



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

RODOLFO FELIX DE SÁ

**PLATAFORMAS OPTICAMENTE ATIVAS BASEADAS EM PONTOS QUÂNTICOS
DE CdTe PARA DIODOS EMISSORES DE LUZ**

Recife

2019

RODOLFO FELIX DE SÁ

**PLATAFORMAS OPTICAMENTE ATIVAS BASEADAS EM PONTOS QUÂNTICOS
DE CdTe PARA DIODOS EMISSORES DE LUZ**

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

Área de Concentração: Materiais não-metálicos

Orientadora: Beate Saegesser Santos

Co-Orientador: Rogério Tavares Ribeiro

Recife

2019

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

S111p Sá, Rodolfo Felix de
Plataformas opticamente ativas baseadas em pontos quânticos de CdTe
para diodos emissores de luz / Rodolfo Felix de Sá. – 2019.
53 f.: il., fig., tab.

Orientador: Beate Saegesser Santos.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN,
Ciência de Materiais, Recife, 2019.
Inclui referências.

1. Materiais não metálicos. 2. Pontos quânticos. 3. Dispositivos emissores
de luz. 4. Filmes finos. I. Santos, Beate Saegesser (orientador). II. Título.

620.19

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2021 - 184

RODOLFO FELIX DE SÁ

**PLATAFORMAS OPTICAMENTE ATIVAS BASEADAS EM PONTOS QUÂNTICOS
DE CdTe PARA DIODOS EMISSORES DE LUZ**

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

Aprovada em: 05/12/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Beate Saegesser Santos (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Maria Goreti Carvalho Pereira (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Adriana Fontes (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho a Deus por tudo, a meu pai, José Francisco Vieira de Sá, meus irmãos, Rafael Felix de Sá e Rodrigo Felix de Sá, ao meu tio Libório Gonçalo Vieira de Sá e minha namorada Thamires Gois da Silva, por todo apoio dado.

A Dra. Beate Saegesser Santos e Dr. Rogério Tavares Ribeiro, por compartilharem seus conhecimentos comigo.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida.

A minha família, meu pai José Francisco Vieira de Sá, meus irmãos Rafael Felix de Sá e Rodrigo Felix de Sá, por sempre me apoiarem, incentivarem e estarem presentes em todos os momentos. E em especial a minha mãe Maria Lúcia Felix de Sá (in memoriam), que foi uma grande professora de química.

A minha namorada, Thamires Gois da Silva, por todo incentivo e apoio para conclusão da pós-graduação.

Ao meu tio Libório, minha tia Natália, meus primos Victor, Pedro Henrique e Luiz Felipe, por me acolherem e me acomodarem durante todo o período da pós-graduação.

A minha orientadora professora Dra. Beate Saegesser, por todos os conselhos, incentivos e apoio para conclusão deste trabalho.

Às diversas colaborações de laboratórios de pesquisas no Departamento de Química Fundamental, no Departamento de Física e no Departamento de Ciências Farmacêuticas da UFPE, entre eles Dimitri, Otávio, Rodrigo e outros que não foram citados, que contribuíram para a execução da pesquisa.

Por fim, a todos que estiveram presentes em minha vida, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Dentre as tecnologias mais utilizadas em iluminação de displays atualmente observam-se os a base de cristais líquidos (Liquid Crystal Display, LCD). Para a funcionalidade do LCD necessita-se de uma iluminação de fundo, a qual apresenta ainda certo grau de desperdício de luz no local. Uma das soluções que vem sendo testadas para a resolução da problemática é o uso de diodos emissores de luz (LED's) a base de pontos quânticos (PQs). Estes componentes ópticos exibem iluminação com coloração bem definida, economizando energia e retirando a necessidade de uso de filtros de cor. No Brasil estes materiais ópticos ainda estão em fase inicial e o presente estudo consiste na construção de um dispositivo baseado na deposição de multicamadas de filmes finos opticamente ativos constituídos por pontos quânticos (PQs) de CdTe para utilização no desenvolvimento de diodos emissores de luz por métodos convencionais e de baixo custo. Para tanto, filmes finos de ZnO foram depositados sobre placa camada condutora de óxido de estanho e índio (ITO) por dois métodos: (1) por eletrodeposição utilizando-se diferentes fontes de Zn^{2+} em meio aquoso (Nitrato de Zinco e Cloreto de Zinco) e (2) por deposição através da técnica de *spin coating* de ZnO obtido por síntese coloidal. PQs de CdTe foram obtidos em meio coloidal aquoso contendo cisteamina como agente estabilizante. Os sistemas coloidais, bem como os filmes foram caracterizados por difração de raio-X, espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção eletrônica. Ambos os métodos de deposição de ZnO foram confirmados utilizando-se o precursor $Zn(NO_3)_2$. Já para o precursor $ZnCl_2$ não foram obtidos resultados satisfatórios. Para as placas eletrodepositadas, foram realizadas análises de espectroscopia Raman, não obtendo sucesso na identificação das frequências vibracionais sugerindo camadas muito finas. Os PQs CdTe foram depositados pelo método de *dip coating* após modificações na superfície dos filmes de ZnO, utilizando o ligante bifuncional ácido mercaptosuccínico. Para detectar a deposição da camada de PQs, realizou-se uma comparação do espectro de absorção e emissão do PQ em suspensão aquosa e depositado sobre as superfícies do ITO/ZnO, onde o perfil espectral dos PQs permaneceu idêntico ao original. Os resultados em conjunto demonstram que a montagem da primeira parte do dispositivo almejado (eletro injetor e camada opticamente ativa) foi bem sucedida, aplicando-se metodologias de deposição simples e métodos coloidais aquosos.

Palavras-chave: pontos quânticos; dispositivos emissores de luz; filmes finos.

ABSTRACT

Among the technologies most commonly used in display lighting today, are those based on Liquid Crystals (LCD). For the LCD functionality, white backlighting is required, and the current displays still present some degree of light waste on the shining spot. One of the solutions that has been tested to solve the problem is the use of quantum dot LEDs (PQs) as the source of wavelength controlled and bright light. These materials display illumination with the three well-defined color bands, saving energy and removing the need for color filters. In Brazil QD based LED devices are still in their early stages and the present study consists of the construction of a device based on the multilayer deposition of optically active thin films composed of CdTe quantum dots (PQs) to be applied in the development of low cost light emitting diodes. For this purpose, thin films of ZnO were deposited on indium tin oxide glass plates (ITO) by two methods: (1) by electrochemical deposition using different sources of Zn²⁺ in aqueous medium (using Zinc Nitrate and Zinc Chloride) and (2) by deposition of colloidal ZnO nanocrystals by applying the spin coating technique. CdTe PQs were prepared in aqueous colloidal medium containing cysteamine as the stabilizing agent. Colloidal systems as well as films were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy and electron absorption (or emission) spectroscopy. Both ZnO deposition methods were confirmed using the precursor Zn(NO₃)₂. For the ZnCl₂ precursor no satisfactory results were obtained. For the electrodeposited plates, Raman spectroscopy analyzes were performed, not succeeding in identifying the expected ZnO vibrational frequencies, suggesting very thin layers. CdTe PQs were deposited by the dip coating method after surface modifications of the ZnO films using the mercaptosuccinic acid bifunctional binder. To detect the deposition of the QDs' layer, the absorption and emission spectra of the colloidal QDs prior and after their deposition on the ITO / ZnO surfaces were compared. Results show that spectral profiles of the CdTe QDs remained identical to the original ones. The results together demonstrate that the assembly of the first part of the desired device (the electron injection / active optic layer) was successful, by applying simple deposition methodologies and aqueous colloidal preparation methods.

Keywords: quantum dots; light emitting devices; thin films.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Descrição esquemática da distribuição energética de sólidos, os que são caracterizados eletricamente pelas posições energéticas relativa das bandas e pelos distanciamentos entre bandas (band gap).	16
Figura 2 -	Representação esquemática de um éxciton ligado formado em um material semiconductor e os processos de a) recombinação direta b) recombinação indireta com eventual geração de foto ou fóton/fônon.	18
Figura 3 -	Comparação entre lâmpada de LED comum com material semiconductor macroscópico e lâmpada de LED com pontos quânticos.	21
Figura 4 -	Tamanhos diferentes de pontos quânticos de mesma composição emitem colorações distintas. A imagem mostra sistemas coloidais contendo PQs de CdSe/ZnS onde o tamanho dos PQs reduz da direita para a esquerda.	22
Figura 5 -	Representação esquemática de um diodo feito a partir da junção P-N (a) e símbolo elétrico que representa um diodo (b).	23
Figura 6 -	a) Esquema de uma zona de depleção de carga induzida numa junção P-N. b) Esquema ilustrando a recombinação de buracos e elétrons numa junção tipo P-N.	23
Figura 7 -	a) Tipos de arquiteturas desenvolvidas para LEDs e OLEDs descritas na literatura. b) Estrutura híbrida-QD-inorgânica do tipo 4 QLED invertida que se destacou devido às suas eficiências recordes e brilho, contendo algumas monocamadas de QDs intercaladas entre uma camada de transporte de elétrons de óxido metálico inorgânico e uma camada de transporte de orifícios orgânicos.	25
Figura 8 -	Esquema simplificado da recombinação de elétrons e buracos em arquitetura de diodos emissores de luz.	26
Figura 9 -	Etapas observadas na formação de filmes finos pelo processo de <i>spin coating</i>	29
Figura 10 -	Processo de deposição por <i>dip coating</i> : 1 – Imersão; 2 – Início; 3 – Deposição e Secagem; 4 – Secagem; 5 – Evaporação.	30
Figura 11 -	Ilustração de montagem da célula eletroquímica utilizada neste estudo.	32
Figura 12 -	Esquema a arquitetura almejada para a montagem do LED e de ambas as etapas de preparação realizadas neste estudo.	35
Figura 13 -	Diagrama de Pourbaix (V / V_{NHE} versus pH) do Zinco.	36
Figura 14 -	Gráfico da cronoamperimetria utilizada para deposição do filme fino de nanopartículas de ZnO sobre eletrodo de ITO.	37
Figura 15 -	Imagem do filme levemente branco eletrodepositado no ITO e padrão de difração típico das amostras depositadas sobre ITO visando a obtenção de ZnO utilizando-se $[Zn^{2+}] = 5$ mmol e tempo de deposição 300s. Os dois picos indexados correspondem ao ZnO (wurtzita) e os indentificados correspondem ao filme de ITO sobre a placa vítrea.	37

Figura 16 -	Espectro de espalhamento Raman de ZnO comercial. Acima de 800 cm^{-1} não foi observada frequência ativa.	38
Figura 17 -	Observando a região espectral característica de ZnO no material depositado via eletroquímica através de microscopia Raman. (a) imagem confocal da placa na interface do filme (parte mais escura refere-se ao filme); imagem evidenciando a região espectral entre 1034 e 1074 cm^{-1} (b) e entre 356 e 455 cm^{-1} (c).	39
Figura 18 -	Imagem fotográfica da placa de ITO com filme eletrodepositado usando uma concentração de $[\text{Zn}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e o padrão de difração de Raios X do mesmo, com. Alguns picos foram identificados.	40
Figura 19 -	Padrão de difração de Raios X do filme eletrodepositado (Figura 18) após aquecimento a 500°C por 15 minutos.	41
Figura 20 -	Imagem fotográfica de filme fino depositado sobre ITO pelo método <i>spin coating</i> e seu respectivo padrão de difração de raios X.	42
Figura 21 -	Espectro de absorção eletrônica do ITO e do ITO/ZnO depositado por <i>spin coating</i>	43
Figura 22 -	Luminescência apresentada pelos filmes depositados ITO/ZnO/PQs sob excitação de luz UV (365 nm). Imagem de 7 placas mantidas num dessecador sob vácuo.	44
Figura 23 -	Espectros de emissão e excitação dos PQs de CdTe-Cis utilizados neste estudo (a) em suspensão aquosa e (b) depositados sob ITO/ZnO.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de E_g de vários semicondutores de bandgap indireto (i) ou direto (d). materiais com E_g no infravermelho hachurados em laranja; no visível hachurados em verde e no ultravioleta, em violeta.	18
Tabela 2 - Elementos formadores dos compostos semicondutores, descritos através de seu grupo (II B-12, III A (13) ao VI (16)), símbolo (Ex. Zn-Zinco, Cd-Cádmio)), nome (Ex.: Boro, Alumínio) e número atômico (Ex.: 5, 6). Os elementos marcados, são considerados semimetais, portanto características dos metais e não-metals.	19
Tabela 3 - Reagentes e materiais utilizados	31
Tabela 4 - Proporções de reagentes e condições experimentais utilizadas na eletrodeposição do ZnO.	32

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo Geral	15
2.2	Objetivos Específicos	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1	Semicondutores	16
3.2	Diodos Emissores de Luz	22
3.3	QLEDs	24
3.4	As multicamadas	25
3.4.1	Camada de Óxido de Índio e Estanho	27
3.4.2	Camada de Óxido de Zinco	27
3.5	Montagem do LED	28
4	METODOLOGIA	31
4.1	Preparação dos Substratos	31
4.2	Síntese do ZnO por via eletroquímica	31
4.3	Síntese do ZnO por método coloidal	33
4.4	Deposição do ZnO coloidal por <i>spin coating</i>	33
4.5	Preparação de PQs de CdTe	33
4.6	Deposição dos PQ sobre os filmes de ZnO por <i>dip coating</i>	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1	Deposição eletroquímica de ZnO sobre ITO	35
5.2	Deposição de ZnO sobre ITO via técnica <i>spin coating</i>	41
5.3	Deposição dos PQs de CdTe por <i>dip coating</i>	43
6	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	46
6.1	Conclusão	46
6.2	Perspectivas	46
	REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

A luz é um item primordial para os seres humanos. Antes do domínio do fogo pelo homem, este dependia totalmente da luz natural para poder realizar suas tarefas do dia a dia, até mesmo na pré-história. Desde então, vários artefatos foram sendo elaborados e desenvolvidos, passando da fibra vegetal e gordura animal como combustível para iluminação, a parafina do derivado do petróleo, a iluminação a gás até a descoberta da iluminação elétrica por Thomas Edison em 1879, que vem ser a principal fonte de iluminação artificial (New Light, 2012).

A lâmpada desenvolvida por Thomas Edison, emite luz através do aquecimento de um filamento de carbono. E baseado nesse estudo, surgiu as lâmpadas incandescentes, utilizando filamento de tungstênio, permitindo uma potência luminosa superior à de Thomas Edison (Harris, 1993).

