**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

VANESSA NASCIMENTO DOS SANTOS

**ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS SEMICONDUTORAS DE FILMES DE ÓXIDO
DE ZINCO MODIFICADOS COM PONTOS QUÂNTICOS DE TELURETO DE
CÁDMIO**

ORIENTADOR: PROF. DR. SERGIO ANTONIO SPINOLA MACHADO

SÃO CARLOS

2016

VANESSA NASCIMENTO DOS SANTOS

ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS SEMICONDUTORAS DE FILMES DE ÓXIDO DE
ZINCO MODIFICADOS COM PONTOS QUÂNTICOS DE TELURETO DE CÁDMIO

Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Doutor em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola
Machado

São Carlos

2016

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: Vanessa Nascimento dos Santos
Data: 16/03/2016

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Nascimento dos Santos, Vanessa

ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS SEMICONDUTORAS DE FILMES DE
ÓXIDO DE ZINCO MODIFICADOS COM PONTOS QUÂNTICOS DE TELURETO
DE CÁDMIO. / Vanessa Nascimento dos Santos. — São Carlos, 2016.
76 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos /
Universidade de São Paulo, 2016.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado

1. ELETROQUÍMICA. 2. ELETRODEPOSIÇÃO. 3. SEMICONDUTORES. 4.
ÓXIDOS METÁLICOS. I. Título.

Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC

AGRADECIMENTOS

A Deus, por iluminar meus passos durante a caminhada, por ter me dado saúde, determinação e jamais ter me abandonado diante dos desafios e obstáculos do dia a dia.

À minha família, Raimunda, Venâncio e Rogério por sempre me incentivar e ajudar em todos os momentos felizes e difíceis, por estar sempre ao meu lado me apoiando.

Ao meu namorado Vitor Ruffo, pelo apoio, companheirismo e suporte.

À Universidade de São Paulo (USP), ao Instituto de Química de São Carlos, ao Programa de Pós Graduação em Química e ao Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos (GMEME), pela possibilidade de realização deste doutorado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelas bolsas concedidas (Processos n°:2011/20953-7 e 2014/08885-4).

Ao Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado, pela orientação e atenção que sempre teve comigo durante estes quatro anos de trabalho. Seus conhecimentos e ensinamentos foram de grande importância para minha formação pessoal e profissional.

À família GMEME: Dyovani, Codorna, Naiza, Camila, Paulo, Lívia, Claudia, Erika, Jaqueline, Anderson, Thiago, Diego, pela amizade e convivência. De modo especial aos técnicos João Tiengo e Marcelo Calegaro, pela importante colaboração.

Ao Prof. Dr. Alexander J. Cowan, e seus alunos Jamie Walsh, Mark Foster, Jonathan Lee e Gaia Neri da *University of Liverpool*, do *Stephenson Institute For Renewable Energy*, onde parte desse trabalho foi desenvolvida, por terem me recebido como membro, pela atenção, pelas discussões e sugestões. Bem como aos demais amigos do SIRE, pela ajuda e acolhimento.

A Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro, do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC da Universidade Federal de São Carlos, por ter permitido a realização de experimentos com a fundamental ajuda de Francisco Willian de Souza Lucas.

Aos técnicos da Central de Análises Químicas do Instituto de Química de São Carlos, de modo especial a Marcio de Paula e Aldimar Tadeu Jesuino Constante pelo auxílio na realização de medidas.

Aos meus amigos: Thiago, Lílian, Cristiano, Samara, Ana Luiza, Rapha, Naihara, Mariana, Alan, Tony, Teago, Samirys, Dany, Mayara, Marcella, Thales, Forasteiros e os que não foram citados, que tornaram tudo mais fácil e divertido.

A todos que, mesmo não sendo citados, contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

Inserido no contexto de fontes de energia renováveis, este trabalho consiste na síntese e caracterização de filmes de bastões de ZnO modificados com *quantum dots* de CdTe a fim de serem aplicados em células fotoeletroquímicas. Bastões de ZnO são materiais interessantes, porque este tipo de estrutura facilita o transporte de portadores de carga, minimizando a perda destes nos contornos de grão, sua recombinação e aniquilação. A modificação do filme de ZnO com nanocristais de CdTe deve aumentar a eficiência da fotoconversão, facilitando a separação de carga e transferência de elétrons, e isso aumenta a estabilidade dos nanocristais, impedindo a corrosão anódica e a decomposição destes. O filme de ZnO foi eletrodepositado potenciostaticamente sobre a superfície de ITO. As análises de MEV e EDX indicaram que filme de ZnO obtido é homogêneo e consiste de bastões com razão atômica de Zn e O de acordo com a estequiometria 1:1. O resultado de DRX apresentou três planos característicos do ZnO na forma cristalina wurtzita. O plano (002) foi o predominante, indicando a orientação dos bastões no eixo c vertical ao substrato. O filme de ZnO tem espessura de 550 nm, bandgap 3,27 eV, potencial de banda plana de 0,4 V e densidade de portadores de carga de $8,9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. O procedimento sintético dos pontos quânticos de CdTe ocorreu a partir da dissolução de óxido de cádmio em ácido tetradecilfosfônico e octadeceno (ODE) a 300 °C. Subsequentemente, a solução precursora de cádmio foi resfriada a 260 °C e então a solução precursora de telúrio, preparada pela dissolução de telúrio e tributilfosfina em ODE, foi injetada. Os nanocristais obtidos foram dispersos em hexano, precipitados com etanol e finalmente os *quantum dots* foram armazenados em tolueno. A partir das análises de UV-Vis e TEM foi possível estimar o tamanho dos pontos quânticos de CdTe com aproximadamente 4 nm. O DRX dos *nanocristais* de CdTe apresentou os planos característicos principais da estrutura da blenda de zinco. O eletrodo de ZnO modificado com os *quantum dots* de CdTe (ZnO/CdTe) foi obtido após 24 h de imersão em uma solução de acetonitrila contendo ácido mercaptopropiônico e ácido propiônico. Subsequentemente, o filme de ZnO modificado com o ligante foi imerso por 48 h na dispersão de pontos quânticos de CdTe. O espectro de FTIR revelou a ausência do estiramento simétrico de C=O em 1700 cm^{-1} . Por outro lado o espectro revelou a presença dos modos assimétrico e simétrico $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)$ que foram observados em 1631 e 1417 cm^{-1} , respectivamente. A transformação de Kulbeka-Munk do espectro de reflectância do eletrodo ZnO/CdTe apresentou a banda relativa ao CdTe no mesmo comprimento de onda observado quando este encontrava-se na dispersão. O eletrodo ZnO/CdTe mostrou um valor de fotocorrente de 138 μA , um valor 10 vezes maior que o obtido para o ZnO. Nos experimentos de IPCE (eficiência de conversão do fóton incidente à corrente) um aumento de aproximadamente cinco vezes também foi observado para o eletrodo de ZnO/CdTe. A dinâmica dos portadores de carga foi investigada por TAS (Espectroscopia de Absorção Transiente) nas escalas de tempo fs e μs para os eletrodos de ZnO e de ZnO/CdTe. A análise TAS indicou um tempo de vida menor para o filme ZnO/CdTe em comparação com filme ZnO. As medidas com o eletrodo de Clark demonstraram uma produção de oxigênio pelo eletrodo de ZnO/CdTe. Assim, o filme de ZnO/CdTe proposto apresenta-se como um material promissor para aplicações fotoeletroquímicas.

ABSTRACT

Placed in the context of renewable energy sources, this work consists of the synthesis and characterization of ZnO films modified CdTe quantum dots to be applied in photoelectrochemical cells. ZnO rods are interesting materials because this kind of structure facilitates the charge carriers transport, minimizing the loss of these at grain boundaries and their recombination and annihilation. The ZnO film modification with CdTe nanocrystals should increase the photoconversion efficiency by facilitating charge separation and electron transfer, and it increases the nanocrystals stability, preventing it from anodic corrosion and decomposition. The ZnO film was electrodeposited potentiostatically on ITO surface. SEM and EDX analysis indicated that the ZnO film obtained is homogeneous and it consists of rods with atomic ratio of Zn and O according to 1:1 stoichiometry. XRD result showed three characteristic planes of ZnO in wurtzite crystalline form. The (002) plane is the predominant, indicating the rods orientation in the c-axis vertical to the substrate. The ZnO film also has a thickness of 550 nm, bandgap of 3.27 eV, flat band potential of 0.4 V and density of charge carriers $8,9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. The synthetic procedure of CdTe quantum dots occurred from the dissolution cadmium oxide in tetradecylphosphonic acid and octadecene (ODE) to 300 ° C. Subsequently, cadmium precursor solution of was cooled to 260 ° C and then the tellurium precursor solution, prepared by dissolving tellurium in tributylphosphine and in ODE was injected. The obtained nanocrystals were dispersed in hexane, precipitated with ethanol and finally the quantum dots were stored in toluene. From UV-Vis and TEM analysis was possible to estimate the quantum dots size of CdTe as 4 nm. The XRD of CdTe nanocrystals presented the main characteristic planes of zinc blend structure. ZnO electrode modified with CdTe quantum dots (ZnO/CdTe) was obtained by 24 h immersion in a solution of acetonitrile containing mecaptopropionic acid and propionic acid. Subsequently, the ZnO film modified with the linker was immersed for 48 h in CdTe quantum dots dispersion. FTIR spectrum reveals the absence of a symmetrical C=O stretching mode at approximately 1700 cm^{-1} . Instead, the spectrum shows the presence of the asymmetric and symmetric $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$ and $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)$ modes were observed at 1631 and 1417 cm^{-1} , respectively. Kubelka-Munk transformation of the reflectance spectrum of the ZnO/CdTe electrode presented the band related to CdTe in the same wavelength observed when this was in the dispersion. The ZnO/CdTe electrode showed a photocurrent value of 138 μA , a value 10 times greater than that obtained for ZnO. At IPCE experiments (incident photon-to-current efficiency) an increase of approximately five times was also noticed to the electrode of ZnO/CdTe. Dynamics of charge carriers was investigated by fs and μs TAS (Transient Absorption Spectroscopy) for ZnO and ZnO/CdTe electrodes. TAS analyses indicate a short life time to ZnO/CdTe electrode compared to ZnO film. Clark electrode measurements showed oxygen production by ZnO/CdTe electrode. Thus, ZnO/CdTe proposed electrode is presented as promising material for photoelectrochemical applications.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Diagrama do sistema proposto de bastões de ZnO sensibilizados com <i>quantum dots</i> de CdTe e os processos de transferência de carga.....	22
Figura 2	Célula eletroquímica termostatzada utilizada nos experimentos eletroquímicos.....	25
Figura 3	Arranjo experimental para o banho de produção de <i>quantum dots</i>	26
Figura 4	Esquema de um experimento TPC em uma célula fotoeletroquímica.....	32
Figura 5	Esquema de um experimento TAS em uma célula fotoeletroquímica.....	33
Figura 6	Micrografias de MEV com as ampliações de (a) 20000 vezes e de (b) 40000 vezes, as micrografias de MEV-FEG planares com a ampliação de (c) 200000 vezes e transversais com inclinação de (d) 45° e (e) 90° obtidas para o filme eletrodepositado sobre a superfície de ITO.....	36
Figura 7	Difratograma de raios X do substrato de ITO, do filme de ZnO antes e após tratamento térmico a 600°C, e o padrão de difração de ZnO em pó (JCPDS 65–3411).....	37
Figura 8	Imagens (a) 2D e (b) 3D obtidas por microscopia óptica em uma região parcialmente recoberta pelo filme de bastões de ZnO.....	39
Figura 9	Espectros de (a) transmitância do substrato de ITO, (b) de transmitância do filme de bastões de ZnO.....	40
Figura 10	Variação do valor de $(\alpha h\nu)^2$ com a energia do fóton incidente para o filme de bastões de ZnO depositado sobre a superfície de ITO.....	40
Figura 11	Gráfico de Mott-Schottky em eletrólito de Na ₂ SO ₄ 0,2 mol L ⁻¹ , a 5 kHz e no escuro para o filme de bastões de ZnO.....	41
Figura 12	Voltamogramas de varredura linear em eletrólito de Na ₂ SO ₄ 0,2 mol L ⁻¹ , a 10 mV s ⁻¹ , no escuro (--) e sob iluminação (–) para o filme de bastões de ZnO.....	42
Figura 13	Cronoamperograma para o filme de bastões de ZnO em eletrólito de Na ₂ SO ₄ 0,2 mol L ⁻¹ , em que a cada intervalo de 60 segundos a iluminação de 100 mW/cm ² com filtro de AM 1.0G é ligada.....	43
Figura 14	(a) Espectros de absorção de transiente obtidos em 10 μs sob diferentes potenciais aplicados, a partir do potencial de banda plana. (b) Decaimentos do sinal de absorção transiente em 500 nm para o filme de ZnO.....	44

