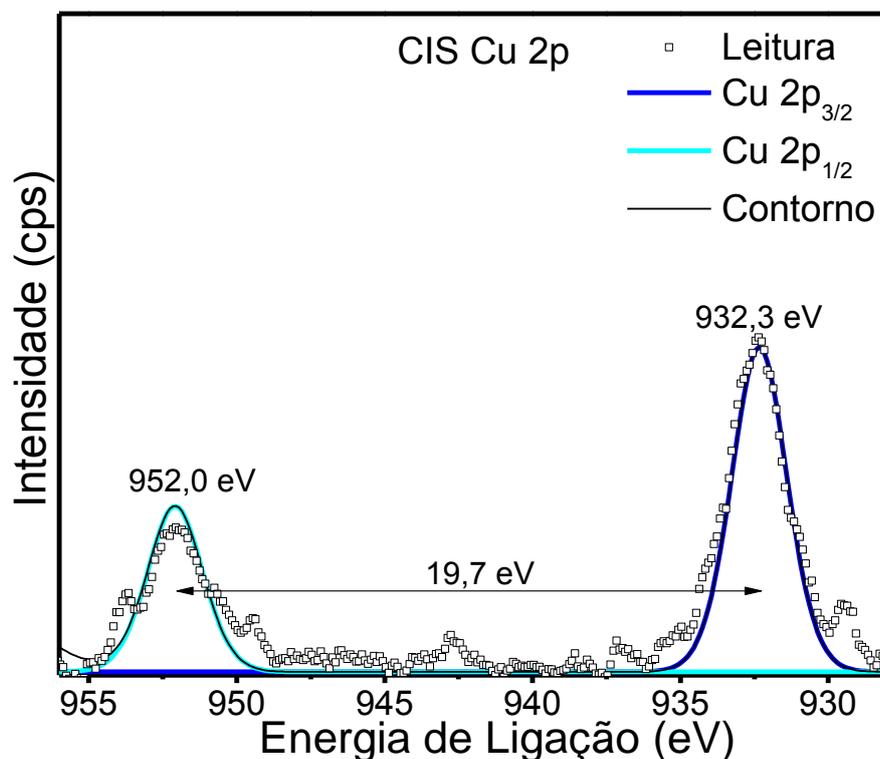


Figura 5.48 - Espectro de XPS com as bandas de energia de ligação relacionadas ao orbital Cu 2p.

As figuras 5.49 e 5.50 apresentam os espectros da região dos orbitais In 3d e S 2p. Assim como antes do desgaste, bandas características do índio foram detectadas na região entre 456 eV e 440 eV, com energias de ligação de 444,1 eV (In 3d_{5/2}) e 451,7 eV (In 3d_{3/2}), separadas por 7,6 eV. As bandas referentes ao orbital S 2p foram detectadas em 162,1 eV (S 2p_{1/2}) e 160,9 eV (S 2p_{3/2}), separadas por 1,2 eV.

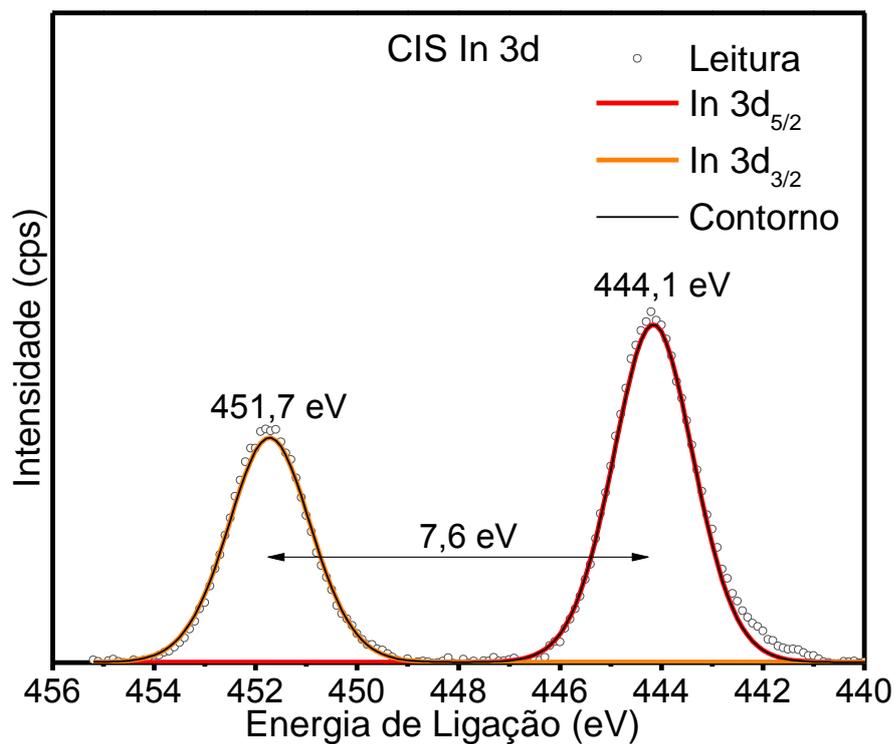


Figura 5.49 - Espectro de XPS com as bandas de energia de ligação relacionadas ao orbital In 3d.

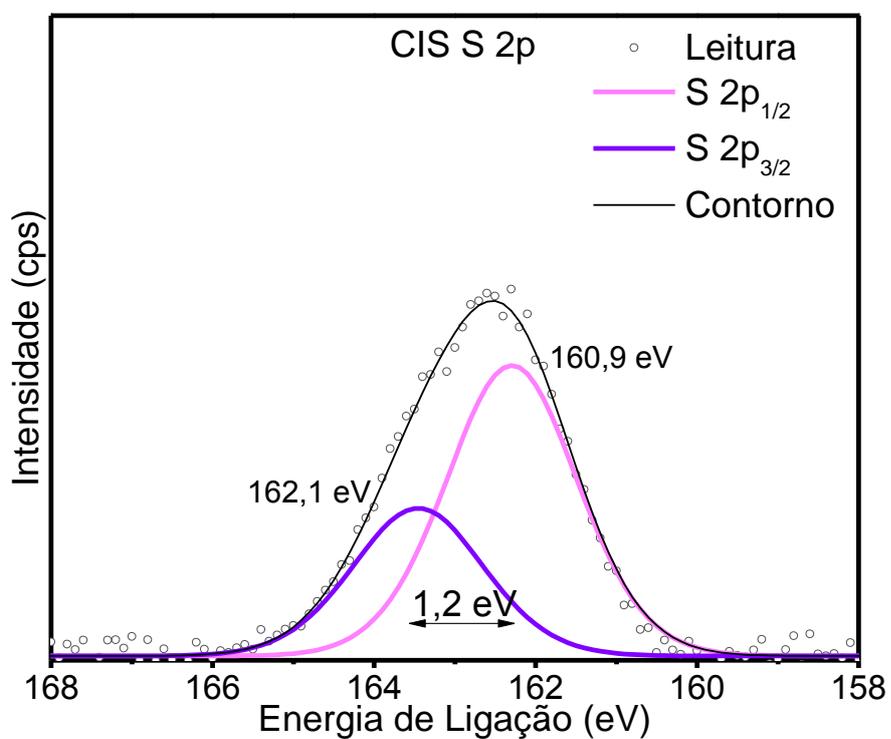


Figura 5.50 - Espectro de XPS com as bandas de energia de ligação relacionadas ao orbital S 2p.

Foram notados deslocamentos nas posições das bandas características dos íons In^{3+} e S^{2-} ao se comparar os resultados antes e depois do desbastamento químico das amostras. No caso das bandas características de In^{3+} , antes do desbastamento as bandas foram encontradas em 445,0 eV ($\text{In } 3d_{5/2}$) e 452,6 eV ($\text{In } 3d_{1/2}$) e após em 444,1 eV ($\text{In } 3d_{5/2}$) e 451,7 eV ($\text{In } 3d_{1/2}$), resultando em um deslocamento de 0,9 eV. Para as bandas características do S^{2-} o deslocamento foi de 2,0 eV, visto que as bandas passaram de 162,9 eV ($\text{S } 2p_{1/2}$) e 164,0 eV ($\text{S } 2p_{3/2}$) e para 160,9 eV ($\text{S } 2p_{1/2}$) e 162,1 eV ($\text{S } 2p_{3/2}$). Esses deslocamentos confirmam as interações químicas entre CIS e a CMC usada como agente ligante durante a síntese, resultando em uma estrutura núcleo/casca, sendo o ponto quântico CIS no núcleo, envolto de cadeias poliméricas de CMC.

Em nenhuma amostra foram identificadas as bandas relacionadas com a formação de óxidos metálicos (CuO , In_2O_3 , ZnO) e nem a presença de sulfatos.

Uma análise elementar da superfície das amostras foi realizada com os resultados de XPS utilizando o software Vision Processing (Kratos). Essa análise permitiu investigar a composição das regiões mais externas do nanoconjugados CIS@CMC. Nessa região, a composição encontrada foi de 60-65% de carbono, 30-35% de oxigênio e aproximadamente 1,5% de índio e enxofre. A razão encontrada entre índio e enxofre (In:S) foi de 1:0,5 para uma amostra sintetizada com razão In:S de 1:1, indicativo de uma superfície rica em índio e pobre em enxofre. Essa maior concentração de índio na superfície da amostra envolve a formação de complexos entre os íons In^{3+} e os carboxilatos (COO^-) da CMC, que competem com os íons S^{2-} . Da mesma forma, os grupos carboxilatos exercem uma repulsão aniônica sobre os íons S^{2-} , resultando na superfície pobre em enxofre, conforme observado. Esse resultado confirma o que foi observado e analisado nos resultados dos ensaios de FTIR das amostras CIS com diferentes razão In:S (item 5.2.7), onde o aumento da razão In:S resultou em um alargamento da banda referente aos carboxilatos, indicativo da formação de complexos entre os íons metálicos e os carboxilatos.

A análise de XPS foi utilizada para confirmar a formação da casca de ZnS e investigar as características dessa camada. Nesse sentido, a amostra ZCIS_6%_1:1_1/1TT foi analisada. Além dos picos detectados para os íons Cu^+ , In^{3+} e S^{2-} , a análise também

mostrou a presença de bandas na região característica do orbital spin Zn 2p (Figura 5.51).

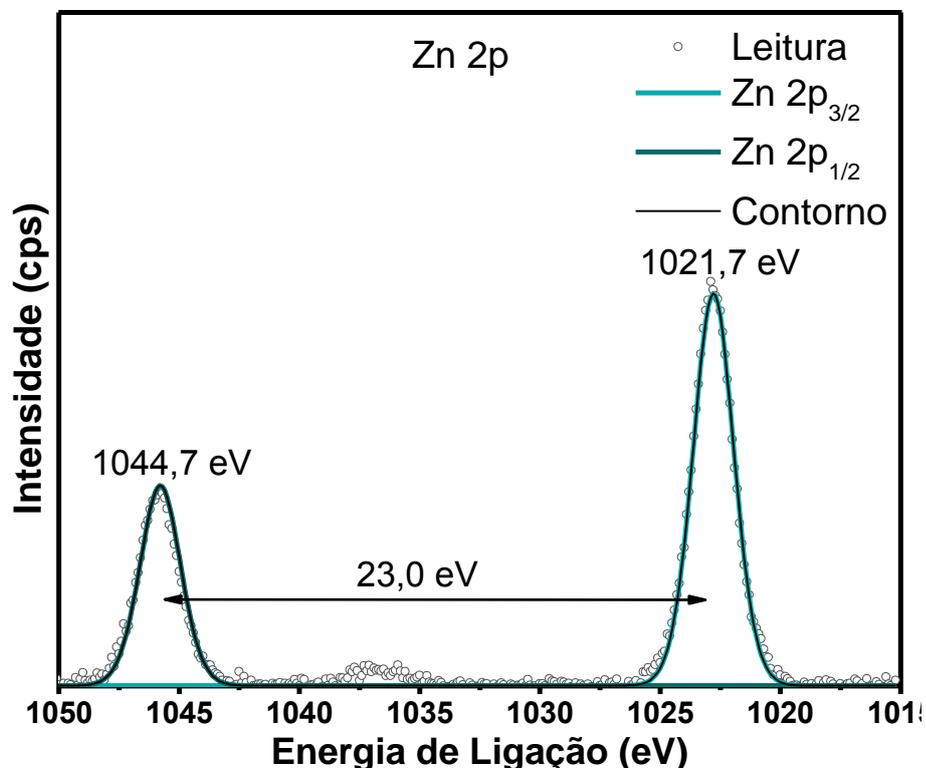


Figura 5.51 - Espectro de XPS com as bandas de energia de ligação relacionadas ao orbital Zn 2p.

As bandas observadas em 1044,7 eV e 1021,7 eV são características dos orbitais spin Zn 2p_{3/2} e Zn 2p_{1/2} respectivamente, com separação de 23,0 eV (Xiong, et al., 2013). A proporção entre os constituintes foi de aproximadamente 0:1:0,5:1,2 (Cu:In:Zn:S). Esses resultados, além de confirmarem a formação da casca de ZnS, indicam que houve uma difusão parcial dos ions Zn²⁺ em direção ao núcleo CIS. Essa difusão ocorre devido ao tratamento térmico realizado nas amostras de ZCIS após a formação da casca de ZnS (MacDonald, et al., 2014). Também foi observado que a superfície dos pontos quânticos (interface ZCIS-CMC) apresentou composição rica em metais, semelhante ao que foi observado para o núcleo CIS, no entanto, o teor de enxofre aumentou significativamente nessa região na amostra de ZCIS.

5.4.7. Diagrama de Bandas

Baseando se nos resultados e análise desse capítulo, e na literatura deste tema, foi construído um diagrama de bandas (Figura 5.52) sugerindo um esquema com os principais mecanismos de recombinação dos pontos quânticos CIS e ZCIS.

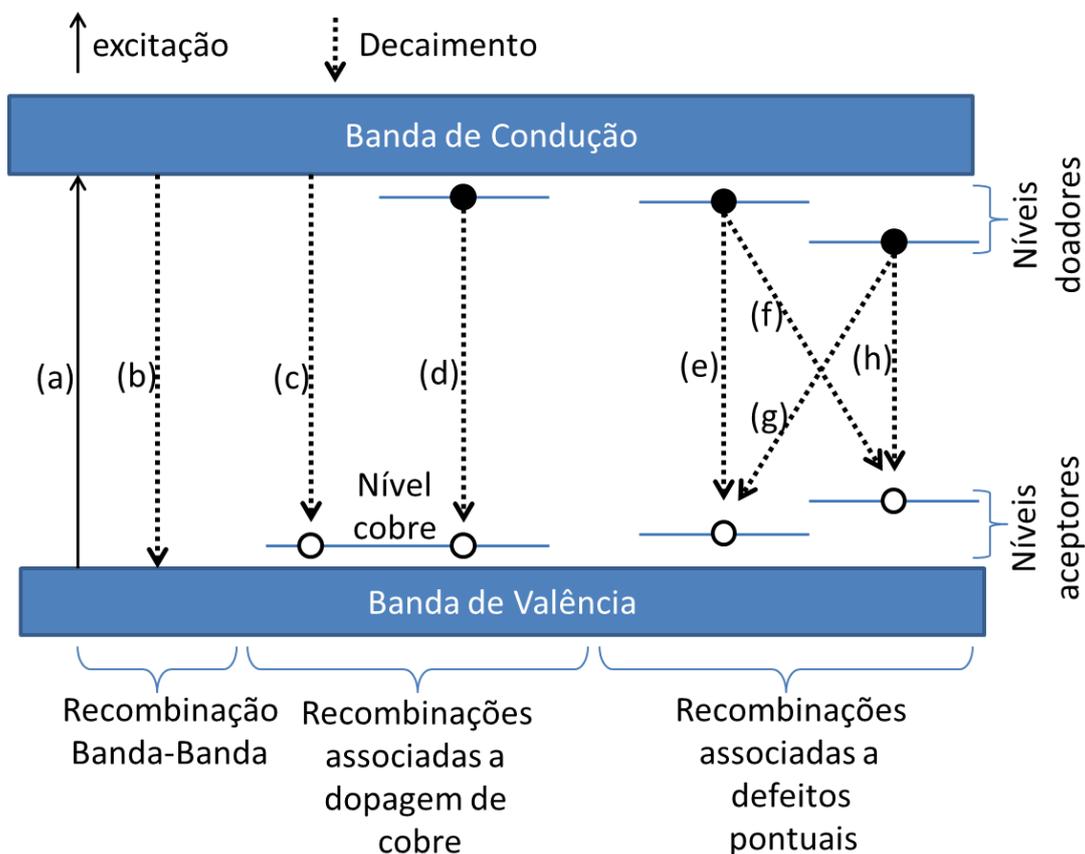


Figura 5.52 - Diagrama de bandas com as principais recombinações dos pontos quânticos CIS e ZCIS.

A seta (a) representa a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução após a absorção de um fóton com energia igual ou superior a energia de banda proibida. A seta (b) ilustra o decaimento da banda de condução para a banda de valência segundo as análises e caracterizações ópticas, nos pontos quânticos CIS esse decaimento apresenta a menor contribuição para a fotoluminescência desses PQs. As setas (c) e (d) representam recombinações associadas aos níveis aceptores introduzidos pela presença de cobre na rede cristalina. Essas são as recombinações responsáveis pelo pico de fotoluminescência em 545 nm. As setas (e), (f), (g) e (h) ilustram os decaimentos entre níveis aceptores (V_{Cu} , Cu_{In} , V_{In}) e doadores (V_S , In_{Cu}) da rede cristalinas e está associada com o pico de fotoluminescência em 660 nm.

5.5. Conclusões

Pontos quânticos CIS e ZCIS foram sintetizados através de rota aquosa em temperatura ambiente e estabilizados pelo agente ligante, CMC. As propriedades desses pontos quânticos foram controladas e ajustadas utilizando variações na composição (porcentagem de cobre e razão In:S), e no tratamento térmico aplicado nessas nanopartículas. A deposição de um material semicondutor de banda proibida larga (ZnS) sobre a superfície dos pontos quânticos CIS, levou a formação de um sistema núcleo/casca (ZCIS) e resultou em um aumento do desempenho dessas partículas em relação a atividade fotoluminescente e rendimento quântico, devido a eliminação de “*trap-states*”.

Os resultados de caracterização confirmaram a formação de nanopartículas de distribuição de tamanhos monodisperso com diâmetros médios de 3,7 nm e 4,9 nm para o CIS e ZCIS respectivamente. Os resultados de PZ e DLS mostraram que essas nanopartículas ficaram envolvidas pelas cadeias de CMC, produzindo um forte efeito de estabilização por repulsão eletrostática. As interações físico-químicas entre as cadeias poliméricas e a superfície inorgânica dos pontos quânticos foram confirmadas pelos ensaios de XPS e FTIR.

A absorção eletromagnética dessas nanopartículas variou entre os comprimentos de onda de 300 nm a 600 nm, e a energia de banda proibida variou entre 2,15 eV e 2,60 eV dependendo da composição. Em relação à atividade fotoluminescente, foram observadas emissões entre 500 nm a 900 nm, atribuídas principalmente a mecanismos de recombinação entre defeitos doadores e aceptores presentes na rede cristalina. A população desses defeitos pode ser controlada com variações na composição desses pontos quânticos. O tempo de decaimento da fotoluminescência também pode ser controlado através das variações na composição dos PQs, e os valores de tempo médio ficaram entre 140 ns e 350 ns.

Considerando os resultados descritos acima, conclui-se que as nanopartículas CIS e ZCIS apresentam propriedades adequadas para a aplicação fotovoltaicas, tendo em vista principalmente a capacidade de absorção de energia do espectro visível e o tempo

de vida médio de fotoluminescência, que foi relativamente alto, possibilitando a separação das cargas fotogeradas pelo dispositivo fotovoltaico. Isso comprova a possibilidade de fabricação de materiais fotovoltaicos através de processos de síntese ambientalmente sustentáveis, utilizando agentes ligantes poliméricos renováveis e composição de baixa toxicidade.

6. Resultados e Análises: Desenvolvimento, Montagem e Caracterização de Foeletrodos de Filmes de TiO₂ Sensibilizado com Pontos Quânticos CIS e ZCIS

Neste capítulo estão descritas as análises e resultados de caracterização química, morfológica e fotoeletroquímica da aplicação dos pontos quânticos CIS e ZCIS (desenvolvidos no capítulo anterior) como material sensibilizante de fotoeletrodos de TiO₂. A morfologia dos fotoeletrodos foi analisada através de AFM e MEV. A natureza da composição química das amostras foi analisada através de FTIR, XPS, EDX, DRX.

6.1. Camada de TiO₂

Para que o fotoeletrodo ITO/TiO₂/ZCIS possua atividade e desempenho conforme projetado, é necessário que a camada de TiO₂ apresente uma morfologia contínua, sem defeitos como fissuras e buracos que atravessem essa camada em sua totalidade. Considerando o diagrama de bandas e caminhos das cargas fotogeradas no fotoeletrodo ilustrado na figura 3.17, a presença de defeitos profundos na camada de TiO₂ levaria ao contato direto entre o substrato ITO do fotoeletrodo e o eletrólito, criando um caminho alternativo para as cargas geradas pela absorção de luz. Esse novo caminho impediria a separação adequada entre elétrons e buracos gerando regiões onde a recombinação excitônica seja possível e provável dentro da célula fotovoltaica, limitando o funcionamento apropriado do dispositivo.

Para que a camada de TiO₂ seja livre de defeitos profundos, é necessário desenvolver um protocolo de preparação para a pasta de TiO₂, que permita a confecção adequada de camada. Além de possuir a menor quantidade possível de descontinuidades, a camada de TiO₂ precisa apresentar resistência mecânica suficiente para permanecer estruturalmente estável durante as etapas de sensibilização e tratamentos térmicos. Outra característica importante é aderência entre o TiO₂ e o ITO.

Usualmente, uma pasta consiste de um solvente, agente ligante e material ativo. O papel do solvente é dispersar apropriadamente o material ativo e promover trabalhabilidade adequada para a aplicação da pasta. O agente ligante tem como função manter a pasta unida e bem aderida a superfície em que foi aplicada e o material ativo é responsável

pelo funcionamento da camada, no caso desse trabalho, pelas propriedades fotovoltaicas.

A tabela 6.1 apresenta as diferentes composições testadas para a fabricação da camada de TiO_2 . Em todas os procedimentos, polietileno glicol (PEG) foi utilizado como agente ligante, ácido nítrico (HNO_3) foi utilizado para ajudar dispersar as nanopartículas de TiO_2 no solvente e Triton X-100 foi utilizado para melhorar a trabalhabilidade da pasta. Água deionizada e Etanol 99% foram testados em diferentes quantidades como solvente.

Tabela 6.1 - Procedimento para preparo da pasta de nanopartículas de TiO_2 .

Receita	TiO_2 (g)	Solvente (mL)	PEG (g)	HNO_3 (mL)	Triton (mL)
a	1,0	2,0 (água)	0,4	0,1	0,2
b	1,0	1,0 (água)	0,4	0,1	0,2
c	1,0	0,7 (água)	0,4	0,1	0,2
d	1,0	0,7 (etanol: água 1:1)	0,4	0,1	0,2
e	1,0	0,7 (etanol)	0,4	0,1	0,2
f	1,0	1,2 (etanol)	0,4	0,1	0,2

A figura 6.1 apresenta fotografias digitais realizadas através de uma lupa óptica com ampliação de 4 vezes das camadas de TiO_2 produzidas com cada procedimento testado. As fotografias foram tiradas após a secagem (30 minutos a $65\text{ }^\circ\text{C}$) e sinterização (30 minutos a $450\text{ }^\circ\text{C}$) da camada de TiO_2 .

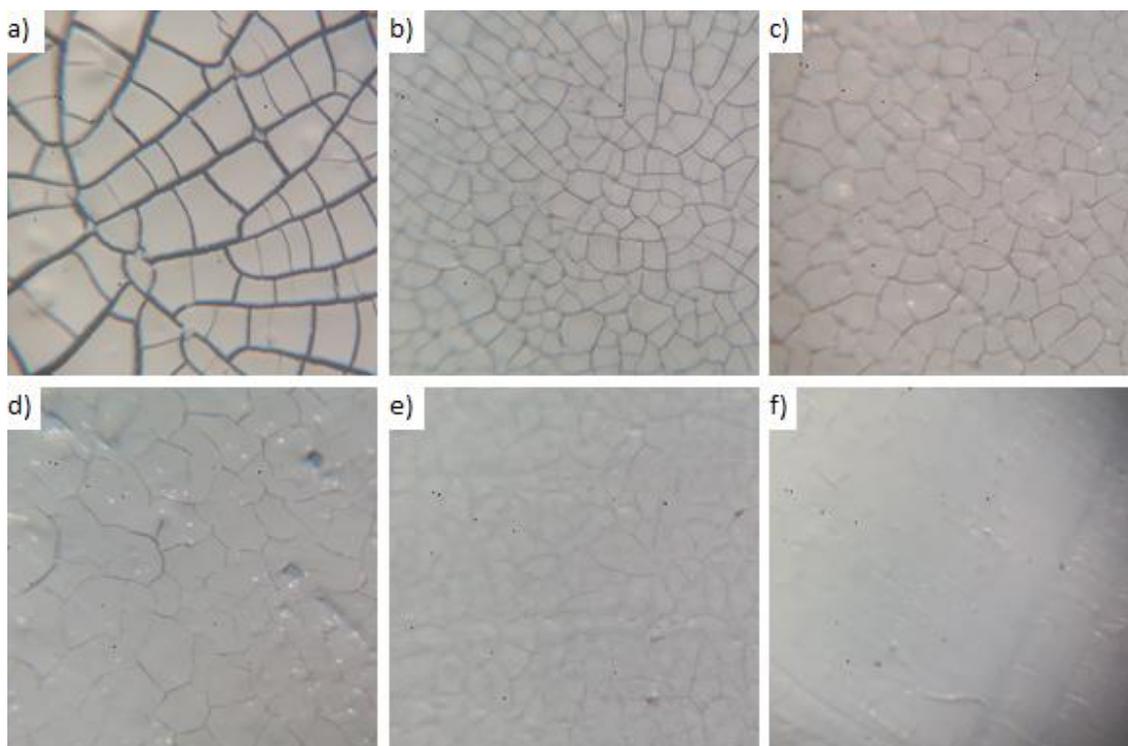


Figura 6.1 - Fotografia digital da camada de TiO_2 após secagem e sinterização. Ampliação de 4 vezes.