O desenvolvimento e uso de nanomaterias (partículas, filmes e fios contendo tamanho entre 1 e 100 nanômetros) apresentam-se como a área em crescente potencial por suas propriedades especiais, oferecendo novas oportunidades técnicas e comerciais. Os materiais nanoestruturados apresentam aplicações em campos tão diversificados como a óptica, bioquímica, química, mecânica, eletrônica e optoeletrônica. Nestes dois últimos campos principalmente, componentes essenciais para dispositivos, são compostos de materiais semicondutores, ou seja, que se apresentam condutância intermediária entre os materiais condutores e os isolantes. Com a necessidade de novos produtos miniaturizados e tecnologias mais eficientes, a busca por novos materiais semicondutores entra cada vez mais no campo dos nanomateriais.

Em 1891, Eugene G. Acheson estabeleceu um processo comercial para um novo material feito pelo homem, o carbeto de silício (SiC), que ele denominou "*carborundum*". O processo de síntese foi realizado em um forno de alta temperatura eletricamente aquecido, em que vidro (dióxido de silício, SiO₂) e carvão (carbono, C) reagiram para formar SiC de acordo com a reação química (Almeida, 2013).

Em 1907, Henry Joseph Round (1881 - 1966) realizou bastante estudos com o SiC para o possível uso como detectores de estado sólido retificadores. A partir daí Round notou que a luz foi emitida a partir de um cristalito de SiC usado para lixa abrasiva. Daí então, nasceu o primeiro diodo emissor de luz. Naquela época, as

propriedades do material eram mal controladas e o processo de emissão não era bem compreendido (Almeida, 2013).

O desenvolvimento de dispositivos emissores de luz mais eficientes é elevado para as indústrias do setor de iluminação. Os diodos emissores de luz são fontes de luz baseados em materiais semicondutores, que apresentam elevada eficiência, longo tempo de vida e elevada robustez. O fenômeno é designado eletroluminescência, ocorrendo a temperatura ambiente (Matos *et. al.*, 2017).

As tecnologias utilizadas em iluminação se expandem para o campo de displays (tablets, smartphones e touch-screens), que atualmente tem a Liquid Crystal Display (LCD) como o modo mais utilizado. Para a funcionalidade do LCD uma iluminação de fundo, branca, é submetida a camadas de filtros polarizadores (um para cada cor: vermelho, verde e azul) que permitem, ou não, a passagem de determinada cor a ser emitida pelo pixel naquele momento. O LCD apresenta o ponto negativo pelo fato apresentar desperdício de luz, pois a maior parte da luz gerada será bloqueada. A solução apresentada para a resolução da problemática é o uso de LED's a base de pontos quânticos (PQs), que exhibe uma iluminação com as três bandas de cor bem definidas, economizando energia ao não possuir a região do espectro onde há sobreposição dos filtros e, como consequência, gerar imagens mais realistas (Almeida, 2013).

Como materiais semicondutores nanoestruturados, os pontos quânticos (PQs), apresentam dimensões nanométricas (3 – 10 nm) tais que se encontram em regime de confinamento quântico. Estes destacam-se por exibirem banda de emissão estreita (< 50 nm) e sintonizável, na região do ultravioleta, visível e infravermelho, com alta eficiência quântica de emissão. Atualmente, pontos quânticos de materiais semicondutores podem ser processados e produzidos por meio de técnicas coloidais de baixo custo, principalmente os de composição II-VI. Devido a essas características, pontos quânticos atraem a atenção dos pesquisadores para uso em dispositivos optoeletrônicos: lasers, fotodetectores, células solares e diodos emissores de luz (Bae *et.al.*, 2013).

Neste sentido, o presente trabalho visa a montagem de um diodo emissor de luz (LED), tendo como componente óptico PQs de CdTe. O grupo de pesquisas Nanotecnologia Biomédica/UFPE já possui bastante experiência na preparação de PQs II-VI em meio coloidal aquoso através de métodos preparativos simples e de baixo custo. A arquitetura do LED foi seguida a partir de trabalho já descrito na

literatura, aplicando uma sucessiva deposição de materiais inorgânicos para a obtenção do componente óptico: (1) placas vítreas contendo superfície de material condutor a base de óxido de índio e estanho (ITO) como substrato transparente; (2) filme nanométrico de ZnO para junção e condução de elétrons injetados através do ITO e (3) PQs de CdTe, depositados sobre o filme de ZnO, como elemento óptico emissor.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver plataformas de filmes sucessivos nanoestruturados contendo pontos quânticos de CdTe, como material opticamente ativo para desenvolvimento de diodos emissores de luz.

2.2 Objetivos Específicos

Sintetizar nanopartículas em forma de sanduíche sobre substrato de ITO, seguindo a seguinte sequência:

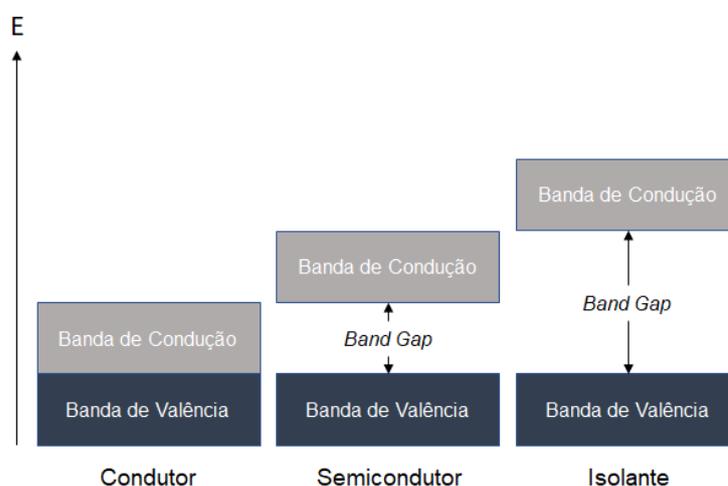
- Obtenção de filmes finos de ZnO tanto por eletrodeposição em célula eletroquímica quanto por deposição de nanopartículas coloidais de ZnO através da técnica de *spin coating*;
- Caracterização dos filmes por difração de raio-X;
- Caracterização dos filmes por espectroscopia microscopia Raman;
- Caracterização dos filmes por espectroscopia de eletrônica absorção;
- Caracterização eletroquímica.
- Obtenção de filmes finos de PQs de CdTe.
- Caracterização dos filmes por espectroscopia de emissão e absorção.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Semicondutores

Materiais semicondutores são compostos usualmente cristalinos e que apresentam composições químicas específicas e similares às de cerâmicas, ou seja, compostos de elementos metálicos e não metálicos. Sua configuração eletrônica de adensamento de níveis eletrônicos semelhantes resulta na formação de bandas de energia, semipreenchidas ou totalmente preenchidas. A distribuição destes níveis, bem como o distanciamento energético entre as bandas de energia (denominado de *band gap*) estão relacionadas à composição química dos materiais. Dependendo da faixa energética deste distanciamento entre as bandas o material pode ser caracterizado como isolante, semicondutor ou condutor. A última banda preenchida denomina-se banda de valência e a primeira logo em seguida, é conhecida por banda de condução. A Figura 1 apresenta a classificação de materiais sólidos de acordo com sua capacidade de conduzir ou não eletricidade. Pelo fato das distâncias energéticas entre as bandas de condução e de valência serem acessíveis através de excitação na região de radiação ultravioleta ou visível, os materiais semicondutores apresentam propriedades elétricas que são intermediárias entre aquelas apresentadas pelos materiais condutores e pelos isolantes.

Figura 1 - Descrição esquemática da distribuição energética de sólidos, os que são caracterizados eletricamente pelas posições energéticas relativa das bandas e pelos distanciamentos entre bandas (*band gap*).



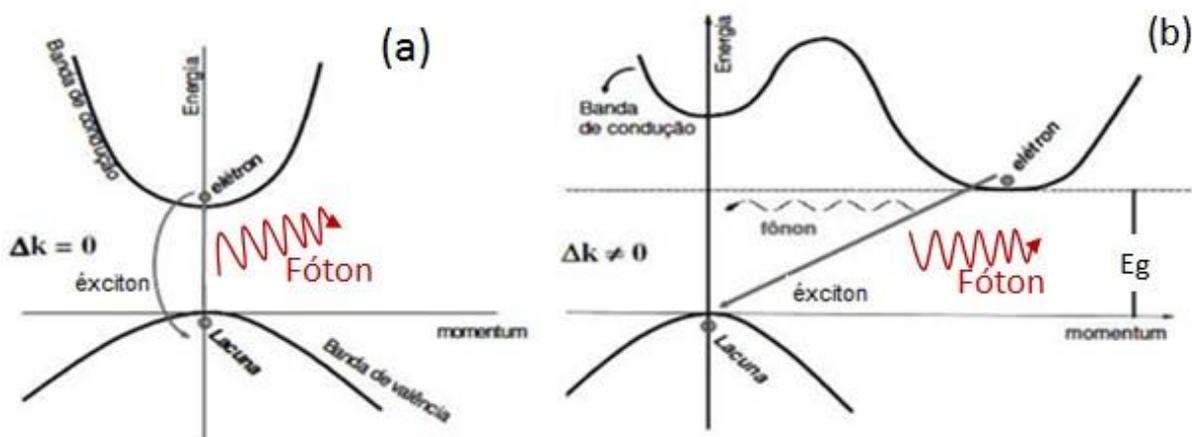
Fonte: O autor (2019)

De uma maneira geral, materiais semicondutores são sólidos nos quais à temperatura (T) próximas a 0 K (zero Kelvin) seus elétrons preenchem toda a banda de valência (BV), e a banda de condução (BC) fica totalmente vazia, funcionando nessa situação como um material isolante. Quando $T > 0$ K, elétrons da BV podem ganhar energia térmica suficiente para popularem a BC vazia. Essa passagem de elétrons para a BC deixa na BV estados que se comportam como portadores de carga positiva, chamados buracos. Os elétrons na BC são caracterizados como os portadores de carga negativa. Os elétrons na BC e os buracos na BV produzem corrente elétrica sob a ação de um campo elétrico (Oliveira, 2005). Entre as bandas de condução e de valência existe uma zona energética proibida, chamada de *band gap* (E_g). A facilidade de ocorrer condução elétrica está diretamente relacionada à esta diferença energética do *band gap*. Assim, para materiais onde E_g não existe, a condução é máxima, e estes são denominados de condutores. Por outro lado, em materiais semicondutores possuem valores de E_g intermediários ($0 < E_g \leq 3$ eV) e materiais isolantes usualmente $E_g > 3$ eV (Mora *et. al.*, 2010).

O elétron na BC pode apresentar uma interação coulombiana com seu buraco na BV formando um par elétron-buraco, também conhecido como éxciton. Ao retornar da BC para a BV, o elétron libera energia, configurando a energia de emissão do éxciton (Oliveira, 2005). A Figura 2 representa, como um éxciton se comporta em um semicondutor de a) banda direta e b) banda indireta. A recombinação direta dar-se pela posição entre as bandas de valência e banda de condução pareadas, e no relaxamento dos elétrons excitados se dá a emissão de um fóton, sendo favorável. Já na recombinação indireta há um distanciamento entre as bandas, onde no relaxamento dos elétrons excitados se dá a emissão de um fóton mais um fônon (Giroto, 2012). A recombinação direta satisfaz na emissão de fóton.

Existe um grande número de materiais semicondutores, sendo o Silício, Si, um dos semicondutores mais utilizados. Mas para algumas devidas aplicações específicas, pode-se requerer semicondutores diferentes, como é o caso para dispositivos ópticos, detectores, dispositivos de alta frequência, entre outros. Cada semicondutor apresenta sua característica própria: *band gap*, parâmetros constantes, massa específica e sua estrutura podendo ser direta ou indireta. A Tabela 1 apresenta os valores de E_g dos semicondutores, e a relação de *gap direto* e *gap indireto* (Kittel, 2005) e em qual região do espectro eletromagnético ele absorve.

Figura 2 - Representação esquemática de um éxciton ligado formado em um material semiconductor e os processos de a) recombinação direta b) recombinação indireta com eventual geração de foto ou fóton/fônon.



Fonte: Giroto (2012)

Tabela 1 - Valores de E_g de vários semicondutores de bandgap indireto (i) ou direto (d). materiais com E_g no infravermelho hachurados em laranja; no visível hachurados em verde e no ultravioleta, em violeta.

Semicondutor	Band gap	E_g (eV)		Semicondutor	Band gap	E_g (eV)	
		0 K	300 K			0 K	300 K
Ge	I	0,744		Diamante	i	5,4	
InAs	D	0,43	0,36	SiC (hex)	I	3,0	-
Tc	D	0,33	-	CdS	d	2,582	2,42
HgTe	D	0,3	-	Cu2O	d	2,172	-
SnTe	d	0,3	0,18	CdSe	d	1,840	1,74
PbS	D	0,286	0,34-0,37	AlSb	i	1,65	1,60
InSb	D	0,23	0,17	CdTe	d	1,607	1,44
PbTe	I	0,190	0,29	GaAs	d	1,52	1,43
PbSe	I	0,165	0,27	InP	d	1,42	1,27
α Sn	D	0,00	0,00	Si	I	1,17	1,11

Fonte: Adaptado Kittel (2005)

O éxciton formado possui um tempo de vida curto, cerca de alguns nanosegundos, acarretando em um processo de decaimento energético para a BV (recombinação excitônica). O excesso de energia pode ser dissipado de duas maneiras: pela vibração da rede cristalina, por meio da emissão de fônons

(decaimento não radiativo) e/ou pela emissão de fótons com energia inferior aos da radiação incidente (decaimento radiativo) (Lourenço *et. al.*, 2006).

Os materiais semicondutores não chegam a possuir a condutividade dos metais (condutores), entretanto, possuem algumas características que os tornam especiais. As propriedades elétricas desses materiais são extremamente sensíveis à presença de impurezas, independentemente da concentração. Neles as ligações são predominantemente covalentes, e em consequência altamente direcionais. Os elétrons estão localizados entre os átomos ao longo da direção da ligação, sendo impossível se moverem através do cristal, a menos que exista energia térmica suficiente para separá-los do seu estado. Dentre os tipos de semicondutores, tem-se os intrínsecos, encontrado em seu estado natural, sendo mais comum os elementos da IV A, e extrínsecos, decorrem da introdução de impurezas, comumente entre ligações de elementos trivalentes e pentavalentes III A e V A, e bivalentes e hexavalentes II B e VI A. A Tabela 2 apresenta os grupos II B, III A, IV A, V A e VI A (Mora *et. al.*, 2010).