Figura 15	Decaimentos de absorção transiente normalizados em 500 nm para o filme de ZnO com feixe de luz sonda bloqueado e desbloqueado sob excitação de 355 nm, o potencial aplicado foi de 1 V em eletrólito de Na ₂ SO ₄ 0,2 mol L ⁻¹	44
Figura 16	(a) Espectros de absorção transiente obtidos a 5 μs, 100 μs e 98 ms para o filme de ZnO na presença e na ausência do capturador de buracos (metanol) durante a aplicação do potencial de 1 V em eletrólito de Na ₂ SO ₄ 0,2 mol L ⁻¹ . (b) Decaimentos dos sinais de absorção transiente em 500 nm. c) Voltamogramas de varredura linear para o filme de ZnO sob iluminação de baixa potência (~ 1 mW) no comprimento de onda de 355 nm na presença e ausência de metanol.....	46
Figura 17	Espectros de absorção no estado fundamental para o filme de ZnO numa faixa de potenciais em eletrólito de Na ₂ SO ₄ 0,2 mol L ⁻¹	47
Figura 18	(a) Fotocorrente transiente via luz pulsada no comprimento de onda de 355 nm para o filme de ZnO. (b) Comparação entre os dados de TPC e TA.....	48
Figura 19	Espectros de absorção na região do ultravioleta e visível (—) e de fluorescência (- -) com excitação de 400 nm dos <i>quantum dots</i> de CdTe dispersos em tolueno a temperatura ambiente.....	50
Figura 20	Micrografias obtidas por TEM da dispersão de <i>quantum dots</i> de CdTe em tolueno nas escalas (a) 100 nm, (b) 50 nm e (c) 20 nm e (d) gráfico de distribuição do tamanho médio de partícula.....	51
Figura 21	Espectro de difração de raios X obtido para os <i>quantum dots</i> de CdTe e o padrão de difração de CdTe em pó (JCPDS 15-0770).....	52
Figura 22	Espectros de transmitância de FTIR para o filme de ZnO modificado com ácido mercaptopropiônico (MPA).....	53
Figura 23	Transformação de Kulbeka-Munk para o espectro de reflectância do filme de ZnO modificado com pontos quânticos de CdTe.....	54
Figura 24	Variação do valor de $(ah\nu)^2$ com a energia do fóton incidente para o filme de ZnO/CdTe.....	54
Figura 25	Gráfico de Mott-Schottky em eletrólito de Na ₂ SO ₄ 0,2 mol L ⁻¹ , a 5 kHz e no escuro para o filme de ZnO/CdTe.....	55

Figura 26	Voltamogramas de varredura linear em eletrólito de Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, a 10 mV s^{-1} , no escuro (--) e sob iluminação (–) para o filme de bastões de ZnO/CdTe.....	56
Figura 27	Cronoamperograma para o filme de ZnO/CdTe em eletrólito de Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, em que a cada intervalo de 60 segundos a iluminação de 100 mW/cm^2 com filtro de AM 1.0G é ligada.....	57
Figura 28	Voltamogramas de varredura em meio de Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, a 10 mV s^{-1} , sob iluminação de 100 mW/cm^2 com filtro de AM 1.0G interrompida periodicamente por um <i>chopper</i> para os filmes de ZnO (–) e ZnO/CdTe (–)..	57
Figura 29	(a) Espectros de absorção transiente obtidos a $5 \mu\text{s}$, $100 \mu\text{s}$ e 98 ms para o eletrodo de ZnO/CdTe na presença e na ausência do capturador de buraco (metanol) durante a aplicação do potencial de $0,6 \text{ V}$ em eletrólito de Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. (b) Decaimentos dos sinais de absorção transiente em 500 nm . (c) Voltamogramas de varredura linear para o eletrodo de ZnO/CdTe sob iluminação de baixa potência ($\sim 1 \text{ mW}$) em 355 nm na presença e na ausência de metanol.....	59
Figura 30	(a) Perfis de absorção de transiente como uma função do comprimento de onda da sonda e do tempo e (b) Decaimentos de absorção transiente em 506 nm e 802 nm para o eletrodo de ZnO, (c) Perfis de absorção transiente como uma função do comprimento de onda da sonda e do tempo, (d) Decaimentos de absorção transiente em 506 nm e 802 nm para o eletrodo de ZnO/CdTe em eletrólito de Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,2 \text{ V vs Ag/AgCl/Cl}^-$	60
Figura 31	Espectro de absorção no estado fundamental para o eletrodo de ZnO/CdTe em uma faixa de potencial.....	61
Figura 32	(a) Fotocorrente transiente via luz pulsada em 355 nm para o eletrodo ZnO/CdTe. (b) Comparação entre os dados TPC e TA.....	62
Figura 33	IPCE para os filmes de ZnO e de ZnO/CdTe em $0,4 \text{ V}$ em eletrólito de Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$	63
Figura 34	Relação entre (a) a fotocorrente e (b) a quantidade de O_2 obtida por meio do eletrodo de Clark em uma célula fotoeletroquímica contendo os eletrodos de ZnO e de ZnO/CdTe como eletrodos de trabalho durante a aplicação do potencial de $0,4 \text{ V}$ no escuro e sob iluminação.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Procedência e pureza dos reagentes utilizados.....	24
Tabela 2	Resultados das análises de EDX para o filme de ZnO obtido sobre a superfície de ITO.....	37

LISTA DE ABREVIATURAS

Δ_{as-s}	$\nu_{as}(\text{CO}_2^-) - \nu_s(\text{CO}_2^-)$
μs	10^{-6} s
C_{sc}	capacitância da região de espaço de carga
CVD	deposição de vapor químico
D	tamanho de domínio de coerência cristalográfica
D_{CdTe}	diâmetro de uma dada amostra de <i>quantum dots</i> de CdTe
DRX	difratometria de raios X
e	carga do elétron
E	potencial aplicado
EDX	microanálise química de energia dispersiva
E_{fb}	potencial de banda plana
E_g	<i>bandgap</i>
$F(R)$	função de Kulbeka-Munk
fs	10^{-15} s
FTIR	espectroscopia de infravermelho (por transformada de Fourier)
FTO	substrato SnO_2 dopado com flúor
h	constante de Planck
HMT	hexametilenotetramina
HOMO	maior nível energético ocupado
IPCE	eficiência de conversão do fóton incidente à corrente
ITO	vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio
JCPDS	comissão conjunta de padrões de difração de pó
k	coeficiente de forma para o ponto de entrelaçamento recíproco e coeficiente de forma de cristais no espaço direto
LUMO	menor nível energético desocupado
MEG	geração de múltiplos éxcitons
MeOH	metanol
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MPA	ácido mercaptopropiônico
ms	10^{-3} s
N_D	número de portadores de carga

ns	10^{-9} s
ODE	octadeceno
P_{mono}	intensidade da potência de iluminação calibrada e monocromática
ps	10^{-12} s
PTFE	politetrafluoretileno
R	reflectância absoluta para um dado valor de $h\nu$
SILAR	reação sucessiva de adsorção de camadas de íons
T	temperatura
TA	absorção transiente
TAS	espectroscopia de absorção transiente
TBP	tributilfosfina
TDPA	ácido tetradecilfosfônico
TEM	microscopia eletrônica de transmissão
TOP	trioctilfosfina
TOPO	óxido de trioctilfosfina
TPC	fotocorrente transiente via luz pulsada
UV	ultravioleta
Uv-Vis	espectroscopia na região do ultravioleta e visível
UV-Vis-NIR	espectroscopia na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo
vs	<i>versus</i>
ZnO/CdTe	filme de ZnO modificado com os pontos quânticos de CdTe
α	coeficiente de absorção
β	largura de meia altura do plano
$\beta_{\text{experimental}}$	largura de meia altura medida
$\beta_{\text{padrão}}$	largura de meia altura da amostra padrão
ε	constante dielétrica
ε_0	permissividade do vácuo
θ	ângulo de Bragg
λ	comprimento de onda
$\nu(\text{C=O})$	número de onda do estiramento da ligação C=O
$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$	número de onda do estiramento assimétrico do íon CO_2^-
$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)$	número de onda do estiramento simétrico do íon CO_2^-

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVO.....	23
3	METODOLOGIA.....	24
3.1	Reagentes e soluções utilizadas.....	24
3.2	Materiais e instrumentos para as medidas eletroquímicas.....	25
3.3	Procedimento experimental.....	25
3.3.1	Limpeza do eletrodo de trabalho.....	25
3.3.2	Procedimento de eletrodeposição do filme de ZnO.....	26
3.3.3	Procedimento de síntese dos <i>quantum dots</i> de CdTe.....	26
3.3.4	Procedimento de purificação e precipitação dos <i>quantum dots</i>.....	27
3.3.5	Procedimento de modificação do filme de ZnO com os <i>quantum dots</i> de CdTe	27
3.4	Caracterização dos filmes de ZnO e ZnO/CdTe obtidos.....	27
3.5	Caracterização dos <i>quantum dots</i> de CdTe obtidos.....	31
3.6	Fotocorrente transiente via luz pulsada e espectroscopia de absorção transiente.....	32
3.7	Medidas de oxigênio empregando o eletrodo de Clark.....	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1	Bastões de ZnO.....	35
4.2	<i>Quantum dots</i> de CdTe.....	49
5	CONCLUSÕES.....	65
	REFERÊNCIAS.....	66

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da demanda mundial de energia e a limitação de reservas de combustíveis fósseis no planeta exigem o desenvolvimento de fontes de energia confiáveis e renováveis. Entre as diversas tecnologias disponíveis hoje, a energia fotovoltaica é considerada uma das formas mais verdes para atingir essa demanda. (1)

O aproveitamento da energia gerada pelo Sol, tanto como fonte de calor quanto de luz, é hoje uma das alternativas mais promissoras para se enfrentar os desafios energéticos do novo milênio. Segundo o Departamento de Energia dos Estados Unidos, aproximadamente 120.000×10^{12} W de energia solar atinge nosso planeta todo ano, uma quantidade muito maior, em relação à demanda energética do planeta (13×10^{12} W por ano). (1)

A história da conversão da radiação eletromagnética em elétrica se inicia com o relato do efeito fotovoltaico em 1839, no qual é descrito a observação de corrente elétrica numa célula eletroquímica sob iluminação, pelo físico francês Edmond Becquerel. Anos mais tarde, em 1873, foi demonstrado o fenômeno da fotocondutividade no selênio, o que levou ao desenvolvimento de células fotovoltaicas de selênio que, em 1914, apresentavam eficiência de 2%. (1)

A era moderna da tecnologia de células fotovoltaicas iniciou-se nos anos 50 com o desenvolvimento do processo de produção do silício cristalino de alta pureza. Células empregando este processo apresentaram uma eficiência de 14% e foram aplicadas pela primeira vez para fornecer energia ao sistema de comunicação do satélite americano Vanguard em 1958. (1)