Comparando as imagens 6.1.a, 6.1.b e 6.1.c fica claro que a quantidade de solvente foi um fator chave na formação de defeitos profundos na camada de TiO_2 visto que a única variável nesses procedimentos foi a quantidade de água utilizada. Isso ocorre devido à diferença de volume entre a pasta molhada e a camada de TiO_2 após secagem. Com a evaporação do solvente, a camada de TiO_2 tende a retrain, o que leva a formação das fissuras. O uso de etanol como solvente levou a formação de uma camada mais contínua, como visto na comparação entre as imagens 6.1.b (água) e 6.1.f (etanol). O procedimento com etanol produziu uma pasta com melhor aderência ao substrato de ITO, o que está relacionado com a diferença de tensões superficiais entre água e etanol com o ITO. Apesar da diminuição do volume de solvente ter reduzido a abertura de fissuras na camada TiO_2 , um limite inferior para essa quantidade foi encontrado entre as receitas (e) e (f). Quantidades muito pequenas de solvente levam a uma baixa trabalhabilidade da pasta o que resulta em uma aplicação não satisfatória, baixa dispersão de nanopartículas e baixa aderência entre pasta de TiO_2 e ITO.

De todas as pastas testadas, o procedimento (f) apresentou os melhores resultados e foi adotada como procedimento padrão para a produção dos fotoeletrodos testados e caracterizados nesse trabalho.

A figura 6.2 apresenta a superfície da camada de TiO_2 (receita f), após sinterização, com ampliação de 10.000 vezes feita através de MEV. Nessa imagem nota-se uma superfície homogênea, uniforme, sem presença de aglomerados, falhas e segregações, sugerindo um sistema bem distribuído com nanoestruturas. Esse aspecto nanoestruturado é positivo para a célula fotovoltaica devido à alta área superficial dessa camada, que irá beneficiar a etapa de sensibilização, permitindo uma maior densificação de pontos quânticos nessa superfície.

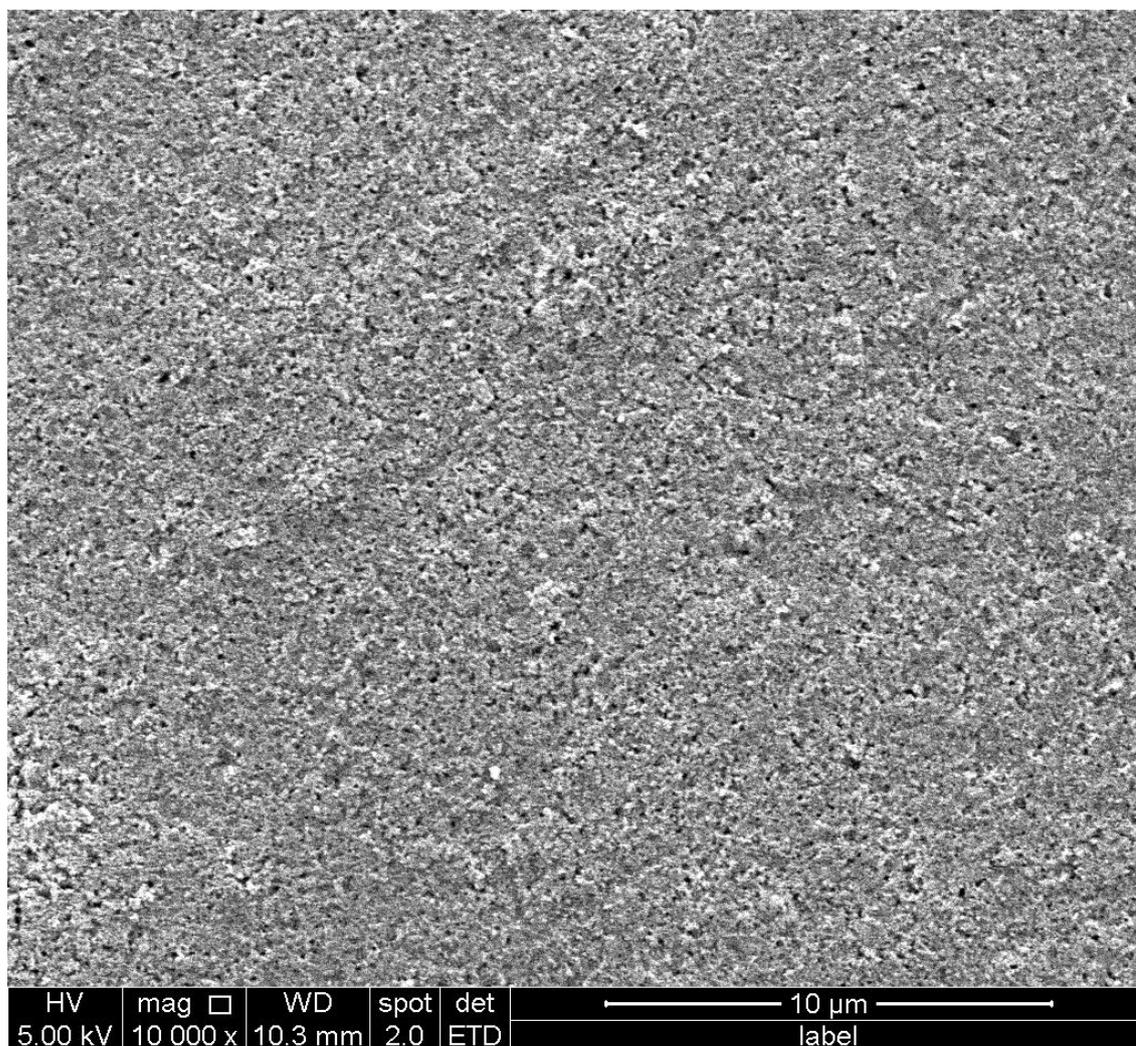


Figura 6.2 - Imagem de MEV da superfície da camada de TiO_2 com ampliação de 10.000 vezes.

A figura 6.3 apresenta a seção transversal do fotoeletrodo ITO/TiO₂ feita através de MEV com ampliação de 10.000 vezes. Essa seção transversal foi obtida através da fratura de um fotoeletrodo. A espessura média da camada de TiO₂ foi de aproximadamente 14,8 µm. A obtenção de uma camada com essa espessura está dentro do planejado devido ao uso de uma fita adesiva com cerca de 10 µm de espessura na etapa da aplicação da pasta conforme descrito no item 4.3.2. A espessura da camada de TiO₂ é fundamental para o bom funcionamento da célula solar. Quanto maior essa dimensão, maior é a absorção de luz devido a uma maior probabilidade de choque entre os fótons da fonte de excitação com os elétrons do material foto ativo. No entanto, em uma célula fotovoltaica sensibilizada por pontos quânticos é importante a chegada de uma quantidade adequada luz na região sensibilizada, e, portanto, essa camada não pode ser infinitamente espessa (Elsaeedy, et al., 2021). Além disso, as cargas fotogeradas na superfície sensibilizada da camada de TiO₂ precisam atravessar toda essa camada para chegar no substrato de ITO e completarem a etapa de separação de cargas. Por esse motivo é importante também que essa camada não seja muito espessa. Valores entre 10 µm e 20 µm são apontados na literatura como valores ideais para essa dimensão, onde todos os parâmetros descritos acima ficam em um equilíbrio adequado para o bom funcionamento da célula (Kang, 2004; Ito, 2006; Elsaeedy, et al., 2021).

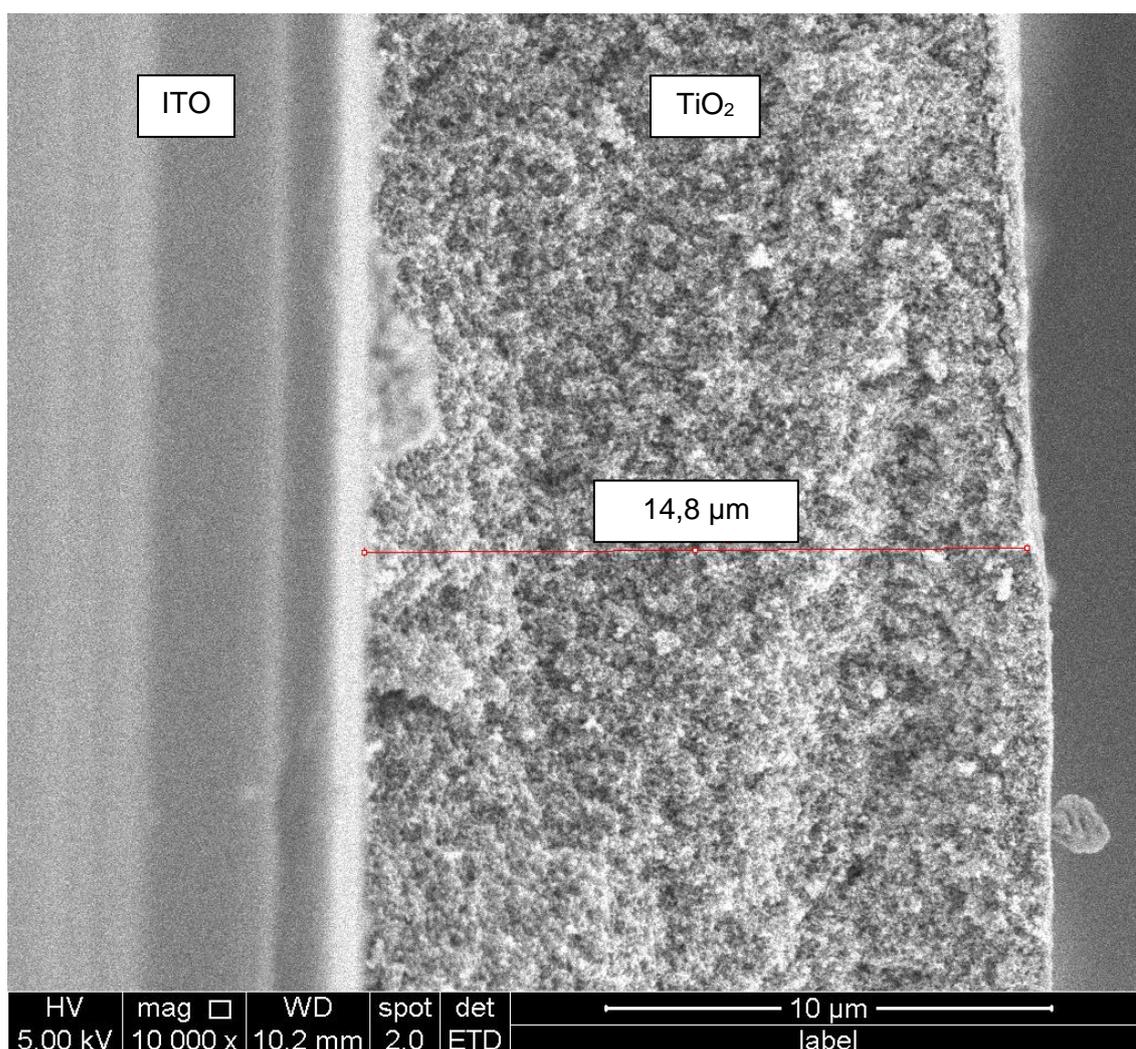


Figura 6.3 - Imagem de MEV da seção transversal da camada de TiO₂ com ampliação de 10.000 vezes.

6.2. Caracterização Nanopartículas de TiO₂

6.2.1. Absorção UV-Vis e Curva Tauc

Para realizar o espectro de absorção UV-Vis das nanopartículas de TiO₂ (Figura 6.4), nanopartículas foram dispersas em água deionizada utilizando ultrassom por 30 minutos. O “onset” da absorção foi em torno de 450 nm, e a curva apresentou uma banda em torno de 380 nm. Esses aspectos foram condizentes com materiais semicondutores com absorção no ultravioleta próximo. Para estimar a energia da banda proibida, a curva Tauc (Figura 6.5) foi calculada a partir da curva de absorção.

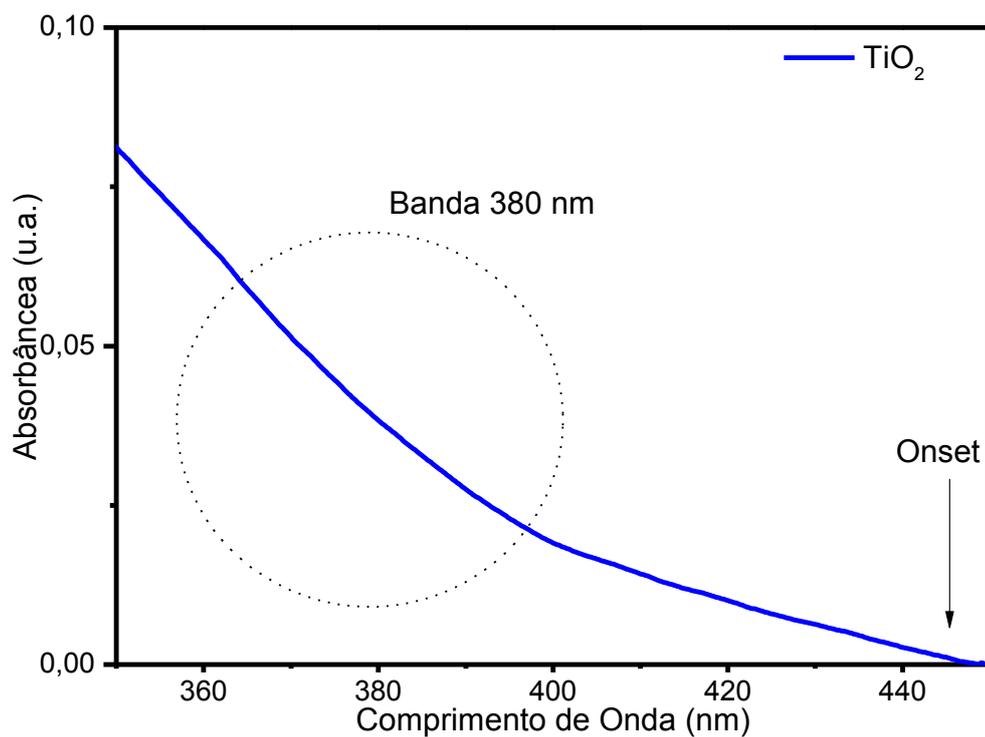


Figura 6.4 - Espectro de absorção UV-Vis das nanopartículas de TiO₂.

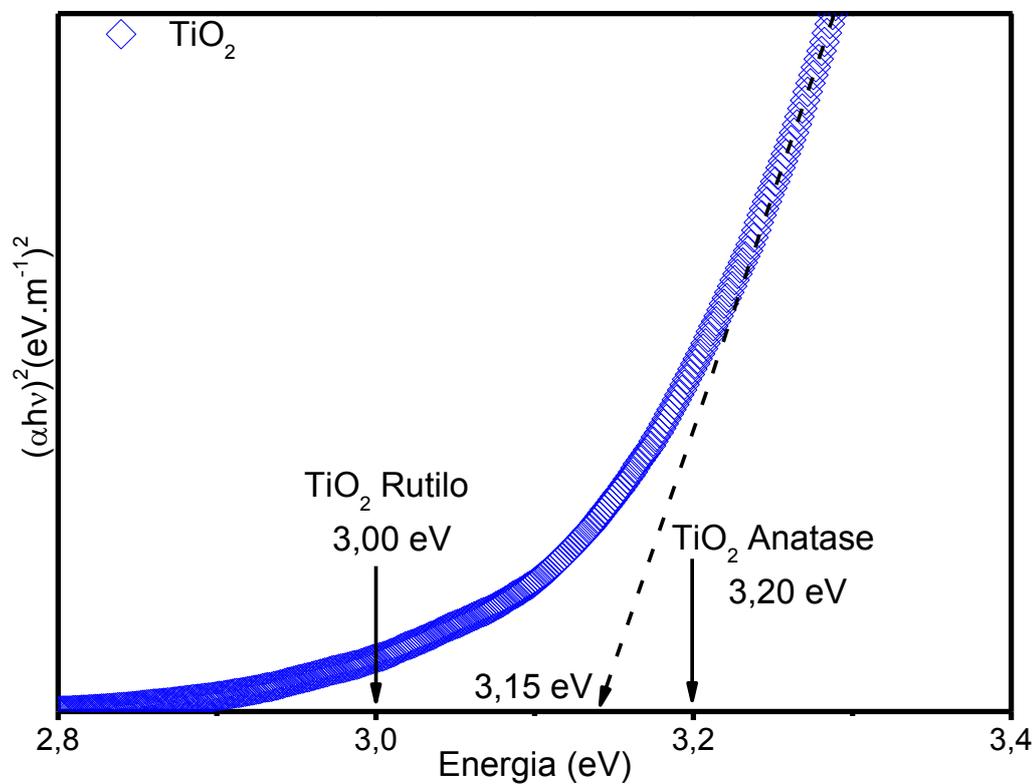


Figura 6.5 - Curva Tauc das nanopartículas de TiO₂.

A energia da banda proibida das nanopartículas de TiO_2 foi estimada em 3,15 eV através da curva Tauc. Esse valor está entre os valores nominais para o TiO_2 na fase rutilo e o TiO_2 na fase anatase (Zhang, et al., 2014).

Com uma energia de banda proibida de 3,15 eV, as nanopartículas de TiO_2 absorvem apenas energia eletromagnética na região do ultravioleta próximo (UV-A). Considerando a aplicação em células solares, a sensibilização das nanopartículas de TiO_2 por um material que absorva energia eletromagnética na região do visível, é necessária para que se tenha um dispositivo eficiente.

6.2.2. Difração de Raios X

Os padrões de difração de Raios X observados para as nanopartículas de TiO_2 (Figura 6.6) confirmam a presença das duas fases cristalinas nesse material, anatase e rutilo. Os picos observados apresentaram pequenas larguras a meia altura, atestando para a cristalinidade desse material.

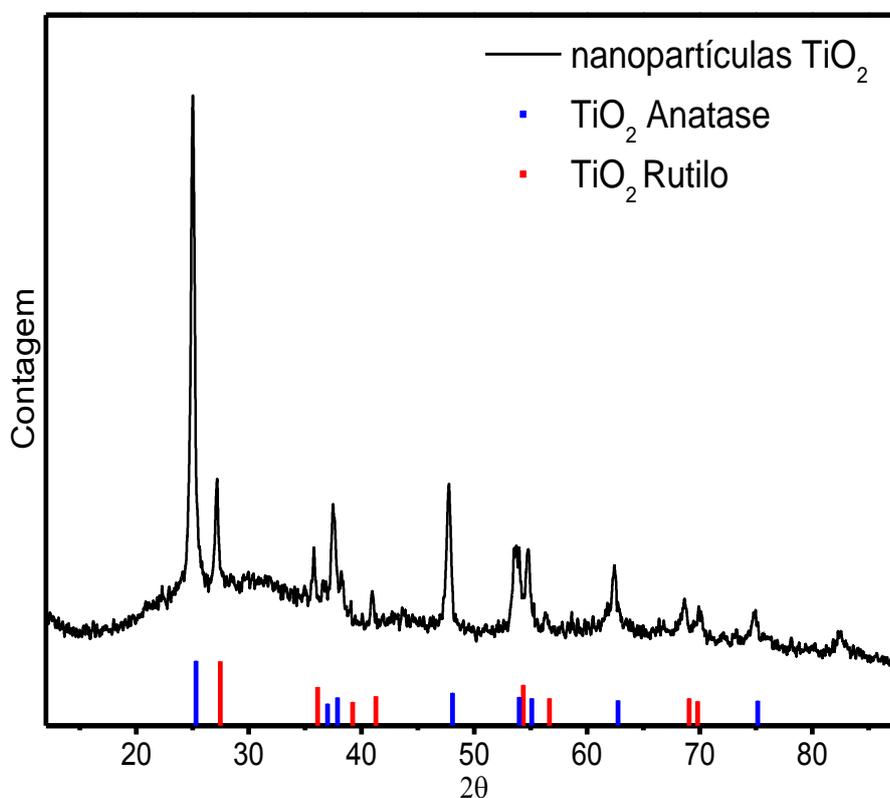


Figura 6.6 - Difratograma das nanopartículas de TiO_2 .

6.3. Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

A caracterização química da superfície dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com ZCIS foi feita através de EDX. Foram analisadas as amostras ZCIS@CMC_E_100 e ZCIS@CMC_E_100_350T (antes e depois do tratamento térmico para remoção da CMC respectivamente). A figura 6.7 apresenta os espectros das duas amostras e a quantificação atômica para cada elemento está apresentada na tabela 6.2.

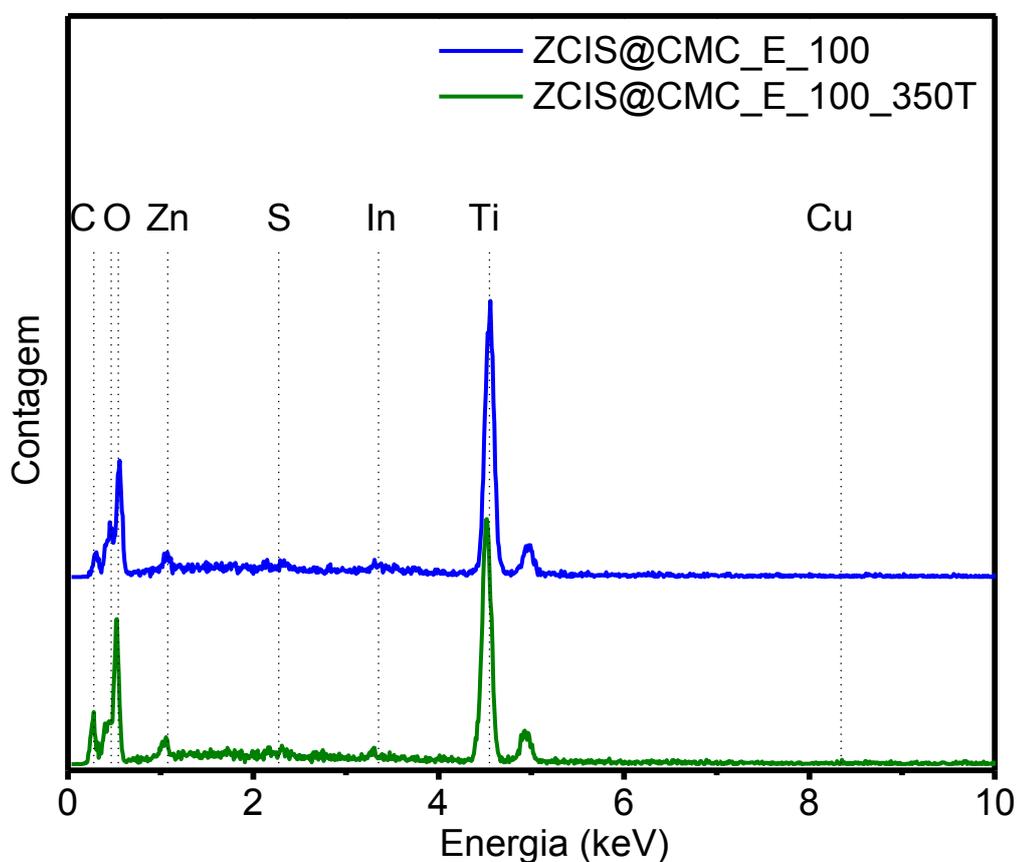


Figura 6.7 - Espectro de EDX dos fotoeletrodos ZCIS@CMC_E_100 e ZCIS@CMC_E_100_350T.

Tabela 6.2 - Teores molares de cada elemento (em porcentagem) da superfície dos fotoeletrodos ZCIS@CMC_E_100 e ZCIS@CMC_E_100_350T.

Elemento	Teor molar	
	ZCIS@CMC_E_100	ZCIS@CMC_E_100_350T
Ti	28,4 %	33,8 %
O	51,9 %	50,7 %
C	16,1 %	10,6 %
Zn	0,7 %	1,2 %
S	0,7 %	0,5 %
In	0,6 %	0,9 %
Cu	0,1 %	0,4 %
Outros	1,5 %	1,9 %

Os espectros de EDX comprovaram a presença, na superfície dos fotoeletrodos, dos elementos constituintes do ZCIS (Zn, Cu, In e S), da CMC (C, O) e da camada de TiO₂ (Ti, O). Foi observada uma significativa redução do percentual de carbono após o tratamento térmico (350 °C por 30 minutos), de 16,1 % para 10,6 %, o que representa uma redução total de 35 % no percentual de carbono após esse tratamento. Essa redução está atribuída a termólise da cadeia orgânica da CMC com formação de compostos voláteis (H₂O, CO, CO₂). Desta forma, pode se afirmar que o tratamento térmico utilizado com o objetivo de remoção da cadeia de CMC, foi capaz de remover esse polímero, no entanto além da formação dos compostos voláteis, ocorreu também a formação de compostos sólidos de carbono. Compostos sólidos de carbono possuem condutividade elétrica muito superior a condutividade da longa cadeia polimérica da CMC, e por isso são menos nocivos para o funcionamento adequado da fotocélula. Alguns compostos de carbono sólido, como nanopartículas e nanofios de carbono podem inclusive apresentar efeitos positivos no desempenho de dispositivos fotovoltaicos (Jianwei, 2009; Tongfa, 2015). No entanto, a análise morfológica dos fotoeletrodos não foi capaz de revelar que tipo de estruturas de carbono foram formadas após o tratamento térmico.