Tabela 2 - Elementos formadores dos compostos semicondutores, descritos através de seu grupo (II B-12, III A (13) ao VI (16)), símbolo (Ex. Zn-Zinco, Cd-Cádmio), nome (Ex.: Boro, Alumínio) e número atômico (Ex.: 5, 6). Os elementos marcados, são considerados **semimetais**, portanto características dos metais e não-metais.

II B (12)	III A (13)	IV A (14)	V A (15)	VI A (16)
	B Boro 5	C Carbono 6	N Nitrogênio 7	O Oxigênio 8
	Al Alumínio 13	Si Silício 14	P Fósforo 15	S Enxofre 16
Zn Zinco 30	Ga Gálio 31	Ge Germânio 32	As Arsênio 33	Se Selênio 34
Cd Cádmio 48	In Índio 49	Sn Estanho 50	Sb Antimônio 51	Te Telúrio 52
Hg Mercúrio 80	Tl Tálio 81	Pb Chumbo 82	Bi Bismuto 83	Po Polônio 84

Fonte: Mora *et. al.* (2010)

Existem dois tipos de semicondutores extrínsecos, o tipo N e o tipo P. O tipo N, é o que possui elétrons extras os quais migram de uma área carregada negativamente

para uma área carregada positivamente no material. Já o semicondutor tipo P, é o que possui portadores de carga positivos extras, portanto, os elétrons conseguem saltar de lacuna em lacuna, de uma área negativa para uma área positiva, como resultado as lacunas aparentam mover-se de uma área positiva para uma área negativa (Novoa *et.al.*, 2009). A junção P-N caracteriza a formação de um diodo. Dependendo das características dos materiais e dopagem dos semicondutores há uma gama de dispositivos eletrônicos variantes do diodo, que são amplamente empregados em dispositivos e circuitos integrados eletrônicos, que revolucionaram totalmente as indústrias de produtos eletrônicos e de computadores ao longo das últimas duas décadas. Esses materiais estão sendo usados em muitas áreas com aplicação para diodos emissores de luz (LED) (Lee *et. al.*, 2004), transistores (Fortunato *et. al.*, 2005), entre outros.

Quando materiais semicondutores se encontram em tamanho nanométrico (a depender da composição, entre 1 e 20 nm) podem entrar num regime energético único, denominado de regime de confinamento quântico. O confinamento quântico altera de forma significativa as propriedades ópticas dos materiais, pois os leva a ter uma estrutura eletrônica que consiste em estados discretos, assemelhando-se aos estados eletrônicos de átomos e moléculas, diferente dos quasi-contínuos de energia presentes em semicondutores tipo *bulk* (Efros *et. al.*, 1996). Nesta condição, nanocristais, com confinamento tri-dimensional são denominados pontos quânticos (PQs, do inglês quantum dots) e que possuem propriedades ópticas e eletrônicas dependendo de forma, energia de potencial de confinamento e tamanho (Santos *et. al.*, 2008). Devido a esses efeitos, a emissão de luz destas nanopartículas pode ser ajustadas através das faixas espectrais ultravioleta, visível e infravermelho próximo (Ugarte *et. al.*, 2012).

Os pontos quânticos possuem muitas vantagens que os tornam interessantes para várias aplicações ópticas (Ugarte *et. al.*, 2012):

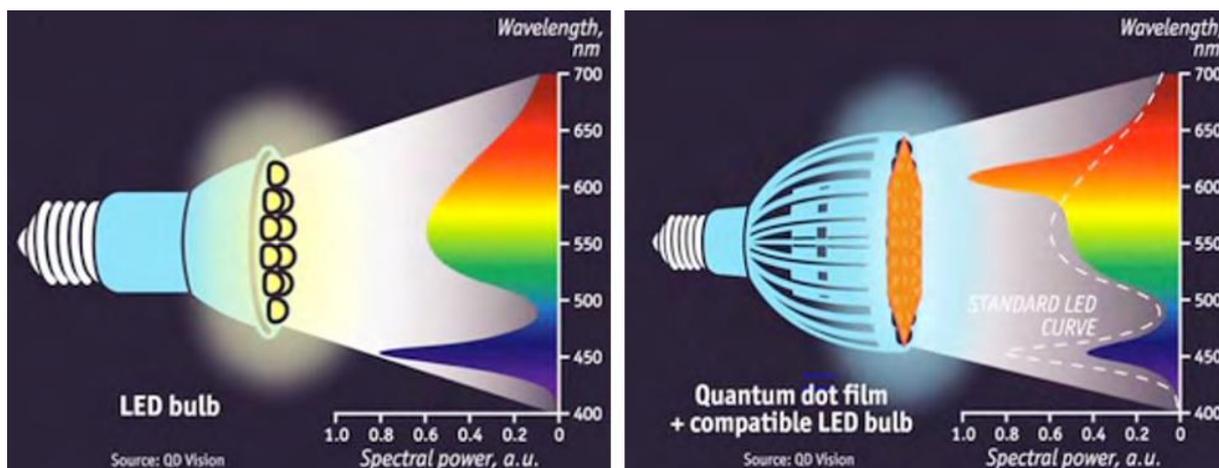
- (i) emissão de luz dependente da composição e sintonizável desde o ultravioleta ao infravermelho ($\lambda = 380 - 1200$ nm);
- (ii) apresentam simetria e espectros de emissão estreito e amplo espectro de absorção, permitindo que uma única fonte de luz possa ser usada para excitar pontos quânticos multicolor simultaneamente sem sobreposição de sinal;
- (iii) apresentam uma emissão brilhante e altos rendimentos quânticos na região do visível;

(iv) tempo de vida dos estados excitados que dão origem a fluorescência em pontos quânticos é de cerca de 10 a 40 ns;

Por essas razões, os pontos quânticos vêm sendo empregados como componentes ópticos na produção de células solares (Sogabe *et. al.*, 2016), diodos emissores de luz (Supran *et.al.*, 2013 – Bae *et.al.*, 2013 – Bae *et.al.*, 2014) e lasers (Bimberg *et. al.*, 2003), detectores (Pisanic II *et. al.*, 2014), entre outros.

Os pontos quânticos podem ser usados para ajustar a qualidade da iluminação branca, com a adição de pontos quânticos luminóforos aos fósforos usados na fabricação do LED, é possível obter luz branca mais quente. A Figura 3 apresenta o espectro de emissão de uma lâmpada LED comum e uma lâmpada LED montada utilizando-se pontos quânticos.

Figura 3 - Comparação entre lâmpada de LED comum com material semiconductor macroscópico e lâmpada de LED com pontos quânticos.



Fonte: Ugarte (2012)

Para aplicações optoeletrônicas, os pontos quânticos são utilizados na forma de pós cristalinos ou na forma de filmes nanométricos depositados sobre superfícies específicas. Os PQs na forma de pós podem ser preparados em solução através de métodos coloidais, com o tamanho do nanocristal sendo determinado pelas condições experimentais aplicadas na síntese. Com um mesmo ponto quântico, por exemplo o CdSe/ZnS, é possível obter emissão de luz de várias colorações diferentes (Figura 4), isso se dá ao fato das diferenças dos tamanhos dos pontos quânticos. Quanto maior o diâmetro do ponto quântico, maior é o comprimento de onda.

Figura 4 - Tamanhos diferentes de pontos quânticos de mesma composição emitem colorações distintas. A imagem mostra sistemas coloidais contendo PQs de CdSe/ZnS onde o tamanho dos PQs reduz da direita para a esquerda.

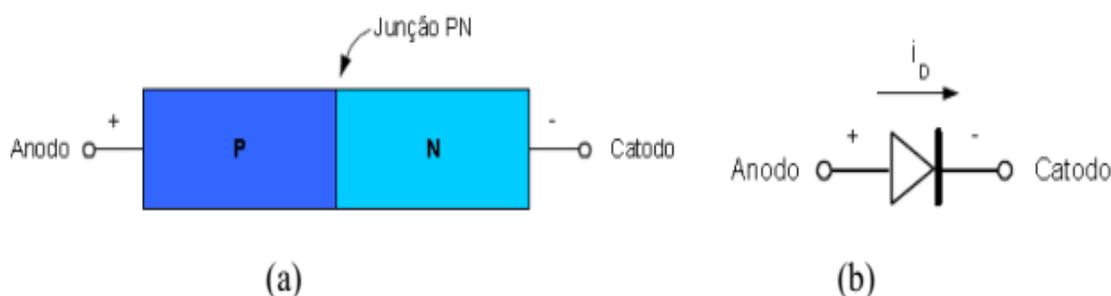


Fonte: Atkins (2012)

3.2 Diodos Emissores de Luz

O LED (do inglês Light Emitting Diode, ou Diodo Emissor de Luz) é um dispositivo formado por uma junção de semicondutores do tipo P (buracos extras) e semicondutores do tipo N (elétrons extras) que, quando sujeito a um campo elétrico, emite luz (Benevides *et.al.*, 2010). Um semicondutor do tipo p é criado quando elementos trivalentes (Índio, Boro, Alumínio) são usados para dopar semicondutores puros, como Si e Ge. Já os semicondutores do tipo n são criados quando elementos pentavalentes (Arsênio, Antimônio, Fósforo) são usados para dopar semicondutores puros. Segundo Nova (2009), diodo é o tipo mais simples de dispositivo semicondutor, feito da combinação de materiais capazes de conduzir corrente elétrica. De acordo com Pinto (2013), o estímulo causado pela corrente elétrica nos diodos é unidirecional, isto é, praticamente só é produzida luz, se a corrente passar pelo diodo na direção “certa”, ou seja, do ânodo (polo positivo) para o cátodo (polo negativo), como ilustrado na Figura 5.

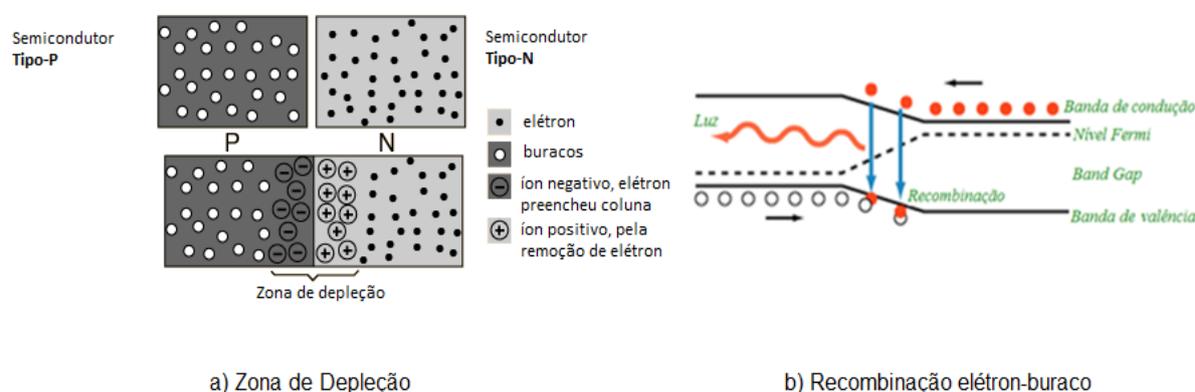
Figura 5 - Representação esquemática de um diodo feito a partir da junção P-N (a) e símbolo elétrico que representa um diodo (b).



Fonte: Pinto (2013)

Quando não se aplica voltagem ao diodo, elétrons do semiconductor tipo N preenchem os buracos do semiconductor tipo P, formando a zona de depleção que separa as duas camadas, como apresentado na Figura 6(a). Em uma zona de depleção não há como ocorrer condução de corrente, pois não existem nem lacunas livres nem elétrons livres (Novoa *et. al.*, 2009). Como pode ser observado na Figura 6.b), a emissão de luz em um LED ocorre quando há a passagem de um elétron da banda de condução do material semiconductor para a banda de valência, ou seja, seguida de emissão de energia, na forma de um fóton (Benevides *et. al.*, 2010). Dependendo das impurezas na rede cristalina de cada semiconductor, essa impureza influenciará no comprimento de onda do fóton emitido, recaindo ele sobre o espectro visível.

Figura 6 - a) Esquema de uma zona de depleção de carga induzida numa junção P-N. b) Esquema ilustrando a recombinação de buracos e elétrons numa junção tipo P-N.



Fonte: O autor (2019)

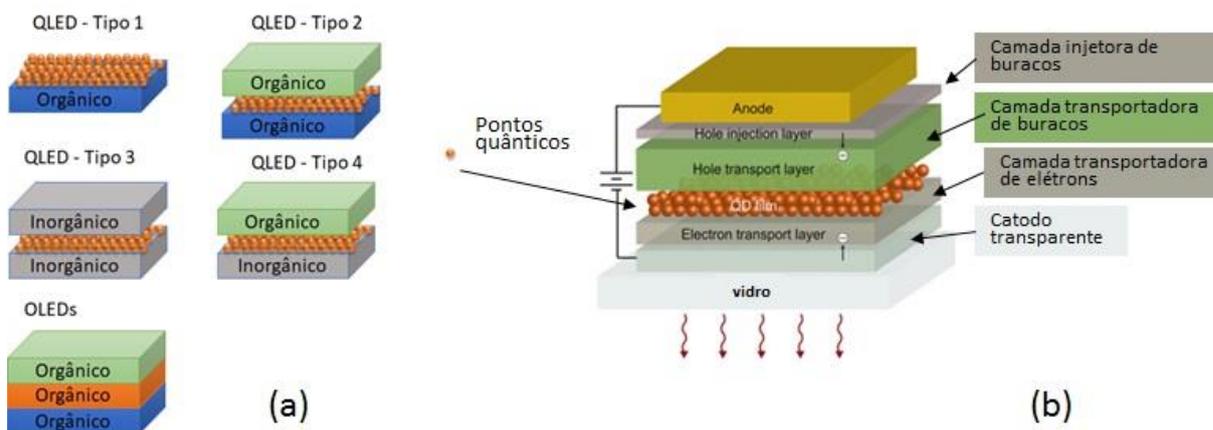
Na busca de inovações para o mercado opto-eletrônico, desde os anos 90 surgiram os primeiros resultados das pesquisas sobre a utilização de pontos quânticos de semicondutores como componentes ópticos em LEDs, denominados QLEDs. A inovação do sistema mostrou um potencial de maior brilho e nitidez nas imagens, produzindo LEDs de coloração branca.