O desenvolvimento das células fotovoltaicas, apesar do custo elevado, foi impulsionado pelos avanços tecnológicos. A crise do petróleo, na metade dos anos 70, provocou um aumento do custo de outras fontes de energia, o que motivou o interesse em tornar a energia fotovoltaica mais acessível. (1)

Inseridos no contexto da conversão de energia solar em energia elétrica, atualmente, dispositivos como células fotovoltaicas, foto-catalisadores, foto-resistores, sensores infravermelho e semicondutores ocupam lugar de destaque na indústria da alta tecnologia. (1)

A decomposição fotoeletroquímica da água tem recebido interesse significativo porque oferece a possibilidade de capturar e armazenar a energia solar por compostos semicondutores para ser usada em diversas aplicações. (2) A decomposição fotoeletroquímica da água usando fotoeletrodos semicondutores baratos e estáveis destaca-se como um método

limpo e renovável de produção de hidrogênio utilizando energia solar. (2) Vários estudos têm sido realizados com o objetivo de desenvolver novos materiais semicondutores nanoestruturados para esta aplicação. (2)

Um semicondutor caracteriza-se pela presença de um *bandgap* de baixa magnitude da ordem de elétron-volt (eV) entre o estado de maior energia ocupado na banda de valência e o estado de menor energia desocupado da banda de condução. (3) Os semicondutores podem ser classificados como do tipo *n* (obtido pela inserção de impurezas doadoras, ou seja, com excesso de elétrons de valência na rede semicondutora) e do tipo *p* (obtido pela inserção de impurezas receptoras, ou seja, com deficiência de elétrons de valência na rede semicondutora). (4)

O CdTe é um semicondutor do tipo *p* que apresenta *bandgap* de 1,5 eV, valor este muito próximo ao teórico para absorção máxima de energia solar. O alto coeficiente de absorção, faz com que filmes pouco espessos sejam necessários para absorção eficiente da luz incidente. (5)

Nos últimos anos, um nanomaterial conhecido como *quantum dot*, que consiste em nanocristais semicondutores inorgânicos, tem causado um forte impacto em pesquisas nos diferentes campos do conhecimento como a física, a química e a biologia (6). *Quantum dots* são nanocristais semicondutores que geralmente apresentam dimensões na faixa de 2-10 nm dependendo do tipo de confinamento do material. (7) O grande interesse por estas nanoestruturas é motivado por suas propriedades opto-eletrônicas serem intermediárias entre as propriedades de moléculas e de fases semicondutoras. Estas propriedades únicas são resultados da combinação entre o tipo de material e sua dimensionalidade (conhecida como “confinamento quântico”). (8)

Na década de 80 surgiu o primeiro método de síntese de *quantum dots* de CdTe e CdSe que consistia em uma mistura dos precursores num material vítreo, porém tinha um baixo rendimento e o crescimento dos cristais não ocorreu de forma controlada. (6)

Posteriormente, foram utilizadas matrizes sintetizadas empregando a técnica de sol-gel (9), bem como a técnica de *sputtering* (10) a fim de obter *quantum dots*. Na década de 90, Murray *et al.* obtiveram *quantum dots* de CdS, CdTe e CdSe com diâmetros variando de 2 a 12 nm e com altos rendimentos de fluorescência. (11) Porém esse novo método de síntese empregava, por exemplo, o dimetilcádmio, a trioctilfosfina e o óxido de trioctilfosfina entre os precursores (todos esses reagentes tóxicos, pirofóricos e de alto custo) que eram misturados em altas temperaturas.

O objetivo de tornar a rota sintética de *quantum dots* menos complexa e mais eficiente motivou diversas pesquisas nessa área (12-21). Dentre essas se destacam os métodos de síntese de CdS (12), CdSe (12-15) e CdTe (16) desenvolvidos pelo grupo de Xiaogang Peng que substituíram os reagentes utilizados no método de Murray *et al.* (11) por reagentes menos tóxicos e de menor custo, como por exemplo o dimetilcádmio que foi substituído por outras fontes de cádmio como o óxido de cádmio e o cloreto de cádmio. Esses métodos forneceram *quantum dots* de alta qualidade tal qual a dos obtidos pelo método de Murray *et al.* (11) e a partir de um procedimento simples, reproduzível e que permite a produção em escala industrial.

Atualmente os *quantum dots* são aplicados como marcadores fluorescentes eficientes em imagens biomédicas (22), carregadores de drogas (23), detecções de DNA (24), sensores (25-27), fotocatalise (28-30) e vem se mostrando muito promissores para a próxima geração de células fotovoltaicas (31-40).

Em nanocristais semicondutores, os pares elétrons-buracos fotogerados são interagentes que se correlacionam por interações coulombianas e chamados de éxcitons. Os nanocristais semicondutores (*quantum dots*) têm estados eletrônicos discretos e a absorção de fótons com energias maiores que a diferença entre o estado ocupado de maior energia e o estado desocupado de menor energia (também chamado de transição HOMO-LUMO) produzindo éxcitons. (41)

A obtenção de trabalho útil dos carregadores quentes é difícil devido aos processos de resfriamento que ocorrem por meio de choques inelásticos carregadores-fônons e, assim, o resfriamento dos carregadores é muito rápido (sub pico segundos). Entretanto, a formação de níveis discretos quantizados em *quantum dots*, afeta a relaxação e a dinâmica de resfriamento dos éxcitons de alta energia e aumenta a eficiência de conversão tanto pela utilização do excesso de energia dos éxcitons excitados para criar éxcitons adicionais (processo chamado de “geração de múltiplos éxcitons, MEG” (42)), ou permitindo que a energia livre elétrica ou química seja extraída dos éxcitons excitados pela separação de carga, antes que a sua relaxação produza calor.

Os trabalhos de Liu *et al.* (40), Chen *et al.* (38) e Yang e Chang (37) são exemplos de células fotovoltaicas de alta eficiência sensibilizadas por *quantum dots*. Liu *et al.* desenvolveram uma célula fotovoltaica recobrimo o filme de TiO₂ previamente fotossensibilizado com *quantum dots* de CdSe com camadas de ZnSe e ZnS. (40) Essa célula apresentou uma eficiência de conversão de potência (relação entre a potência elétrica gerada pela célula com a potência da luz incidente) de 3,46%.

Chen *et al.* sensibilizaram uma célula fotovoltaica de GaAs com *quantum dots* de CdS imobilizados em filme de polidimetilsilano. (38) A célula de GaAs consistia em uma junção de GaAs tipo *n* e tipo *p*, encapada com camadas finas de $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ e GaAs tipo *n* e tipo *p*. A sensibilização com os *quantum dots* de CdS elevou a eficiência de conversão de potência de 14,36% para 17,45%.

Yang e Chang desenvolveram uma célula fotovoltaica sensibilizando eletrodos de TiO_2 recobertos com cloreto de poli-dialildimetilamônio com *quantum dots* de CdTe e CdHgTe. (37) Estes observaram que a célula sensibilizada com os *quantum dots* de CdTe apresentou maior eficiência de conversão comparada com a sensibilizada com CdHgTe.

Desta forma, a utilização de *quantum dots* de CdTe em dispositivos fotoeletroquímicos pode ser de grande interesse na intenção de se aumentar a eficiência de conversão de energia luminosa por sistemas híbridos.

Outro material interessante para aplicação em dispositivos fotoeletroquímicos é o óxido de zinco. O ZnO é um óxido metálico semicondutor do tipo *n* com *bandgap* de 3,37 eV, o caráter de semicondutor do tipo *n* surge devido a presença de vacâncias de oxigênio e de zinco intersticial. (43) Sua forma cristalina termodinamicamente mais estável, em temperatura ambiente, é a hexagonal (wurtzita). Nessa estrutura o ZnO apresenta um empacotamento denso de ânions, na qual íons zinco ocupam metade dos sítios tetraédricos. A presença de zinco intersticial é observada na estrutura do ZnO, devido à sua capacidade de acomodar defeitos intrínsecos como consequência do fato de todos os sítios octaédricos estarem vazios. (43)

A mobilidade eletrônica no ZnO, na temperatura ambiente, é de $115\text{-}155\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$, maior que a do material geralmente utilizado para estas aplicações, o TiO_2 na forma anastase, que apresenta mobilidade de $10^{-5}\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$. (44) Além disso, o ZnO apresenta alta constante dielétrica, éxcitons excitados com longo tempo de vida, compatibilidade biológica, alta estabilidade química e térmica. (45,46) Todas essas características fazem das nanoestruturas de ZnO, com sua grande área de superfície em relação ao volume, um material interessante e versátil para aplicações diversas como fotocatalisadores (47,48), sensores de gás (49), biosensores (50,51), desalinizadores (52), díodos emissores de luz (LED) e lasers (53,54), dispositivos de emissão de campo (55) e células fotovoltaicas (44, 56-66).

Não obstante, devido à polaridade de sua superfície, a morfologia do ZnO pode ser facilmente controlada pelo método de crescimento o que justifica as diversas formas obtidas até o momento. Dentre as quais se destacam as esféricas (67), lamelas (68), paredes

(69), pontes (70), pinos (71), espirais (72), estruturas hierárquicas (73), fios (74,75), fitas (76), bastões (77,78) e matrizes de bastões (68).

Várias metodologias têm sido aplicadas na obtenção dessas estruturas de ZnO, incluindo transporte em fase vapor (79), deposição por laser pulsado (80), deposição de vapor químico (CVD) (81), CVD assistido por plasma (82), *sputtering* reativo magnético (83), *spray* pirólise (84), crescimento epitaxial em fase vapor metal-orgânica (85) e chama (46). Embora estes métodos sejam capazes de produzir estruturas de ZnO, eles requerem o emprego de altas temperaturas e são geralmente limitados pela complexidade do processo e pureza dos produtos, além de alguns serem compostos de várias etapas, o que torna a síntese demorada e de alto custo.

Assim, nos últimos anos tem-se buscado a síntese de estruturas de ZnO por métodos que empreguem baixas temperaturas como, técnicas de sol-gel (45,86,87), de deposição hidrotermal (88-92) e de eletrodeposição (44, 93-101).

Singh, Pandey e Haque aplicaram uma rota sintética sol-gel orgânica para obter bastões de ZnO alinhados verticalmente. (87) Os bastões foram preparados empregando a técnica de *dip-coating* sobre uma superfície de vidro. A princípio, foi sintetizada a camada de semente de ZnO, a partir do recobrimento do substrato com uma solução de acetato de zinco em 2-metoxietanol e dietanolamina, que foi mantida sob agitação, a 60 °C por duas horas. O filme obtido foi tratado termicamente a 300 °C por três horas. Posteriormente, o substrato previamente recoberto, foi submetido ao *dip-coating* da mesma solução e o filme de bastões de ZnO obtido foi tratado termicamente a 600 °C. (87)

Musat *et al.* obtiveram bastões de ZnO verticalmente alinhados sobre a superfície de vidro recoberta com contínuas camadas de ZnO na forma sol-gel. (45) A dispersão coloidal de nanopartículas de ZnO empregada foi previamente preparada em isopropanol na presença de polivinilpirrolidona em banho de ultrassom por 10 minutos. Os bastões de ZnO foram obtidos a partir de uma solução equimolar de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e HMT a 90 °C, em que os substratos previamente recobertos foram inseridos por três horas. Posteriormente, estes foram lavados e secados por uma hora a 90 °C. (45)

De acordo com os procedimentos descritos anteriormente, é possível apontar como desvantagens nos métodos baseados na técnica de sol-gel, o tempo elevado em que a síntese é realizada e a necessidade de etapas de tratamento térmico dos filmes obtidos, que são longas e utilizam altas temperaturas.