6.4. Mapeamento Químico de Elementos

O mapeamento elementar da superfície do fotoeletrodo ZCIS@CMC_E_100_350T foi realizado para investigar a distribuição dos pontos quânticos ZCIS depositados na superfície da camada de TiO_2 . A figura 6.8 apresenta as imagens separadas para os elementos Ti (a), O (b), C (c), Zn (d), In (e), S (f) e Cu (g).

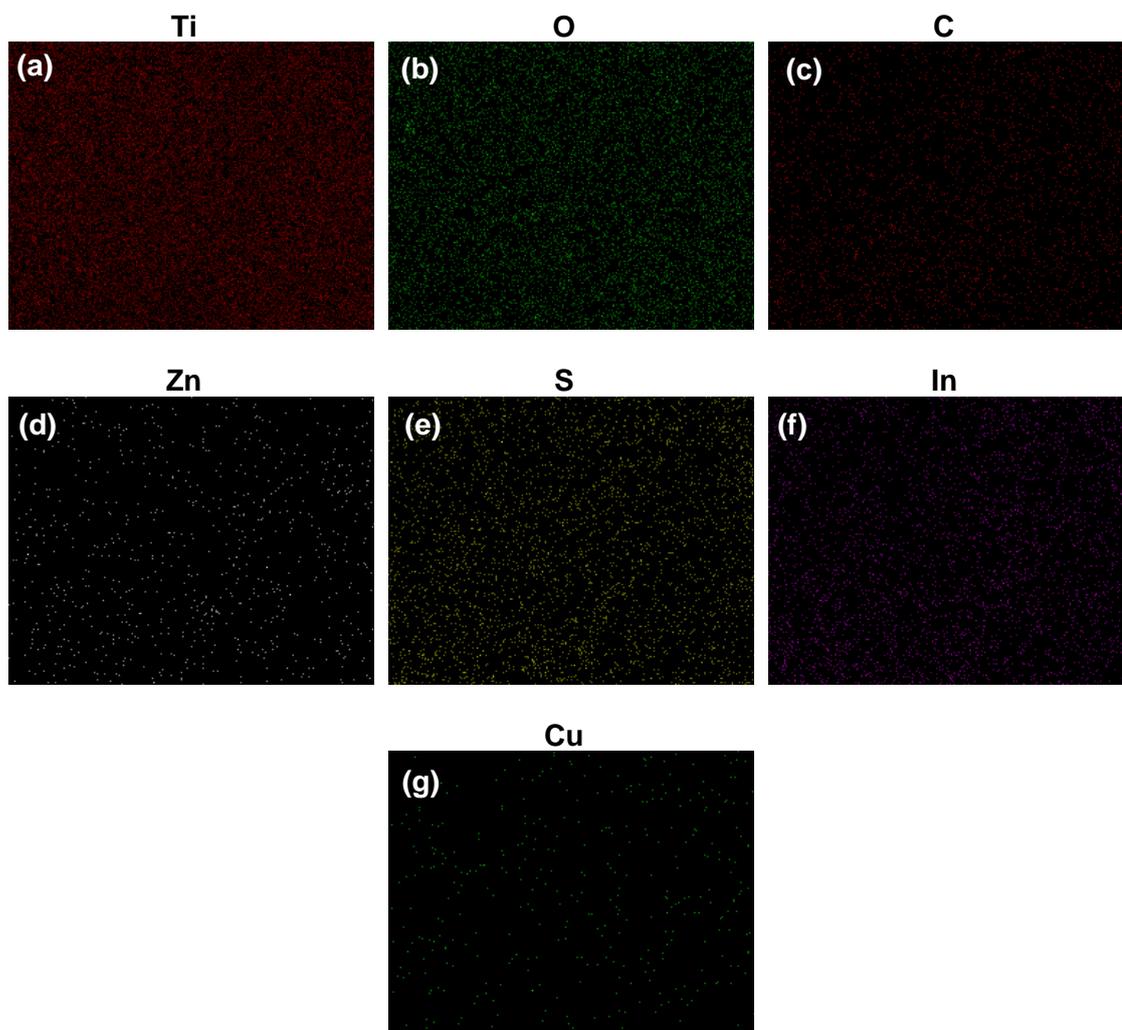


Figura 6.8 - Mapeamento elementar da superfície do fotoeletrodo ZCIS@CMC_E_100_350T para os elementos (a) Ti, (b) O, (c) C, (d) Zn, (e) In, (f) S e (g) Cu.

Conforme esperado, os elementos Ti e O aparecem uniformemente distribuídos por toda a superfície do fotoeletrodo. De acordo com os mapas para os elementos constituintes característicos dos pontos quânticos (Zn, In, S e Cu) e da CMC (C), pode se afirmar que o processo de sensibilização promoveu uma distribuição homogênea dos pontos quânticos ZCIS sobre a superfície da camada de TiO_2 . A distribuição uniforme do agente sensibilizante, ao invés de aglomerados, é uma característica atrativa para esse tipo de

dispositivo, visto que promove uma maior população de contatos TiO_2 -ZCIS. Esse contato é fundamental para o funcionamento do dispositivo visto que é nessa interface que ocorre a injeção de elétrons, responsável por parte do processo de separação de cargas.

6.5. Fotoluminescência 3D

As figuras 6.9 e 6.10 apresentam os resultados do ensaio de fotoluminescência 3D do fotoeletrodo de TiO_2 /ZCIS antes e depois do tratamento térmico, respectivamente. O espectro de excitação x emissão da amostra antes do tratamento térmico apresenta características semelhantes ao espectro da suspensão coloidal de pontos quânticos ZCIS@CMC, enquanto no ensaio feito após o tratamento térmico a fotoluminescência foi completamente inibida.

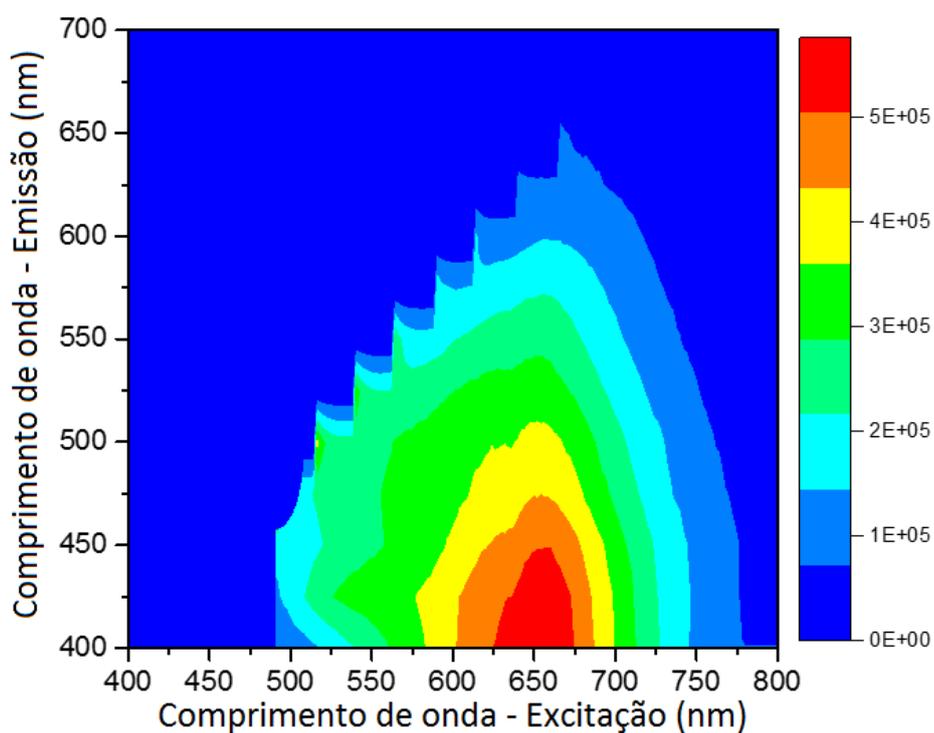


Figura 6.9 - Espectro de luminescência 3D, excitação x emissão do fotoeletrodo de TiO_2 /ZCIS antes do tratamento térmico para remoção da CMC.

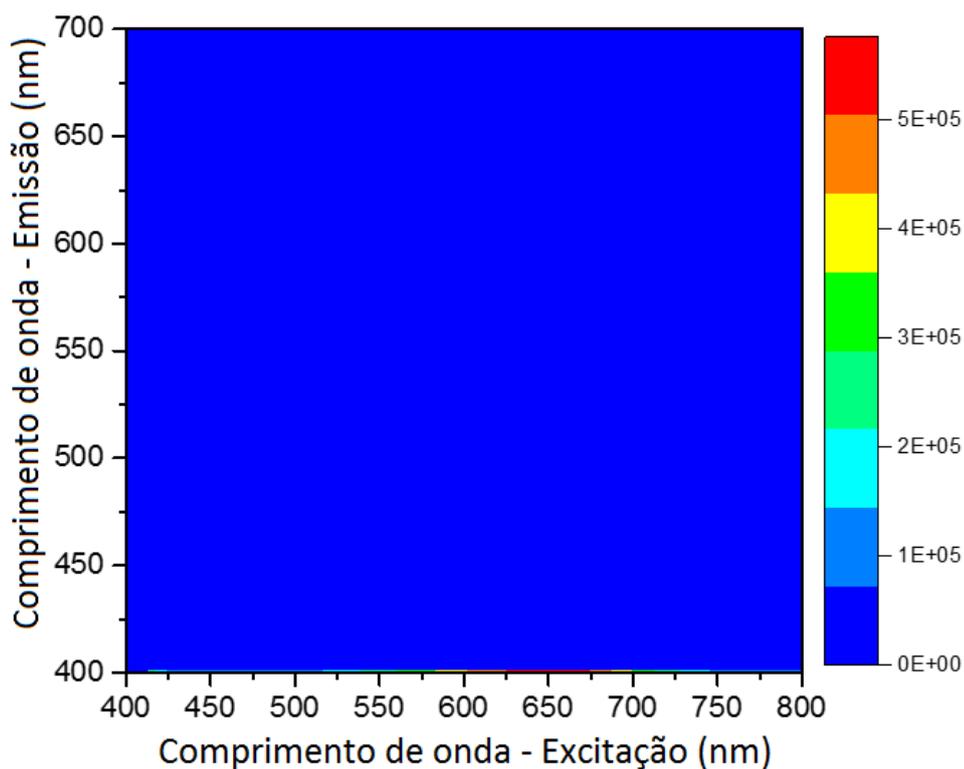
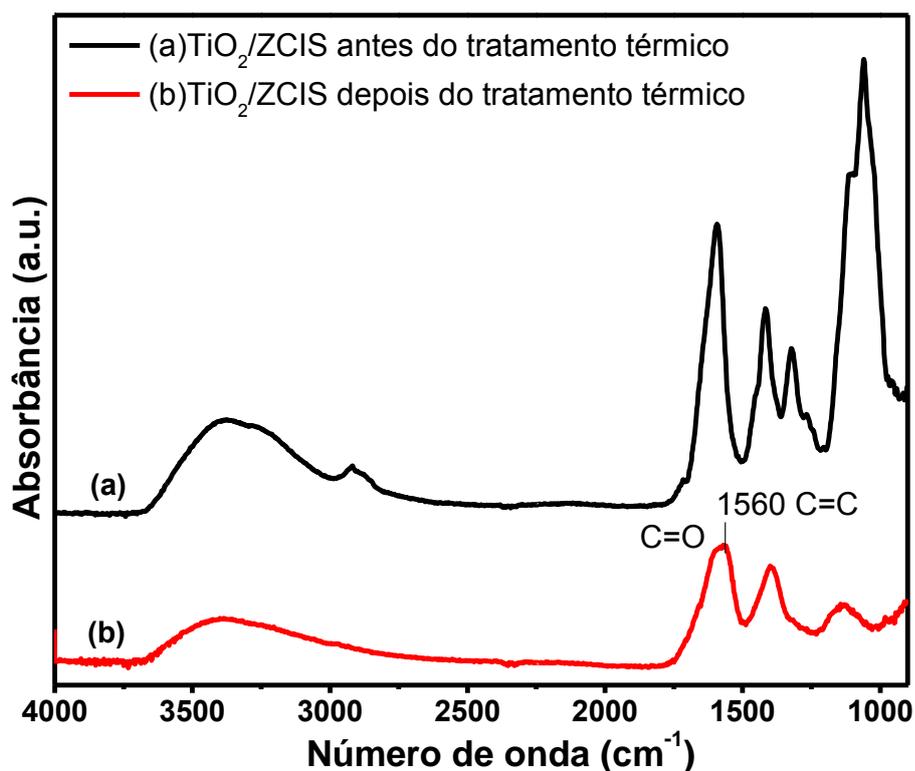


Figura 6.10 - Espectro de luminescência 3D, excitação x emissão do fotoeletrodo de TiO_2/ZCIS depois do tratamento térmico para remoção da CMC.

Esses resultados fornecem uma importante informação a respeito dos mecanismos de recombinação e separação de cargas dessas amostras. No caso da amostra TiO_2/ZCIS antes do tratamento térmico, os elétrons excitados na banda de condução dos pontos quânticos passaram por um processo de decaimento levando a recombinação de elétrons e buraco, resultando na emissão radiativa observada na figura 6.9. Após o tratamento térmico, o maior contato entre o ZCIS e a camada de TiO_2 resultou na injeção dos elétrons da banda de condução do ponto quântico para a banda de condução do TiO_2 , inibindo o processo de recombinação responsável pela fotoluminescência da amostra. Isso confirma que a presença da cadeia de CMC entre o ZCIS e o TiO_2 é nociva para o mecanismo de separação de cargas, que é fundamental para o funcionamento de um dispositivo fotovoltaico. Também foi confirmado que a degradação da CMC após o tratamento térmico de $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos foi suficiente para aumentar o contato ZCIS- TiO_2 , favorecendo a separação das cargas fotogeradas.

6.6. Espectroscopia de Infravermelho

O processo de degradação da CMC nos fotoeletrodos de TiO_2/ZnS após o tratamento térmico de $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos foi estudado mais a fundo através do ensaio de FTIR. Os resultados do fotoeletrodo antes (a) e depois (b) do tratamento térmico estão apresentados na figura 6.11.

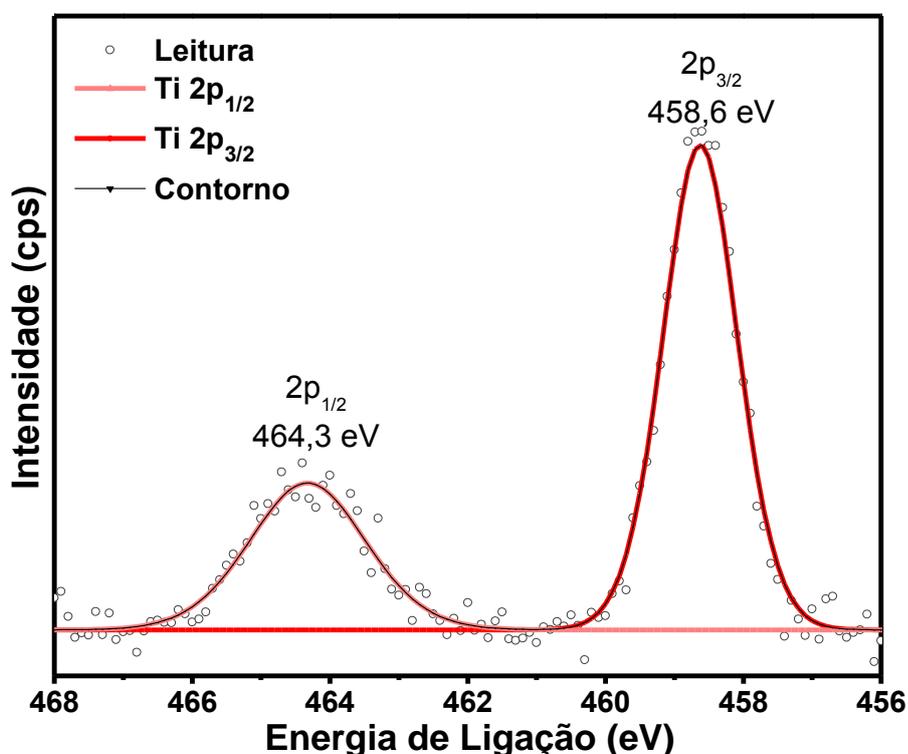


6.11 - Espectro de Absorção no Infravermelho do fotoeletrodo de TiO_2/ZnS antes (a) e depois (b) do tratamento térmico para remoção da CMC.

Após o tratamento térmico, as bandas em $1150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, associadas com álcool, e as bandas em 1650 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} e 1325 cm^{-1} , associadas com os grupos carboxilatos, sofreram uma redução significativa de intensidade. Isso indica que o aumento da temperatura resultou na pirólise da cadeia da CMC, quebrando as ligações relacionadas com os grupos funcionais, resultando na formação de gases e vapor de água.

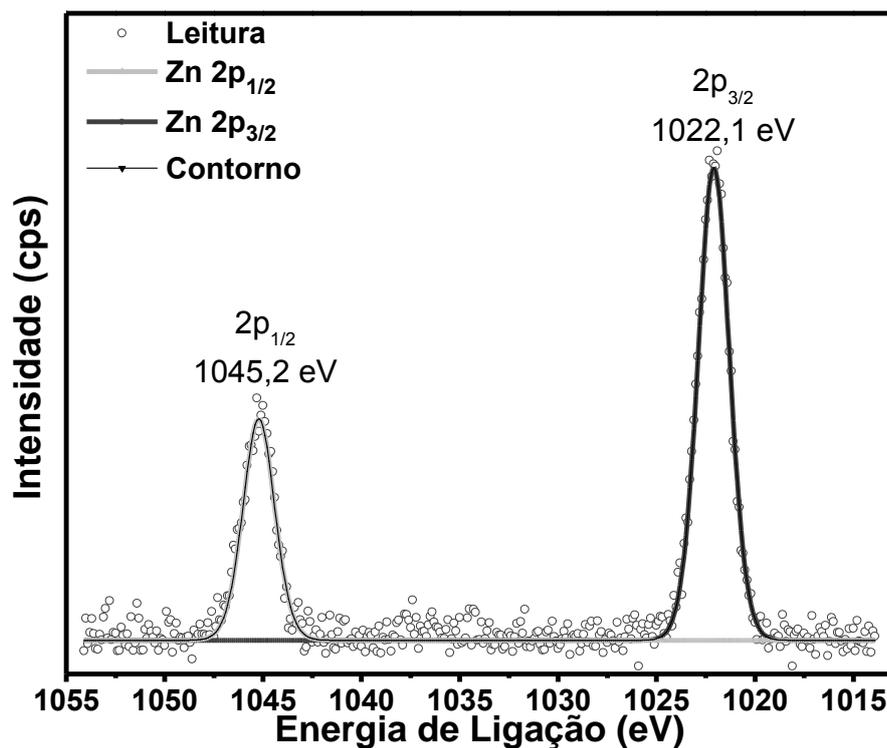
6.7. Espectroscopia de Fotoelétrons por Emissão de Raios X

Para esclarecer a natureza química da superfície dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com ZCIS, ensaio de XPS foi realizado, utilizando o eletrodo ZCIS@CMC_100_350TT como amostra. Na figura 6.12 estão apresentadas as bandas de energia de ligação encontradas nas posições de 464,3 eV e 458,6 eV. Essas bandas são compatíveis respectivamente com os orbitais-spin $\text{Ti } 2p_{1/2}$ e $\text{Ti } 2p_{3/2}$ do Ti^{2+} , e a separação de 5,7 eV observada entre esses grupos é característico do material TiO_2 (Erden, et al., 2001).



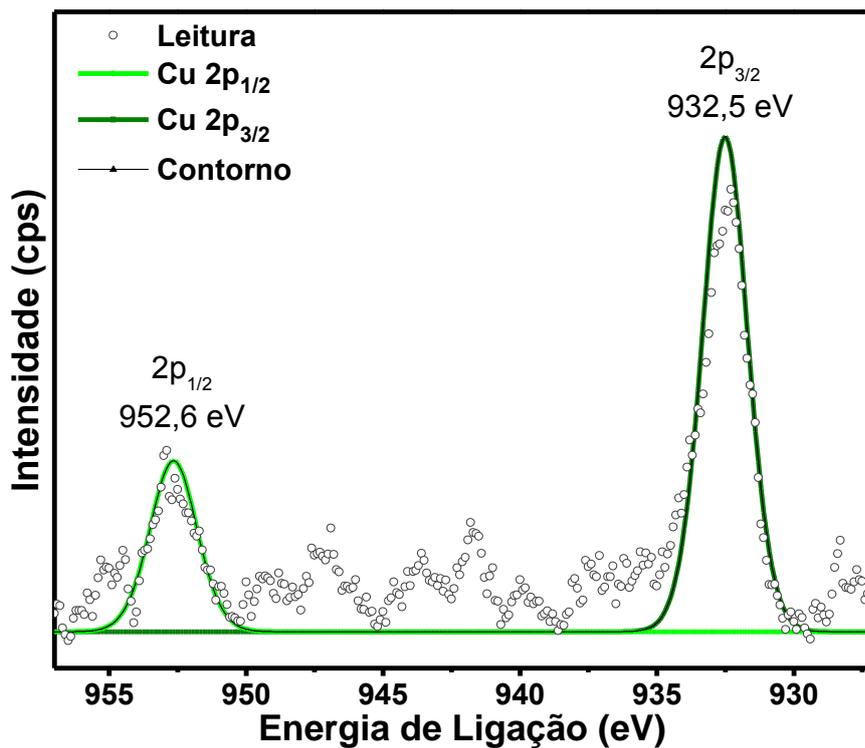
6.12 - Espectro de XPS com as bandas de energia de ligação relacionadas ao orbital Ti 2p.

As bandas identificadas em 1045,2 eV e 1022,1 eV (Figura 6.13) correspondem respectivamente com os orbitais-spin $\text{Zn } 2p_{1/2}$ e $\text{Zn } 2p_{3/2}$ (Xiong, et al., 2013). Isso confirma que o elemento Zn está presente na amostra no estado de oxidação Zn^{2+} .



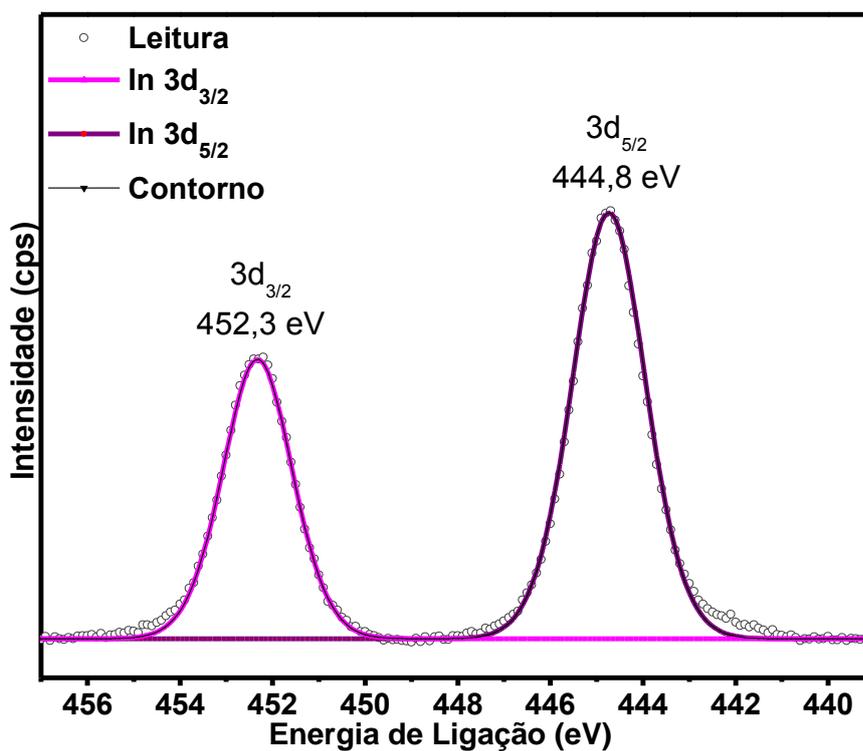
6.13 - Espectro de XPS com as bandas de energia de ligação relacionadas ao orbital Zn 2p.

A figura 6.14 apresenta a região onde foram encontradas bandas em 952,6 eV e 932,5 eV. Essas bandas correspondem com os grupos orbital-spin Cu 2p_{1/2} e Cu 2p_{3/2} respectivamente, e são características do estado Cu⁺ (Huang, et al., 2017), comprovando a presença dessa espécie na amostra.