3.3 QLEDs

QLEDs podem ser descritos como dispositivos emissores de luz utilizando-se como componente óptico pontos quânticos de materiais semicondutores, dispostos entre dois eletrodos, que injetam carga numa série de camadas ativas intercaladas entre si (Supran *et. al.*, 2013). Os primeiros estudos sobre os semicondutores de pontos quânticos de CdSe em diodos emissores de luz foram realizados nos anos 90, e desde então diferentes montagens de componentes foram testadas na literatura. Importante salientar que semicondutores orgânicos também vem sendo bastante utilizados como componentes ópticos, surgindo os dispositivos emissores de luz orgânicos (OLEDs) (Ruhstaller *et. al.*, 2011). A formação de componentes ópticos híbridos orgânicos/inorgânicos para dispositivos emissores de luz mais eficientes/de baixo custo também vem ainda sendo amplamente pesquisada. A Figura 7 (a) e (b) apresenta o conjunto de possibilidades descritas até o momento na literatura.

A primeira tentativa apresentava uma arquitetura tipo 1 utilizou como base condutora o Óxido de Índio e Estanho, PQ, Camada Transportadora de Buracos (a base de filmes poliméricos) e Metal (ITO/PQ/CTB/Metal)(Colvin *et.al.*, 1994 – Dabbousi *et. al.*, 1995). O desempenho dos QLEDs melhorou desde sua demonstração inicial, devido aos resultados da evolução das arquiteturas de dispositivos (Supran *et. al.*, 2013) que podem variar: (i) o número de camadas, (ii) a espessura de cada camada e (iii) os materiais usados em cada uma das camadas (Quirino, 2007). O tipo 1, caracteriza-se por só uma camada de pontos quânticos, e uma camada de material orgânico, entre os dois eletrodos. Não tão eficiente, o tipo 1 força o ponto quântico a desempenhar os papéis de transporte de cargas e o de emissão de luz. No tipo 2, a camada de pontos quânticos fica entre duas camadas orgânicas transportadoras de cargas, compreendendo assim uma monocamada de PQ na interface da bicamada orgânica.

Figura 7 - a) Tipos de arquiteturas desenvolvidas para LEDs e OLEDs descritas na literatura. b) Estrutura híbrida-QD-inorgânica do tipo 4 QLED invertida que se destacou devido às suas eficiências recordes e brilho, contendo algumas monocamadas de QDs intercaladas entre uma camada de transporte de elétrons de óxido metálico inorgânico e uma camada de transporte de orifícios orgânicos.



Fonte: Supran (2013)

No tipo 3, a camada de pontos quânticos agora fica entre duas camadas inorgânicas transportadoras de cargas, que podem potencialmente levar a uma melhor estabilidade do dispositivo no ar e devem permitir passagem de densidade de corrente mais elevadas, portanto, emissão mais brilhante. No tipo 4, a camada de pontos quânticos fica entre uma camada inorgânica e uma camada orgânica. Já nos OLEDs, camadas de transportadores de carga e de emissão de luz são compostas por materiais orgânicos (Quirino, 2007).

De acordo com Supran *et. al.* (2013) e Bae *et. al.* (2014), a arquitetura que melhor apresentou configurações é a de Tipo 4. Altas eficiências são obtidas, sendo, até então, comparadas com dispositivos já comercializados no mercado.

Bae *et. al.* (2013) relata que essa arquitetura de dispositivo resulta em injeção altamente eficiente pela camada transportadora de cargas em pontos quânticos, indicando que eles servem como centros primários de recombinação de éxcitons durante a operação do dispositivo. Um exemplo de arquitetura que utiliza a estrutura híbrida de pontos quânticos inorgânica do tipo 4 está apresentada na Figura 7.b.

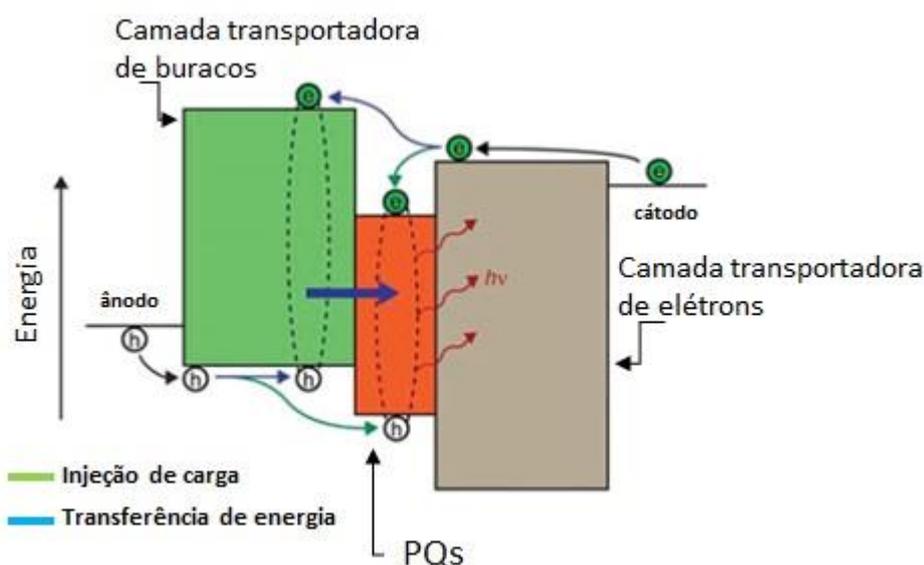
3.4 As multicamadas

Os QLEDs são construídos a partir da sobreposição em camadas de uma série de filmes finos, depositados sequencialmente. De acordo com a arquitetura do Tipo 4, na Figura 7, são necessárias as seguintes camadas de filmes finos:

- Ânodo: eletrodo transparente que dará injeção de elétrons. Ex.: ITO;
- Camada transportadora de elétrons: terá a função de auxiliar no transporte de elétrons dentro do dispositivo. Ex.: ZnO, 2-(4-bifenil)-5-(4-tert-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol (butil-PBD), tris(8-hydroxyquinolato)alumínio (Alq₃);
- Camada eletroluminescente: além de apresentar a cor do dispositivo auxilia no transporte de carga. Ex.: Pontos Quântico;
- Camada transportadora de buracos: terá a função de auxiliar no transporte de buracos dentro do dispositivo. Ex.: CBP (4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl), NiO_x.
- Cátodo: eletrodo metálico que irá refletir a luz. Ex.: Alumínio, Magnésio.

A Figura 8 representa esquematicamente a recombinação de elétrons e buracos na arquitetura dos QLED's dos tipos 2, 3 e 4.

Figura 8 - Esquema simplificado da recombinação de elétrons e buracos em arquitetura de diodos emissores de luz.



Fonte: Supran et. al. (2013)

A seguir, uma descrição mais detalhada sobre alguns dos filmes finos.

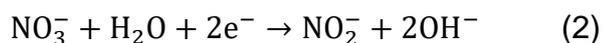
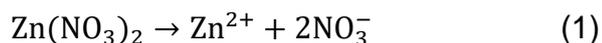
3.4.1 Camada de Óxido de Índio e Estanho

O óxido de índio estanho ou In_2O_3 dopado com Sn ($\text{Sn}:\text{In}_2\text{O}_3$), comumente indicado como ITO, é um óxido condutor transparente (TCO), ou seja, em forma de filme fino, é condutor e a luz visível pode passar facilmente através dele. Os TCOs são apenas uma categoria da família mais ampla de Condutores Eletrônicos Transparentes (TECs). A microestrutura do ITO depende fortemente da temperatura do substrato usada durante a deposição. Revestimentos depositados à temperatura ambiente em vidro ou em filme de polímero são amorfos. Os revestimentos de ITO depositados a temperaturas elevadas são parcial ou totalmente cristalinos (Lippens *et. al.*, 2012).

3.4.2 Camada de Óxido de Zinco

O óxido de zinco (ZnO) está sendo um material de bastante interesse entre os pesquisadores, sobretudo por suas aplicações em materiais optoeletrônicos devido ao seu *band-gap* ($E_g \sim 3,3$ eV a 300 K) e também por apresentar uma grande energia de ligação de éxcitons (60~meV) (Özgür *et. al.*, 2005, 2018). O ZnO absorve no espectro UV e permite que fótons de energia mais baixa se desloquem até a camada absorvedora (Wellings *et. al.*, 2008). Pode ser utilizado como condutor do tipo-N devido a defeitos intrínsecos por conta de defeitos relacionados à estequiometria na rede cristalina (presença de vacâncias de oxigênio e zinco intersticial). As técnicas de crescimento para produção de ZnO citadas na literatura incluem: pulverização catódica (Gao *et. al.*, 2004), deposição química de vapor orgânico de metal (MOCVD) (Pan *et. al.*, 2006), deposição por laser pulsado (Villanueva *et. al.*, 2006), epitaxia por feixe molecular (Özgür *et. al.*, 2018), evaporação por feixe de elétron (Giri *et. al.*, 2007), oxidação térmica (Noothongkaew *et. al.*, 2013), pirólise (Lehraki *et. al.*, 2012), deposição de banho químico (Taunk *et. al.*, 2015), eletrodeposição (Wellings *et. al.*, 2008 – Li *et. al.*, 2011 – Gu *et. al.*, 2007 – Goux *et. al.*, 2005 – Mahalingam *et. al.*, 2005 – Fahoume *et. al.*, 2006 – Al-Hardan *et. al.*, 2013), síntese coloidal (Alvarado *et. al.*, 2013), etc.

Na eletrodeposição, a formação do filme de ZnO se dá a partir das seguintes reações 1 - 3:



Após dissolver nitrato de zinco em água, os grupos aniônicos NO_2^- e OH^- são formados. Com o íon Zn^{2+} combinando com os íons hidroxila, ocorrerá a formação de hidróxido de zinco, que quando oxidado, dá formação de óxido de zinco e água (Mahalingam *et. al.*, 2005).

Os semicondutores de compostos binários do grupo II-VI cristalizam adotando a estrutura cúbica tipo blenda de zinco cúbica ou a estrutura hexagonal tipo wurtzita, onde cada ânion é cercado por quatro cátions nos cantos de um tetraedro, e vice-versa. Em condições ambientais, o ZnO, apresenta-se em uma estrutura cristalina hexagonal wurtzita com os parâmetros de rede $a = 3.2458 \text{ \AA}$ e $c = 5.2006 \text{ \AA}$ ($c/a = 1.6022$) (Özgür *et. al.*, 2005 – Fahoume *et. al.*, 2006). E por Li *et. al.* (2011) confirmasse que o ZnO pode ser obtido eletroquimicamente na estrutura wurtzita.

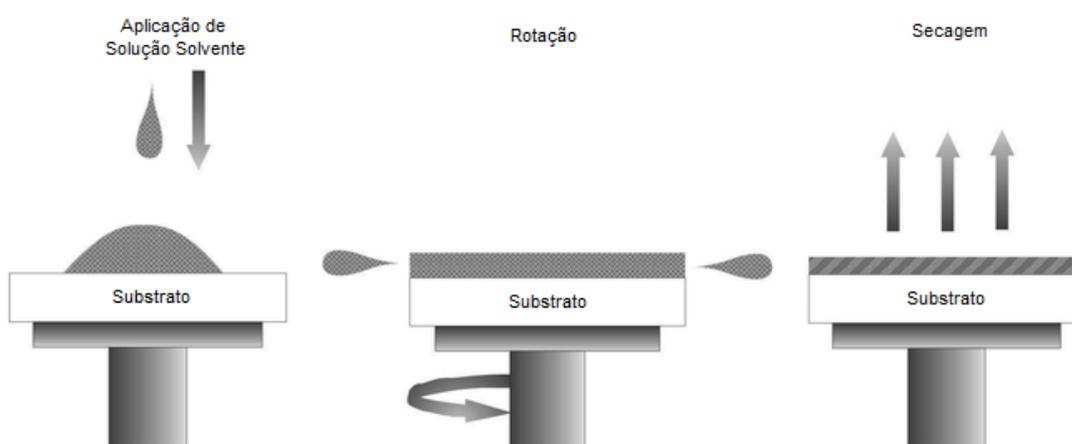
3.5 Montagem do LED

As técnicas comumente utilizadas para fabricação de LEDs são o método de crescimento de cristal de *Czochralski*, seguido do processo de epitaxia em fase líquida (*LPE - Liquid Phase Epitaxy*), fotorresistência por *spin coating* e recozimento e evaporação a vácuo (Made How).

Para experimentos laboratoriais, as buscas para fabricação dos LED's são para técnicas de menor custo e maior facilidade de obtenção das camadas. A eletrodeposição é um método econômico e de uso intensivo de máquina para a preparação de materiais metálicos nanocristalinos e nanofásicos. A baixa temperatura de processamento minimiza a interdifusão ou a reação química (Bicelli *et. al.*, 2008). A espessura do filme pode ser controlada de acordo com os parâmetros para a eletrodeposição: concentração de solução, tempo de deposição, temperatura e potencial aplicado. A eletrodeposição segue as definições da eletrólise, que é a reação química de oxirredução provocada pela passagem de corrente elétrica em meio aquoso ou ígnea (aquecimento até ser fundido), onde o material que deseja reduzir será alocado no cátodo (eletrodo negativo) e o material a ser oxidado será alocado no ânodo (eletrodo positivo).

Já a deposição pela técnica conhecida por *spin coating* tem sido utilizado há várias décadas para a obtenção de filmes finos. Processo típico que envolve depositar uma pequena porção do material sobre o centro do substrato, rotacionando em alta velocidade. A aceleração centrípeta fará com que o material depositado se espalhe para a borda do substrato, deixando uma camada fina do material na superfície. A espessura final do filme e outras propriedades dependerão da natureza do material (viscosidade, taxa de secagem, tensão superficial, entre outros) e dos parâmetros escolhidos para o processo de rotação. Um dos fatores mais importantes no revestimento é a repetibilidade, já que sutis parâmetros que definem o processo de rotação podem resultar em variações no filme revestido (*Spin Coating Theory*). A Figura 9, ilustra como se dar o processo de deposição dos filmes finos por *spin coating*.

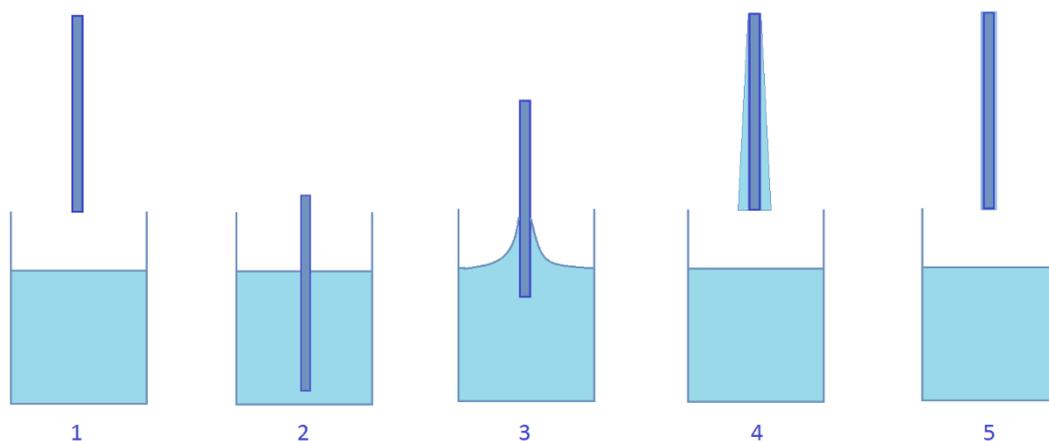
Figura 9 - Etapas observadas na formação de filmes finos pelo processo de *spin coating*.