Choi *et al.* utilizaram silício recoberto com óxido de silício e grafeno (grafeno/ SiO_2/Si) como substrato para o crescimento de bastões de ZnO. (90) A camada de

semente de ZnO foi depositada sobre o substrato grafeno/SiO₂/Si por *spin-coating*, a 2000 rotações por minuto, durante um minuto. Foi utilizada, nesse procedimento, uma solução de acetato de zinco 0,005 mol L⁻¹ preparada em etanol a 90 °C por 15 minutos. Os filmes obtidos foram tratados termicamente a 300 °C por cinco minutos. Esse procedimento foi repetido por duas vezes. O crescimento dos bastões aconteceu pela imersão do substrato previamente recoberto com a camada de semente, em uma solução de Zn(NO₃)₂ 0,05 mol L⁻¹ e HMT 0,025 mol L⁻¹ a 90 °C por 90 minutos. (90)

Beak *et al.* desenvolveram uma célula fotovoltaica empregando lâminas e fios de silício tipo *p* como substrato para o crescimento de bastões de ZnO. (91) Primeiramente, os substratos foram revestidos repetidamente, por *dip-coating*, com uma solução de acetato de zinco 0,025 mol L⁻¹ em etanol a 70 °C, para obtenção da camada de semente. Os substratos recobertos previamente com a camada de semente, foram imersos em uma solução de Zn(NO₃)₂ e HMT 0,05 mol L⁻¹ a 85 °C, por três horas. A célula fotovoltaica obtida apresentou eficiência de 7%. (91)

Desse modo, os métodos de crescimento hidrotermal de bastões de ZnO descritos anteriormente apresentam um menor tempo de reação quando comparado aos métodos baseados na aplicação da técnica de sol-gel.

Izaki e Omi foram os primeiros a empregar a técnica de eletrodeposição na obtenção de filmes de ZnO. (94) Estes utilizaram vidro recoberto com óxido de estanho como eletrodo de trabalho, uma folha de zinco como anodo e o eletrodo Ag/AgCl em KCl saturado como eletrodo de referência. O eletrodo de trabalho foi previamente polarizado anodicamente em uma solução aquosa de NaOH 1,0 mol L⁻¹. O filme de ZnO foi obtido através da eletrólise da solução de Zn(NO₃)₂ 0,1 mol L⁻¹, a 62 °C, em potencial de -1,0 V (*vs* Ag/AgCl), durante 20 minutos. (94) Porém, o filme de ZnO obtido não apresentava morfologia de bastão.

Postels *et al.* eletrodepositaram bastões de ZnO sobre substratos de silicone e de silício ambos recobertos com filmes de titânio e ouro. (100) Primeiramente, foi depositada uma camada de semente sobre os substratos, utilizando um reator químico de temperatura controlada a 70 °C, sob pressão ambiente, contendo soluções equimolares de Zn(NO₃)₂ e HMT. O processo de deposição hidrotermal da camada em questão ocorreu durante 90 minutos, posteriormente, os substratos foram mergulhados em água. Utilizando as mesmas condições anteriores, os bastões de ZnO foram eletrodepositados sobre os substratos previamente recobertos com a camada de semente, aplicando um potencial catódico de -1 V por 90 minutos, utilizando uma folha de platina como contra eletrodo.

Esse mecanismo de crescimento com $Zn(NO_3)_2$ e HMT em solução, pode ser explicado pelas seguintes reações (100):

O $Zn(NO_3)_2$ se dissocia (Reação 1), gerando íons zinco e íons nitrato. Este último por sua vez, é reduzido (Reação 2) fornecendo íons nitrito e hidróxido. Ocorre então a precipitação de ZnO (Reação 3), após a formação da espécie $Zn(NO_3)_2$ (Reação 1). Íons hidróxido adicionais são obtidos pela reação química do HMT com a água (Reações 4 e 5).

Seipel *et al.* eletrodepositaram bastões de ZnO em substratos de vidro recobertos com uma camada transparente de óxido de estanho dopado com flúor em um reator de 3 eletrodos utilizando soluções aquosas de 5 mmol L⁻¹ de $ZnCl_2$ ou $Zn(NO_3)_2$. (101) As deposições foram feitas aplicando potenciais entre -0,8 V e -1,0 V *vs* Ag/AgCl. Estes autores doparam esses bastões com alumínio, cobre, cobalto e manganês.

Assim, o método eletroquímico de obtenção de bastões de ZnO se destaca dentre os demais métodos que empregam baixas temperaturas, por consistir numa técnica de baixo custo, simples, e que fornece estruturas puras, com menores tempos de síntese.

O desenvolvimento de células fotoeletroquímicas utilizando nanoestruturas de ZnO sintetizadas por métodos que empregam baixas temperaturas vem sendo feito por alguns grupos de pesquisa (44, 56-66, 91). Keis *et al.* desenvolveram uma célula fotoeletroquímica em que o fotoanodo consistia num filme nanoporoso de ZnO obtido por um método hidrotermal. (56) Essa célula foi sensibilizada com um corante a base de rutênio e apresentou uma eficiência de conversão de potência de 5%.

Uma célula fotovoltaica sensibilizada por corante baseada em nanopartículas de ZnO recobertas por micro flores de ZnO foi desenvolvida por Xu *et al.* (64) Ambas as estruturas de ZnO empregadas na célula foram obtidas por métodos que não empregavam altas temperaturas. Essas ainda foram sensibilizadas pelo corante de rutênio chamado Solaronix. Esse recobrimento com as micro flores de ZnO aumentou a eficiência de conversão de potência da célula de nanopartículas de ZnO de 2,31% para 3,20%. (64)

Uma alternativa usada para melhorar a absorção de luz do ZnO é modifica-lo com semicondutores de menor *bandgap*, como o CdTe, aumentando a eficiência de fotoconversão desse sistema híbrido. (59) A modificação de filmes nanoestruturados de óxido de zinco com *quantum dots* também já vem sendo investigada, como por exemplo, nos trabalhos de Patil e Singh (44), de Bedja (57) e de Lin *et al.* (66).

Uma célula fotoeletroquímica, baseada na deposição de *quantum dots* de CdS sobre um filme de bastões de ZnO verticalmente alinhados, eletrodepositados sobre a superfície de aço, foi desenvolvida por Patil e Singh. (44) Estes utilizaram uma célula eletroquímica contendo três eletrodos (aço como eletrodo de trabalho, grafite como anodo e o eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência). O banho utilizado consistia numa solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de ZnCl_2 em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Oxigênio foi borbulhado previamente neste banho durante uma hora. Os parâmetros de eletrodeposição empregados foram temperatura do banho de $75 \text{ }^\circ\text{C}$, tempo de deposição de 15 minutos e densidade de corrente de $0,75 \text{ mA cm}^{-2}$. Posteriormente os filmes eletrodepositados foram tratados termicamente a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante uma hora. O filme de bastões de ZnO obtido foi então sensibilizado com *quantum dots* de CdS. Esta célula fotoeletroquímica imersa em eletrólito de ferrocianeto apresentou eficiência de 1,041 %, sob iluminação de 10 mW cm^{-2} . (44)

Lin *et al.* sintetizaram esferas de ZnO por meio de um método hidrotermal e as sensibilizaram com cinco camadas de *quantum dots* de CdS. (66) Essas ainda foram posteriormente revestidas com uma camada de ZnS. Esses revestimentos foram feitos utilizando o método SILAR (reação sucessiva de adsorção de camadas de íons). Esse sistema desenvolvido foi aplicado como fotoanodo juntamente com um eletrodo de platina, imersos em eletrólito, em uma célula fotovoltaica que apresentou eficiência de conversão de potência de 1,43%. (66)

A sensibilização de filmes de óxido de zinco nanoestruturados com *quantum dots* de CdTe aplicados como fotoeletrodo para a reação de decomposição da água já está sendo investigada por vários grupos de pesquisa (102-105). Chen *et al.* desenvolveram uma célula fotoeletroquímica baseada em uma monocamada de *quantum dots* de CdTe depositada em um filme de nanofios de ZnO sobre substrato SnO_2 dopado com flúor (FTO). Esta célula fotoeletroquímica apresentou eficiência de 1,83% sob iluminação de 100 mW cm^{-2} . (103)

Chen *et al.* (105) sensibilizaram nanofios de ZnO dopados com nitrogênio sensibilizado com *quantum dots* de CdTe. Este sistema foi aplicado como fotoanodo juntamente com um eletrodo de platina imersos em eletrólito, essa célula fotoeletroquímica apresentou eficiência de conversão de energia de 0,75%. (105)

É evidente que tais abordagens são promissoras, porém métodos de preparação de amostras simples e confiáveis precisam ser desenvolvidos para possibilitar a aplicação dessas abordagens e mais estudos são necessários para demonstrar definitivamente quais os fatores que mais influenciam o aumento da atividade.

As eficiências obtidas até à data para filmes de óxido de zinco modificados com *quantum dots* de CdTe estão significativamente abaixo do máximo possível com base nos sistemas com propriedades de absorção de luz, porém não há na literatura um estudo que define o que controla essas eficiências e como torná-las melhores. É importante compreender as características catalíticas e optoeletrônicas intrínsecas desses materiais e a dinâmica dos portadores de carga. (106) Neste contexto, vários grupos têm empregado a técnica de Espectroscopia de Absorção Transiente (TAS) no estudo de fotoanodos aplicados na fotoeletrolise da água. (106) Esta técnica tem sido utilizada para identificar a dinâmica dos principais processos em filmes de TiO_2 , Fe_2O_3 e WO_3 . (107)

Numa experiência de TAS o fotoeletrodo é excitado com pulsos curtos de luz, o que leva a geração de um intermediário reativo cuja cinética é monitorada através de alterações observadas no espectro de absorção da amostra com o tempo. (108) TAS têm demonstrado ser uma técnica poderosa para acompanhar alterações nas concentrações de fotoelétrons e fotoburacos com o tempo em amostras sob controle potencioestático numa célula fotoeletroquímica. Portanto, é possível obter informações sobre a separação de cargas, a recombinação interfacial, além da velocidade e rendimento da transferência de carga dos materiais fotoativos sob condições operacionais reais.

A eficiência de conversão solar é controlada por propriedades de transporte de carga, energéticas, cinéticas e interfaciais do material do fotoeletrodo. (59) Assim, a compreensão da dinâmica de portadores de carga fotogerados, obtidos a partir de estudos que empregam a técnica TAS são de grande importância, uma vez que facilitam a criação de estratégias para melhorar a eficiência de materiais fotocatalíticos. (106)

Assim, o sistema proposto nesse trabalho consiste na aplicação de bastões de ZnO sensibilizados com *quantum dots* de CdTe em células fotoeletroquímicas que apresenta potencial para obter alta eficiência de conversão. Propõem-se ainda estudar a dinâmica de portadores de carga no fotoanodo utilizando a técnica de TAS. O diagrama na Figura 1 ilustra o sistema fotoeletroquímico proposto.

Bastões de ZnO são materiais interessantes como constituinte de fotoanodos para a decomposição fotoeletroquímica da água devido a sua borda da banda (*band-edge*) favorável que abrange o potencial redox da fotoeletrolise da água. (59) Este tipo de estrutura

facilita o transporte dos portadores de carga e, portanto minimiza a perda de portadores de carga nos contornos de grão, bem como a recombinação. (59)

A sensibilização do filme de ZnO com os *quantum dots* de CdTe irá facilitar a transferência eletrônica, além de aumentar a estabilidade dos nanocristais, evitando que estes sofram corrosão anódica e decomposição. Desse modo, a reação global de decomposição da água será melhorada. (103) Embora, o *bandgap* do telureto de cádmio convencional não atinja a região de fotoeletrolise da água para geração de oxigênio, propõe-se que na forma de *quantum dots* o *bandgap* desse semiconductor seja aumentado o suficiente para facilitar a ocorrência dessa reação.