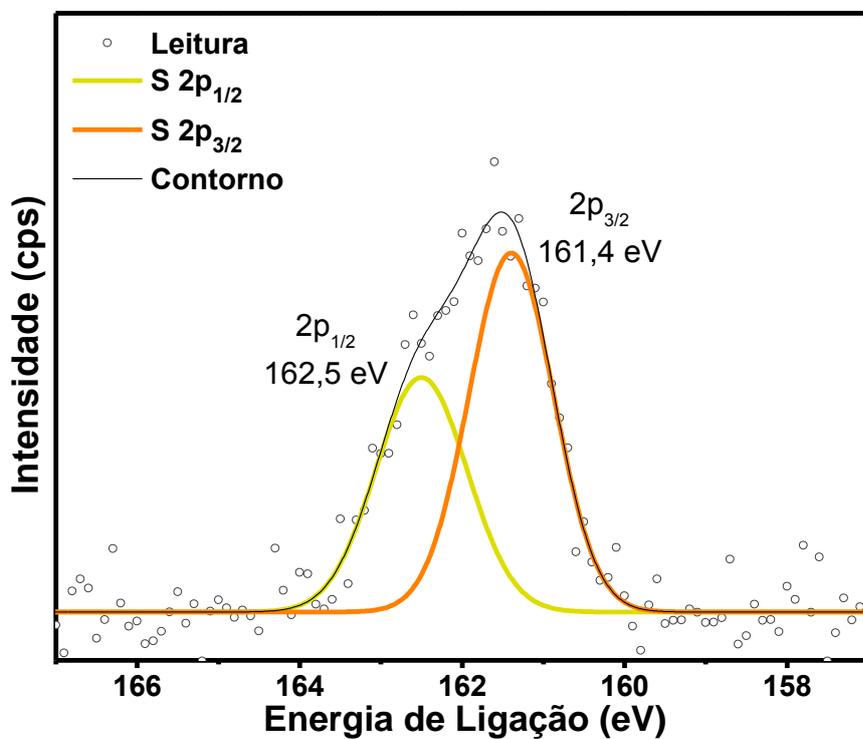


6.14 - Espectro de XPS com as bandas de energia de ligação relacionadas ao orbital Cu 2p.

As bandas relacionadas com os orbitais-spin In 3d_{3/2} e In 3d_{5/2} foram encontradas nas posições características para o In³⁺, 452,3 eV e 444,8 eV (Figura 6.15) respectivamente (Weijin, et al., 2010). Além disso, na figura 6.16 estão apresentadas as bandas que confirmam a presença de ligações metal-enxofre. Essas bandas estão posicionadas em 162,5 eV (S 2p_{1/2}) e 161,4 eV (S 2p_{3/2}) (Perera, et al., 2014).



6.15 - Espectro de XPS com as bandas de energia de ligação relacionadas ao orbital In 3d.

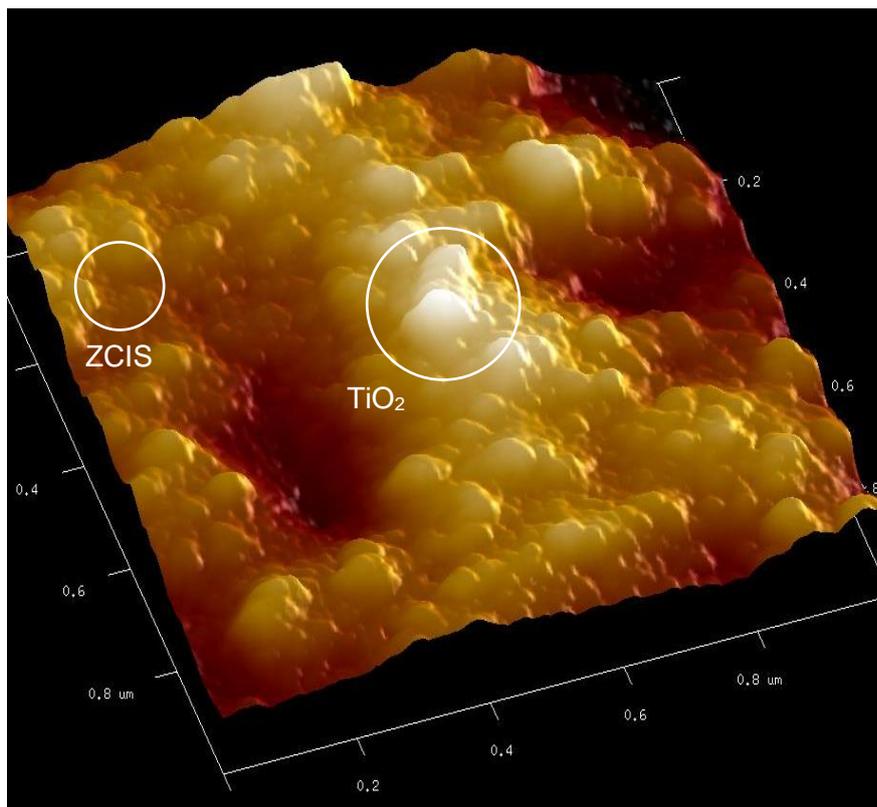


6.16 - Espectro de XPS com as bandas de energia de ligação relacionadas ao orbital S 2p.

Os resultados do ensaio de XPS comprovam a presença de todos os elementos e estados de oxidação esperados na superfície dos fotoeletrodos de TiO_2/ZCIS .

6.8. Microscopia de Força Atômica

A morfologia superficial do fotoeletrodo de TiO_2 sensibilizado com ZCIS foi investigada através de AFM. Na figura 6.17 está apresentada uma imagem desse ensaio onde pode ser notada a presença de duas nanoestruturas, sendo uma significativamente maior do que a outra. As nanoestruturas de maiores dimensões se tratam de nanopartículas de TiO_2 enquanto que as nanoestruturas de menores dimensões são os pontos quânticos ZCIS. Em algumas regiões dessa imagem é possível identificar os pontos quânticos ZCIS depositados sobre a superfície de nanopartículas de TiO_2 .



6.17 - Imagem de microscopia de força atômica das superfícies dos fotoeletrodos de TiO_2/ZCIS mostrando duas nanoestruturas com tamanhos diferentes.

Outra característica da superfície dos fotoeletrodos de TiO_2/ZCIS identificada no ensaio de AFM foram a presença de nanoporos na camada de TiO_2 (Figura 6.18). Esses

nanoporos beneficiam o desempenho desses eletrodos por aumentar a área superficial do dispositivo, permitindo ao mesmo tempo maior possibilidade de contato entre TiO_2 e ZCIS e maior contato desses materiais semicondutores com o eletrólito responsável pela regeneração desses materiais.

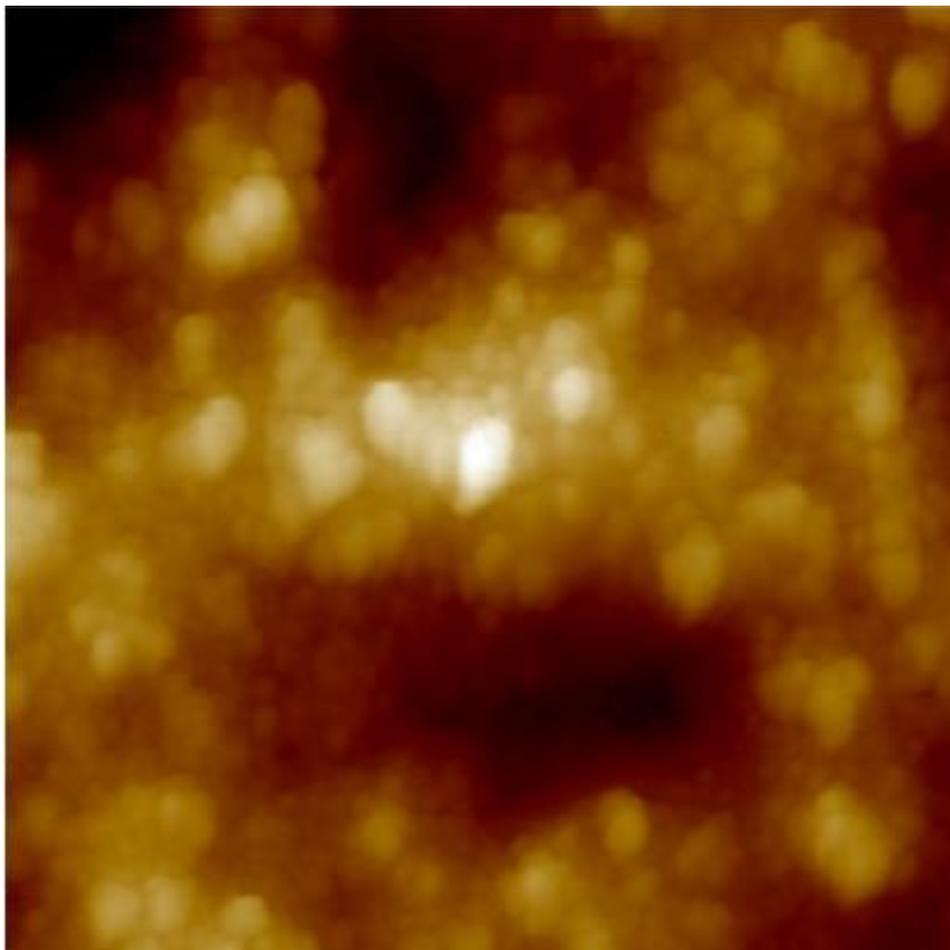


Figura 6.18 – Imagem de microscopia de força atômica das superfícies do fotoeletrodo de TiO_2/ZCIS mostrando um nanoporos na superfície da camada de TiO_2 .

6.9. Testes da Célula Solar e Fotoeletroquímica TiO_2/ZCIS

6.9.1. Prova Conceitual da Sensibilização com CIS e ZCIS

Para testar a capacidade dos pontos quânticos CIS e ZCIS de sensibilizarem o fotoeletrodo de TiO_2 , foi realizado um teste de fotocronoamperometria, conforme descrito no item 4.4.13. Foram testadas células fotovoltaicas onde o fotoeletrodo

consistiu de: (a) lâmina de ITO, lâmina de ITO com deposição de uma suspensão contendo: (b) nanopartículas de TiO_2 e CMC, (c) nanopartículas de TiO_2 com adição de pontos quânticos CIS@CMC, (d) nanopartículas de TiO_2 com adição de pontos quânticos ZCIS@CMC. A massa de CMC e TiO_2 foi constante em todas as amostras. Para cada material, 3 replicatas foram confeccionadas e os resultados discutidos refletem a média dos resultados obtidos.

A figura 6.19 apresenta as medidas de corrente nos ciclos de iluminação e escuro. Conforme esperado, a amostra que consistiu apenas da lâmina de ITO não apresentou nenhuma atividade fotovoltaicas. Com a adição de nanopartículas de TiO_2 , uma densidade de corrente de aproximadamente $0,07 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ foi medida durante iluminação. Essa corrente tem como origem a excitação de cargas através da absorção de fótons de parte da região do ultravioleta próximo (380 nm – 400 nm) pelas nanopartículas de TiO_2 . Com a adição de pontos quânticos CIS, houve um acréscimo de aproximadamente $0,07 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ na fotocorrente medida, relação a amostra com apenas TiO_2 . Esse acréscimo é resultado da absorção de fótons da região do visível entre 400 nm e 600 nm pelos pontos quânticos CIS. A amostra com adição de pontos quânticos ZCIS apresentou o maior aumento de corrente em relação a amostra de TiO_2 , $0,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Assim como o CIS, o ZCIS absorve fótons de parte do espectro visível, no entanto a casca de ZnS presente no ZCIS passiva defeitos superficiais do ponto quântico e previne recombinações elétron-buraco, favorecendo a separação das cargas fotogeradas.

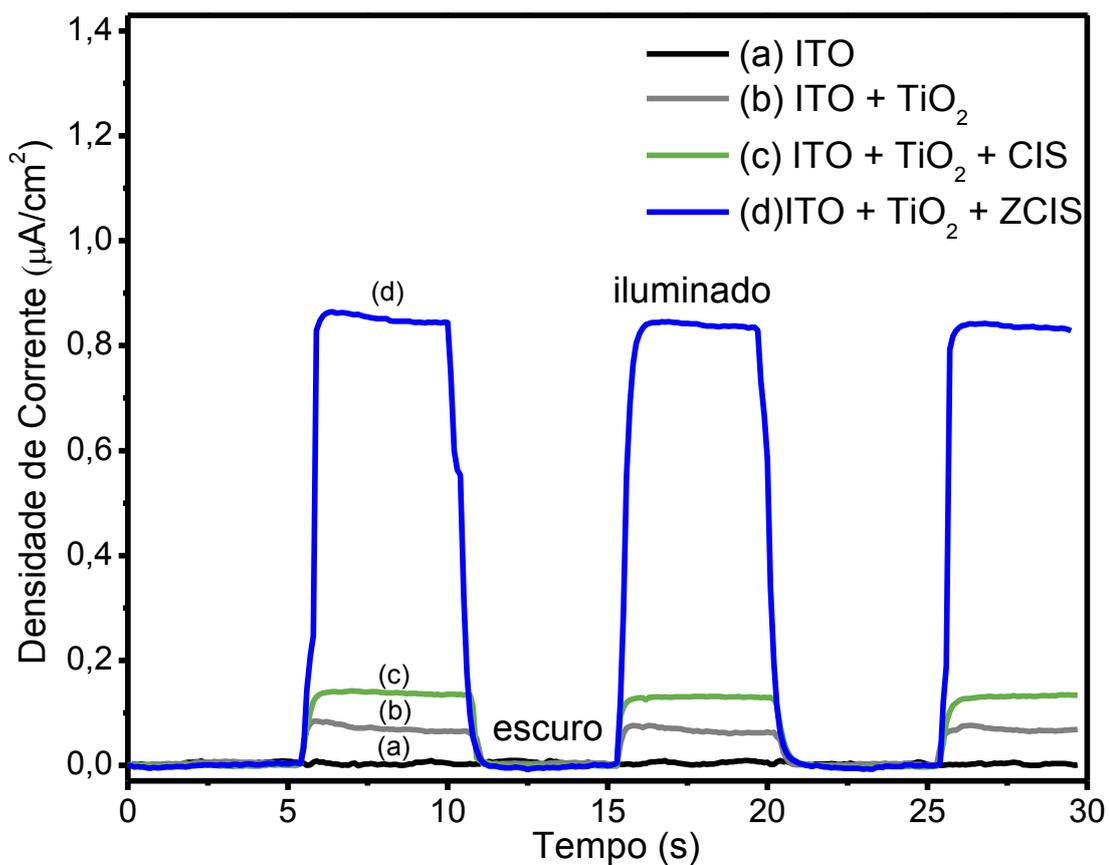


Figura 6.19 - Teste de fotocronoamperometria das amostras de (a) lâmina de ITO, lâmina de ITO com deposição de uma suspensão contendo: (b) nanopartículas de TiO_2 e CMC, (c) nanopartículas de TiO_2 com adição de pontos quânticos CIS@CMC, (d) nanopartículas de TiO_2 com adição de pontos quânticos ZCIS@CMC.

A figura 6.20 ilustra a diferença observada nas correntes fotogeradas de cada amostra. Esse resultado comprova a capacidade dos pontos quânticos CIS e ZCIS de sensibilizar o TiO_2 e também a eficácia da aplicação da casca de ZnS sobre o núcleo CIS.

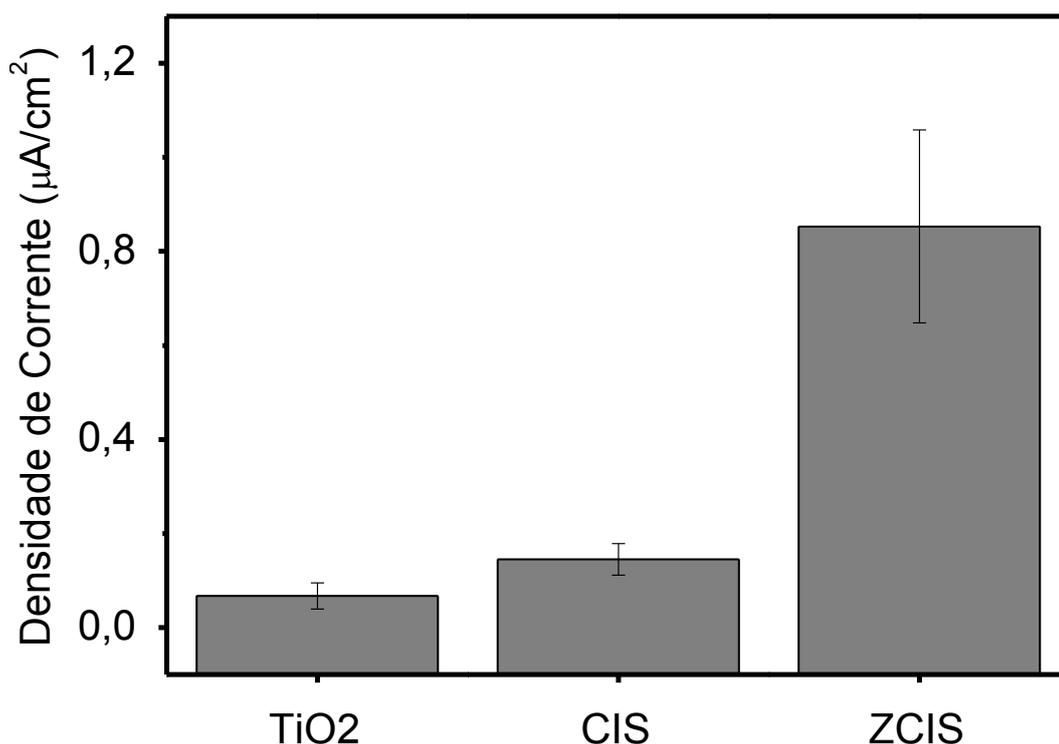


Figura 6.20 - Densidade de corrente foto geradas em células fotovoltaicas de TiO_2 sensibilizadas com CIS e ZCIS.

Devido ao desempenho significativamente superior das fotocélulas sensibilizadas com ZCIS em relação as sensibilizadas com CIS, nas etapas seguintes do trabalho apenas o ponto quântico ZCIS foi utilizado como agente sensibilizante.

6.9.2. Efeito da Densidade de Sensibilização ZCIS na Camada de TiO_2

A avaliação da influência nas propriedades fotoeletroquímicas da densidade de pontos quânticos na superfície dos fotoeletrodos de TiO_2 foi feita através da análise de célula fotoeletroquímica de eletrodos sensibilizados com diferentes densidades de pontos quânticos. Nessa etapa, o ZCIS estabilizado por CMC foi adotado como agente sensibilizante. A relação do nome das amostras, tipo de sensibilização e densidade de pontos quânticos na superfície do fotoeletrodos está apresentada na tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Amostras de eletrodos ITO/TiO₂/ZCIS e densidades de sensibilização de pontos quânticos.

Nome da amostra	Sensibilizante	Densidade de sensibilização
TiO ₂	Nenhum	-
ZCIS@CMC_50_350T	ZCIS	50 µg/cm ²
ZCIS@CMC_100_350T	ZCIS	100 µg/cm ²
ZCIS@CMC_200_350T	ZCIS	200 µg/cm ²

A figura 6.21 apresenta o resultado do teste de fotocronoamperometria. O eletrodo sensibilizado com densidade de pontos quânticos igual a 50 µg/cm² não apresentou variação significativa na corrente gerada sob iluminação em comparação com o eletrodo de TiO₂ não sensibilizado. Nessa densidade, a quantidade de pontos quânticos presentes na superfície do eletrodo não foi suficiente para que existisse uma secção de choque entre a radiação incidente e os pontos quânticos que permitisse a fotoexcitação dos elétrons. A corrente observada na amostra ZCIS@CMC_50_350T tem como origem a excitação de elétrons oriundos da banda de valência do TiO₂. A camada de TiO₂ sozinha produziu uma corrente de aproximadamente 20 µA/cm² sob iluminação. A amostra ZCIS@CMC_100_350T com densidade de sensibilização de 100 µg/cm² apresentou um aumento de aproximadamente 15 µA/cm² (75%) nos valores da corrente fotogeradas em relação a amostra sem pontos quânticos. Isso indica que o limite inferior para que a densidade de pontos quânticos na superfície do fotoeletrodo produza um efeito significativo na corrente gerada pela iluminação está entre 50 µg/cm² e 100 µg/cm². Para a amostra com densidade de sensibilização de 200 µg/cm² (ZCIS@CMC_200_350) o aumento da corrente foi de 25 µA/cm² em relação a amostra sem sensibilização e de 10 µA/cm² em relação a amostra com densidade de sensibilização de 100 µg/cm². A figura 6.22 apresenta a relação entre a densidade de pontos quânticos e a densidade de corrente gerada sob iluminação.

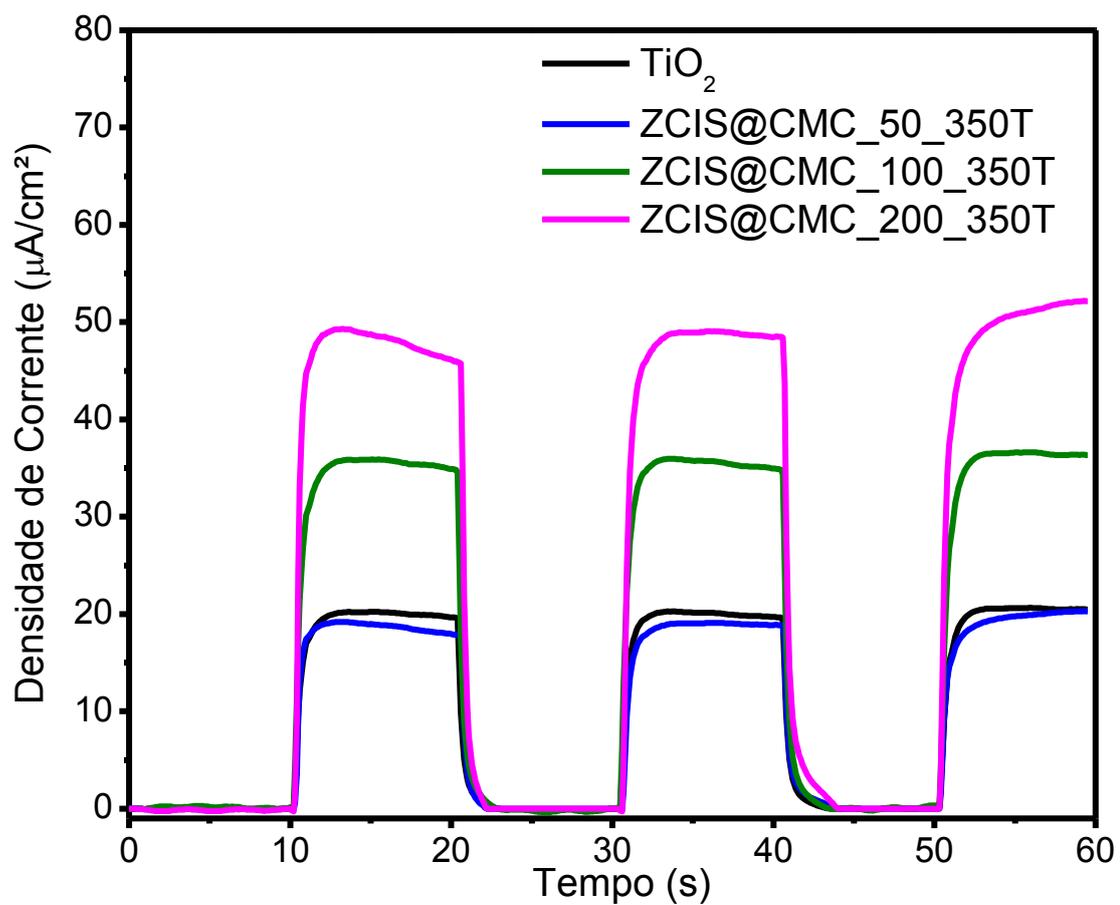


Figura 6.21 - Teste de fotocronoamperometria dos fotoeletrodos de TiO₂ sensibilizados com diferentes densidades de pontos quânticos.