Fonte: O autor (2019)

O processo de deposição de filmes conhecido como *dip coating*, consiste basicamente em mergulhar-se um substrato dentro de uma solução com certa viscosidade por um certo período de tempo; de forma a deixar tempo de interação suficiente do substrato com a solução de revestimento, e depois retirá-lo da mesma com uma velocidade controlada e constante, de modo que não tenha qualquer tipo de interferência (Carvalho *et. al.*,1999 – Brinker, 2013). O processo de deposição é dividido em 5 estágios: imersão, *start-up*, deposição, secagem e evaporação. A Figura 10 ilustra detalhadamente como ocorre o processo.

Figura 10 - Processo de deposição por *dip coating*: 1 – Imersão; 2 – Início; 3 – Deposição e Secagem; 4 – Secagem; 5 – Evaporação.



Fonte: O autor (2019)

A arquitetura escolhida como teste para montagem de um LED utilizando-se pontos quânticos no presente estudo, usou a sequência de camadas aplicada por Bae *et. al.* (2014). Estes autores reportaram a geração a luz branca eficiente a partir da mistura de diferentes PQs baseados na composição binária CdSe e montagem tipo 4. Como camadas transportadoras de elétrons foi aplicado o filme de ZnO de espessura nanométrica. A continuidade da arquitetura prevê o uso do polímero 4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl (CBP), como camada transportadora de buracos. Como material emissor teste para a arquitetura escolhida foram aplicados pontos quânticos de CdTe.

4 METODOLOGIA

A primeira etapa deste trabalho foi a preparação dos filmes finos das nanopartículas de ZnO em substratos de ITO, adquiridos comercialmente, usando o método de eletrodeposição e pelo método de síntese coloidal seguido pela deposição *por spin coating*. A lista de reagentes utilizados no presente trabalho, segue na Tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes e materiais utilizados

Reagente	Procedência	Pureza
Acetato de Zinco Diidratado	Synth	Mín. 99,5%
Acetona	Vetec	Mín. 99,5%
Acetonitrila	Vetec	Mín. 99,8%
Ácido Mercaptossuccínico	Aldrich	≥ 99%
Álcool Metílico	Química Moderna	Mín. 99,8%
Cloreto de Zinco	Vetec	Mín. 97%
Hidróxido de Potássio	Dinâmica	Mín. 85%
Nitrato de Sódio	Vetec	Mín. 99,5%
Nitrato de Zinco Hexahidratado	Aldrich	≥ 98%
Tolueno	Química Moderna	Mín. 98%

Fonte: O autor (2019)

Para a deposição dos filmes foi utilizado o substrato transparente ITO (condutividade 30 Ω).

4.1 Preparação dos substratos

Os substratos utilizados de ITO passaram por uma limpeza em ultrassom, onde ficaram mergulhados em solução de acetona. O tempo de sonificação foi de 3 min para cada lado do substrato, sendo posteriormente enxaguados com água deionizada. Após a limpeza, os substratos estavam prontos para a deposição de ZnO por via eletroquímica e por síntese coloidal, seguido de deposição por *spin coating*.

4.2 Síntese do ZnO por via eletroquímica

As sínteses eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT128N utilizado o *software* Nova 1.11.

A síntese seguiu os estudos de Goux *et. al.* (2005), Al-Hardan *et. al.* (2013), Welling *et. al.* (2008) e Fahoume *et. al.* (2006).

A solução de eletrodeposição utilizada nos experimentos, segue conforme a Tabela 4:

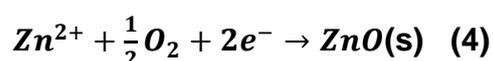
Tabela 4 - Proporções de reagentes e condições experimentais utilizadas na eletrodeposição do ZnO.

Reagentes	Faixa de Concentração	Temperatura	pH	Tempo ddp	Volume
ZnCl ₂ -NaCl	5 mmol - 0,1 mol	80°C (±2°C)	~ 5	300	20 mL
ZnCl ₂ -NaCl	10 mmol - 0,1 mol	80°C (±2°C)	~ 5	600	20 mL
Zn(NO ₃) ₂ -NaNO ₃	5 mmol - 0,1 mol	80°C (±2°C)	~ 5	300	20 mL
Zn(NO ₃) ₂ -NaNO ₃	10 mmol - 0,1 mol	80°C (±2°C)	~ 5	600	20 mL

Fonte: O autor (2019)

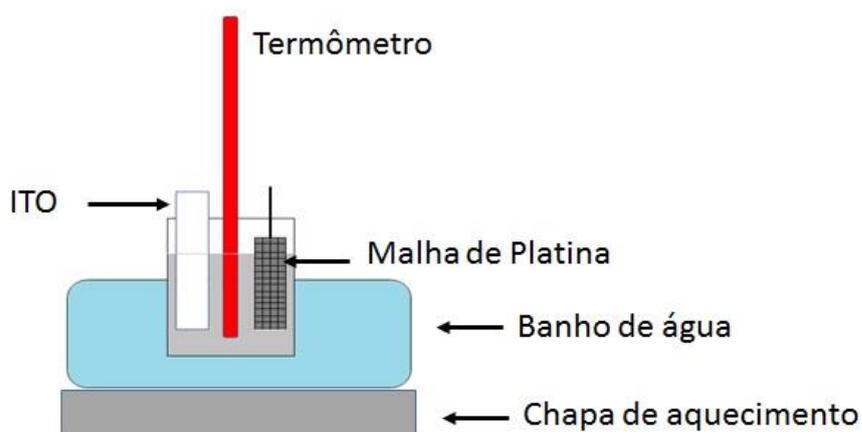
A eletrodeposição foi realizada com uma célula de dois eletrodos, onde substratos de vidro condutor ITO, foi o eletrodo de trabalho, uma rede de Platina (Pt) foi o contra eletrodo e eletrodo de referência. O processo utilizado foi a cronoamperimetria, onde a voltagem foi fixada em -1,7 V. A solução foi mantida a 80°C utilizando um banho de água.

A reação de deposição no eletrólito pode ser escrita como:



A célula eletroquímica termostatazida utilizada nas medidas foi montada conforme a Figura 11.

Figura 11 - Ilustração de montagem da célula eletroquímica utilizada neste estudo.



Fonte: O autor (2019)

4.3 Síntese do ZnO por método coloidal

A síntese seguiu a metodologia utilizada por Alavarado *et. al.* (2013), onde dissolveu-se 0,8977g de KOH em 100 mL de álcool metílico, sendo posteriormente aquecido a 60°C. A solução foi colocada sob agitação constante por 30 minutos. Uma solução a parte contendo 2,107g de acetato de zinco diidratado em 60 mL de água deionizada foi preparada. Logo após, a solução de zinco foi adicionada a solução de KOH sendo aquecida a 60°C e agitada por 90 minutos, para obtenção de um sistema sol gel homogêneo. Os sistemas coloidais foram utilizados sem lavagem do material.

4.4 Deposição do ZnO coloidal por *spin coating*

As nanopartículas de ZnO sintetizadas por método coloidal, foram depositadas nos substratos de ITO por *spin coating*. A rotação foi fixada em 2000 rpm.

4.5 Preparação de PQs de CdTe

Pontos quânticos de CdTe estabilizados com cisteamina (CdTe/Cis) foram fornecidos pelo grupo de pesquisas Nanotecnologia Biomédica, e seguiu a metodologia de preparo de Mattos *et. al.* (2017). As suspensões foram caracterizadas através de espectroscopia de absorção (Evolution 600, Thermo) e por espectroscopia de emissão e excitação (LS55, Perkin Elmer). Para as análises as amostras foram diluídas na proporção 1:10 com água destilada.

4.6 Deposição dos PQ sobre os filmes de ZnO por *dip coating*

A deposição foi realizada adaptando-se a metodologia de dos Santos (2016), a qual deixa a superfície a ser depositada imersa e incubada *overnight* numa solução contendo agente funcionalizante tipo mercaptoalquila e após retirada e lavagem, a superfície é imersa e mantida numa suspensão contendo os PQs.

No presente estudo utilizou-se como agente funcionalizante o ácido mercaptosuccínico (MSA) a 0,1 mol/L. As moléculas ligantes bifuncionais apresentam os grupos funcionais tiol e carboxila, facilitando a ligação entre os pontos quânticos

de CdTe e o filme fino de ZnO. Os filmes foram imersos por 24 h na solução, e posteriormente lavados com acetonitrila e tolueno e, então, imersos por 48 h na dispersão de PQs de CdTe/Cis. Após a deposição, o ITO/ZnO/PQs, foi lavado em tolueno e seco em argônio. Os sistemas foram mantidos sob vácuo até o momento das caracterizações.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Deposição eletroquímica de ZnO sobre ITO

Na tentativa de montar a arquitetura reportada por Bae *et. al.* (2014) foram testados procedimentos de fácil execução e de baixo custo para a deposição dos filmes finos. Neste sentido, empregaram-se dois métodos para a obtenção de filmes de ZnO: eletroquímico e a deposição de ZnO coloidal por *spin coating* (Figura 12).

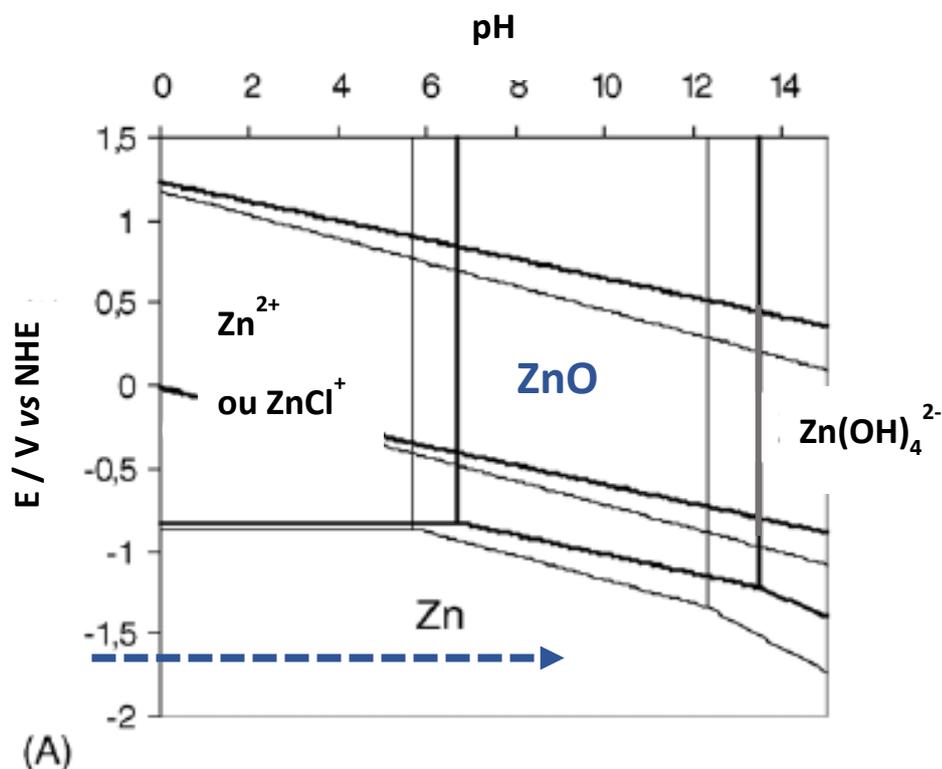
Figura 12 - Esquema a arquitetura almejada para a montagem do LED e de ambas as etapas de preparação realizadas neste estudo.



Fonte: Adaptado de Bae et al (2014)

Para início de todo o trabalho, foi observado com atenção o artigo produzido por Goux *et. al.* (2005), onde ele apresentou seu estudo sobre os efeitos da temperatura e pH no diagrama de Pourbaix. A Figura 13 apresenta o diagrama de Pourbaix utilizado como base pra escolha dos parâmetros na eletrodeposição do ZnO em placas de ITO. Goux *et. al.* (2005) observou-se que a medida em que aquecia em temperaturas elevadas, havia um deslocamento das linhas de pH para mais ácidos e a de potencial para região mais negativa. Destacou ainda que, a cristalização e a nucleação do ZnO só ocorrem a partir de 34°C. Observou que a melhor deposição realizada teria ocorrido com a temperatura em torno dos 80°C. Portanto, os testes realizados neste trabalho foram ajustados conforme a Tabela 3.

Figura 13 - Diagrama de Pourbaix (V / V_{NHE} versus pH) do Zinco.



Fonte: Goux *et. al.* (2005) Adaptado

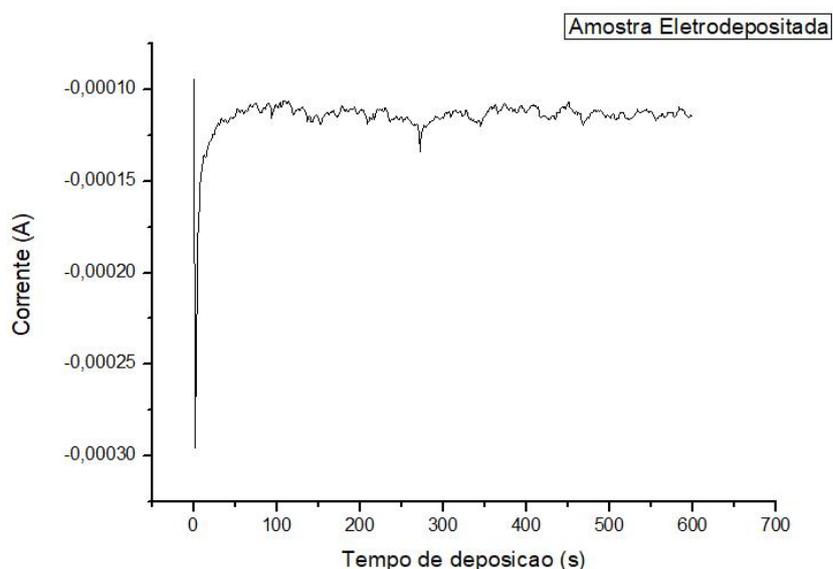
Nos testes para determinação das melhores condições para a deposição eletroquímica do filme de ZnO sobre o eletrodo de ITO (descritos na Seção 4.2), a cronoamperometria foi o método utilizado para acompanhar a densidade de corrente fornecida ao meio. A Figura 14 mostra uma curva de cronoamperometria otimizada para a realização da deposição.