Figura 1. Diagrama do sistema proposto de bastões de ZnO sensibilizados com *quantum dots* de CdTe e os processos de transferência de carga.

Fonte: Autoria própria

Desta forma, como discutido nos parágrafos acima, torna-se evidente que a combinação de nanoestruturas ordenadas de ZnO sensibilizadas por *quantum dots* pode constituir-se em um arranjo bastante conveniente para a utilização em dispositivos fotoeletroquímicos, para a conversão de energia solar em energia elétrica com eficiência de conversão bastante elevada, em relação aos padrões já apresentados anteriormente, assim justificando a execução deste projeto de doutoramento.

2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo sensibilizar os bastões de ZnO com os *quantum dots* de CdTe e aplicar esse sistema como fotoanodo em células fotoeletroquímicas.

Este objetivo pode ser detalhado nas seguintes metas:

1. Síntese e caracterização do filme de bastões de ZnO;
2. Síntese e caracterização dos *quantum dots* de CdTe;
3. Sensitivização da camada de bastões de ZnO com *quantum dots* de CdTe;
4. Avaliação das propriedades fotoeletroquímicas do eletrodo de ZnO/CdTe;
5. Estudo de absorção transiente do filme de ZnO;
6. Estudo de absorção transiente do eletrodo ZnO/CdTe;

3 METODOLOGIA

3.1 Reagentes e soluções utilizadas

Todos os reagentes que foram utilizados possuem pureza analítica (P.A.). A Tabela 1 apresenta os reagentes utilizados neste trabalho com as suas respectivas procedências e grau de pureza.

Tabela 1 - Procedência e pureza dos reagentes utilizados

Reagente	Fórmula Química	Procedência	Teor %
Acetona	C_3H_6O	Panreac	99,5
Acetonitrila	C_2H_3N	Vetec	99,8
Ácido 3-Mercaptopropiônico	$C_3H_6O_2S$	Aldrich	99,0
Ácido Propiônico	$C_3H_6O_2$	Aldrich	99,5
Ácido Tetradecilfosfônico	$C_{14}PO_3H_{31}$	Aldrich	97,0
Álcool Isopropílico	C_3H_8O	J. T. Backer	99,9
Etanol	C_2H_6O	Synth	95,0
Hexano	C_6H_{12}	Aldrich	95,0
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	Merck	25,0
Metanol	CH_4O	J. T. Backer	99,9
Nitrato de Zinco	$Zn(NO_3)_2$	Aldrich	96,0
1-Octadeceno	$C_{18}H_{36}$	Aldrich	90,0
Óxido de Cádmio	CdO	Aldrich	99,9
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	Synth	29,0
Sulfato de Sódio	Na_2SO_4	J. T. Baker	99,4
Telúrio	Te	Aldrich	99,8
Tri-n-butilfosfina	$C_{12}PH_{27}$	Aldrich	99,0
Tolueno	C_7H_8	Panreac	98,0

Fonte: Autoria própria

A água empregada para a preparação das soluções e lavagem das vidrarias foi purificada por um sistema Barnstead Nanopure System (Thermo Scientific, USA), apresentando resistividade maior que $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$. As pesagens foram feitas utilizando-se uma balança Mettler Toledo, modelo AB135-S, com precisão de $\pm 0,01 \text{ mg}$.

3.2 Materiais e instrumentos para as medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PGSTAT30/Autolab[®] utilizando o *software* GPES.

A célula eletroquímica termostatizada utilizada nas medidas eletroquímicas foi confeccionada em vidro, com capacidade de 30 mL e equipada com tampa em PTFE (politetrafluoretileno) com orifícios de entrada e saída de gás e para inserção de três eletrodos. O termostato Quemis[®] (modelo Q.214.D.2) foi o empregado nos experimentos. A Figura 2 apresenta a célula utilizada nos experimentos eletroquímicos.

Figura 2 - Célula eletroquímica termostatizada utilizada nos experimentos eletroquímicos.

Fonte: A autoria própria

3.3 Procedimento experimental

3.3.1 Limpeza do eletrodo de trabalho

As placas de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO) de 1 cm² de área empregadas como substrato de crescimento dos filmes, foram adquiridas da Sigma-Aldrich e possuem resistividade da superfície de 15 Ω . Estas foram imersas em uma solução (1:1:5 de H₂O₂:NH₄OH:H₂O) a 80°C por 10 minutos, a fim de oxidar e dissolver impurezas orgânicas e contaminantes metálicos de acordo com o procedimento desenvolvido por Kern (109). Posteriormente, as placas de ITO foram enxaguadas com água, sonicadas duas vezes em água por 5 minutos, em álcool isopropílico e em acetona. Então, essas foram novamente enxaguadas com água e secas sob atmosfera de nitrogênio.

3.3.2 Procedimento de eletrodeposição do filme de ZnO

O procedimento cronoamperométrico de síntese de bastões foi baseado na metodologia utilizada por Seipel *et al.* (101). Nesse método, a eletrodeposição do filme de bastões de ZnO por cronoamperometria, foi investigada utilizando uma célula eletroquímica contendo três eletrodos. Uma placa de ITO foi empregada como eletrodo de trabalho, um placa de platina como contra eletrodo e o eletrodo de Ag/AgCl/Cl⁻ em meio de KCl saturado como eletrodo de referência. O banho utilizado nesse procedimento consistia numa solução 0,005 mol L⁻¹ de Zn(NO₃)₂. A temperatura do banho foi mantida a 80 °C e aplicou-se o potencial catódico de -1,0 V (vs Ag/AgCl/Cl⁻) durante 30 minutos. Vale ressaltar que não foi feito tratamento térmico do filme de ZnO obtido em altas temperaturas.

3.3.3 Procedimento de síntese dos *quantum dots* de CdTe

O procedimento de síntese dos *quantum dots* de CdTe foi baseado no método utilizado por Yu *et al.* (16). Para isto, 0,0256 g de óxido de cádmio (CdO), 0,114 g de ácido tetradecilfosfônico (TDPA) e 7,8 g de octadeceno (ODE) foram adicionadas em um balão de três bocas. A mistura foi agitada por 20 minutos, sob fluxo de argônio e aquecida a 300 °C. Isso possibilita a dissolução do CdO nos demais reagentes e a solução previamente escura, torna-se incolor nessa temperatura. Em seguida a solução foi resfriada para 260 °C. A Figura 3 apresenta um esquema do frasco de reação aquecido.

Figura 3- Arranjo experimental para o banho de produção de *quantum dots*.

Fonte: Autoria própria

A solução de telúrio foi preparada dentro de uma câmara seca preenchida com argônio, por meio da dissolução de 0,0125 g de telúrio em 0,475 g de tributilfosfina (TBP) e 1,500 g de ODE. Essa solução foi carregada em uma seringa. A seringa foi então removida da câmara seca e imediatamente injetada na mistura contendo o cádmio. A temperatura diminuiu rapidamente após a injeção, mas foi mantida a 260 °C para o crescimento de pontos quânticos de CdTe.

3.3.4 Procedimento de purificação e precipitação dos *quantum dots*

Com o objetivo de eliminar os precursores que não reagiram, foram adicionados 5 mL de hexano e 15 mL de etanol a cada 5 mL da dispersão de reação. Isso promoveu uma floculação reversível dos nanocristais. O floculado foi então separado do sobrenadante por centrifugação. Esse procedimento foi repetido três vezes. Finalmente, os *quantum dots* foram dispersos e armazenados em tolueno.

3.3.5 Procedimento de modificação do filme de ZnO com os *quantum dots* de CdTe

As moléculas ligantes bifuncionais, como o ácido mercaptopropiônico (MPA), apresentam os grupos funcionais tiol e carboxila e facilitam a ligação entre os pontos quânticos de CdTe e os bastões de ZnO. (34) Assim, a sensibilização do filme de bastões de ZnO com os *quantum dots* foi baseada no estudo de Bang e Kamat. (110) Primeiramente, o filme de ZnO foi imerso por 24 horas em uma solução de acetonitrila contendo ambos os ligantes, ácido mercaptopropiônico e ácido propiônico nas concentrações 0,14 e 0,86 mol L⁻¹, respectivamente. Posteriormente o filme de ZnO modificado com o ligante foi lavado com acetonitrila e tolueno, e então imerso por 48h na dispersão de *quantum dots* de CdTe na concentração de 1x10⁻⁴ mol L⁻¹. Finalmente, o eletrodo foi então lavado em tolueno e seco com argônio.

3.4 Caracterização dos filmes de ZnO e ZnO/CdTe obtidos

A superfície e a morfologia do filme de ZnO foram avaliadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Além disso, foram realizadas análises elementares por meio da técnica de Microanálise Química de Energia Dispersiva (EDX).

As microscopias MEV e os espectros de EDX foram obtidos utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura fabricado pela Leica-Zeiss, modelo LEO-440, com acessório para microanálise química de energia dispersiva, fabricado pela OXFORD, modelo 7060, da Central de Análises Químicas (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos.

As microscopias eletrônicas de varredura de alta resolução (MEV-FEG) foram obtidas por meio de um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução fabricado pela ZEISS, modelo FEG Supra 35, do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC na Universidade Federal de São Carlos.

A medida de difração de raios X foi realizada diretamente no filme de ZnO com o objetivo de caracterizá-lo estruturalmente. Essa medida foi feita no difratômetro de raios X Shimadzu, modelo XRD-6000, localizado no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC na Universidade Federal de São Carlos. Foi empregada a radiação $K_{\alpha}\text{Cu}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), no intervalo de varredura 2θ entre 5° e 80° , com passo de $0,02^\circ$ e taxa de aquisição de $0,1^\circ \text{ min}$ e tempo de integração de 12 segundos.

O tamanho de domínio de coerência cristalográfica (D) foi obtido a partir de medidas de difração de raios X utilizando a equação de Scherrer (Equação 1) (111).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Em que k é o coeficiente de forma para o ponto de entrelaçamento recíproco e coeficiente de forma de cristais no espaço direto, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, β é a largura de meia altura do plano e θ é o ângulo de Bragg. Na equação de Scherrer, o parâmetro β deve ser corrigido para eliminar os efeitos instrumentais. Um método clássico para fazer essa correção utiliza uma amostra padrão com baixo nível de microdeformação e grande domínio de coerência cristalográfica, de modo que as larguras dos planos observadas são apenas devido aos efeitos instrumentais. De acordo com Cullity (111) a melhor expressão para essa correção do efeito instrumental é dada pela Equação 2:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{experimental}}^2 - \beta_{\text{padrão}}^2} \quad (2)$$

Em que $\beta_{experimental}$ é a largura de meia altura medida e $\beta_{padrão}$ é a largura de meia altura da amostra padrão. Para corrigir os efeitos instrumentais foi utilizado o padrão de silicone em pó (99 %, 325 mesh, SRM-640).

A microscopia óptica do filme foi obtida a fim de medir a espessura do filme de bastões de ZnO. Essa microscopia foi adquirida utilizando-se o microscópio digital Hirox, modelo KH-770 com lente MXG-10C. O aumento empregado na imagem 2D foi de 2800x , a imagem 3D foi obtida a partir de ajustes no foco da imagem.

A caracterização óptica do filme foi feita com um espectrofotômetro Uv-Vis, modelo V-630, da Jasco. Os espectros de transmitância para o filme e o substrato foram obtidos na região de absorção dos filmes.

A fim de obter a energia de *bandgap* dos filmes foram feitas análises de reflectância difusa. Para realizar estas análises, utilizou-se um espectrofotômetro UV-Vis-NIR, modelo CARY 5G, da Varian com esfera de integração de reflectância difusa localizado no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC na Universidade Federal de São Carlos. A partir da análise dos espectros obtidos para os filmes, foi possível determinar o coeficiente de absorção (α) utilizando a Equação 3 (112,113).

$$\alpha = F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3)$$

Em que $F(R)$ é a função de Kulbeka-Munk, R é a reflectância absoluta para um dado valor de $h\nu$, α é o coeficiente de absorção e h é a constante de Plank e ν é a frequência.