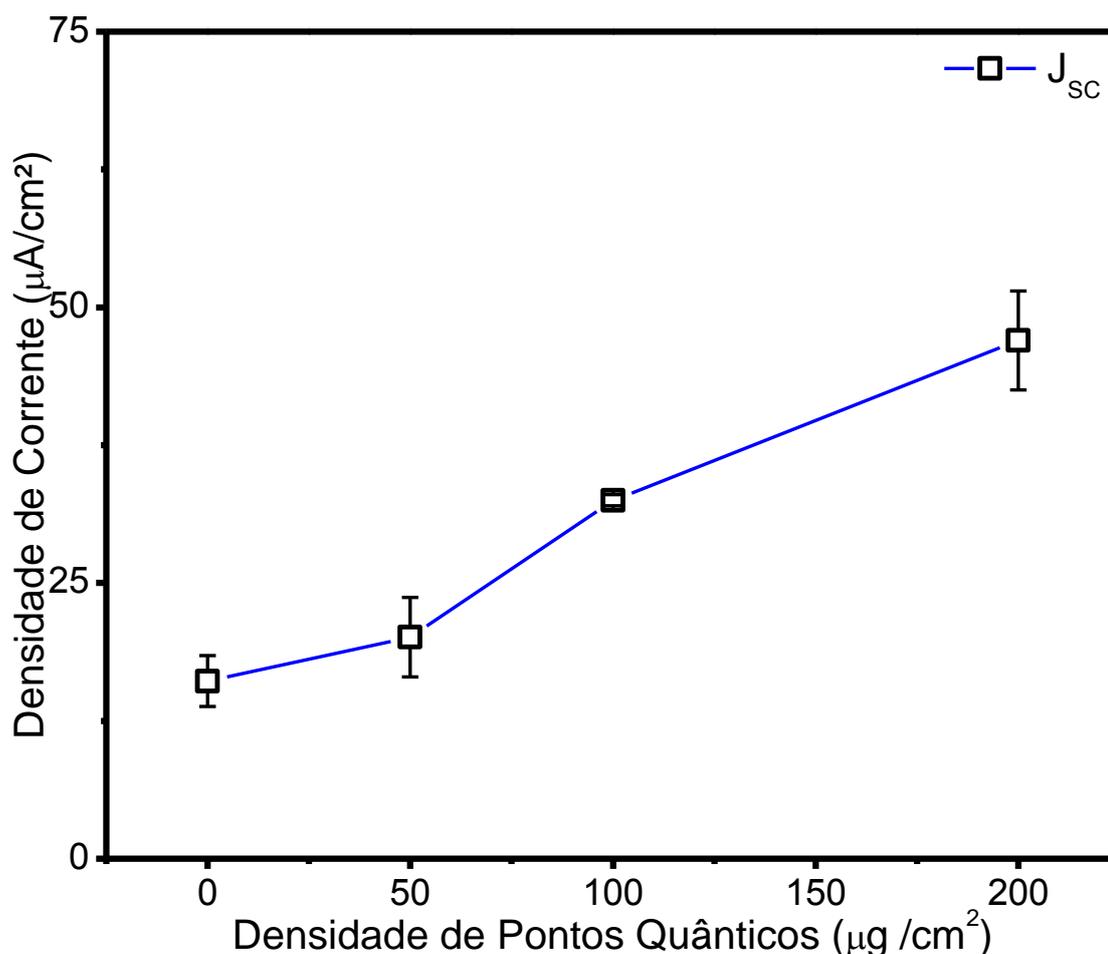


Figura 6.22 - Relação entre a densidade de corrente fotocorrente e a densidade de pontos quânticos na sensibilização dos fotoeletrodos de TiO_2 .

Os resultados mostram uma clara relação entre a densidade de pontos quânticos na superfície do eletrodo e a fotocorrente gerada. O aumento da corrente ocorre devido aos pontos quânticos ZCIS absorverem energia eletromagnética dentro do espectro visível enquanto que a camada de TiO_2 faz a absorção apenas no espectro ultravioleta. O aumento da densidade de sensibilização leva a um aumento da área interfacial entre nanopartículas de TiO_2 e pontos quânticos ZCIS, e isso favorece o processo de separação das cargas fotocorridas (h^+/e^-) devido uma maior taxa de injeção de elétrons excitados da banda de condução do ponto quântico para a banda de condução do TiO_2 . Além disso, a maior quantidade de pontos quânticos em contato com o TiO_2 aumenta a probabilidade de colisão entre os fótons emitidos pela fonte de iluminação e os elétrons da banda de valência dos materiais semicondutores envolvidos nesse processo, e isso também resulta no aumento da corrente a medida em que a densidade de pontos quânticos é incrementada (Bhambhani, et al., 2018; Chiang, et al., 2018).

Na figura 6.23 estão apresentadas as curvas sob Densidade de corrente (J) x Tensão (V) sob iluminação das amostras do fotoeletrodo de TiO_2 sensibilizadas com diferentes densidades de pontos quânticos ZCIS. Para a amostras de TiO_2 sem sensibilização, a tensão de circuito aberto (V_{OC}) foi de aproximadamente +710 mV, valor similar ao encontrado por outros trabalhos com dispositivos semelhantes (Hong, 2013; Jian, 2014; Li, 2019). Após a sensibilização, foi observada uma variação média de ± 50 mV. Considerando a análise estatística (Tabela 11.4 - Apêndice) dos resultados, é possível afirmar que essa variação não foi estatisticamente significativa. Uma mudança de V_{OC} após a sensibilização indicaria uma mudança da energia de Fermi do fotoeletrodo, ou na natureza das reações de oxiredução do eletrólito com o material fotoativo. Considerando que o teor molar de pontos quânticos é muito inferior que o teor molar de TiO_2 , mesmo para as amostras com maiores densidades de sensibilização (aproximadamente 0,01:1 ZCIS: TiO_2), era esperado que a contribuição majoritária para o V_{OC} fosse da camada de ITO+ TiO_2 e que o ZCIS não exercesse influência significativa nesses valores. No entanto, a densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}) foi muito influenciada pela densidade de sensibilização, para valores de densidade maiores que $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, pelos mesmos motivos discutidos na análise dos testes de fotocronoamperometria. A análise estatística de variância (Tabela 11.5 - Apêndice) confirma a significância dessa variação.

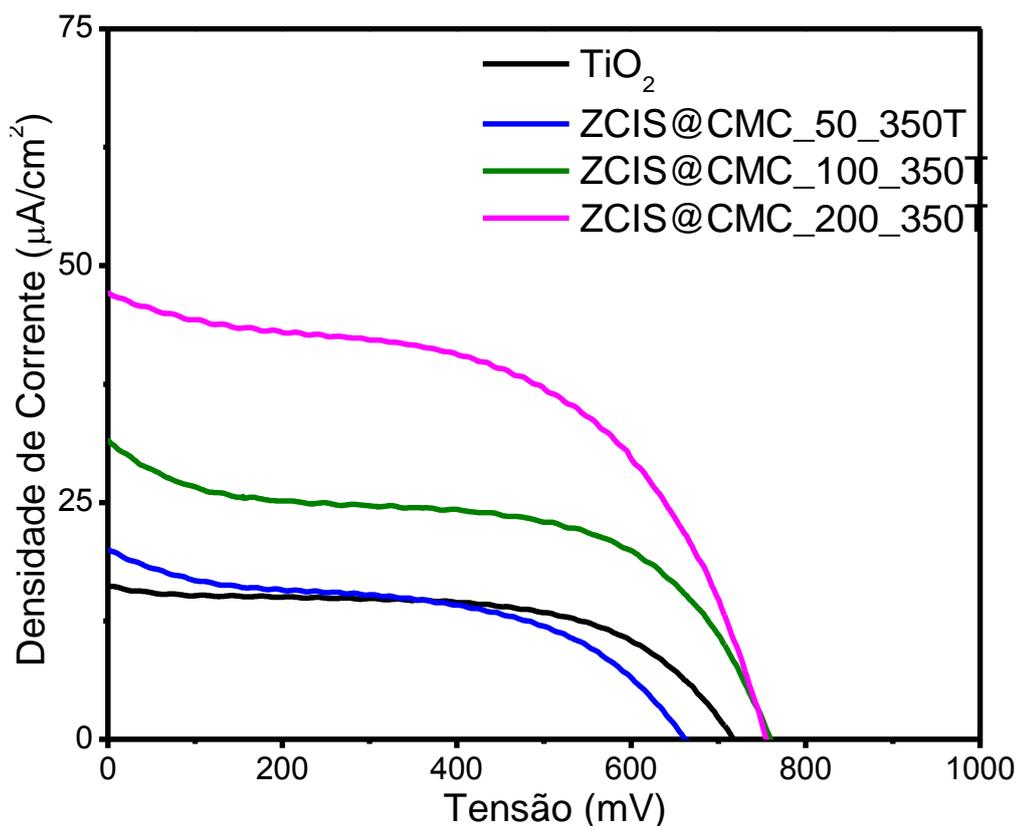


Figura 6.23 - Curva J-V dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com diferentes concentrações de pontos quânticos ZCIS.

A partir da curva J-V, foi obtida a curva de Potência x Tensão (Figura 6.24) e a partir dessa curva os demais parâmetros de funcionamento do fotoeletrodo foram calculados utilizando as equações 3.9 e 3.10. Os parâmetros, V_{oc} , J_{sc} , FF (*fill factor*), e η (eficiência em conversão de energia) obtidos na caracterização fotoeletroquímica dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com diferentes densidades de pontos quânticos estão apresentados na tabela 6.4.

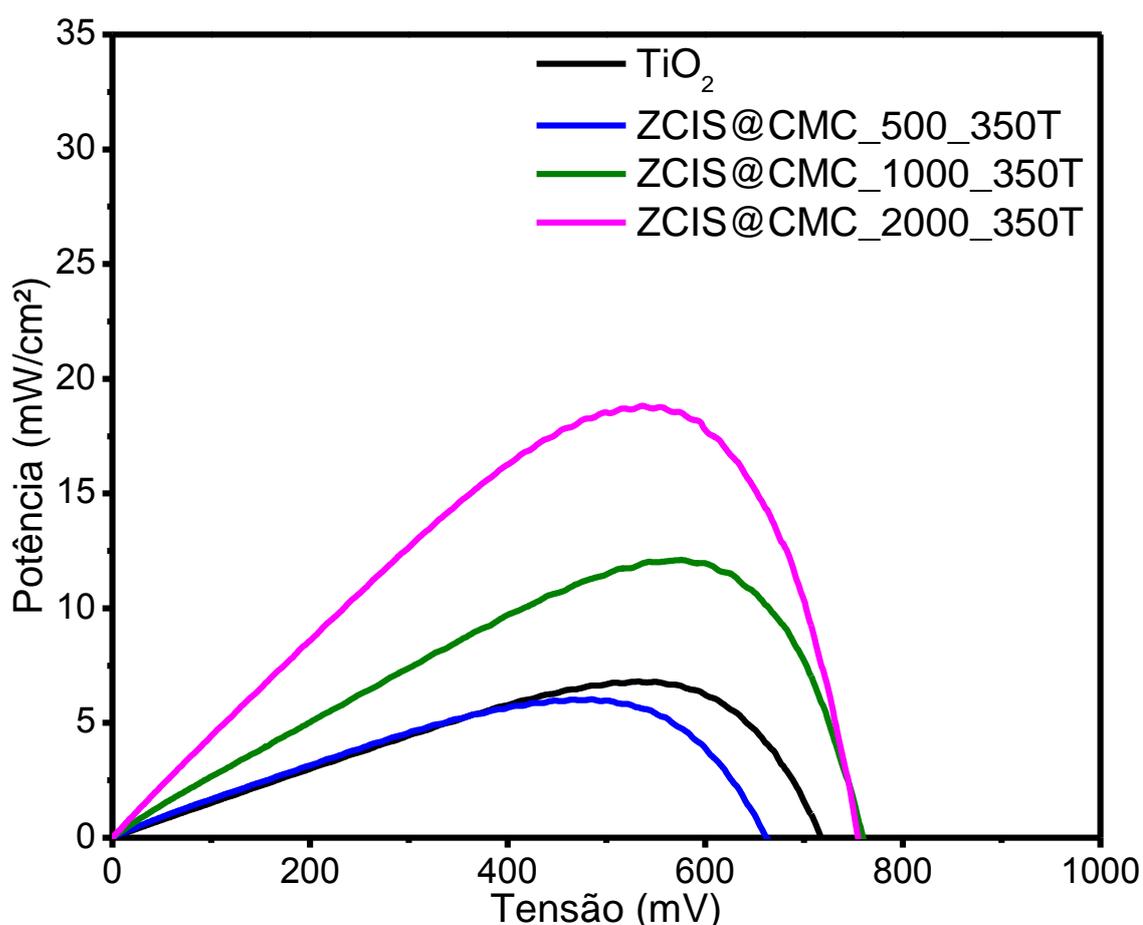


Figura 6.24 - Curva de potência x tensão dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com diferentes concentrações de pontos quânticos ZCIS.

Tabela 6.4 - Parâmetros da caracterização fotoeletroquímica dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com diferentes densidades de pontos quânticos.

Amostras	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FF	Eficiência (%)	Δ Eficiência (%)
TiO_2	715 ± 32	16,10 $\pm 2,30$	0,52 $\pm 0,02$	0,09 $\pm 0,01$	-
ZCIS@CMC_50_350T	650 ± 50	20,10 $\pm 3,60$	0,55 $\pm 0,01$	0,09 $\pm 0,03$	0
ZCIS@CMC_100_350T	762 ± 29	32,50 $\pm 0,50$	0,50 $\pm 0,01$	0,12 $\pm 0,01$	+33%
ZCIS@CMC_200_350T	767 ± 41	47,00 $\pm 4,50$	0,52 $\pm 0,02$	0,17 $\pm 0,02$	+88%

Como pode ser notado, o FF dos eletrodos ensaiados não foi influenciado pela densidade de pontos quânticos depositados na superfície do TiO_2 . Esse fator depende majoritariamente da construção do dispositivo assim como da resistência de fuga e resistência em série do dispositivo, e o processo de sensibilização não afetou essas variáveis (Gayen e Chakrabarti, 2019).

A eficiência em conversão de energia é o fator que comprova a capacidade dos pontos quânticos ZCIS sintetizados e estabilizados com CMC de sensibilizar um fotoeletrodo de TiO_2 , melhorando sua capacidade de converter energia eletromagnética em energia elétrica. Os pontos quânticos ZCIS promovem essa melhoria através da absorção de fótons na região do espectro visível, onde o TiO_2 por si só não possui absorção, e da sucessiva injeção de elétrons da banda de condução do ponto quântico para a banda de condução do TiO_2 . A figura 6.25 mostra a evolução da eficiência em conversão de energia com o aumento da densidade de sensibilização do fotoeletrodo.

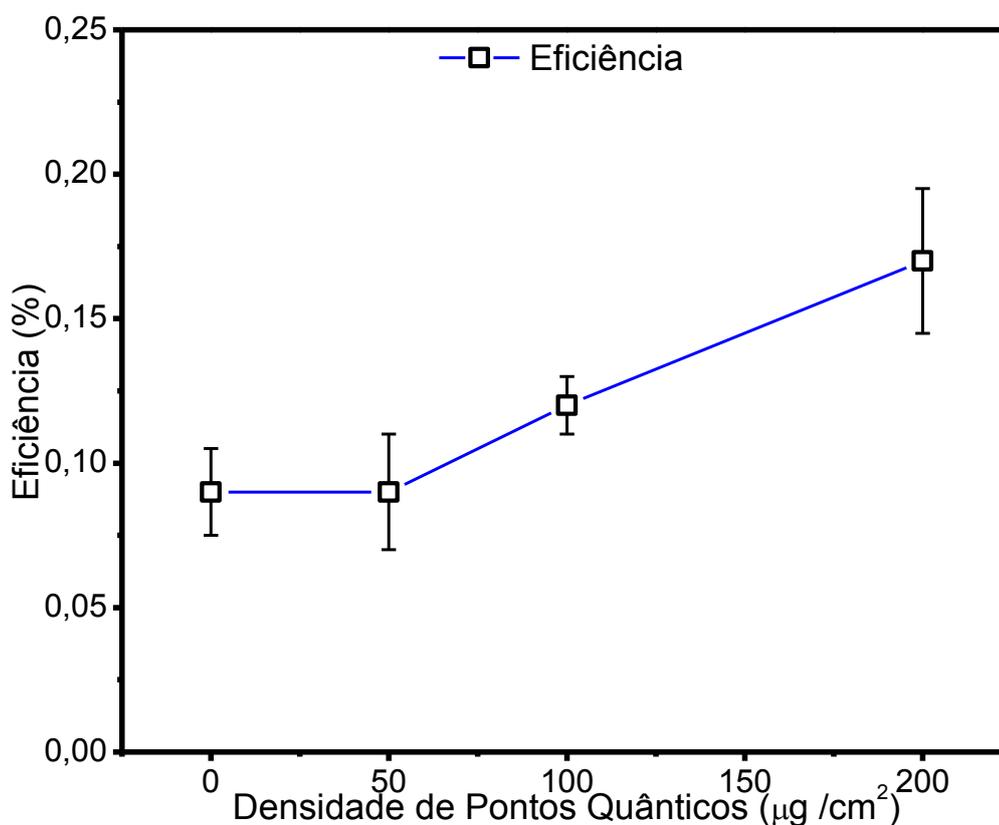


Figura 6.25 - Evolução da eficiência em conversão de energia dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com diferentes concentrações de pontos quânticos ZCIS.

Conforme esperado, uma maior quantidade de pontos quânticos promoveu uma maior probabilidade de absorção de energia e injeção de cargas, com limite inferior para densidade de sensibilização de 50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. O limite inferior acontece, pois, em baixas concentrações de pontos quânticos, não existe contato suficiente entre pontos quânticos e TiO_2 para que haja um fluxo contínuo de injeção de cargas fotogeradas. Essa injeção é parte da etapa de separação de cargas, que por sua vez é um processo fundamental do funcionamento de um dispositivo fotovoltaico. Sem a injeção adequada, as cargas fotogeradas tendem a recombinar, gastando a energia absorvida com a emissão de fótons (fotoluminescência) e fónons (aumento da temperatura). Um limite superior para densidade de sensibilização também deve existir. Nesse caso, a partir de uma determinada densidade de sensibilização, os pontos quânticos saturam a superfície do TiO_2 , resultando em pontos quânticos sem contato com a camada de TiO_2 , limitando a taxa de injeção de cargas fotogeradas.

6.9.3. Sensibilização com Co-solvente

Com os objetivos de melhorar o contato entre pontos quânticos ZCIS e TiO_2 , e aumentar a distribuição de PQ sobre a camada de TiO_2 , uma nova estratégia foi testada, adotando o uso de um co-solvente na etapa de sensibilização. Nesse sentido, etanol foi adicionado na suspensão de ZCIS@CMC em uma proporção 1:1 de volume. A densidade de sensibilização foi mantida constante em 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. A tabela 6.5 apresenta os nomes das amostras e os parâmetros utilizados durante a sensibilização. A figura 6.26 apresenta fotografias digitais dos fotoeletrodos de TiO_2 antes da sensibilização, depois da sensibilização e depois do tratamento térmico. Sensibilização realiza com e sem adição de etanol.

Tabela 6.5 - Nome das amostras de fotoeletrodos ITO/ TiO_2 /ZCIS sintetizados com e sem adição de etanol.

Nome da amostra	Sensibilizante	Densidade de sensibilização
TiO_2	Nenhum	-
ZCIS@CMC_100_350T	ZCIS sem adição de etanol	100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
ZCIS@CMC_E_100_350T	ZCIS com adição de etanol	100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

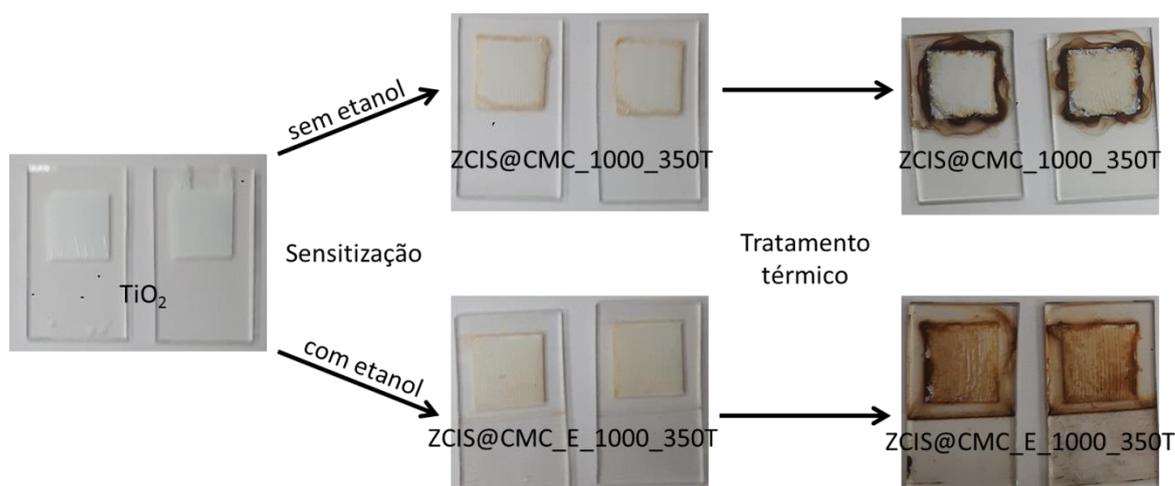


Figura 6.26 – Fotografias digitais dos fotoeletrodos de TiO₂ antes da sensibilização, depois da sensibilização e depois do tratamento térmico. Sensibilização realizada com e sem adição de etanol.

Visualmente, a adição de etanol como co-solvente no processo de sensibilização melhorou a homogeneidade do fotoeletrodo de TiO₂/ZCIS, reduzindo significativamente o efeito de embordamento durante a secagem. A qualidade do fotoeletrodo após o tratamento térmico também foi visualmente superior para os eletrodos sensibilizados com adição de etanol. Essas melhorias aconteceram devido a uma redução da tensão superficial da suspensão de ZCIS@CMC com a presença de etanol. Isso resultou em um melhor contato entre a solução de ZCIS@CMC e a camada de TiO₂, e proporcionou uma secagem mais controlada, sem efeito de embordamento, produzindo fotoeletrodos mais homogêneos.

A figura 6.27 apresenta os resultados do teste de fotocronoamperometria dos fotoeletrodos sensibilizados com e sem adição de etanol. A adição de etanol durante a etapa de sensibilização resultou em um aumento expressivo na densidade de fotocorrente gerada pelo fotoeletrodo durante os ciclos de iluminação. Esse aumento foi de 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ou a 500% em relação ao fotoeletrodo não sensibilizado, e de 85 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ou 240% em relação ao fotoeletrodo sensibilizado sem adição de etanol.

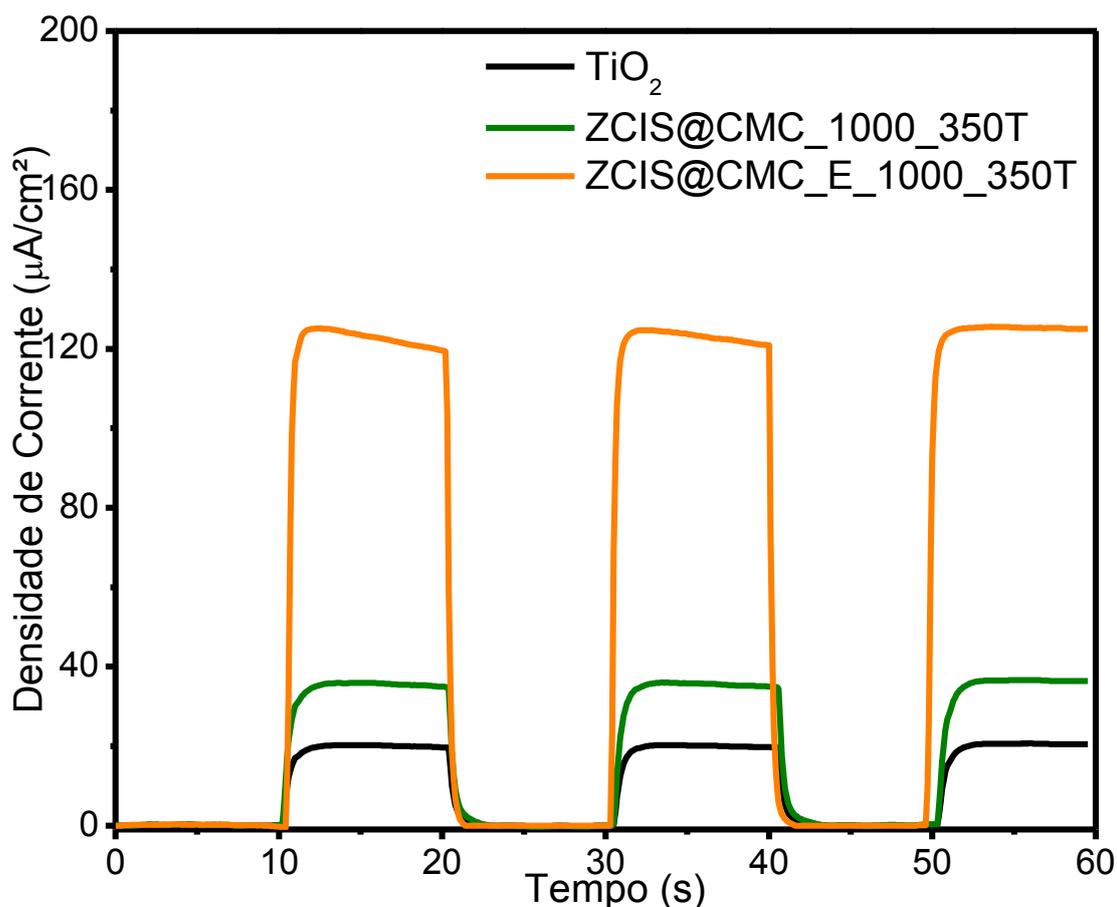


Figura 6.27 - Teste de fotocronoamperometria dos fotoeletrodos de TiO₂ sensibilizados com e sem adição de etanol.

Esse resultado sugere que além de produzir um fotoeletrodo mais homogêneo, a adição de etanol também aumentou a transferência de cargas fotogeradas dos pontos quânticos para a camada de TiO₂. Isso ocorreu devido às mudanças já apontadas na tensão superficial da suspensão de ZCIS@CMC usada para sensibilizar os fotoeletrodos. Com a adição de etanol, essa tensão superficial foi reduzida e permitiu que a suspensão permeasse a camada de TiO₂ com mais eficiência levando a uma densificação de pontos quânticos na superfície dessa camada, o que resultou em uma maior superfície de contato entre ZCIS e TiO₂. A tensão superficial da água pura a 25 °C é de aproximadamente 72 dyn/cm, enquanto que uma mistura de água e etanol, com 50% etanol, possui tensão superficial de aproximadamente 28 dyn/cm a 25 °C (Vázquez, et al., 1995). Esse processo e a diferença entre a sensibilização com ou sem adição de etanol está ilustrado na figura 6.28.