A cronoamperimetria foi utilizada para a deposição do filme fino de nanopartículas de ZnO por Junwei (2011) e, em seus resultados, foi observado que a densidade de corrente diminui no início e, em seguida, aumenta rapidamente até atingir uma constante, sugerindo, que tal pico foi possivelmente o processo de crescimento de nucleação de ZnO. O mesmo perfil foi observado na análise do gráfico apresentado na Figura 14.

Para os testes realizados com o precursor ZnCl_2 não foram obtidos filmes finos satisfatórios pois, como explicitado por Goux *et. al.*, tem que ser realizado o processo de deposição com borbulhamento de oxigênio molecular. Com isso, passou-se a utilizar como reagente precursor o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, pois como apresentado por Mahalingam

et. al. o nitrato é a fonte de oxigênio, sendo assim, não sendo necessário o borbulhamento de ar ou oxigênio no momento da deposição.

Figura 14 - Gráfico da cronoamperimetria utilizada para deposição do filme fino de nanopartículas de ZnO sobre eletrodo de ITO.

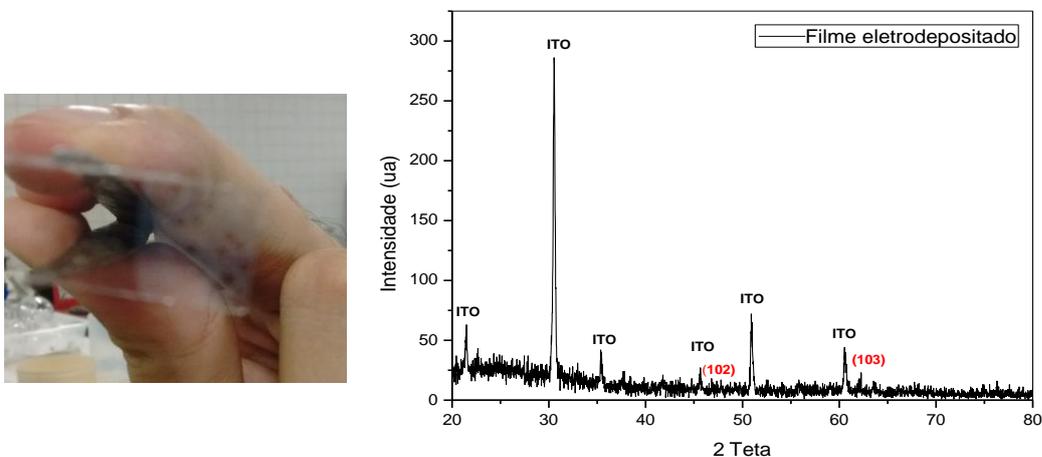


Fonte: O autor (2019)

Nas primeiras tentativas a caracterização primária foi efetuada através da observação do padrão de difração de Raio X do material depositado. A Figura 15 mostra um padrão típico observado para as tentativas de deposição eletroquímica utilizando-se concentrações de Zn^{2+} ~5 mmol. Os tempos de deposição foram variados de 300 a 600 s. Observou-se que aumentando o tempo de deposição a camada de filme depositado (de coloração levemente branca) intensificou-se. Mesmo assim, o sinal correspondente à presença de ZnO não foi observada no difratograma de Raios-X. Sugere-se que (i) a pequena espessura do filme não conseguiu ser vislumbrado por esta técnica (que depende muito da geometria da aquisição de sinal de difração) ou (ii) que os produtos sejam subprodutos de outros compostos de zinco (p.ex. hidróxido de zinco).

Figura 15 - Imagem do filme levemente branco eletrodepositado no ITO e padrão de difração típico das amostras depositadas sobre ITO visando a obtenção de ZnO utilizando-se $[Zn^{2+}] = 5$ mmol e tempo de deposição 300s. Os dois picos indexados

correspondem ao ZnO (wurtzita) e os indetificados correspondem ao filme de ITO sobre a placa vítrea.

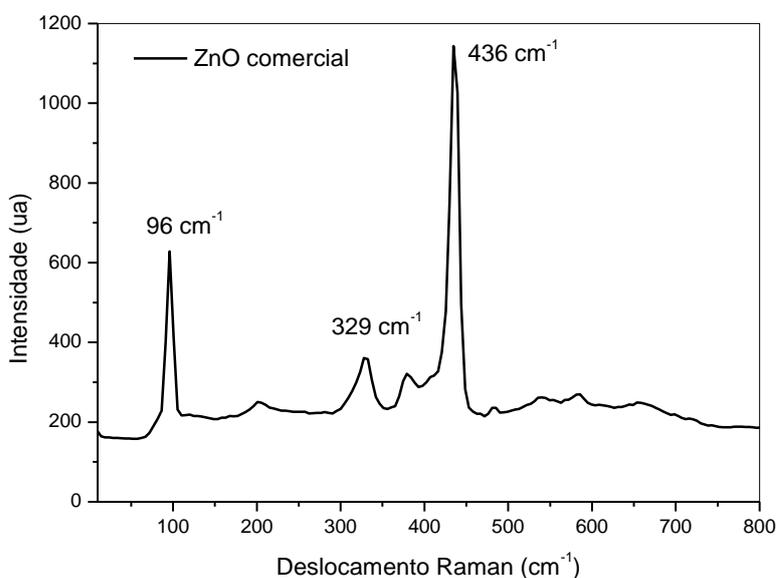


Fonte: O autor (2019)

Estes filmes foram analisados através de espectroscopia Raman de forma a identificar a presença das frequências vibracionais características de ZnO.

A Figura 16 apresenta o espectro de ZnO comercial (Vetec, PA) obtido para a identificação dos picos vibracionais presentes no filme depositado.

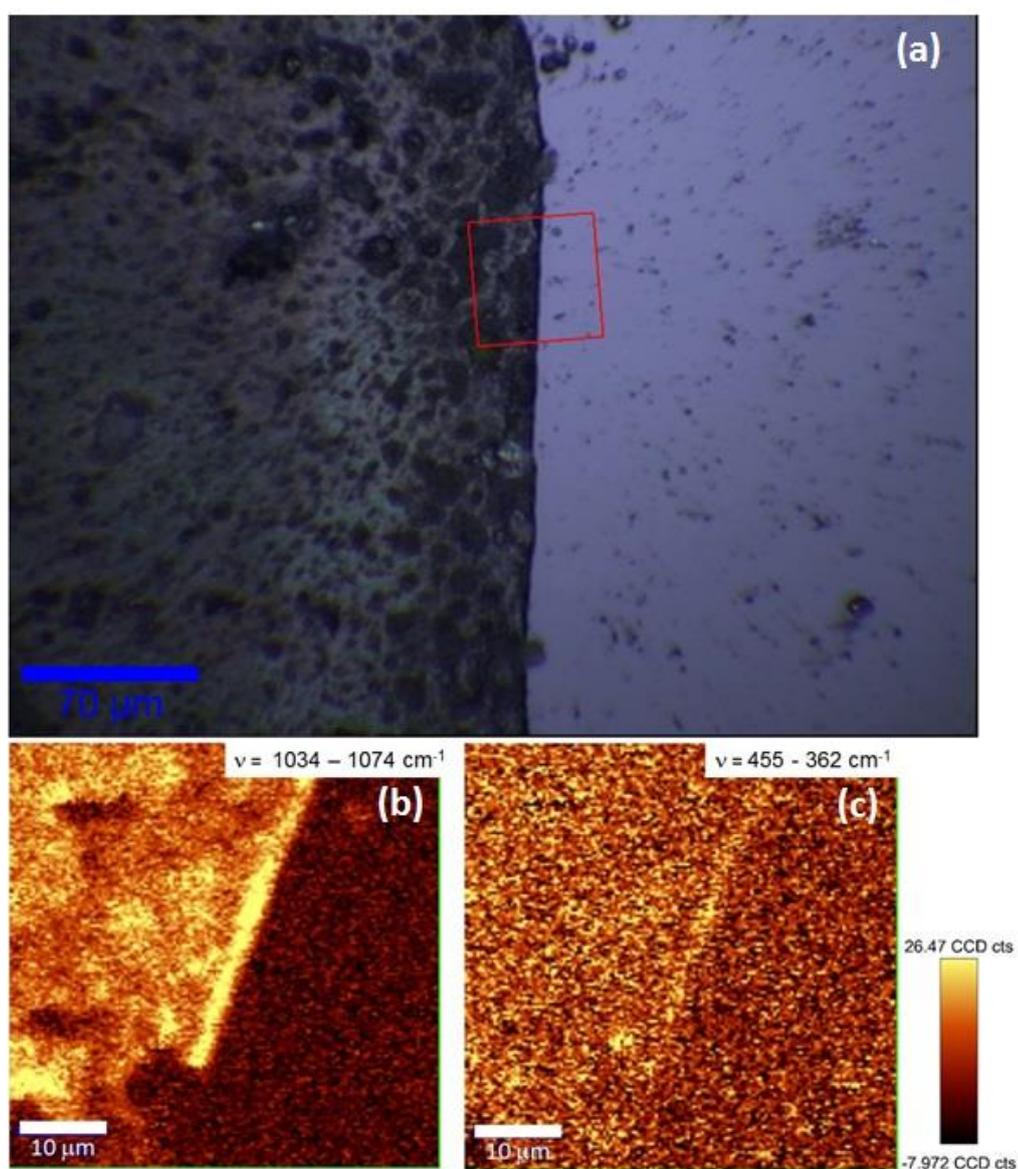
Figura 16 - Espectro de espalhamento Raman de ZnO comercial. Acima de 800 cm^{-1} não foi observada frequência ativa.



Fonte: O autor (2019)

Através de microscopia Raman foram analisadas as regiões do ITO contendo ou não material eletrodepositado e as frequências características do ZnO comercial foram usadas para reconhecimento do padrão químico do filme. A Figura 17 apresenta uma imagem da região limite contendo filme sobre ITO e somente ITO.

Figura 17 - Observando a região espectral característica de ZnO no material depositado via eletroquímica através de microscopia Raman. (a) imagem confocal da placa na interface do filme (parte mais escura refere-se ao filme); imagem evidenciando a região espectral entre 1034 e 1074 cm^{-1} (b) e entre 356 e 455 cm^{-1} (c).



Fonte: O autor (2019)

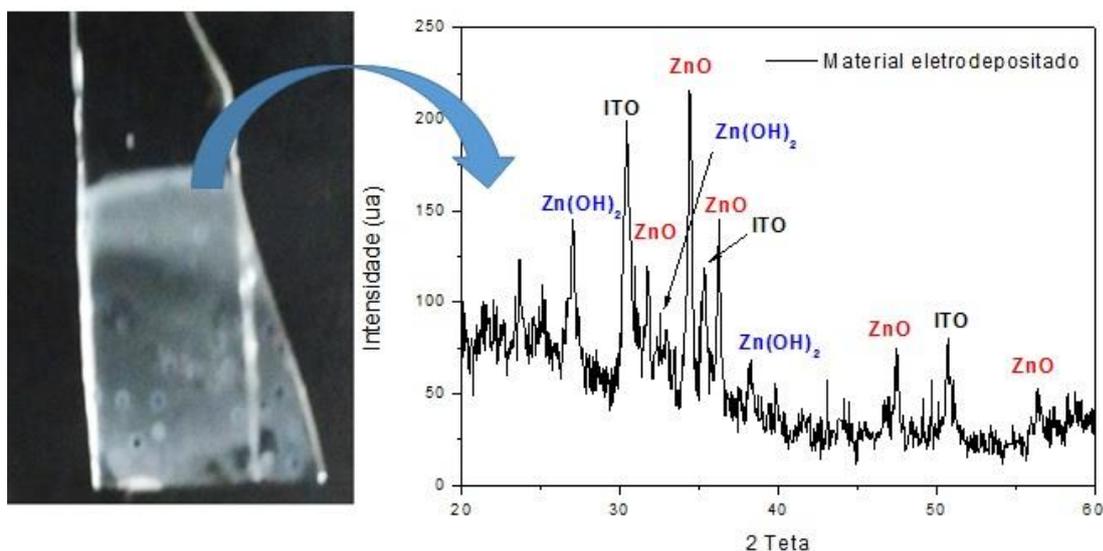
Para ser identificada a presença de ZnO as frequências vibracionais características da ligação (de acordo com o espectro da Figura 16, observadas entre

360 e 455 cm^{-1}) deveriam estar presentes na imagem, no entanto observa-se apenas uma componente entre 1034 e 1074 cm^{-1} , que não é característica de ZnO. Esta frequência pode estar relacionada à frequência vibracional grupamento nitrato de sódio residual no filme seco, o qual apresenta frequência vibracional concordante com esta região (Brooker *et. al.*, 1970).

Desta forma, decidiu-se aumentar a concentração da fonte de Zn^{2+} no meio reacional, para 0,1 mol.L⁻¹, de forma a deslocar o equilíbrio para favorecer a formação de ZnO. Na eletrodeposição observou-se que, em alguns pontos, houve um maior deposição de material que em outros pontos. Houve também o surgimento de bolhas na superfície do substrato. Acredita-se que o aquecimento do sistema a 80°C.

Após a deposição o filme apresentou um aspecto mais esbranquiçado, e com padrão de raios X como apresentados na Figura 18. A análise dos picos presentes no difratograma evidenciaram a presença das fases ZnO (JCPDS 36-1451) e $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Wang *et. al.*), além da presença do próprio ITO.

Figura 18 - Imagem fotográfica da placa de ITO com filme eletrodepositado usando uma concentração de $[\text{Zn}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e o padrão de difração de Raios X do mesmo, com. Alguns picos foram identificados.