De acordo com Nowak, Kauch e Szperlich (112) o coeficiente de absorção e a energia do fóton incidente estão relacionados como pode ser observado na Equação 4.

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

Em que E_g é o valor da energia de *bandgap* e o valor de n é igual a 2 ou 2/3 para transições diretas permitidas e proibidas respectivamente, enquanto que para transições indiretas permitidas e proibidas, n assume os respectivos valores 1/2 e 1/3. (113) Assim, ao construir um gráfico de $(h\nu\alpha)^2$ versus $h\nu$ pode-se obter a energia de *bandgap* (E_g) a partir da extrapolação do gráfico até o valor de zero no eixo das ordenadas. (112)

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram executadas com o objetivo de compreender as propriedades eletrônicas intrínsecas dos filmes. Essas medidas

foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato PGSTAT30/Autolab[®] utilizando o *software* FRA. Uma solução 0,2 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ foi utilizada como eletrólito suporte, a frequência utilizada foi de 5 kHz e todos os experimentos foram feitos no escuro. As capacitâncias na interface filme-eletrólito com o uso de um circuito equivalente são descritas por um gráfico de Mott-Schottky (capacitância da região de espaço de carga como uma função do potencial de eletrodo sob condição de depleção), que permite estimar o potencial de banda plana e a densidade de portadores de acordo com a Equação 5 (114).

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D^+} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (5)$$

Em que C_{sc} representa a capacitância da região de carga espacial ou zona de depleção, ϵ é a constante dielétrica do ZnO (tomado como 8,5), ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-14}$ F cm⁻¹), N_D^+ é o número de portadores de carga ionizados, E é o potencial aplicado, E_{fb} é o potencial de banda plana, k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K), T é a temperatura em que foram realizadas as medidas (298 K) e e é a carga do elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C). (115)

A densidade de portadores e o potencial de banda plana do semiconductor do tipo n pode ser obtido a partir da inclinação do gráfico $\frac{1}{C_{sc}^2}$ versus E , e o intercepto em que a capacitância é zero. (116)

As medidas de voltametria de varredura linear e cronoamperometria foram feitas no escuro e sob iluminação a fim de verificar a fotosensibilidade dos filmes de ZnO e de ZnO/CdTe. A partir dos voltamogramas de varredura linear obtém-se o potencial de *onset* que corresponde ao valor de potencial observado quando os voltamogramas obtidos, sob iluminação e no escuro, interceptam-se. (116) Os cronoamperogramas foram realizados com objetivo de observar o comportamento do transiente de fotocorrente dos filmes. Os voltamogramas foram coletados na velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ na faixa de potencial aplicada de -0,2 a 0,7 V (*vs* Ag/AgCl/Cl⁻). Os transientes de corrente/tempo foram obtidos a 0,7 V (*vs* Ag/AgCl/Cl⁻). Em ambas as medidas uma solução de Na₂SO₄ 0,2 mol L⁻¹ foi empregada como eletrólito de suporte.

Nas medidas de voltametria de varredura linear e cronoamperometria foram utilizados um potenciostato/galvanostato PGSTAT302N/Autolab[®] utilizando o *software* GPES 4.0 e como fonte de iluminação, um simulador solar modelo 69907-0150 da Newport, Oriel Instruments U.S.A. equipado com uma lâmpada de 150 W e filtro AM 1.5 G ambos

localizados no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC na Universidade Federal de São Carlos. De acordo com o posicionamento da lâmpada e da célula eletroquímica de janela de quartzo utilizada nas medidas a iluminação incidente sobre o eletrodo de trabalho é de 100 mW/cm^{-2} .

3.5 Caracterização dos *quantum dots* de CdTe obtidos

A caracterização óptica dos *quantum dots* de CdTe foi feita por meio das técnicas de espectroscopia na região do ultravioleta e visível e de espectroscopia de fluorescência.

O espectro de absorção óptica dos nanocristais foi adquirido utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico em um espectrofotômetro Uv-Vis, modelo V-630, da Jasco. As amostras foram preparadas pela dispersão dos *quantum dots* de CdTe em tolueno. A partir do valor do comprimento de onda (λ (nm)) da banda de maior absorção pode-se estimar o diâmetro das partículas de CdTe, de acordo com fórmula empírica de Yu *et al.* (16), Equação 6.

$$D_{CdTe} = (9,8127 \times 10^{-7})\lambda^3 - (1,7147 \times 10^{-3})\lambda^2 + (1,0064)\lambda - (194,84) \quad (6)$$

Em que $D(\text{nm})$ é o diâmetro de uma dada amostra de *quantum dots* de CdTe.

Os experimentos de luminescência foram feitos em cubetas de 1 cm de caminho óptico em um espectrofotômetro de fluorescência, modelo F-4500, da Hitachi localizado na Central de Análises Químicas do Instituto de Química de São Carlos. O espectro de fluorescência foi coletado entre 410 a 750 nm em temperatura ambiente com excitação de 400 nm.

O diâmetro e a polidispersividade dos nanocristais de CdTe foram obtidos a partir de experimentos de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). As amostras para microscopia foram preparadas por meio do depósito de uma gota da dispersão de *quantum dots* de CdTe em tolueno sobre o suporte de cobre, que foi evaporada a temperatura ambiente. Para estas análises, foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão modelo JEM-2100, da JEOL localizado no Instituto de Química de São Carlos.

As medidas de difração de raios X foram realizadas diretamente sobre os nanocristais de CdTe a fim de caracterizá-los estruturalmente. Essas medidas foram feitas no difratômetro de raios X, modelo Bruker D8 Advance, localizado na Central de Análises Químicas do Instituto de Química de São Carlos. Foi empregada a radiação $K_{\alpha\text{Cu}}$ ($\lambda = 1,5406$

Å), no intervalo de varredura 2θ entre 10° e 100° , com passo de $0,03^\circ$ e taxa de aquisição de $0,4^\circ \text{ s}^{-1}$.

As medidas de espectrometria na região do infravermelho foram feitas com o intuito de constatar o recobrimento do filme de ZnO pelo ligante. Os espectros vibracionais na região de infravermelho foram obtidos a partir de amostras dispersas em pastilhas de KBr utilizando um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier modelo IRAffinity 1 (Shimadzu), da Central de Análises Químicas (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos.

3.6 Fotocorrente transiente via luz pulsada e espectroscopia de absorção transiente

As medidas foram realizadas numa célula fotoeletroquímica fabricada na *University of Liverpool*. A célula consistia de dois compartimentos separados por uma membrana e cada um dos compartimentos possuía uma janela de quartzo. Os eletrodos de trabalho utilizados foram os fotoanodos de ZnO não modificado e modificado com pontos quânticos de CdTe. A célula também era composta por uma folha de platina como contra eletrodo e o eletrodo de Ag/AgCl em KCl saturado foi utilizado como eletrodo de referência. O eletrólito utilizado foi uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 em pH 7,0.

A técnica de fotocorrente transiente via luz pulsada (TPC) é uma forma alternativa para determinar a taxa à qual os elétrons atingem o circuito externo. Esta técnica consiste na inserção de uma resistência em série no circuito entre o potenciostato e a célula fotoeletroquímica e esta mesma resistência estará em paralelo a um osciloscópio. Um diagrama de um experimento TPC numa célula fotoeletroquímica é ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Esquema de um experimento TPC em uma célula fotoeletroquímica.

Fonte: Autoria própria

Embora uma tensão constante seja aplicada à célula eletroquímica, a mudança na tensão gerada pelos transportadores de carga fotogerados, após excitação de laser pulsado no fotoanodo na célula fotoeletroquímica, é medida pelo osciloscópio ao longo do tempo. Estes dados são então convertidos em corrente em função do tempo e podem ser ainda integrados para representar a carga acumulada em função do tempo. (117)

Uma resistência de $47\ \Omega$, um osciloscópio digital (Tektronix) e um potenciostato (Ministat) foram usados nos experimentos. O potencial anódico de 1 V foi aplicado para garantir uma alta fotocorrente, foi utilizado um laser de 355 nm com 75 pulsos por medida com intensidade com $200\ \mu\text{J}$ por pulso e as escalas de tempo estudadas variaram de $5\ \mu\text{s}$ a 1 s.

A dinâmica dos portadores de carga pode ser medida na escala de tempo que varia de μs -s usando a espectroscopia de absorção transiente (TAS), um diagrama de um experimento TAS numa célula fotoeletroquímica é ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Esquema de um experimento TAS em uma célula fotoeletroquímica.

Fonte: Autoria própria

Um laser Nd:YAG (contínuo, Surelite I-10) é utilizado para excitar as amostras a 355 nm operando tipicamente a 0,33 Hz, com largura do pulso de 4-6 ns. A intensidade dos pulsos de excitação utilizados foi de $200\ \mu\text{J cm}^{-2}$ por pulso.

Uma lâmpada de xenônio estabilizada a 75 W (OBB Corp.) acoplada a um monocromador (OBB Corp, com uma resolução de 4 nm) foi utilizada como fonte de luz contínua (feixe de luz sonda), e a luz transmitida através do fotoanodo foi medida usando um monocromador acoplado a um fotodiodo de silício e um osciloscópio digital (Tektronix). Num experimento típico, os dados são obtidos a partir da média durante cerca de 10 minutos, em que, por exemplo, 200 pulsos de laser por comprimento de onda são aplicados.

3.7 Medidas de oxigênio empregando o eletrodo de Clark

O eletrodo de Clark consiste num eletrodo de platina acoplado a um eletrodo de referência de prata-óxido de prata, ambos cobertos com uma membrana de Teflon permeável a oxigênio. Esta membrana contém uma fina camada de KCl 0,1 M empregado como eletrólito e esta membrana foi fixada por um *O-ring*. O oxigênio é reduzido na superfície da platina quando é aplicado -0.7 V e a corrente que flui é proporcional à quantidade de oxigênio consumido. (118)

Nesse experimento o eletrodo de Clark foi inserido no compartimento da célula fotoeletroquímica com janela de quartzo que continha o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Dois potenciostatos foram utilizados um acoplado ao eletrodo de Clark e outro acoplado a célula fotoeletroquímica.

A fim de verificar o funcionamento do eletrodo de Clark foram feitos cronoamperometrias em solução de Na_2SO_4 0,2 mol L^{-1} totalmente desaerada com argônio e saturada com oxigênio, em que o valor de corrente obtido foi atribuído a percentagem de 100% de saturação de O_2 .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Bastões de ZnO

O procedimento de síntese de bastões de ZnO foi baseado no estudo de Seipel *et al.* (101) que consiste num procedimento de uma única etapa eletroquímica, que demanda apenas um reagente e 30 minutos de eletrodeposição. O filme obtido foi caracterizado utilizando as técnicas de MEV, MEV-FEG e EDX. A Figura 6 apresenta as micrografias de MEV planares com as ampliações de (a) 20000 vezes e de (b) 40000 vezes, as micrografias de MEV-FEG planares com a ampliação de (c) 200000 vezes e transversais com inclinação de (d) 45° e (e) 90° obtidas para o filme eletrodepositado sobre a superfície de ITO. Vale ressaltar que o filme depositado sobre a superfície de ITO e analisado pela técnica de MEV foi previamente metalizado com um filme de ouro de 10 nm, com a finalidade de aumentar a condutividade dos mesmos, a metalização não foi necessária nos experimentos de alta resolução.