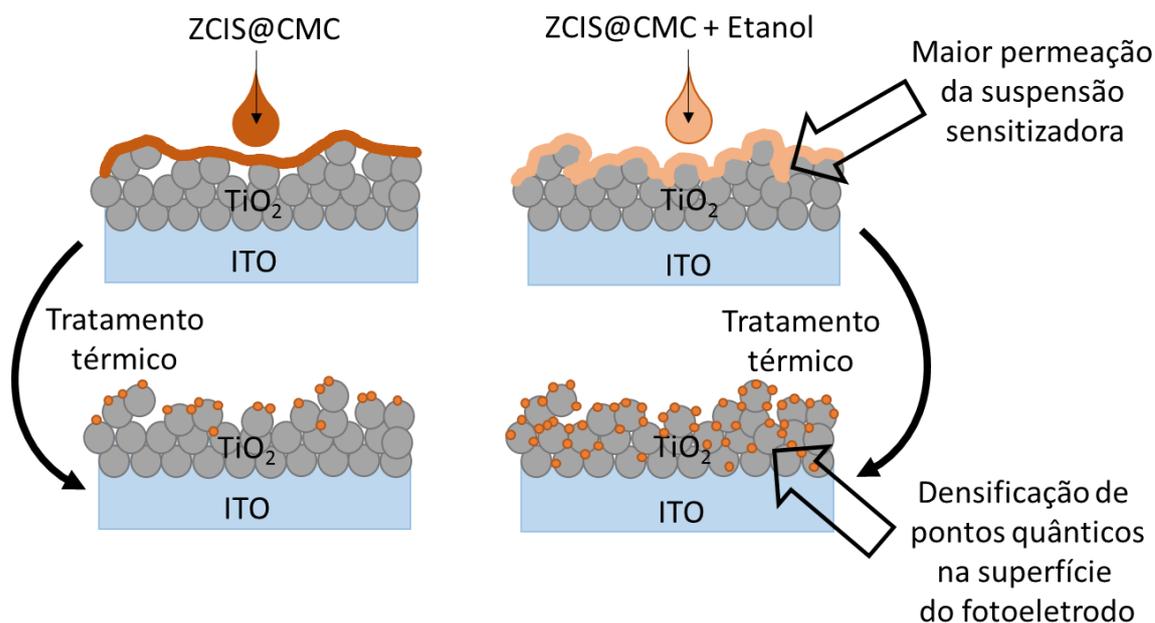


Figura 6.28 -. Diferença entre os processos de sensibilização dos fotoeletrodos de TiO₂ sensibilizados com e sem adição de etanol. Fonte: Autor.

A melhor permeação da suspensão de ZCIS@CMC e o melhor contato entre os pontos quânticos e a camada de TiO₂ resulta em um incremento da área sensibilizada pelos pontos quânticos no fotoeletrodos sensibilizados com adição de etanol, permitindo uma maior probabilidade das cargas fotogeradas pelos pontos quânticos de serem injetadas na camada de TiO₂.

As curvas J-V dos eletrodos sensibilizados com e sem etanol, apresentadas na figura 6.29, mostram uma grande influência da adição de etanol tanto na J_{SC} quanto na V_{OC}. Essas variações são estatisticamente significativas (Tabelas 11.6 e 11.7). As variações no J_{SC} estão relacionadas com densificação de pontos quânticos na superfície da camada de TiO₂, conforme discuto anteriormente, e a variação na V_{OC} implica em uma mudança na transferência de cargas entre os pontos quânticos ZCIS e o TiO₂. Em média, a adição de etanol aumentou a V_{OC} em 170 mV, e o J_{SC} em 100 μA/cm².

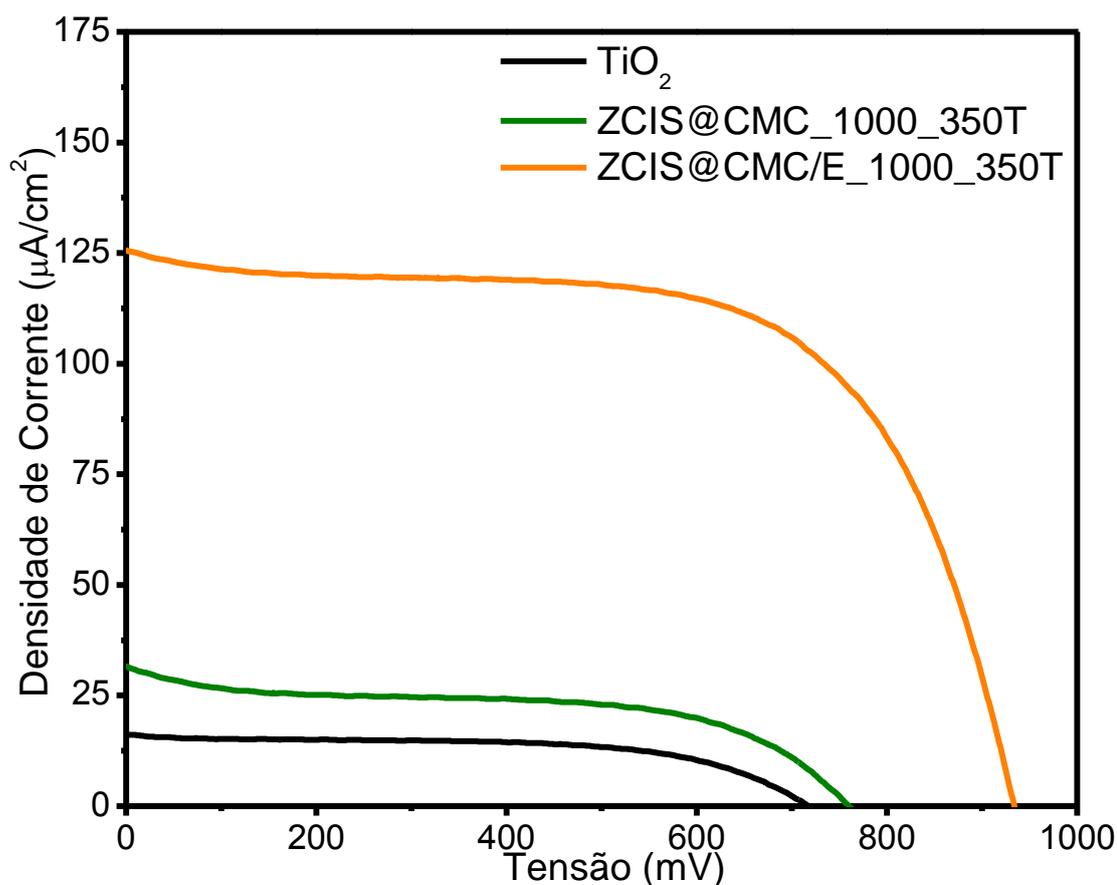


Figura 6.29 - Curva J-V dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com e sem adição de etanol.

A densificação de pontos quânticos ZCIS na superfície dos eletrodos sensibilizados com adição de etanol promoveu um aumento da injeção de cargas negativas do ZCIS para o TiO_2 , entretanto, essa densificação também aumentou a área superficial disponível para as reações de redução entre o eletrólito e o fotoeletrodo. Com o aumento da capacidade do eletrólito de regenerar o fotoeletrodo, a probabilidade de recombinações excitônica é reduzida e as cargas positivas e negativas fotogeradas são mais facilmente separadas. Esse efeito contribuiu tanto para o aumento da fotocorrente quanto para a V_{OC} . As curvas de potência x tensão dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com e sem adição de etanol, apresentadas na figura 6.30, foram construídas a partir das curvas J-V e, junto com as equações 3.9 e 3.10, utilizadas para encontrar os parâmetros de fotoeletroquímicas desses eletrodos que estão apresentados na tabela 6.6.

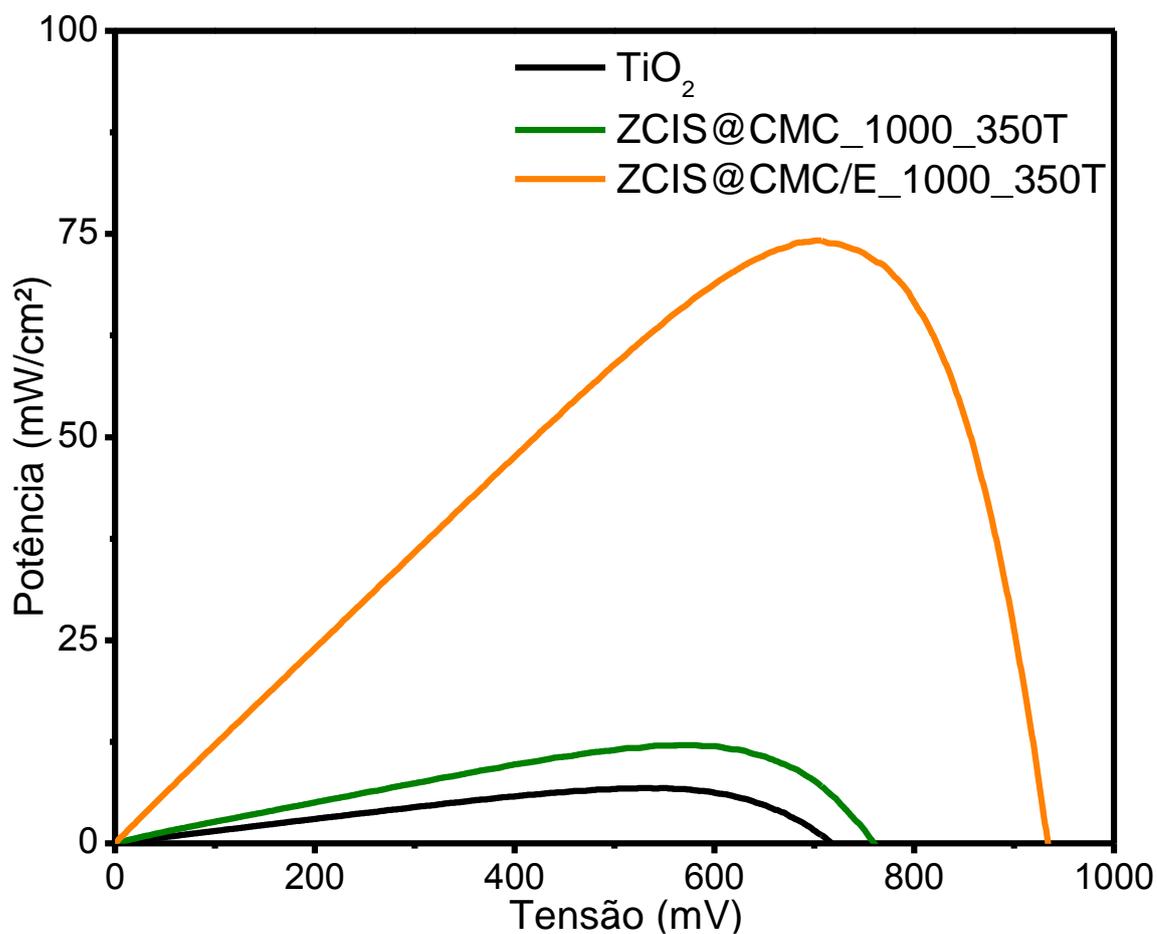


Figura 6.30 - Curva de potência x tensão dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com e sem adição de etanol.

Tabela 6.6 - Parâmetros da caracterização fotoeletroquímica dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com e sem adição de etanol.

Amostras	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	FF	Eficiência (%)	Δ Eficiência (%)
TiO_2	715 ± 32	16,10 $\pm 2,30$	0,52 $\pm 0,02$	0,09 $\pm 0,01$	-
ZCIS@CMC_100_350T	762 ± 29	32,50 $\pm 0,50$	0,50 $\pm 0,01$	0,12 $\pm 0,01$	+33%
ZCIS@CMC_E_100_350T	930 ± 61	125,60 $\pm 8,40$	0,60 $\pm 0,01$	0,70 $\pm 0,06$	+670%

A adição de etanol, utilizado como co-solvente com a água na preparação da dispersão de ZCIS, no processo de sensibilização elevou significativamente a eficiência em conversão de energia do fotoeletrodo TiO_2/ZCIS . Em relação ao fotoeletrodo de TiO_2 puro, a sensibilizado sem adição de etanol (ZCIS@CMC_100_350T) promoveu um aumento de 33% na eficiência em conversão de energia enquanto que na sensibilização com adição de etanol (ZCIS@CMC_E_100_350T) o aumento foi de 670%. Esse incremento expressivo, ilustrado na figura 6.31, é resultado da combinação de mudanças nos mecanismos de funcionamento e fabricação do fotoeletrodo: 1- densificação de pontos quânticos na superfície do TiO_2 , 2- facilitação dos mecanismos responsáveis pela separação de cargas, 3- redução dos danos causados na superfície do fotoeletrodo pelo processo de sensibilização e tratamento térmico devido a uma maior homogeneidade e aderência do filme ZCIS@CMC com a camada de TiO_2 .

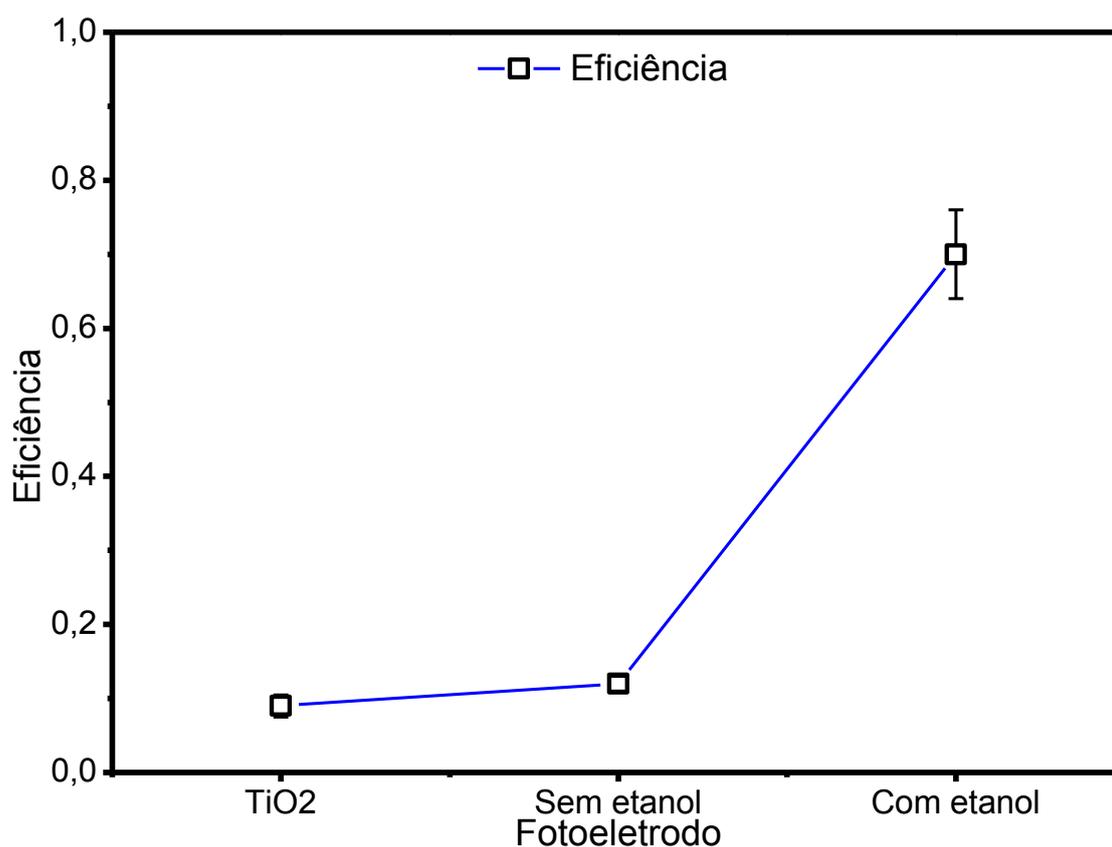


Figura 6.31 - Influência na eficiência em conversão de energia do uso de etanol como co-solvente no processo de sensibilização da camada de TiO_2 .

Além das razões citadas anteriormente, o uso de etanol como co-solvente no processo de sensibilização pode ter promovido uma desestabilização entre os pontos quânticos

ZCIS e a cadeia da CMC, aumentando a adsorção desses PQ na superfície do TiO_2 (Wang, et al., 2019; Kim, et al., 2021).

6.9.4. Fotoestabilidade

Para testar a fotoestabilidade dos fotoeletrodos sensibilizados com ZCIS, foi selecionada a amostra que apresentou os melhores desempenhos fotovoltaicos durante a caracterização eletroquímica desse trabalho. Nesse sentido, a amostra ZCIS@CMC_E_100_350T foi avaliada utilizando uma montagem semelhante ao teste de fotocronoamperometria, porém, ao invés de 3 ciclos de iluminação de 10 segundos, o tempo de iluminação foi contínuo durante 280 segundos. A figura 6.32 apresenta os resultados obtidos nesse ensaio.

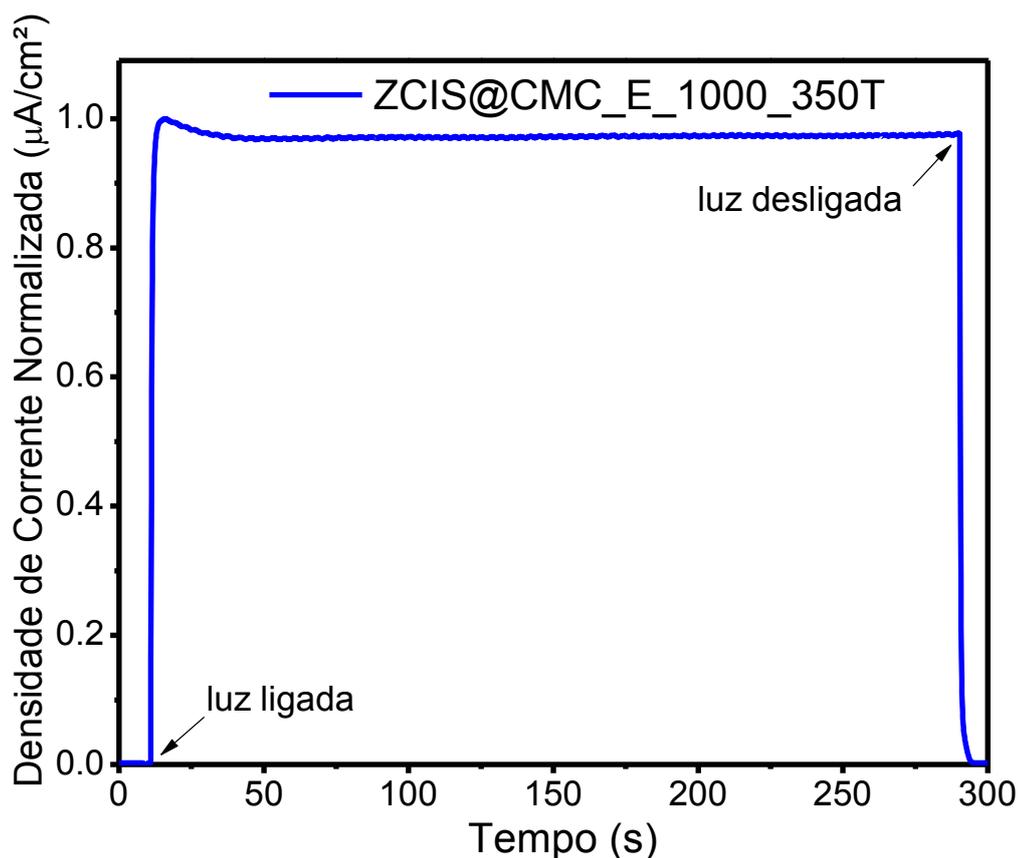


Figura 6.32 - Fotoestabilidade do Fotoeletrodo ZCIS@CMC_E_100_350T durante um período de iluminação de 280 segundos.

O fotoeletrodo ZCIS@CMC_E_100_350T apresentou excelente fotoestabilidade durante o período analisado. Imediatamente após o início da iluminação a fotocorrente

atingiu seu valor máximo, seguido de uma pequena redução nesse valor nos 30 segundos seguintes, estabilizando em 97 % da corrente máxima durante os 250 segundos restantes. O declínio total da corrente com o fim da iluminação foi imediato. Uma das grandes preocupações em relação a células fotovoltaicas de TiO_2 sensibilizado é que ocorra *photobleaching* do material sensibilizante, nesse caso, os pontos quânticos ZCIS, durante a exposição a luz. O *photobleaching* é um processo onde a absorção de energia eletromagnética leva a destruição ou comprometimento do material devido às mudanças nas ligações superficiais desse material. Conforme observado nos resultados acima, esse tipo de degradação não ocorreu nos pontos quânticos ZCIS depositados na superfície do fotoeletrodo de TiO_2 .

6.9.5. Influência do Rendimento Quântico nas Propriedades Fotoeletroquímicas

A influência do rendimento quântico dos pontos quânticos utilizados para sensibilizar os fotoeletrodos nas propriedades fotoeletroquímicas foi testada. Nesse sentido, amostras de fotoeletrodos foram preparadas utilizando como material sensibilizante ZCIS_6%_1:1_1/1TT e ZCIS_6%_1:2_1/1TT, com rendimentos quânticos de 6,2 % e 4,2 % respectivamente, conforme discutido no item 5.4.3. A figura 6.33 apresenta os resultados dos testes fotocronoamperometria dessas amostras.

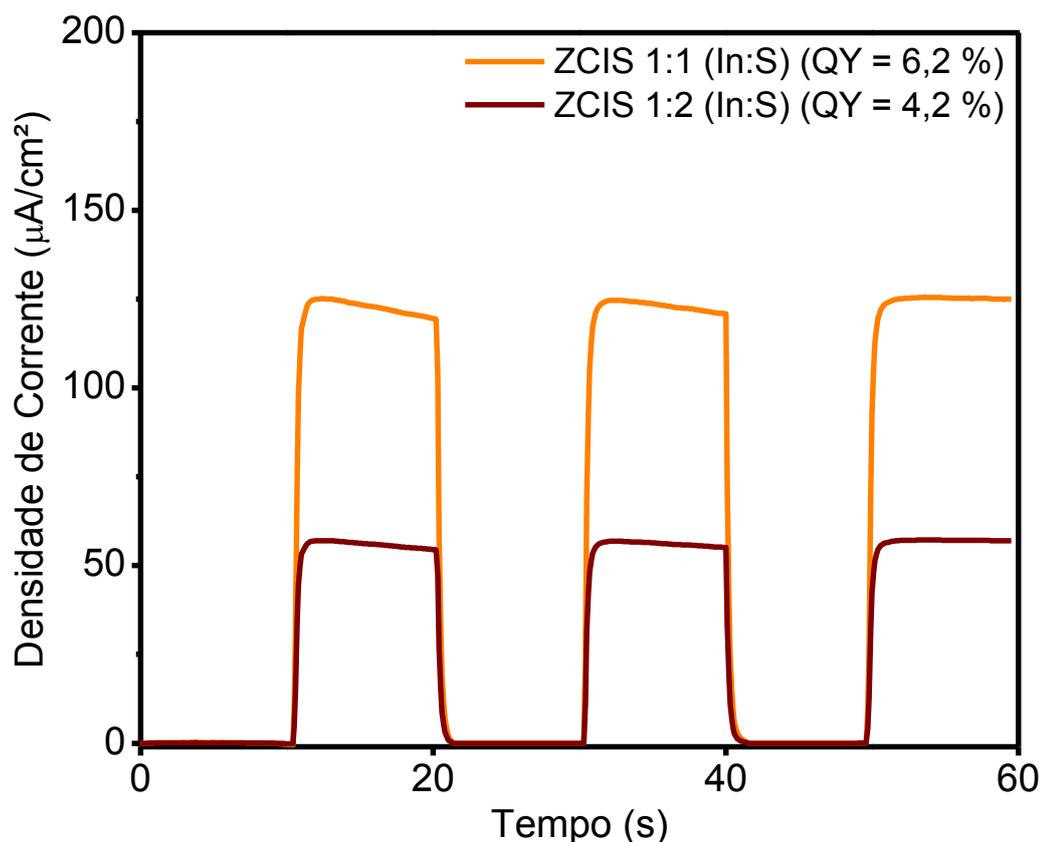


Figura 6.33 - Teste de fotocronoamperometria dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com ZCIS_6%_1:1_1/1TT e ZCIS_6%_1:2_1/1TT para avaliar a influência do rendimento quântico nas propriedades fotoeletroquímicas.

A densidade de corrente fotogerada durante os ciclos de iluminação foi 55% menor para a amostra sensibilizada com os pontos quânticos que apresentaram menor rendimento quântico (ZCIS_6%_1:2_1/1TT) em comparação com a o fotoeletrodo sensibilizado com os pontos quânticos com maior rendimento quântico (ZCIS_6%_1:2_1/1TT). Como o rendimento quântico está relacionado com a quantidade de energia radiativa absorvida e emitida pela amostra, o menor rendimento quântico está associado à uma maior quantidade de recombinações não radiativas. Além de limitarem a fotoluminescência de uma amostra, as recombinações não radiativas também retringem a possibilidade dos elétrons fotoexcitados na banda de condução do ponto quântico serem injetados na banda de condução do TiO_2 . Com isso, a capacidade do dispositivo de separar as cargas fotogeradas fica comprometida, resultando em uma menor densidade de corrente.