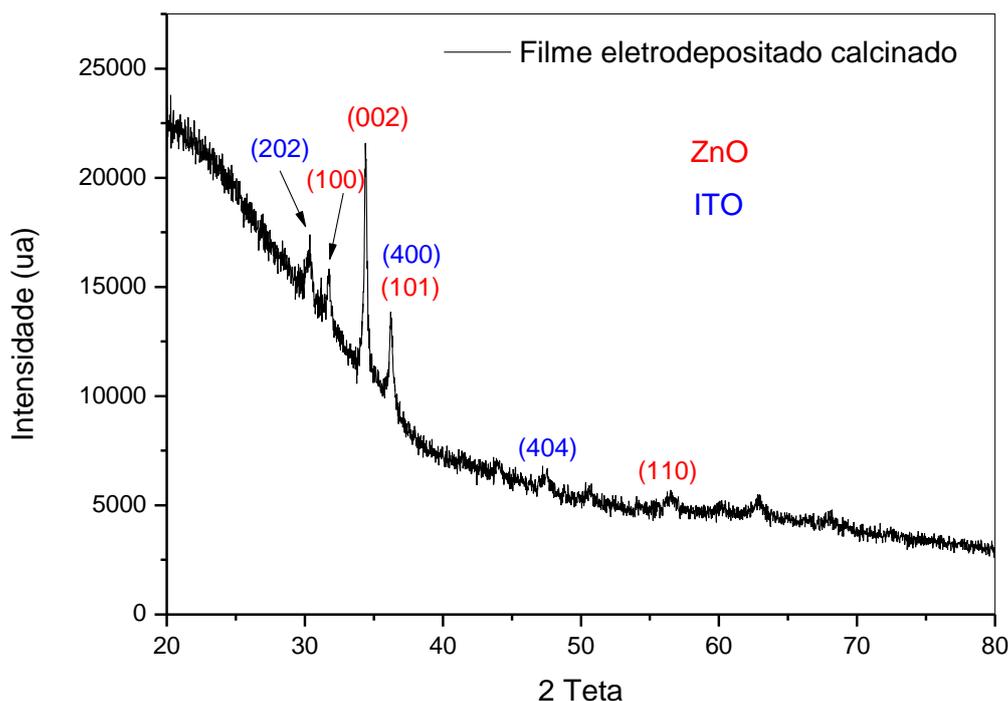


Fonte: O autor (2019)

Ainda, seguindo o trabalho realizado por Wellings (2008), seguiu-se uma tentativa de oxidar a fase $\text{Zn}(\text{OH})_2$ presente no filme de ZnO, através de tratamento

térmico. Para tanto, deixou-se as placas em forno mufla a 550 °C por 15 minutos. A Figura 19 apresenta o DRX do filme eletrodepositado após aquecimento. Observa-se

Figura 19 - Padrão de difração de Raios X do filme eletrodepositado (Figura 18) após aquecimento a 500°C por 15 minutos.



Fonte: O autor (2019)

Em teste com o voltímetro notou-se que a condutividade do ITO diminui até quase zero após $T > 500^{\circ}\text{C}$. Portanto, o processo para obtenção do filme fino mais concentrado em ZnO, por meio de aquecimento, não é viável para o trabalho, pois reduz o transporte de elétrons no dispositivo e, conseqüentemente, a eficiência do dispositivo final.

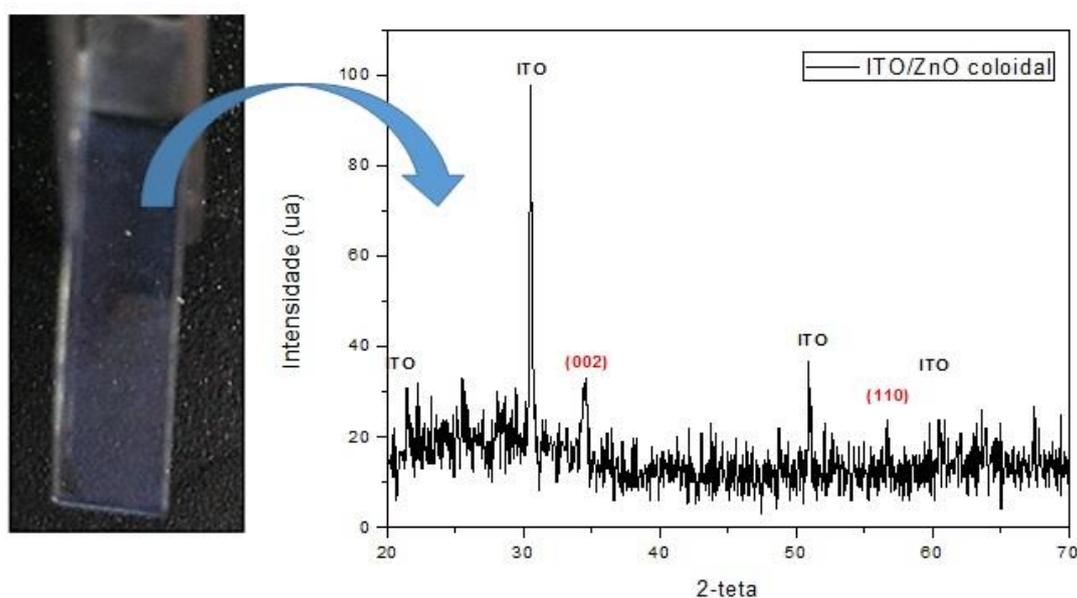
5.2 Deposição de ZnO sobre ITO via técnica *spin coating*

A deposição dos filmes de ZnO obtidos coloidalmente apresentaram superfície mais uniforme e levemente esbranquiçada como esperado. Levou-se um tempo até se ajustar as condições otimizadas de deposição, tais como, ângulo de deposição,

rotação e concentração do coloide. A Figura 20 mostra a fotografia de uma destas placas obtidas a partir de condições otimizadas.

A análise de difração de raios X do material depositado seco (Figura 20) mostra a presença de picos relacionados à fase ZnO (JCPDS 36-1451), além da presença da placa de ITO.

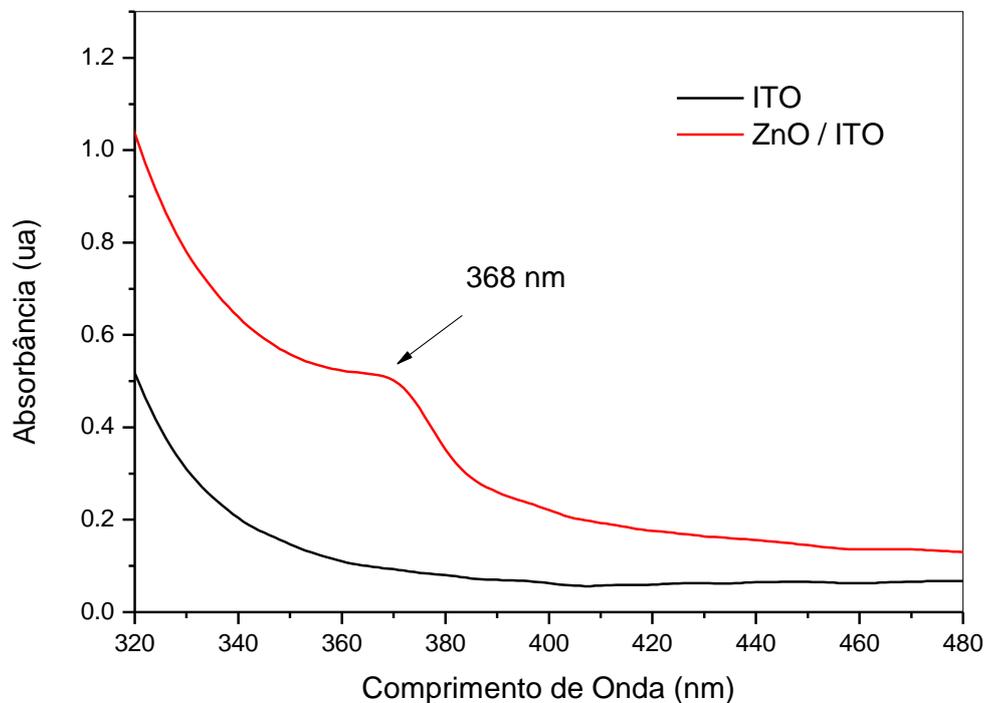
Figura 20 - Imagem fotográfica de filme fino depositado sobre ITO pelo método spin coating e seu respectivo padrão de difração de raios X.



Fonte: O autor (2019)

De uma forma geral, o filme fino realizado por síntese coloidal seguido de deposição por *spin coating*, apresentou uma uniformidade melhor que pelo método de eletrodeposição. Foi ainda realizada a espectrofotometria de absorção do filme depositado por *spin coating*. Na Figura 21 são apresentados os gráficos de absorbância obtidos na região do ultravioleta-visível para o ITO e o ITO/ZnO obtido por *spin coating* de ZnO coloidal. Particularmente a banda localizada na região, em aproximadamente 370 nm, é característica do óxido de zinco, pois suas bandas de absorção situam-se entre 360 a 380 nm (Chieng *et. al.*, 2012 – Aldelman *et. al.*, 2005).

Figura 21 - Espectro de absorção eletrônica do ITO e do ITO/ZnO depositado por *spin coating*.



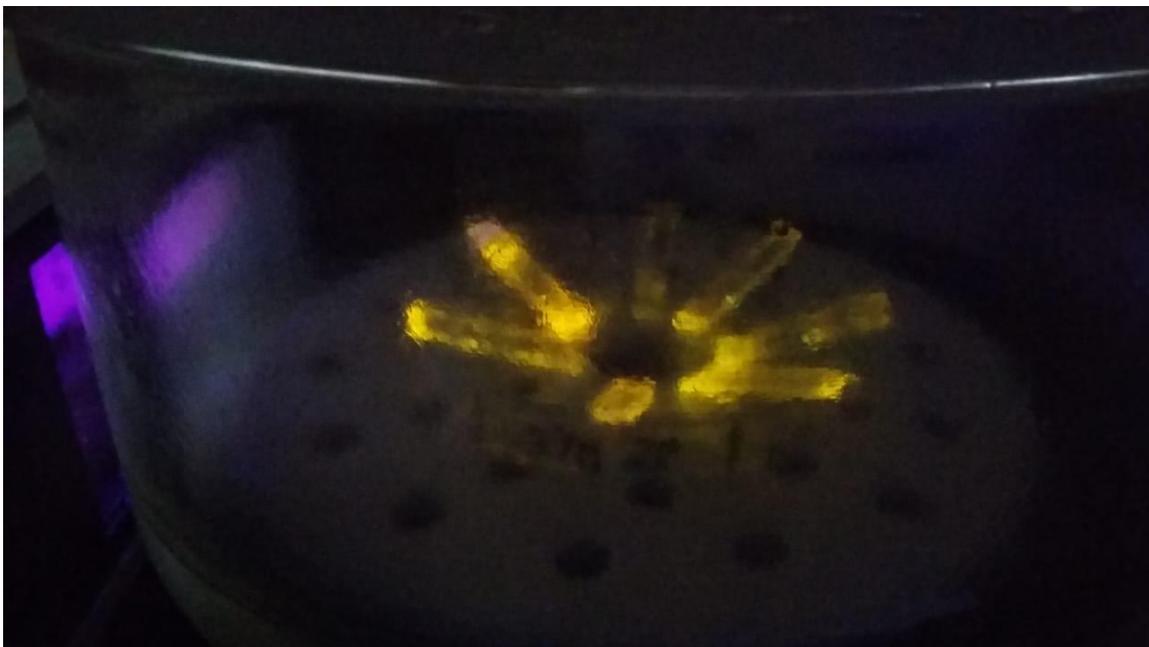
Fonte: O autor (2019)

5.3 Deposição dos PQs de CdTe por *dip coating*

Para a deposição de PQs de CdTe no filme fino de ZnO, foram escolhidos os filmes obtidos por deposição por *spin coating*, por apresentarem-se mais homogêneos. Para tanto, foi realizada uma modificação na superfície do filme para uma melhor ligação entre o ZnO e os PQs de CdTe-cisteamina, descrita na Seção 4.6. Como já exposto na Seção 4.6, o MSA foi adicionado na superfície por ter em sua estrutura grupos tióis aos quais facilitam a ligação entre o filme fino de ZnO e o ponto quântico de CdTe.

Após a deposição, as placas de ITO modificadas apresentaram fluorescência com coloração característica dos PQs de CdTe utilizados (Figura 22).

Figura 22 - Luminescência apresentada pelos filmes depositados ITO/ZnO/PQs sob excitação de luz UV (365 nm). Imagem de 7 placas mantidas num dessecador sob vácuo.

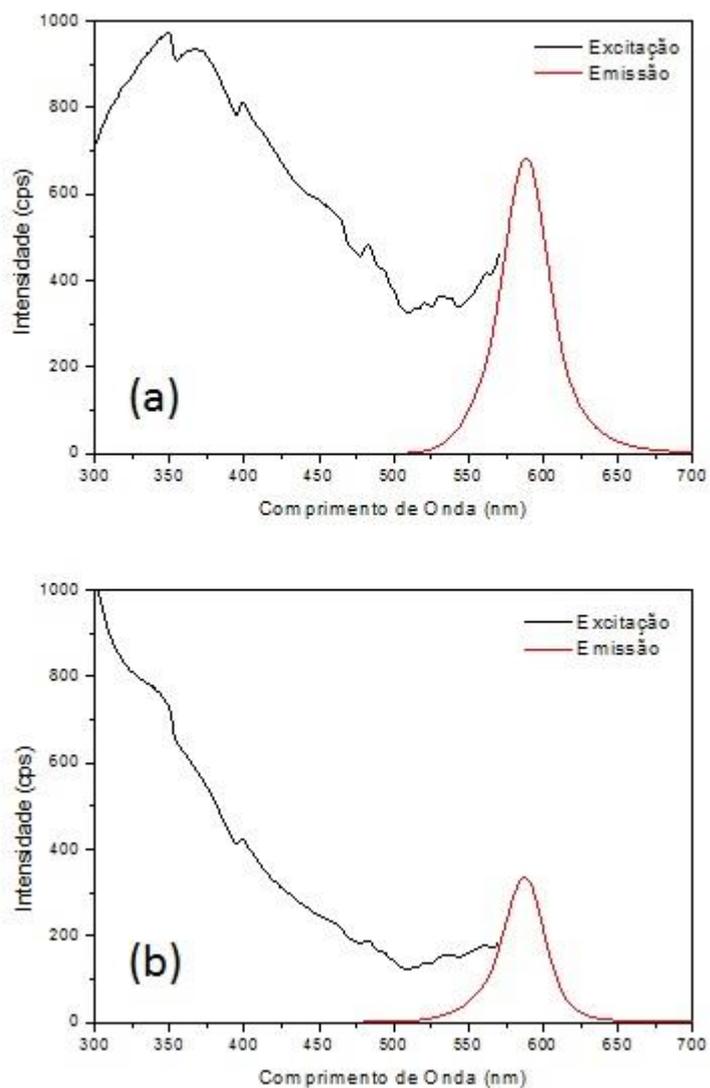


Fonte: O autor (2019)

Os pontos quânticos utilizados apresentam fluorescência na região do laranja, demonstrando que o processo de deposição por *dip coating* foi exitoso. Observa-se, no entanto uma certa não uniformidade de deposição, tendendo a aumentar para as bordas. Isso deve estar relacionado ao processo de secagem das placas, as quais foi realizada de forma inclinada.