As Figuras 6a e 6b apresentam o filme de ZnO obtido com aumentos de 20000 e 40000 vezes em que é possível observar um filme uniformemente distribuído e constituído de bastões. A Figura 6c apresenta um aumento de 200000 vezes a fim de evidenciar as características do filme, pode-se observar que os bastões obtidos apresentaram uma diminuição do diâmetro do bastão gradativa a partir da base. Pode-se observar nas Figuras 6d e 6e que os bastões possuíam orientação estrutural preferencial perpendicular à superfície do substrato de ITO.

As análises de EDX, em triplicata, foram realizadas para o filme de bastões de ZnO eletrodepositado sobre a superfície de ITO. As médias dos resultados obtidos estão ilustradas na Tabela 2.

Os valores apresentados na Tabela 2 sugerem que os bastões são compostos apenas por zinco e oxigênio. Pelas análises semi-quantitativas de EDX (Tabela 2) pode-se verificar que a razão atômica de Zn e O é de 60:40 para o filme obtido, o que não está de acordo com a estequiometria 1:1, sendo essa razão atômica observada em outros métodos de síntese de ZnO. (119) O ZnO é um semicondutor não estequiométrico do tipo n o que indica a pureza dos bastões obtidos por este procedimento. A quantidade de zinco superior à de oxigênio observada deve-se a possibilidade da estrutura do ZnO apresentar defeitos intrínsecos, particularmente de zinco intersticial. (43)

Figura 6 - Micrografias de MEV com as ampliações de (a) 20000 vezes e de (b) 40000 vezes, as micrografias de MEV-FEG planares com a ampliação de (c) 200000 vezes e transversais com inclinação de (d) 45° e (e) 90° obtidas para o filme eletrodepositado sobre a superfície de ITO.

Fonte: Autoria própria

Tabela 2 - Resultados das análises de EDX sobre o filme de ZnO obtido sobre a superfície de ITO.

Amostra	ZnO
Zn (% m/m)	86,3
Zn (% n° de átomos)	60,5
O (% m/m)	13,7
O (% n° de átomos)	39,5

Fonte: Autoria própria

As propriedades cristalinas do filme eletrodepositado sobre o substrato de ITO, foram estudadas por medidas de difratometria de raios X. O difratograma de raios X obtido é apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Difratograma de raios X do substrato de ITO, do filme de ZnO antes e após tratamento térmico a 600°C, e o padrão de difração de ZnO em pó (JCPDS 65-3411).

Fonte: Autoria própria

Os planos na Figura 7 podem ser associados à forma cristalina hexagonal (wurtzita) de ZnO, estrutura essa termodinamicamente mais estável em condições ambientes.

(43) Os dados de difração obtidos estão de acordo com a Comissão Conjunta de Padrões de Difração de Pó. (120) Observou-se que o plano (002) é mais intenso, isso indica que os bastões de ZnO crescem preferencialmente na orientação do eixo c, verticalmente em relação ao substrato. Os planos nítidos e estreitos indicam que o material tem boa cristalinidade (111), o que também é apresentado no difratograma. Os demais planos ausentes no padrão são referentes ao substrato de ITO. O deslocamento observado em relação ao padrão é atribuído a falta de estequiometria do ZnO como observado nas análises de EDX (121), porém este deslocamento é inexistente após o tratamento térmico a 600 °C.

O tamanho de domínio cristalográfico calculado a partir da largura de meia altura do plano (002) usando a fórmula de Scherer (111) é de aproximadamente 33 nm para o filme de bastões de ZnO. O valor obtido para o filme deve-se ao formato pouco simétrico dos bastões de ZnO, bem como, a orientação dos bastões no eixo perpendicular à superfície do substrato.

Com a finalidade de medir a espessura dos filmes de bastões de ZnO, a medida de microscopia óptica, com um aumento de 2800 vezes, foi realizada em uma região apenas parcialmente recoberta por este. As imagens (a) 2D e (b) 3D obtidas para o filme de ZnO são apresentadas na Figura 8.

Utilizando a Figura 8a, foram obtidas cinco medidas da espessura do filme (diferença de altura entre a superfície do filme de bastões de ZnO e a superfície do substrato de ITO), representadas pelas linhas na cor rosa apresentadas na imagem 3D (Figura 8b). A espessura do filme foi então estimada como sendo a média dos valores encontrados para as cinco medidas, realizadas em diferentes regiões da imagem. Assim, a espessura média do filme de bastões de ZnO obtido foi de $0,55 \mu\text{m} \pm 0,05 \mu\text{m}$. Os picos vermelhos observados na Figura 7b são atribuídos a presença de bastões no filme com tamanho acima da média.

Para a caracterização óptica do filme, análises de transmitância do filme de bastões de ZnO e do substrato de ITO foram realizadas. Os espectros de transmitância obtidos (a) para o substrato e (b) para o filme são apresentados na Figura 9.

Foi possível observar, na Figura 9a, que o substrato de ITO apresenta elevada transmitância óptica, acima de 80% na região de comprimento de onda do visível até o infravermelho próximo. Porém, na Figura 9b, observou-se uma grande redução na transmitância do filme de bastões de ZnO, principalmente na região do visível, que é atribuída ao espalhamento.

Figura 8 - Imagens (a) 2D e (b) 3D obtidas por microscopia óptica em uma região parcialmente recoberta pelo filme de bastões de ZnO.

Fonte: Autoria própria

Figura 9 - Espectros de (a) transmitância do substrato de ITO, (b) de transmitância do filme de bastões de ZnO.

Fonte: Autoria própria

A fim de obter o *bandgap* do filme de ZnO foi feita a análise de reflectância difusa. A variação do quadrado do produto entre o coeficiente de absorção do filme e a energia do fóton, com a energia do fóton incidente é apresentado na Figura 10.

Como pode ser observado na Figura 10, pela extrapolação da região linear dos gráficos até o valor de ordenada zero, o ponto de interseção corresponde ao valor da energia de *bandgap* do filme. O valor de 3,27 eV foi observado para o filme de bastões, bem próximo do valor teórico de 3,37 eV para o ZnO. (43)

Figura 10 - Variação do valor de $(\alpha h\nu)^2$ com a energia do fóton incidente para o filme de bastões de ZnO depositado sobre a superfície de ITO.

Fonte: Autoria própria

Com o objetivo de verificar as propriedades eletrônicas intrínsecas do filme de ZnO, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram feitas em eletrólito de Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, com frequência de 5 kHz e no escuro. A Figura 11 apresenta o gráfico de Mott-Schottky para o filme de ZnO.

Figura 11 – Gráfico de Mott-Schottky em eletrólito de Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, a 5 kHz e no escuro para o filme de bastões de ZnO.

Fonte: Autoria própria

Foi observada na Figura 11 uma inclinação positiva característica de semicondutores do tipo n . (114,116) A fim de determinar o potencial de banda plana, a partir da análise de Mott-Schottky foi selecionada a inclinação mais acentuada que forneceu um potencial de banda plana de $0,40 \text{ V}$, que é comparável aos valores de $-0,2 \text{ V}$ encontrados na literatura para nanoestruturas de ZnO. (122,123) A densidade de portadores de carga ionizados calculada para o filme foi de $8,9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, comparável aos valores encontrados na literatura para portadores de carga ionizados de semicondutores degenerados, o que não é o caso do ZnO, logo esse erro na estimativa dos portadores de carga ionizados para o filme de ZnO deve-se ao emprego da área geométrica de 1 cm^2 ao invés da área superficial do filme de bastões nos cálculos.

Para verificar a fotossensibilidade do filme de ZnO foram obtidos voltamogramas de varredura linear e cronoamperogramas de transiente de fotocorrente no escuro e sob iluminação. A Figura 12 apresenta o voltamograma de varredura linear obtido na velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , em eletrólito de Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, no escuro e sob iluminação de 100 mW/cm^2 com filtro AM 1.0G para o filme de ZnO.

Figura 12 – Voltamogramas de varredura linear em eletrólito de Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, a 10 mV s^{-1} , no escuro (--) e sob iluminação (—) para o filme de bastões de ZnO.

Fonte: Autoria própria

Os voltamogramas (Figura 12) obtidos indicam que o valor do potencial de *onset* é de $-0,2 \text{ V}$ para o filme de ZnO. O voltamograma obtido no escuro apresentou uma pequena corrente de $0,5 \mu\text{A}$, enquanto sob iluminação apresentou uma corrente de $13,0 \mu\text{A}$ em $0,7 \text{ V}$ (potencial termodinâmico para reação de separação da água), valor este comparável ao valor de $17 \mu\text{A}$ em 1 V (*vs* Ag/AgCl) observado para nanofios de ZnO obtidos pelo método hidrotermal. (58) O valor de fotocorrente observado para os bastões de ZnO deve-se à densidade de portadores de carga fotogerados dentro da região de carga espacial e que são separados por meio da iluminação do filme. Esse aumento na fotocorrente com a ampliação do potencial indica ainda o crescimento do volume de portadores de carga localizados na região de carga espacial com a absorção de luz pelo semiconductor. Na Figura 12 pode-se observar ainda que não há saturação da fotocorrente no potencial mais positivo, o que indica uma separação eficiente de cargas pelos bastões de ZnO. (58)

A Figura 13 apresenta o comportamento do transiente de fotocorrente com o tempo, obtido a $0,7 \text{ V}$ (*vs* Ag/AgCl/ Cl^-) em eletrólito de Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, no escuro e sob iluminação de 100 mW/cm^2 com filtro de AM 1.0G.

Os resultados apresentados na Figura 13 indicam que o filme de bastões de ZnO apresentou uma fotocorrente anódica média de $12,40 \mu\text{A}$ com flutuações de 6%. Essa variação na fotocorrente máxima pode ser atribuída à estabilidade química limitada do ZnO em soluções ácidas ou básicas sob iluminação. (62) O baixo tempo de estabilização observado é atribuído à boa condutividade das estruturas obtidas. (114) O comportamento transiente de fotocorrente mostrou que o filme possui poucos defeitos, uma vez que apresenta baixa taxa de

recombinação sob iluminação e quando a luz é imediatamente desligada. (116) Este experimento também foi realizado para o substrato de ITO (não apresentado), porém, não apresentou fotocorrente.

Figura 13 – Cronoamperograma para o filme de bastões de ZnO em eletrólito de Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, em que a cada intervalo de 60 segundos a iluminação de 100 mW/cm^2 com filtro de AM 1.0G é ligada.

Fonte: Autoria própria

A fim de compreender a dinâmica de portadores de carga no filme de ZnO, a espectroscopia de absorção transiente foi realizada em uma gama de comprimentos de onda sob excitação laser de 355 nm. Este experimento foi conduzido em uma célula fotoeletroquímica onde o potencial foi variado a partir do potencial de banda plana até regiões de alta fotocorrente. O comprimento de onda de 500 nm, foi investigado em maior detalhe, a fim de verificar todas as características transientes do filme de ZnO. Os espectros de absorção transiente (TA) obtidos após excitação em $10 \mu\text{s}$ em uma gama de potenciais são apresentados na Figura 14a e os decaimentos do sinal de absorção transiente em 500 nm para o filme de ZnO são apresentados na Figura 14b.

Pode ser observado nas Figuras 14a e 14b um sinal negativo (*bleaching*) na escala de tempo que varia desde μs até s, e aumenta ligeiramente em intensidade com o aumento do potencial aplicado. Há uma controvérsia na literatura sobre a natureza deste sinal negativo, se é devido à absorção, emissão ou espalhamento de luz pelo filme de ZnO. (124,125)

Na tentativa de verificar se o sinal observado é o resultado de emissão, espalhamento, absorção ou ainda uma combinação destes, foi realizada espectroscopia de absorção transiente com o feixe de luz sonda bloqueado e desbloqueado. Os decaimentos obtidos em 500 nm são apresentados na Figura 15. O bloqueio do feixe de luz sonda é

justificado no fato de que qualquer variação adicional na luz que atinge o detector, que não é devido a uma alteração da densidade óptica no filme, deveria ser capturada pelo detector, ou seja, os processos de espalhamento e/ou emissão a partir da excitação laser devem ocorrer independentemente da presença da fonte de luz sonda mais fraca.