As curvas J-V e os demais parâmetros fotoeletroquímicos (V_{oc} , J_{sc} , FF, e η) dos fotoeletrodos sensibilizados com ZCIS_6%_1:1_1/1TT e ZCIS_6%_1:2_1/1TT estão apresentados na figura 6.34 e tabela 6.7.

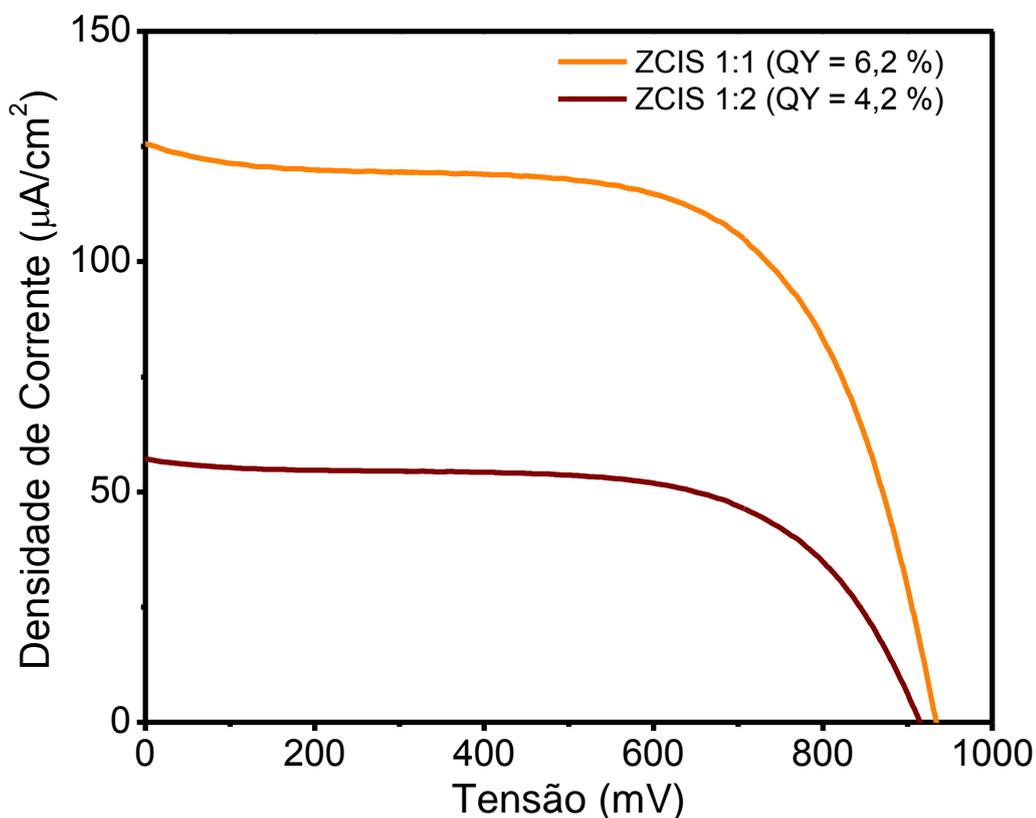


Figura 6.34 - Curva J-V dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com ZCIS_6%_1:1_1/1TT e ZCIS_6%_1:2_1/1TT.

Tabela 6.7 - Parâmetros da caracterização fotoeletroquímica dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com ZCIS 1:1 e ZCIS 1:2.

Amostras	V_{oc} mV	J_{sc} μA	FF	η
ZCIS_6%_1:1_1/1TT (QY = 6,2 %)	930 ± 61	125 ± 8	$0,60 \pm 0,01$	$0,7 \% \pm 0,1$
ZCIS_6%_1:2_1/1TT (QY = 4,2%)	915 ± 45	57 ± 8	$0,55 \pm 0,02$	$0,3 \% \pm 0,03$

O rendimento quântico dos pontos quânticos usados na sensibilização não influenciaram significativamente os valores de V_{oc} . Isso era esperado visto que V_{oc} depende de fatores como nível de fermi e potencial eletroquímico da célula

fotoeletroquímica, e esses fatores não foram alterados entre essas amostras. A eficiência em conversão de energia foi 55% menor para o fotoeletrodo sensibilizado com ZCIS_6%_1:1_1/1TT (QY = 6,2 %) em comparação com o fotoeletrodo sensibilizado com ZCIS_6%_1:2_1/1TT (QY = 4,2 %). A menor eficiência está relacionada com as menores densidades de correntes fotogeradas devido à impedimentos no processo de separação de cargas, conforme discutido na figura 6.35.

6.10. Conclusões

Células fotovoltaicas construídas com TiO_2 e sensibilizadas com pontos quânticos ZCIS tiveram um melhor desempenho em geração de fotocorrente sobre iluminação na região do espectro visível do que dispositivos construídos com TiO_2 puro, confirmando que esses pontos quânticos, sintetizados por rota aquosa ambientalmente sustentável e estabilizados por polissacarídeos, possuem propriedades preliminares adequadas para uso em aplicações fotovoltaicas, em especial, absorção no espectro visível.

Os fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com pontos quânticos ZCIS foram caracterizados fotoeletroquimicamente e os resultados apontaram para propriedades condizentes com outros trabalhos com dispositivos semelhantes. Esses fotoeletrodos apresentaram V_{OC} entre 650 mV e 930 mV dependendo dos parâmetros utilizados na fabricação. A densidade de pontos quânticos utilizados no processo de sensibilização foi um fator chave para o desempenho do dispositivo. Foi encontrado um limite inferior dessa densidade para que o processo de sensibilização apresente efeito significativo, entre $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ e $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Com a densidade de $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, a densidade de corrente gerada por iluminação no visível aumentou em 245 % e a eficiência em conversão de energia em 190 %. Esse aumento foi atribuído a uma maior probabilidade de absorção de fótons pelo fotoeletrodo e por um favorecimento à injeção de cargas causado pelo maior empacotamento de pontos quânticos ZCIS na superfície do TiO_2 .

A inclusão de etanol como co-solvente na suspensão de sensibilização (ZCIS@CMC) promoveu uma melhoria no desempenho dos dispositivos fotovoltaicos em relação aos fotoeletrodos sensibilizados sem adição do mesmo. Essa estratégia de adição promoveu um aumento de 390 % na fotocorrente e de 580 % na eficiência em conversão de energia. A razão dessa mudança foi atribuída a uma densificação de pontos quânticos na superfície do TiO_2 causado pela redução da tensão superficial da

suspensão sensibilização com a inclusão do etanol. Devido à menor tensão superficial, a suspensão apresentou uma maior permeação na superfície nanoestruturada do TiO_2 , resultando em uma maior superfície de contato entre pontos quânticos e nanopartículas de TiO_2 . No caso desses fotoeletrodos, o limite superior para densidade de sensibilização está entre $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ e $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

A presença da CMC ao redor dos pontos quânticos ZCIS desfavorece o desempenho dos fotoeletrodos, devido a um menor contato entre pontos quânticos e TiO_2 , impossibilitando a separação adequada das cargas fotogeradas. Contudo, o tratamento térmico após a etapa de sensibilização se mostrou adequado para remover suficientemente a CMC do fotoeletrodo, resultando em uma maior aproximação entre os materiais fotoativos.

O processo de sensibilização resultou em uma distribuição homogênea de pontos quânticos ZCIS sobre a superfície da camada de TiO_2 , favorecendo a injeção de elétrons dos pontos quânticos para o TiO_2 . Além disso, os pontos quânticos ZCIS apresentaram excelente fotoestabilidade, confirmando mais uma vez a adequação dessas nanopartículas para aplicações fotovoltaicas.

7. Conclusões Gerais

A síntese aquosa em temperatura ambiente utilizando CMC como agente ligante foi capaz de produzir pontos quânticos CIS e ZCIS para aplicações fotovoltaicas. A possibilidade de controlar as propriedades desses pontos quânticos indica que o desempenho fotovoltaico de dispositivos fabricados com essas nanopartículas pode ser ainda maior do que o reportado nesse trabalho, após otimização das propriedades visando essa aplicação. Além disso, também a espaço para otimizações nos parâmetros utilizados para fabricar os fotoeletrodos e a célula fotovoltaica. Desta forma, os resultados apresentados nesse trabalho mostram que é possível criar dispositivos fotovoltaicos utilizando processos de síntese e fabricação com maior sustentabilidade do que os processos utilizados classicamente. A utilização de um polissacarídeo não condutor como agentes estabilizantes dos pontos quânticos se apresentou na etapa de design como aspecto desfavorável para o desempenho dos dispositivos baseados nesses pontos quânticos, no entanto, processos adotados (tratamento térmico) com o objetivo de solucionar esse problema obtiveram resultados positivos.

8. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Avaliar a influência de parâmetros de síntese dos pontos quânticos CIS e ZCIS nas propriedades fotoeletroquímicas de fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com esses pontos quânticos.
- Desenvolvimento de procedimento para remoção da CMC após a sensibilização dos fotoeletrodos de TiO_2 utilizando O_3/UV .
- Desenvolvimento de fotoeletrodos de $\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CIS}/\text{ZnS}$: Deposição de uma camada de In_2S_3 sobre a camada de TiO_2 , seguido de adsorção de pontos quânticos CIS. Após esse processo, depositar uma camada de ZnS sobre o fotoeletrodos, criando um sistema nanoconjugado que favorece a geração e separação de cargas.
- Estudar a influência da interface PQ-CMC, nas propriedades fotoeletroquímicas de eletrodos TiO_2/ZCIS . Avaliar o impacto de modificações nas propriedades da CMC e inclusão de grupos funcionais na eficiência em conversão de energia de dispositivos fotovoltaicos TiO_2/ZCIS .

9. Contribuições Originais para a Literatura

9.1. Publicações em Revistas Internacionais Especializadas

AMARAL-JÚNIOR, JOSUÉ C.; MANSUR, ALEXANDRA A.P.; CARVALHO, ISADORA C.; MANSUR, HERMAN S. Sustainable Non-stoichiometric Cu–In–S@ZnS Quantum Dots-Biopolymer Sensitized TiO₂ Nanoheterostructures for Potential Sunlight Energy Photoconversion, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (Submetido em Junho-2021).

AMARAL-JÚNIOR, JOSUÉ C.; MANSUR, ALEXANDRA A.P.; CARVALHO, ISADORA C.; MANSUR, HERMAN S. Tunable luminescence of Cu-In-S/ZnS quantum dots-polysaccharide nanohybrids by environmentally friendly synthesis for potential solar energy photoconversion applications. *APPLIED SURFACE SCIENCE*, v. 542, p. 148701, 2021.

MANSUR, ALEXANDRA A.P.; **AMARAL-JÚNIOR, JOSUÉ C.;** CARVALHO, SANDHRA M.; CARVALHO, ISADORA C.; MANSUR, HERMAN S. Cu-In-S/ZnS@carboxymethylcellulose supramolecular structures: Fluorescent nanoarchitectures for targeted-theranostics of cancer cells. *CARBOHYDRATE POLYMERS*, v. 247, p. 116703, 2020.

9.2. Resumos Expandidos Publicados em Anais de Congressos

MANSUR, H. S.; **AMARAL-JÚNIOR, J. C. ;** MANSUR, ALEXANDRA A.P. . Eco-friendly Synthesis of Fluorescent Cu-In-Zn-S Quantum Dot/Carboxymethyl Cellulose Nanocomposites for Potential Applications in Solar Energy Conversion and Catalysis. In: 8 th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA2018), 2018, Maresias-SP. 8th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA2018), v. 1, p. 202-204, 2018.

10. Referências Bibliográficas

ASTM INTERNATIONAL. ASTM G-173: Reference Solar Spectral Irradiance. 1976.

ARSHAD, A., AKRAN, R., IQBAL, S., BATOOL, F., IQBAL, B., KHALID, B., KHAN, A. U., Aqueous Synthesis Of Tunable Fluorescent, Semiconductor CuInS₂ Quantum Dots For Bioimaging. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016.

ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. College Edition, Orlando: Harcourt Inc., 1976.

BAER, D. R., ENGELHARD, M. H. XPS Analysis Of Nanostructured Materials And Biological Surfaces. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 178–179, p. 415-432, 2010.

BAI, B., KOU, D., ZHOU, W., ZHOU, Z., WU, S. Application Of Quaternary Cu₂ZnSnS₄ Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Based On The Hydrolysis Approach. *Green Chemistry*, v.17, p.4377-4382, 2015

BARD, A. J., PARSONS, R., JORDAN, J., *Standard Potentials In Aqueous Solutions*. 1ª edição. Nova Iorque: M. Dekker, 1985.

BAWENDI, M. G., DANEK, M., JENSEN, K. F., MURRAY, C. B. Synthesis Of Luminescent Thin-Film CdSe/ZnSe Quantum Dot Composites Using CdSe Quantum Dots Passivated With An Overlayer Of ZnSe. *Chemical Materials*, v.8, p.173-180, 1996.

BHAMBHANI, P. Quantum Dot-sensitized Solar Cells: A Review. *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, v. 7, n. 1, p. 42-54, 2018.

BIJARBOONEH, F. H., ZHAO, Y., KIM, J. H., SUN, Z., MALGRAS, V., HAMED, S., YOON-UK, A., IKEGAMI, M., DOU, S. X. Aqueous Colloidal Stability Evaluated by Zeta Potential Measurement and Resultant TiO₂ for Superior Photovoltaic Performance. *Journal of The American Ceramic Society*, v. 96, i. 8, p. 2636-2643, 2013.

BERRIOS, M., MARTÍN, M. A., MARTÍN, A. Treatment Of Pollutants In Wastewater: Adsorption Of Methylene Blue Onto Olive-Based Activated Carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.18, p.780-784, 2012.

BOZROVA, S. V., BARYSHNIKOVA, M. A., NABIEV, I., SUKHANOVA, A. Semiconductor quantum dot toxicity in a mouse in vivo model. *Journal of Physics: Conference Series*, 784 (012013), 2017.

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

BURNEY, M. A., Socioeconomic Development And Energy Electricity Consumption A Cross-Country Analysis Using The Random Coefficient Method. *Energy Economics*, v.17, i. 3, p. 185-195, 1995.

CAPANEMA, N. S. V., MANSUR, A. A. P., MANSUR, H. S., CAIRES, A. J., CARVALHO, S. M., CHAGAS, P., OLIVEIRA, L. C. Eco-friendly and Biocompatible Crosslinked Carboxymethylcellulose Hydrogels as Adsorbents for the Removal of Organic Dye Pollutants for Environmental Applications. *Environmental Technology*, 2017.

CAPANEMA, N. S. V., MANSUR, A. A. P., CAIRES, A. J., CARVALHO, S. M., OLIVEIRA, L. C., MANSUR, H. S. Superabsorbent Crosslinked Carboxymethyl Cellulose-PEG Hydrogels for Potential Wound Dressing Applications. *International Journal of biological macromolecules*, 2018.

CAPANEMA, N. S. V., CARVALHO, I. C., MANSUR, A. A. P., CARVALHO, S. M., LAGE, A. P., MANSUR, H. S. Hybrid Hydrogel Composed Of Carboxymethylcellulose–Silver Nanoparticles–Doxorubicin For Anticancer And Antibacterial Therapies Against Melanoma Skin Cancer Cells. *ACS Applied Nano Materials*, v. 2, p. 7393-7408, 2019.

CAREY, G. H., ABDELHADY, A. L., NING, Z., THON, S. M., BAKR, O. M., SARGENT, E. H., Colloidal Quantum Dot Solar Cells. *Chemical Reviews*. v.115, p.12732-12763, 2015.

CICHY, B., BEDNARKIEWICZ, A., STREK, W. The Study Of Time-Resolved Collective emission Of CuInS₂ Quantum Dots In colloidal Solutions. *Journal of Optics*, v. 15, n. 085303, 2013.

CHANG, C. C., CHEN, J. K., CHEN, C. P., YANG, C. H., CHANG, J. Y. Synthesis of Eco-Friendly CuInS₂ Quantum Dot-Sensitized Solar Cells by a Combined ExSitu/inSitu Growth Approach. *Applied Materials and Interfaces* Five, p.11296-11306, 2013.

CHARBONNEAU, C. Aqueous Solution Synthesis of Nanocrystalline TiO₂ Powders: Kinetics, Characterization and Application to Fabrication of Dye-Sensitized Solar Cell Photoanodes. Tese de Doutorado. McGill University, Montreal, 2011.

CHARLENE, N., JUNG-HO, Y., HUI, L. T., HAO, W., ROSE, A., YUN, H. A Dual-Electrolyte System For Photoelectrochemical Hydrogen Generation Using CuInS₂-In₂O₃-TiO₂ Nanotube Array Thin Film. *Science China Materials*, v. 61, n. 6, p.895-904, 2018.

CHEN, L., CHEN, W., DAN, W., DUNHANG, Q., ZIMING, Z., JUNJIE, H., JING, Q., YIWEN, L., ZHUBING, H., KAY, W. High Stokes Shifts and High Luminescent Solar Concentrator Incorporated with CuInS₂/Zns Quantum Dots. *Scientific Reports*, v.5, n. 17777, 2015.

CHEN, G. Q., WU, X. F., Energy Overview for Globalized World Economy: Source, Supply Chain and Sink. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.69, p. 735-749, 2017.

CHEN, Y., LI, S., HUANG, L., PAN, D. Green and Facile Synthesis of Water-Soluble Cu–In–S/ZnS Core/Shell Quantum Dots, *Inorganic Chemistry*, v. 52, p. 7819, 2013.

CHIANG, Y. H., LIN, K. Y., CHEN, Y. H., WAKI, K., ABATE, M. A., JIANG, J. C., CHANG, J. Y. Aqueous Solution-Processed Off-Stoichiometric Cu-In-S And Their Application In Quantum Dots-Sensitized Solar Cell. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, i. 20, p. 9629-9641, 2018.

CHOI, H., JEONG, S. A Review On Eco-Friendly Quantum Dot Solar Cells: Materials and Manufacturing Process. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing Green Technology*, v. 5, n. 2, p. 349-358, 2018.

COUGHLAN, C., IBÁÑEZ, M., DOBROZHAN, O., SINGH, A., CABOT, A., RYAN, K. R. Compound Copper Chalcogenide Nanocrystals. *Chemical Reviews*, American Chemical Society, 2017.

CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.

CUSHING, B. L., KOLESNICHENKO, V. L., O'CONNOR, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, *Chemical Review*, v.104, p.3893-3946, 2004.

EMERY, K. A., OSTERWALD, C. E. Solar Cell Efficiency Measurements. *Solar Cells*, v.17, p.253-257, 1986

ERDEM, B., HUNSICKER, R. A., SIMMONS, G. W., SUDOL, E. D., DIMONIE, V. L., EL-AASSER, M. S. XPS and FTIR Surface Characterization of TiO₂ Particles Used in Polymer Encapsulation. *Langmuir*, v. 17, p. 2664-2669, 2001.

ESEN, O., BAYRAK M., Does more energy consumption support social growth in net energy-importing countries? *Journal of Economics, Financial and Administrative*, v. 22, n. 42, 2017.

GABKA, G., BUJAK, P., GIEDYK, K., OSTROWSKI, A., MALINOWSKA, K., HERBICH, J., GOLEC, B., WIELGUS, I., PRON. A. A Simple Route to Alloyed Quaternary Nanocrystals Ag–In–Zn–S with Shape and Size Control. *Inorganic Chemistry*, v.53, n. 10, p. 5002-5012, 2014.

GALPERIN, Y. M. *Introduction to Modern Solid State Physics*. CreateSpace Independent Publishing Platform, 1ª edição, 2014.

GAO, J., PERKINS, C. L., LUTHER, J. M., HANNA, M. C., CHEN, H., SEMONIN, O. E., NOZIK, A. J., ELLINGSON, R. J., BEARD, M. C. n-Type Transition Metal Oxide as a Hole Extraction Layer in PbS Quantum Dot Solar Cells. *Nanoletters*, v. 11, i. 8, p. 3263-3266, 2011.

GAYEN, R. N., CHAKRABARTI, T. Effect Of Series And Shunt Resistance On The Photovoltaic Properties Of solution-Processed Zinc Oxide Nanowire Based CZTS Solar Cell In Superstrate configuration. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 100, p. 1-7, 2019.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical Cells. *Nature*, v.414, p.338-344, 2001.

GRANDHI, G. K., TOMAR, R., VISWANATHA, R. Study Of Surface And Bulk Electronic Structure Of II–VI Semiconductor Nanocrystals Using Cu As A Nanosensor. *ACS Nano*, v. 6, p. 9751, 2012.

GRUNDMANN, M. *The physics of Semiconductor: An Introduction Including Devices and Nanophysics*, 1ª Edição. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.

HAMANAKA, Y., OGAWA, T., TSUZUKI, M., Photoluminescence Properties and its Origin of AgInS₂ Quantum Dots with Chalcopyrite Structure. *The Journal of Physical Chemistry*, v.115, p.1786-1792, 2011.

HARDMAN, R. A Toxicologic Review of Quantum Dots: Toxicity Depends on Physicochemical and Environmental Factors. *Environmental Health Perspectives*, v. 114, n.2, p. 165-172, 2006.

HAUCK, T. S., ANDERSON, R. E., FISCHER, H. C., NEWBIGGING, S., CHAN, W. C. W. In vivo Quantum-Dot Toxicity Assessment. *Small*, v.6, n.1, p.138-144, 2010.

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

HAYNES, W. M. *Handbook of Chemistry and Physics*. 94ª edição. CRC Press, London, 2014.

HONG, C. K., KO, H., HAN, E., YUN, J., PARK, K. Enhanced Efficiency Of Dye-Sensitized Solar Cells Doped With Green Phosphors Lapo4: Ce, Tb, Or (Mg, Zn)Al11O19: Eu. *Nanoscale Research Letters*, v.8, n.219, 2013.

HU, X., ZHANG, Q., HUANG, X., Li, D., LUO, Y., MENG, Q. Aqueous Colloidal CuInS₂ for quantum dot sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, v.21, p.1503-1505. 2011.

HU, Z., ZHOU, R., SUN, W., ZHANG, J., SING, C., XU, L. Synthesis Of Double-Shelled Copper Chalcogenide Hollow Nanocages As Efficient Counter Electrodes For Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *Materials Today Energy*, v.5, p.331-337, 2017

HYUNCHUL, J., WONKEUN, C., CHANG, H. L., SUNG, H. K. Characterization of surface modified ZnCuInS₂ nanocrystals and its application to white light-emitting diodes. *Applied Optics*, v. 52, i. 10, p. 1992-1997, 2013.

INERBAEV, T. M., MASUNOV, A. E., KHONDAKER, S. I., DOBRINESCU, A., PLAMADĂ, A. V., KAWAZOE, Y. Quantum chemistry of quantum dots: Effects of ligands and oxidation. *The Journal of Chemical Physics*, v.131:044106, 2009.

ITO S., ZAKEERUDDIN, S. M., HUMPHRY-BAKER R., LISKA, P., CHARVET, R., COMTE, P., NAZEERUDDIN, M. K., PÉCHY, P., TAKATA, M., MIURA, H., UCHIDA, S., GRÄTZEL, M. High-Efficiency Organic-Dye- Sensitized Solar Cells Controlled by Nanocrystalline-TiO₂ Electrode Thickness. *Advanced Materials*, v. 18, i. 9, p. 1202-1205, 2006

JARA, D. H., STAMPLECOSKIE, K. G., KAMAT, P. V. J. Two Distinct Transitions in Cu_xInS₂ Quantum Dots. Bandgap versus Sub-Bandgap Excitations in Copper-Deficient Structures. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 7, p. 1452, 2018.

JIA, L., WANG, Y., NIE, Q., LIU, B., LIU, E., HU, X., FAN, J. Aqueous-synthesis of CuInS₂ core and CuInS₂/ZnS core-shell quantum dots and their optical properties. *Materials Letter*, v.200, p.27-30, 2017.

JIAN, Q., SHENG, X., LI, Y., FENG, X., XU, T. Rutile TiO₂ Nanowire-Based Perovskite Solar Cells. *Chemical Communications*, v.50, p.14720-14723, 2014.

JIANG, G., PAN, Z., REN, Z., DU, J., YANG, C., WANG, W., ZHONG, X. Poly(Vinyl Pyrrolidone): A Superior And General Additive In Polysulfide Electrolytes For High-Efficiency Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry*, v. 4, p. 11416-11421, 2016

JIANWEI, L., YEN-TING, K., KLABUNDE, K. J., ROCHFORD, C., JUDY, W., JUN, L. Novel Dye-Sensitized Solar Cell Architecture Using TiO₂ Coated Vertically Aligned Carbon Nanofiber Arrays. *Applied Materials and Interfaces*, v. 1, n. 8, p. 1645-1649, 2009.

KAGAN, C. R., MURRAY, C. B., Charge transport in strongly coupled quantum dot solids. *Nature Nanotechnology* v.10, 2015.

KAMAT, P. Quantum Dot Solar Cells: Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters. *The Journal of Physical Chemistry C*, v.112, p.18737-18753, 2008.

KAMAT, P. Manipulation of Charge Transfer Across Semiconductor Interface. A Criterion That Cannot be Ignored in Photocatalysts Design. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v.3, p.663-672, 2012.

KANG, M. G., RYU, K. S., CHANG, S. H., PARK, N. G., HONG, J. S., KIM, K. J. Dependence of TiO₂ Film Thickness on Photocurrent-Voltage Characteristics of Dye Sensitized Solar Cell. *Bulletin of Korean Chemical Society*, v.25, n. 5, 2004.

KASAP, S., CAPPER, P. *Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer Science & Business Media, 2006.