Ao serem comparados os espectros de emissão e excitação dos sistemas coloidais originais e após sua deposição utilizando-se as mesmas condições de aquisição espectral, apresentados na Figura 23, observou-se que o perfil espectral dos PQs permanece idêntico ao original ($\lambda_{\text{máx}} = 587 \text{ nm}$ e 35 nm de largura de banda). Isto demonstra que a deposição sobre a superfície não modificou as propriedades ópticas dos materiais. A redução da intensidade de emissão reflete menor quantidade relativa dos PQs na placa com relação à suspensão.

Figura 23 - Espectros de emissão e excitação dos PQs de CdTe-Cis utilizados neste estudo (a) em suspensão aquosa e (b) depositados sob ITO/ZnO.



Fonte: O autor (2019)

6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

6.1 Conclusão

A técnica de eletrodeposição mostrou-se um método concreto para obtenção de filmes finos nanométricos. A técnica utiliza baixas temperaturas, comparadas com outras técnicas de uso convencional. Experimentalmente, observou-se a necessidade do borbulhamento de ar ou oxigênio para obtenção dos filmes finos de ZnO com o reagente precursor $ZnCl_2$. Já quando foi utilizado o reagente precursor $Zn(NO_3)_2$, a obtenção foi confirmada após análise de DRX.

Na caracterização por espectroscopia Raman não foi possível a detecção do filme fino de ZnO em concentrações menores e tempos curtos de eletrodeposição, mas um componente encontrado em outras vibrações, pode ser relacionado ao resíduo de nitrato de sódio utilizado como agente condutor na solução.

O tratamento térmico utilizado para concentração e eliminação de possíveis resíduos, apresentou a vantagem essa mesma vantagem, mas em contramão as camadas ativas eletricamente perdem eficiência.

A técnica de síntese coloidal apresentou-se como uma via também de fácil obtenção para nanopartículas de ZnO, apresentando superfícies uniformes, e de fácil reprodutibilidade. A caracterização por absorvância apresenta a banda localizada na região característica do ZnO.

A deposição dos pontos quânticos por dip coating, com a modificação das superfícies com a adição em agentes ligantes, apresentou-se ótima rota para seguir na construção das camadas para obtenção do dispositivo.

6.2 Perspectivas

Em perspectivas de obtenção final das camadas de filmes finos para desenvolvimento dos diodos emissores de luz por ponto quânticos, tem que ser utilizado uma evaporadora térmica a vácuo, ao qual auxiliaria na deposição do filme polimérico [CBP (4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl)] e do metal condutor, pois são necessárias altas temperaturas, que caso utiliza em pressão ambiente, poderiam danificar todos os outros filmes.

REFERÊNCIAS

Aldelman, T.; Gong, Y.; Polking, M.; Yin, M.; Kuskovsky, I.; Neumark, G.; O'brien, S. Morphological control and photoluminescence of zinc oxide nanocrystals, *Journal of Physics and Chemistry B*, vol. 109, p. 14314-14318, (2005).

Al-Hardan, N. F.; Jalar, A.; Hamid, M. A. A.; Karkeng, L.; Shamsudin, R. Structural and Optical Properties of a bi-Structured ZnO Film Prepared Via Electrodeposition. *International journal of electrochemical science*, 8 (5), 6767-6774 (2013).

Almeida, D. B. Pontos quânticos coloidais de semicondutores: sínteses, caracterizações e aplicações. Tese para obtenção de título doutor em Ciências, pelo Instituto de Física na Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP (2013).

Alvarado, J. A.; Maldonado, A.; Juarez, H.; Pacio, M. Synthesis of Colloidal ZnO Nanoparticles and Deposit of Thin Films by Spin Coating Technique. *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, Article ID 903191 (2013).

Atkins, P.; Jones, L. Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Tradução técnica: Ricardo Bicca de Alencastro. 5ª Edição. Editora Bookman. Porto Alegre-RS (2012).

Bae, W. K.; Park, Y.-S.; Lim, J.; Lee, D.; Padilha, L. A.; McDaniel, H.; Robel, I.; Lee, C.; Pietryga, M.; Klimov, V. I. Controlling the influence of Auger recombination on the performance of quantum-dot light-emitting diodes. *Nature Communications*, 4, 2661 (2013).

Bae, W. K.; Lim, J.; Lee, D.; Park, M.; Lee, H.; Kwak, J.; Char, K.; Lee, C.; Lee, S. R/G/B/Natural White Light Thin Colloidal Quantum Dot-Based Light-Emitting Devices. *Advanced Materials*, 26, 6387-6393 (2014).

Benevides, A. B. Y.; Bortolosso, C.; Oliveira, M. B. Diodos Emissores de Luz (LEDs). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS (2010).

Bicelli, L. P.; Bozzini, B.; Mele, C.; D'Urzo, L.; A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition. *International Journal Electrochemical Science*, 3, 356-408 (2008).

Bimberg, D.; Ribbat, C. Quantum dots: lasers and amplifiers. *Microelectronics Journal*, 34 (5-8), 323-328 (2003).

Brinker, C. J. Dip Coating. *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, 233-261 (2013).

Brooker, M. H.; Irish, D. E. Vibrational frequency assignments of isotopically different forms of nitrate ion in ionic nitrate crystals. 48, 1198 (1970)

Carvalho, C. L.; Varela, J. A. Construção e Caracterização de um Equipamento para Deposição de Filmes pela Técnica de "Dip Coating". *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, vol. 14, nº 4 (1999).

Chieng, B. W.; Loo, Y. Y. Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method. *Materials Letters*, 73, 78-82 (2012).

Colvin, V. L.; Schlamp, M. C.; Alivisatos, A. P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*, 370, 354-357 (1994).

Dabbousi, B. O.; Bawendi, M. G. Electroluminescence from CdSe quantum-dot/polymer composites. *Appl. Phys. Lett.* 66, 1316 (1995).

Efros, Al. L.; Rosen, M.; Kuno, M.; Nirmal, M.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *Phys. Rev. B.* 54, 4843 (1996).

Fahoume, M.; Maghfoul, O.; Aggour, M.; Hartiti, B.; Chraïbi, F.; Ennaoui, A. Growth and characterization of ZnO thin films prepared by electrodeposition technique. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (10), 1437-1444 (2006).

Fortunato, E.; Barquinha, P.; Pimentel, A.; Gonçalves A.; Marques, A.; Pereira, L.; Martins, R. Recent advances in ZnO transparent thin film transistors. *Thin Solid Films*, 487, 205-211 (2005).

Gao, W.; Li, Z. ZnO thin films produced by magnetron sputtering. *Ceramics International*, 30 (7), 1155-1159 (2004).

Giri, P. K.; Patel, P. K.; Panchal, C. J.; Bhattacharyya, S.; Kumati, S.; Singh, D. K.; Kheraj, V. A.; Shah, N. M.; Vakil, P. D.; Patel, K. J.; Desai, M. S.; Rehani, B.; Rao, V. J.; Desai, R. R.; Lakshminarayana, D.; Patel, P. B. Studies on Zinc Oxide Nanorods Grown by Electron Beam Evaporation Technique. *Metal-Organic* (6), 437-441 (2007).

Giroto, M. Fotoluminescência em semicondutores de Gap indireto. Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Física, do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre (2012).

Goux, A.; Pauporté, T.; Chivot, J.; Lincot, D. Temperature effects on ZnO electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 50 (11), 2239-2248 (2005).

Gu, C.; Li, J.; Lian, J.; Zheng, G. Electrochemical synthesis and optical properties of ZnO thin film on In₂O₃:Sn (ITO)-coated glass. *Applied Surface Science*, 253 (17), 7011-7015 (2007).

Harris, J. B. Electric lamps, past and present. *IEE Engineering Science and Education Journal*, p. 161-170, Agosto 1993. DOI: 10.1049/esej:19930050.

Kittel, C. *Introduction to solid state physics*, 8th ed. Ed John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-41526-X. 2005.

Lee, S. Y.; Shim, E. S.; Kang, H. S.; Pang, S. S.; Kang, J. S. Fabrication of ZnO thin film diode using laser annealing. *Thin Solid Films*, 473, 31-34 (2004).

Lehraki, N.; Aida, M. S.; Abed, S.; Attaf, N.; Attaf, A.; Poulain, M. ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties. *Current Applied Physics*, 12 (5), 1283-1287 (2012).

Li, J.; Liu, Z.; Lei, E.; Zhu, Z. Effects of potential and temperature on the electrodeposited porous zinc oxide films. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci. Ed.* 26 (1), 47-51 (2011).

Light-Emitting Diode (LED) - Made How. Disponível em <<http://www.madehow.com/Volume-1/Light-Emitting-Diode-LED.html>>

Lippens, P.; Muehlfeld, U. Indium tin oxide (ITO): Sputter deposition processes (2012). Lorenz, K.; Marques, J. G.; Monteiro, T. Díodos emissores de luz e iluminação. Para os físicos e amigos da física. *Artigo Geral*, vol. 39 - N.1/2, 50-54. Disponível em <<https://www.spf.pt/magazines/GFIS/119/article/991/pdf>>

Lourenço, S. A.; Dias, I. F. L.; Laureto, E.; Duarte, J. L.; da Silva, M. A. T.; Quivy, A. A.; Lamas, T. E. Influência das flutuações da composição química das baterias sobre as recombinações excitônicas em poços quânticos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 25 (2), 111-117 (2006).

Mahalingam, T.; John, V. S.; Raja, M.; Su, Y. K.; Sebastian, P. J. Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 88 (2), 227-235 (2005).

Matos, Anna L.L. ; Pereira, Goreti ; Cabral Filho, Paulo E. ; Santos, B. S. ; Fontes, A. Delivery Of Cationic Quantum Dots Using Fusogenic Liposomes In Living Cells. *J. Photochemistry And Photobiology B-Biology*, V. 171, P. 43-49, (2017).

Mora, N. D.; Lucas, J. F. R.; Maran, M. A. Aposta de materiais elétricos. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Foz do Iguaçu-PR (2010).

New Light. História da Iluminação. Disponível em <<http://newlightdesign.blogspot.com/2012/11/historia-da-iluminacao.html>> (2012).

Noothongkaew, S.; Pukird, S.; Sukkabot, W.; Kasemporn, B.; Songsirittikul, P.; An, K. S. Zinc Oxide Nanostructures Synthesized by Thermal Oxidation of Zinc Powder on Si Substrate. *Applied Mechanics and Materials*, 328, 710-714 (2013).

Novoa, L. M. de; Tomioka, J. Estudo da Estrutura do White Light Emitting Diode - White LED. II Simpósio de Iniciação Científica - Universidade Federal do ABC - UFABC (2009).

Oliveira, C. L. N. de. Excitons em Sistemas Quânticos 0-2D. Dissertação de Mestrado em Ciências, na Universidade Federal do Ceará-UFC (2005).

Özgür, Ü.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; 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*, 98, 041301 (2005).

Özgür, Ü.; Avrutin, V.; Morkoç, H. Chapter 16 - Zinc Oxide Materials and Devices Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Molecular Beam Epitaxy (Second Edition)*, 343-375 (2018).

Pan, M.; Fenwick, W. E.; Strassburg, M.; Li, N.; Kang, H.; Kane, M. H.; Asghar, A.; Gupta, S.; Varatharajan, R.; Nause, J.; El-Zein, N.; Fabiano, P.; Steiner, T.; Ferguson, I. Metal-organic chemical vapor deposition of ZnO. *Journal of Crystal Growth*, 287 (2), 688-693 (2006).

Pinto, D. Z. Aplicação de LEDs de Luminescência Branca para Iluminação. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI. Itajubá-MG (2013).

Pisanic II, T. R.; Zhang, Y.; Wang, T. H. Quantum dots in diagnostics and detection: principles and paradigms. *Analyst*, 139, 2968-2981, 2014.

Quirino, W. G. Produção e Caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos Beta-dicetonatos de Terras-

Raras. Tese de doutorado em Física. Pontífca Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio. Rio de Janeiro-RJ (2007).

Rodolfo Ferraz. Disponível em <<http://blog.rodolfoferraz.com/2011/11/juncao-p-n-criacao-da-regiao-de.html>>

Ruhstaller, B.; Knapp, E.; Perucco, B.; Reinke, N.; Rezzonico, D.; Müller, F. Advanced Numerical Simulation of Organic Light-emitting Devices. Optoelectronic Devices and Properties, edited by Prof Oleg Sergiyenko (2011).

Santos, B. S.; Farias, P. M. A.; Fontes, A. Semiconductor Quantum Dots for Biological Applications. Handbook of Self Assembled Semiconductor Nanostructures for Novel Devices in Photonics and Electronics, 773-398 (2008).

Sogabe, T.; Shen, Q.; Yamaguchi, K. Recent progress on quantum dot solar cells: a review. *Journal of Photonics for Energy*, 6 (4), 040901 (2016).

Spin Coating Theory. University of Louisville - Micro/Nano Technology Center. Disponível em: <<https://louisville.edu/micronano/files/documents/standard-operating-procedures/SpinCoatingInfo.pdf>>

Supran, G. J.; Shirasaki, Y., Song, K. W., Caruge, J-M; Kazlas, P. T.; Coe-Sullivan, S.; Andrew, T. L.; Bawendi, M. G.; Bulovi, W. QLEDs for displays and solid-state lighting. *MRS Bulletin*, 38, 703-711 (2013).

Taunk, P. B.; Das, R.; Bisen, D. P.; Tamrakar, R. K.; Rathor, N. Synthesis and optical properties of chemical bath deposited ZnO thin film. *Karbala International Journal of Modern Science*, 1 (3), 159-165 (2015).

Ugarte, I.; Serrano, I. C.; Palomares, E.; Pacios, R. Quantum Dots as a Light Indicator for Emitting Diodes and Biological Coding. *Quantum Dots - A Variety of New Applications* (2012).

Villanueva, Y. Y.; Liu, D.-R.; Cheng, P. T. Pulsed laser deposition of zinc oxide. *Thin Solid Films*, 501 (1-2), 366-369 (2006).

Wang, M.; Jiang, L.; Kim, E. J.; Hahn, S. H. Electronic structure and optical properties of Zn(OH)₂: LDA+U calculations and intense yellow luminescence. *RSC Adv.*, 2015, 5, 87496-87503.

Wellings, J.S.; Chaure, N.B.; Heavens, S.N.; Dharmadasa, I. Growth and characterisation of electrodeposited ZnO thin films. *Thin Solid Films*, 516 (12), 3893-3898 (2008).