KIM, J. H., BAE, S., MIN, B., K. Impact of Absorber Layer Morphology on Photovoltaic Properties in Solution-Processed Chalcopyrite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 13, i. 1, p. 34-47, 2021.

KIM, M. R., MA, D. Quantum-Dot-Based Solar Cells: Recent Advances, Strategies and Challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v.6, p.85-99, 2015.

KIM, S. P., CHOI, M. Y., CHOI, H. C. Photocatalytic activity of SnO₂ nanoparticles in methylene blue degradation. *Materials Research Bulletin*, v.74, p.85-89, 2016.

KIM, Y. K., AHN, S. H., CHUNG, K., CHO, Y. S., CHOI, C. J. The Photoluminescence Of CuIn₂S₃ Nanocrystals: Effect Of Non-Stoichiometry And Surface Modification. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, p. 1516, 2012.

KNOWLES, K. E., HARTSTEIN, K. H., KILBURN, T. B., MARCHIORO, A., NELSON, H. D., WHITHAM, P. J., GAMELIN, D. R. Luminescent Colloidal Semiconductor Nanocrystals Containing Copper: Synthesis, Photophysics, and Applications *Chemical Reviews*, v. 116, i. 18, p. 10820, 2018.

KOMPAS, T., PHAM, V. H., CHE, T. N., The Effects of Climate Change on GDP by Country and the Global Economic Gains From Complying with The Paris Climate Accord. *Earth's Future*, v. 6, i. 8, p.1153-1173, 2018.

KOBOSKO, S. M., JARA, D. H., KAMAT, P. V. AgInS₂-ZnS Quantum Dots: Excited State Interactions with TiO₂ and Photovoltaic Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 9, p. 33379-33388, 2017.

KOBOSKO, S. M., KAMAT, P. V. Indium-Rich AgInS₂-ZnS Quantum Dots—Ag/Zn-Dependent Photophysics and Photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, p. 14336, 2018.

KROUPA, D. M., VÖRÖS, M., BRAWAND, N. P., MCNICHOLS, B. W., MILLER, E. M., GU, J., NOZIK, A. J., SELLINGER, A., GALLI, G., BEARD, M. C. Tuning colloidal quantum dot band edge positions through solution-phase surface chemistry modification. *Nature Communications*, v.8:15257, 2017.

KUMAR, S., NANN, T. Shape Control of II-IV Semiconductor Nanomaterials. *Small Journal*, v.2, n.3, p.316-329, 2006.

KUNDU, S., PATRA, A. Nanoscale Strategies for Light Harvesting. *Chemical Reviews*, v.117, n.2, p.712-757, 2016.

LEACH, A. D. P., MACDONALD, J. E. Optoelectronic Properties of CuInS₂ Nanocrystals and Their Origin. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 7, n. 572, 2016.

LEATHERDALE, C. A., WOO, W. K., MIKULEC, F. V., BAWENDI, M. G. On the Absorption Cross Section of CdSe Nanocrystal Quantum Dots. *American Chemical Society*, 2002.

LEE, D. U., KIM, D. H., CHOI, D. H., KIM, S. W., LEE, H. S., YOO, K., KIM, T. W. Microstructural and optical properties of Cd/Se/CdS/ZnS core-shell-shell quantum dots. *Optical Society of America*, 2015.

LEE, Y., HUANG, B., CHIEN, H. Highly Efficient Cdse-Sensitized Tio₂ Photoelectrode For Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell Applications. *Chemistry of Materials*, v. 20, n. 22, p. 6903–6905, 2008.

LEONTIADOU, M. A., TYRRELL, E. J., SMITH, C. T., VELAZQUEZ, D. E., PAGE, R., MILOSZEWSKI, P. O. J., WALSH, T., BINKS, D., TOMIĆ, S. Influence Of Elevated Radiative Lifetime On Efficiency Of Cdse/Cdte Typeii Colloidal Quantum Dot Based Solar Cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 159, p. 657-663, 2017.

LI, H., YANG, L., YANG, P., ZHAO, X. Au Nanoparticle-TiO₂ Hybrids for Efficient Electron Transport Layer in Perovskite Solar Cells. *Chemistry Letters*, v.48, n.7 p.682-685, 2019.

LI, L., DAOU, T. J., TEXIER, I., CHI, T. T. K., LIEM, N. Q., REISS, P. Highly Luminescent CuInS₂/ZnS Core/Shell Nanocrystals: Cadmium-Free Quantum Dots for In Vivo Imaging. *Chemical Materials*. v.29. p.2422-2429. 2009.

LI, X. B., TUNG, C. H. Semiconducting Quantum Dots for Artificial Photosynthesis. *Nature reviews chemistry*, v.2, p.160-173, 2018.

LIHONG, J., KERSHAW, S. V., YILIN, L., XIAODAN, H., YINGYING, L., ROGACH, A. L., MINGYUAN, G. Aqueous based semiconductor nanocrystals. *Chemical Reviews*, v.116, p.10623-10730, 2016.

LIU, J., HUA, E. Electronic structure and absolute band edge position of tetragonal AgInS₂ photocatalyst: A hybrid density functional study. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v.40, p.446-452, 2015.

LUKASIAK, L., JAKUBOWSKI, A. History of Semiconductor. *Journal of Telecommunications and Information Technology*. 2010.

MACDONALD, T. J., MANGE, Y. J., DEWI, M., MCFADDEN, A., SKINNER, W. W., NANN, T. Cation exchange of aqueous CuInS₂ quantum dots. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry. v.16. p.9455-9460. 2014.

MADAN, S., KAUR, A., KUMAR, J., BHATNAGAR, P. K., MATHUR, P. C. Study of relaxation dynamics of photogenerated excitons in CuInS₂ quantum dots. *MRS Communications*, v.4, p.1-5, 2014.

MAHAJAN, S. Defects in Semiconductors and their Effects on Devices. *Acta Materialia*, v.48, p.137-149, 2000.

MANSUR, H. S., GRIESER, F., URQUHART, R. S., FURLONG, D. N. Photoelectrochemical Behaviour of Q-state CdS_xSe_(1-x) Particles in Arachidic Acid Langmuir-Blodgett Films, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 91, i. 19, p.3399-3404, 1995.

MANSUR, H. S. Quantum dots and nanocomposites, *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2010.

MANSUR, H. S., MANSUR, A. A. P. Nano-photocatalysts based on ZnS quantum dots chitosan for the photodegradation of dye pollutants. 17th International Conference on Solid Films and Surfaces, 2015.

MANSUR, A. A. P., MANSUR, H. S., CARVALHO, S. M., LOBATO, Z. I. P., GUEDES, M. I. M. C., LEITE, M. F. Surface biofuncionalized CdS and ZnS quantum dot nanoconjugates for nanomedicine and oncology: to be or not to be nanotoxic. *International Journal of Nanomedicine*, 2016.

MANSUR, A. A. P., MANSUR, H. S., MANSUR, R. L., CARVALHO, F. G., CARVALHO, S. M. Bioengineered II-IV semiconductor quantum dot-carboxymethylcellulose nanoconjugates as multifunctional fluorescent nanoprobe for bioimaging live cells. *Spectrochimica Acta*, 2017.

MANSUR, A. A. P., CARVALHO, F. G., MANSUR, R. L., CARVALHO, S. M., OLIVEIRA, L. C., MANSUR, H. S. Carboxymethylcellulose/ZnCdS fluorescent quantum dot nanoconjugates for cancer cell bioimaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.96, p.675-686, 2017.

MANSUR, A. A. P., MANSUR, H. S., CARVALHO, S. M., CAIRES, A. J., One-Pot Aqueous Synthesis of Fluorescent Ag-In-Zn-S Quantum Dot/Polymer Bioconjugates for Multiplex Optical Bioimaging of Glioblastoma Cells. *Contrast Media and Molecular Imaging*. v.2017, 2017.

MANSUR, A. A. P., MANSUR, H. S., TABARE, C., PAIVA, A., CAPANEMA, N. S. V. Eco-Friendly Ag₂S/ZnS Quantum Dot Nanohybrids With Tunable Luminescent Properties Modulated By Ph-Sensitive Biopolymer For Potential Solar Energy Harvesting Applications. *Journal of Materials Science-Materials In Electronics*, v. 30, p. 1-16, 2019.

MO, D., HU, L., ZENG, G., CHEN, G., WAN, J., YU, Z., HUANG, Z., HE, K., ZHANG, C., CHENG, M. Cadmium-containing quantum dots: properties, applications, and toxicity. *Applied Microbiology and Biotechnology*.v.101, p.2713-2733, 2017.

MOHANTY, A. K., MISRA, M., DRZAL, L. T. *Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites*, CRC Press, 2005.

MORA-SERÓ, I., BISQUERT, J. Breakthroughs in the Development of Semiconductor-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v.1, p.3046-3052, 2010.

MOULDER, J. F., STICKLE, W. F., SOBOL, P. E., BOMBEN, K. D. Handbook of X-ray photoelectron.

NEAMEN, D. A. Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles. 3^a Edição. McGraw-Hill, 2003.

NELSON, H. D., LI, X., GAMELIN, D. R. J. Computational Studies Of The Electronic Structures Of Copper-Doped Cdse Nanocrystals: Oxidation States, Jahn–Teller Distortions, Vibronic Bandshapes, And Singlet–Triplet Splittings. The Journal of Physical Chemistry C, v. 120, p. 5714, 2016.

NORRIS, D. J., Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in cadmium selenide (CdSe) quantum dots. Tese de Doutorado. Massachusetts Institute of Technology, Dept. of Chemistry. 1995.

OLEZIAK, J. K., WELLER, H. Synthesis and Application of Colloidal CuInS₂ Semiconductor Nanocrystals. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 5, i. 23, p. 12221-12237, 2013.

OMAR. M. A. *Elementary solid state physics: Principle and Applications*. 2^a Edição. Addison-Wesley, 1975.

OTGONBAYAR, Z., KWANG, Y. C., WON-CHUN, O. Novel Micro and Nanostructure of a AgCuInS₂–Graphene–TiO₂ Ternary Composite for Photocatalytic CO₂ Reduction for Methanol Fuel. ACS Omega, v. 5, i. 41, p. 26389-26401, 2020.

OZGUR, U., ALIVOV, Y. I., TEKE, A., RESHCHIKOV, M. A., DOGAN, S., AVRUTIN, V., CHO, S. J., MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. Journal of Applied Physics, v.98, n.041301, 2005.

PAN, Z., MORA-SERÓ, I., SHEN, Q., ZHANG, H., LI, Y., ZHAO, K., WANG, J., ZHONG, C., BISQUERT, J. High-Efficiency “Green” Quantum Dot Solar Cells. Journal of the American Chemical Society, v. 136, pp. 9203-9210, 2014

PARK, J., KIM, S. CuInS₂/ZnS core/shell quantum dots by cation exchange and their blue-shifted photoluminescence. *Journal of Materials Chemistry*. v.21. p.3745-3750. 2011.

PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*, v.56, p.978-982, 1939.

PERERA, S. D., ZHANG, H., DING, X., NELSON, A., ROBINSON, R. D. Nanocluster Seed-Mediated Synthesis Of CuInS₂ Quantum Dots, Nanodisks, Nanorods, And Doped Zn-CuInS₂ Quantum Dots. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 0, p. 1-3, 2014.

PIERRET, R. F. *Semiconductor Devices Fundamentals*. 2^a Edição, Addison Wesley, 1996.

PONS, T., PIC, E., LEQUEUX, N., CASSETE, E., BEZDETAYA, L., GUILLEMIN, F., MARCHAL, F., DUBERTRET, B. Cadmium-Free CuInS₂/ZnS Quantum Dots for Sentinel Lymph Node Imaging with Reduced Toxicity. *ACS NANO*. v.4. n.5. p.2531-2538. 2010.

PRASAD, M., TAMBOLI, P., BHALEKAR, V., KADAM, V., ABRAHAM, J., RAJESH, C., PATHAN, H. Impact Of The Composition Of Polysulphide Electrolyte On The Photovoltaic Performance In Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *Materials Research Express*, v. 5, i. 066208, 2018.

RAEVSKAYA, A. R., PANASIUK, Y. V., STROYUK, O. L., KUCHMIY, S. Y., DZHAGAN, V. M., MILEKHIN, A. G., YERYUKOV, N. A., SVESHNIKOVA, L. A., RODYAKINA, E. E., PLYUSNIN, V. F., ZAHN, D. R. T. Spectral And Luminescent Properties Of ZnO–SiO₂ Core–Shell Nanoparticles With Size-Selected ZnO Cores. *RSC Advances*., 2014, 4, 63393.

RAEVSKAYA, A., ROZOVIK, O., NOVIKOVA, A., SELYSHCHEN, O., STROYUK, O., DZHAGAN, V., GORYACHEVA, I., GAPOKIN, N., ZAHN, D. R. T., EYCHMULLER, A. Luminescence And Photoelectrochemical Properties Of Size-Selected Aqueous Copper-Doped Ag–In–S Quantum Dots. *RSC Advances*, i. 8, p. 7550, 2018.

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

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

REGULACIO, M. D., WIN, K. Y., LO, S. L., ZHANG, S. Y., ZHANG, X., WANG, S., HAN, M. Y., ZHENG, Y. Aqueous synthesis of highly luminescent AgInS₂-ZnS quantum dots and their biological applications. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry. 2013.

REISS, P., PROTIERE, M., LI, L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Small*, v. 5, p. 154, 2009.

RICE, W. D., MCDANIEL, H., KLIMOV, V. I., CROOKER, S. A. Magneto-Optical Properties of CuInS₂ Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 5, p. 4105, 2014.

RÜHLE, S. Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells. *Solar Energy*, v.130, p.139-147, 2016.

SANEHIRA, E. M., MARSHALL, A. R., CHRISTIANS, J. A., HARVEY, S. P., CIESELSKY, P. N., WHEELER, L. M., SCHULZ, P., LIN, L. Y., BEARD, M. C., LUTHER, J. M. Enhanced mobility CsPbI₃ quantum dot arrays for record-efficiency, high-voltage photovoltaic cells. *Science Advances*, v.3, 2017.

SCHATKOSKI, V. M. Síntese e Caracterização de Nanopartículas semicondutoras com Estrutura tipo “Núcleo/Casca” Cd_xMn_{1-x}S/CdS Obtidas por rota coloidal aquosa. *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais*, 2011.

SCHRIER, M. D., ZEHNDER, D. A., TREADWAY, J. A., BARTEL, J. A. Preparation of stable, bright luminescent nanoparticles having compositionally engineered properties. *United States Patent, US 7,695,642 B2*, Abril, 2010.

SINGH, N., SALAM, Z., SUBASRI, A., SIVASANKAR, N., SUBRAMANIA, A. Development Of Porous TiO_2 Nanofibers By Solvasonication Process For High-Performance Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.179, p. 417-426, 2018.

SIVAKUMAR, D. S. P. Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts. *Chemical Engineering and Processing: Process Intesification*, v.97, p.112-133, 2015.

SWART, J. W. *Semicondutores: fundamentos, técnicas e aplicações*. 1ª Edição. Editora da Unicamp, 2008.

THANH, N. T. K., MACLEAN, N., MAHIDINNE, S. Mechanism of nucleation and growth of Nanoparticles in Solution. *Chemical Reviews*, 114, 7610-7630, 2014.

TOL. R. S. J. The Economic Effects of Climate Change. *Journal of Economics Perspectives*, v. 23, n. 2, p. 29-51, 2009.

TONGFA, L., LINFENG, L., MIN, H., YING, Y., LIJUN, Z., ANYI, M., HONGWEI, H. Critical parameters in $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ /carbon-based mesoscopic perovskite solar cell. *Journal of Power Souce*, v. 293, p. 533-538, 2015.

TRICOT, Y.M., FENDLER, J. H. Colloidal Catalyst-Coated Semiconductors in Surfactant Vesicles: In Situ Generation of Rh-Coated CdS Particles in Dihexadecylphosphate Vesicles and Their Utilization for Photosensitized Charge Separation and Hydrogen Generation. American Chemical Society, 1984.

TSOI, K. M., DAI, Q., ALMAN, B. A., CHAN, W. C. W. Are Quantum Dots Toxic? Exploring the Discrepancy Between Cell Culture and Animal Studies. *Accounts of Chemical research*, v.46, n.3, p.662-671, 2012.

TYAGI, J., GUPTA, H., PUROHIT, L. Cascade Structured $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{CdS}$ quantum dot sensitized solar cell. *Solid State Science*, v. 102, i. 106176, 2020.

VASUDEVAN, D., GADDAM, R. R., TRINCHI, A., COLE, I. Core-shell quantum dots: Properties and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier. p.395-404, 2015.

VIEZBICKE, B. D., PATEL, S., DAVIS, B. E., BIRNIE, D. P. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Physica Status Solidi B*, publicação online, 2015.

WANG, W., RAO, H., FANG, W., ZHANG, H., ZHOU, M., PAN, Z., ZHONG, X. Enhancing Loading Amount and Performance of Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells Based on Direct Adsorption of Quantum Dots from Bicomponent Solvents. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 10, i. 2, p. 229-237, 2019.

WASED, I. MATSUBARA, E. SHINODA, K. X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems. Springer-Verlag Dordrecht London New York, 2011.

WEIMING, Q., MINGSHENG, X., XI, Y., FEI, C., YAXIONG, N., JINGLIN, Z., HIDEO, I., HONGZHENG, C. Biomolecule-Assisted Hydrothermal Synthesis Of In_2S_3 Porous Films And Enhanced Photocatalytic Properties. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, i. 35, p. 13327-133333, 2011.

WENJIN, Y., SHIKUI, H., RUIXIANG, P., WEI S., HONGWEI, G., FAN, W., SHANWEN, T., MINGTAI W. CuIn₂S₂ Quantum Dots Synthesized By A Solvothermal Route And Their Application As Effective Electron Acceptors For Hybrid Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, p. 7570-7578, 2010.

WU, Y., CHAN, M. K. Y., CEDER, G. Prediction of semiconductor band edge positions in aqueous environments from first principles. *Physical Review*, v.83, i.235301, 2011.

WYPYCH, G. Handbook of Polymers. 2ª edição, ChemTec Publishing, 2016.

XIANG, W., XIE, C., WANG, J., ZHONG, J., LIANG, X., YANG, H., LUO, L., CHEN, Z. Studies on highly luminescent AgInS₂ and Ag-Zn-In-S quantum dots. *Journal of Alloys and Compounds*, v.588, p.114-121, 2014.

XIONG, W., YANG, G., WU, X., ZHU, J., Aqueous Synthesis of Color-Tunable CuInS₂/ZnS Nanocrystals for the Detection of Human Interleukin 6. *Applied Materials and Interfaces*, v.5, p.8210-8216, 2013.

XU, X. Q., SHEN, H., XU, J. R., XIE, M. Q., LI, X. J. The Colloidal Stability And Core-Shell Structure Of magnetite Nanoparticles Coated With Alginate. *Applied Surface Science*, v. 253, p. 2158-2164, 2006.

XU, Y., SCHOONEN, M. A. A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*, v.85, p.543-556, 2000.

YANG, G., WAN, X., LIU, Y., LI, R., SU, Y., ZENG, X., TANG, J. Luminescent Poly(vinyl alcohol)/Carbon Quantum Dots Composites with Tunable Água-Induced Shape Memory Behavior in Different pH and Temperature Environments. *Applied Materials and Interfaces*. v.8, p.34744-374745, 2016.

YANG, Y., ZHENG, Y., CAO, W., TITOV, A., HYVONEN, J., MANDERS, J. R., XUE, J., HOLLOWAY, P. H., QIAN, L. High-Efficiency Light-Emitting Devices Based On Quantum Dots With Tailored Nanostructures. *Nature photonics*, v. 9, p.259-266, 2015.

YANG, H. Systematic And Extensive Emission Tuning Of Highly Efficient Cu–In–S-Based Quantum Dots From Visible To Near Infrared. *Chemistry of Materials*, v. 31, p. 2627, 2019.

YOON, S. Y., KIM, J. H., JANG, E. P., LEE, S. H., JO, D. Y., KIM, Y., DO, Y. R.,

ZABAN, A., MICIC, O. I., GREGG, B. A., NOZIK, A. J. Photosensitization of Nanoporous TiO₂ Electrodes with InP Quantum Dots. *Langmuir*, v.14, p.3153-3156, 1998.

ZHANG, R., YANG, P., WANG, Y., Facile synthesis of CuInS₂/ZnS quantum dots with highly near-infrared photoluminescence via phosphor-free process. *Journal of Nanoparticle Research*, publicação online, 2013.

ZHANG, J., ZHOU, P., LIU, J., Y, J. New Understanding Of The Difference Of Photocatalytic Activity Among Anatase, Rutile And Brookite TiO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, p. 20382-20386, 2014.

ZHAO, L. M., MENG, Q. Y., FAN, X. B., YE, C., LI, X. B., CHEN, B., RAMAMURTHY, V., TUNG, C. H., WU, L. Z. Photocatalysis with Quantum Dots and Visible Light: Selective and Efficient Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds through a Radical Relay Process in Água. *Angewandte Chemie International Edition*, v.56, p.3020-3024, 2017.

ZHAO, H., ROSEI, F., Colloidal Quantum Dots for Solar Technologies. *Chem*, v. 3, i. 2, p. 229-259, 2017.

ZHENG, Z., HAINING, J., PENG, Y., ZHIMING, W. Recent Progress Towards Quantum Dot Solar Cells with Enhanced Optical Absorption. *Nanoscale Research Letters*, v. 11, n. 26, 2016.

11. Apêndice

11.1. Análise Estatística de Variância (ANOVA)

As conclusões sobre a significância das diferenças entre as médias foram baseadas nas seguintes relações:

$P \leq \alpha$: médias são estatisticamente diferentes.

$P \geq \alpha$: médias não são estatisticamente diferentes.

Tabela 11.1 - Análise estatística de variância (ANOVA) do tamanho dos pontos quânticos CIS_6%_1:2_1TT e CIS_10%_1:2_1TT, $\alpha = 0,05$.

	Grau de liberdade	Soma dos quadrados	Média quadrada	F	P
Amostras	1	0,61	0,61	1,74	0,19
Erro	173	60,96	0,35		
Total	174	61,57			

Visto que $P (0,19) > \alpha (0,05)$, a variação da porcentagem de cobre nas amostras de CIS não influenciou significativamente os tamanhos dos PQs.

Tabela 11.2 - Análise estatística de variância (ANOVA) do tamanho dos pontos quânticos CIS_6%_1:2_1TT e CIS_10%_1:2_1TT, $\alpha = 0,05$.

	Grau de liberdade	Soma dos quadrados	Média quadrada	F	P
Amostras	1	0,56	0,56	2,25	0,13
Erro	175	43,36	0,25		
Total	176	43,92			

Visto que $P (0,13) > \alpha (0,05)$, a variação da razão In:S nas amostras de CIS não influenciou significativamente os tamanhos dos PQs.

Tabela 11.3 - Análise estatística de variância (ANOVA) do tamanho dos pontos quânticos CIS_6%_1:1_1TT e ZCIS_6%_1:1_1/1TT, $\alpha = 0,05$.

	Grau de liberdade	Soma dos quadrados	Média quadrada	F	P
Amostras	1	60,95	60,95	181,44	0
Erro	198	66,51	0,33		
Total	199	127,46			

Visto que $P(0) < \alpha(0,05)$, o crescimento da casca de ZnS nas amostras de CIS, formando ZCIS, influenciou significativamente os tamanhos dos PQs.

Tabela 11.4 - Análise estatística de variância (ANOVA) do V_{OC} dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com diferentes densidades de ZCIS, $\alpha = 0,05$.

	Grau de liberdade	Soma dos quadrados	Média quadrada	F	P
Amostras	3	14347	4782,33	2,81	0,11
Erro	8	13638,67	1704,83		
Total	11	27985,67			

Visto que $P(0,11) > \alpha(0,05)$, a variação na densidade de sensibilização do fotoeletrodo de TiO_2 não influenciou significativamente a V_{OC} .

Tabela 11.5 - Análise estatística de variância (ANOVA) do J_{SC} dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com diferentes densidades de ZCIS, $\alpha = 0,05$.

	Grau de liberdade	Soma dos quadrados	Média quadrada	F	P
Amostras	3	1747,31	582,43	62,94	6,60E-6
Erro	8	74,02	9,25		
Total	11	1821,34			

Visto que $P(0,60E-6) < \alpha(0,05)$, a variação na densidade de sensibilização do fotoeletrodo de TiO_2 influenciou significativamente a J_{SC} .

Tabela 11.6 - Análise estatística de variância (ANOVA) do V_{OC} dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com e sem adição de etanol, $\alpha = 0,05$.

	Grau de liberdade	Soma dos quadrados	Média quadrada	F	P
Amostras	2	76658	38329	20,58	0,002
Erro	6	11172	1862		
Total	8	87830			

Visto que $P (0,002) < \alpha (0,05)$, a adição de etanol na sensibilização do fotoeletrodo de TiO_2 influenciou significativamente a V_{OC} .

Tabela 11.7 - Análise estatística de variância (ANOVA) do J_{SC} dos fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com e sem adição de etanol, $\alpha = 0,05$.

	Grau de liberdade	Soma dos quadrados	Média quadrada	F	P
Amostras	2	20926,82	10463,41	412,48	3,76E-7
Erro	6	152,2	25,36		
Total	8	21079,02			

Visto que $P (3,76E-7) < \alpha (0,05)$, a adição de etanol na sensibilização do fotoeletrodo de TiO_2 influenciou significativamente a J_{SC} .