Figura 14 - (a) Espectros de absorção de transiente obtidos em 10 μ s sob diferentes potenciais aplicados, a partir do potencial de banda plana. (b) Decaimentos do sinal de absorção transiente em 500 nm para o filme de ZnO.

Fonte: Autoria própria

Figura 15 – Decaimentos de absorção transiente normalizados em 500 nm para o filme de ZnO com feixe de luz sonda bloqueado e desbloqueado sob excitação de 355 nm, o potencial aplicado foi de 1 V em eletrólito de Na_2SO_4 0,2 mol L^{-1} .

Fonte: Autoria própria

Foi observado na Figura 15, um sinal transiente somente no experimento com o feixe de luz sonda desbloqueado o que sugere que o sinal negativo não resulta de emissão ou

espalhamento, sugerindo que o sinal observado se deve a uma alteração relacionada com a densidade óptica da amostra de ZnO como esperado.

Medidas de voltametria de varredura linear e de espectroscopia de absorção transiente foram realizadas na presença de metanol (*hole scavenger*) a fim de identificar se o sinal negativo observado pode ser atribuído a elétrons ou buracos.

O metanol é conhecido por ser mais facilmente fotooxidado que a água, e é habitualmente usado como um doador de elétrons ou capturador de buraco. (126) Assim, na presença de methanol em solução sob irradiação este age como uma fonte de hidrogênio. Há, portanto uma adsorção dissociativa no escuro e a abstração do H a partir do ion metoxi adsorvido por um buraco proveniente da superfície irradiada, como ilustrado nas seguintes reações:

Os espectros de absorção transiente (TA) obtidos a 5 μ s, 100 μ s e 98 ms após excitação a 1 V são apresentados na Figura 16a, os decaimentos do sinal de absorção transiente em 500 nm nas mesmas condições potencioestáticas são apresentados na Figura 16b e os voltamogramas de varredura linear em condições de iluminação de baixa energia (~ 1 mW) no comprimento de onda de 355 nm, na presença e na ausência de 5% de metanol, obtidos para o filme de ZnO são apresentados na Figura 16c.

É possível observar nas Figuras 16a e 16b que apenas pequenas mudanças ocorreram no espectro e no decaimento de absorção transiente em 500 nm obtidos com excitação UV na presença do capturador de buracos (*hole scavenger*), no entanto, houve um aumento significativo da fotocorrente na presença de metanol (Figura 16c).

O aumento da fotocorrente do filme de ZnO demonstra que o capturador de buracos está funcionando de forma eficiente. Por isso, propõe-se que o sinal negativo transiente com um máximo em aproximadamente 500 nm não está relacionado com a presença de fotoburacos mas em vez disso é provável que seja devido à presença de elétrons fotogerados no filme de ZnO. Iluminando o filme de ZnO, elétrons e buracos são fotogerados, alguns desses elétrons são encaminhados para o circuito e os buracos para participar em reações químicas no eletrólito, tais como a reação de fotoeletrolise da água, porém a maioria deles voltam a recombinar. No entanto, a presença de um capturador de buracos no eletrólito, diminui esta taxa de recombinação, o que resulta no aumento da fotocorrente.

Figura 16 - (a) Espectros de absorção transiente obtidos a 5 μ s, 100 μ s e 98 ms para o filme de ZnO na presença e na ausência do capturador de buraco (metanol) durante a aplicação do potencial de 1V em eletrólito de Na_2SO_4 0,2 mol L^{-1} . (b) Decaimentos dos sinais de absorção transiente em 500 nm. (c) Voltamogramas de varredura linear para o filme de ZnO sob iluminação de baixa potência (~ 1 mW) no comprimento de onda de 355 nm na presença e ausência de metanol.

Fonte: Autoria própria.

Para ajudar na interpretação dos resultados de espectroscopia de absorção transiente, medidas de espectroscopia de absorção no estado fundamental foram realizadas durante a aplicação de uma faixa de potencial nas mesmas condições utilizadas na espectroscopia de absorção transiente. Como espectro de fundo foi utilizado o obtido para o ZnO em -0,2 V, sendo este subtraído dos demais espectros. A partir desta análise, foi possível determinar o espectro de absorção da amostra sob condições potenciostáticas na ausência de excitação. Os espectros de absorção no estado fundamental para o filme de ZnO numa faixa de potenciais são apresentados na Figura 17.

Figura 17 - Espectros de absorção no estado fundamental para o filme de ZnO numa faixa de potenciais em eletrólito de Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

Uma banda de absorção pode ser observada na Figura 17, aproximadamente em 375 nm, que aumenta com o aumento do potencial aplicado sendo que esta banda pode ser atribuída à oxidação dos centros de captura (*trapping*) perto da extremidade da banda de condução na estrutura do filme de ZnO com o aumento do potencial anódico, permitindo assim absorções de mais baixa energia. (107)

Como anteriormente relatado na literatura, esse comportamento para o ZnO assemelha-se a um tipo de deslocamento de Moss-Burstein em que a alteração na ocupação de estados próximos da banda de condução em potenciais longe do valor de circuito aberto leva a uma mudança no espectro. (127)

Durante o experimento de espectroscopia de absorção transiente estas novas características de absorção não são observadas, o sinal negativo obtido deve-se à ocupação transiente dos centros de captura por fotoelétrons. Como somente foram investigados comprimentos de onda maiores que 450 nm, devido à limitação do equipamento utilizado na espectroscopia de absorção transiente, observaram-se apenas pequenas mudanças na borda da banda de absorção.

A fim de determinar o tempo de vida dos elétrons que chegaram ao circuito externo, foi feito um experimento de fotocorrente transiente via luz pulsada (TPC), durante a aplicação do potencial de 1 V sob as mesmas condições utilizadas na espectroscopia de absorção transiente. O sinal de TPC é uma corrente (uma taxa de fluxo de elétrons), enquanto que a TA mede uma concentração de carga.

A melhor maneira de comparar os dados de TPC e de TA é integrar o TPC para obter a variação na carga extraída (concentração de elétrons) com o tempo. A fotocorrente transiente via luz pulsada (TPC) no comprimento de onda de 355 nm para o filme de ZnO é apresentada na Figura 18a e a comparação entre os dados de TPC e de TA são apresentados na Figura 18b.

Figura 18 - (a) Fotocorrente transiente via luz pulsada no comprimento de onda de 355 nm para o filme de ZnO. (b) Comparação entre os dados de TPC e TA.

Fonte: Autoria própria.

A curva apresentada na Figura 18a foi ajustada pela Equação 7 em que A_1 , A_2 e Y_0 são iguais a $8,73 \times 10^{-4}$, $1,69 \times 10^{-3}$ e $1,29 \times 10^{-5}$, respectivamente. O tempo de vida dos elétrons do circuito (t_1 e t_2) fornecidos por este ajuste foram $1,18 \times 10^{-3}$ s e $2,69 \times 10^{-4}$ s.

$$Y = A_1 \exp\left(-\frac{x}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{x}{t_2}\right) + Y_0 \quad (7)$$

Com o intuito de compreender o destino dos elétrons fotogerados, comparamos o sinal TPC integrado (carga extraída versus o tempo) e o sinal de absorção transiente (TA) atribuído aos fotoelétrons.

Se os fotoelétrons que são medidos pela TA estão sendo eficientemente extraídos para o circuito externo, os dois decaimentos devem ter constantes de decaimento semelhantes.

A Figura 18b mostra claramente que o sinal de TA dos elétrons decai a uma taxa muito diferente da taxa medida de extração de carga, particularmente em tempos menores que 1 ms. Isso indica que em tempos menores que 1 ms a maioria das cargas fotogeradas não

estão sendo extraídas para o circuito externo, em vez disso estão sendo perdidas na recombinação elétron-buraco.

Como as propriedades de ZnO foram investigadas, a síntese dos pontos quânticos foi realizada com o objetivo de sintetizar o fotoanodo de ZnO modificado com pontos quânticos de CdTe para a próxima parte do estudo.

4.2 *Quantum dots* de CdTe

O método utilizado para a síntese dos *quantum dots* de CdTe foi baseado no estudo de Yu *et al.* (16) (descrito no item 3.3.3) ao invés da metodologia padrão desenvolvida por Murray *et al.* no início dos anos 90 e conhecido como método TOP/TOPO. Os precursores utilizados no método TOP/TOPO são extremamente tóxicos, pirofóricos, instáveis em temperatura ambiente. O $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ é ainda explosivo em temperaturas elevadas por liberar quantidades elevadas de gás. (13) Portanto a manipulação desses reagentes requer equipamentos e condições muito restritas e inadequadas para produção em larga escala.

No método utilizado neste trabalho o CdO foi empregado no lugar do $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ como fonte de cádmio por ser menos tóxico e mais acessível. O reagente TOP (tributilfosfina) foi substituído pelo TDPA, empregado como ligante forte que converte imediatamente o cádmio em um complexo Cd-TDPA. O solvente coordenante TOPO (óxido de tributilfosfina) foi substituído pelo solvente não coordenante ODE que apresenta baixo custo, menor toxicidade, além de favorecer a reatividade dos precursores de cádmio. (9) E a solução estoque de telúrio foi preparada pela dissolução do telúrio em pó em TBP e ODE, ao invés de utilizar a TOP.

A fim de verificar as propriedades ópticas da dispersão dos nanocristais de CdTe em tolueno foram coletados o espectro na região do ultravioleta e visível e o espectro de fluorescência apresentados na Figura 19.

A Figura 19 mostra o espectro de absorção na região do ultravioleta e visível obtido para os *quantum dots* de CdTe no qual podem ser observados três bandas de absorção (550, 500, e 470 nm) que correspondem às transições ópticas interbanda dos diferentes acoplamentos dos estados quantizados dos pares elétron/buraco. (6) Estas transições de maior energia podem ser atribuídas às bandas menos intensas no espectro de UV-visível dos *quantum dots* de CdTe, valendo ressaltar que a banda em 470 nm encontra-se encoberta pelo espalhamento. O efeito do confinamento quântico também é claramente observado, devido ao grande deslocamento do valor máximo de absorção da primeira transição eletrônica dos

quantum dots de CdTe (550 nm) em relação ao valor de *bandgap* de um semicondutor de CdTe convencional (827 nm) (11). O diâmetro calculado para os *quantum dots* de CdTe utilizando a equação empírica de Yu *et al.* (equação 16) foi de aproximadamente 3 nm.

Figura 19 – Espectros de absorção na região do ultravioleta e visível (—) e de fluorescência (- -) com excitação de 400 nm dos *quantum dots* de CdTe dispersos em tolueno a temperatura ambiente.

Fonte: Autoria própria.

Um *quantum dot* ideal deveria apresentar um espectro discreto, porém para os *quantum dots* reais observa-se um espectro com uma banda de emissão relativamente larga, devido ao fato de ser difícil isolar, a partir da solução de síntese coloidal, um único tamanho de nanocristal. (6)

A banda de emissão no espectro de um *quantum dot*, à temperatura ambiente, apresenta larguras de banda a meia altura de alguns nanômetros. Para distribuições de tamanho com variações inferiores a 5%, as bandas de emissão serão simétricas e possuirão largura de banda a meia altura entre 25 e 30 nm aproximadamente. (16)

Na Figura 19 observa-se ainda que a largura da banda de emissão não é estreita o que sugere que os *quantum dots* de CdTe preparados não são monodispersos e homogêneos, (128) o que é também indicado pelo valor obtido de 36 nm para a largura de banda a meia altura dos *quantum dots* de CdTe. O alto confinamento quântico indica que o crescimento dos nanocristais ocorreu com poucos sítios de defeitos eletrônicos. (11)

O desvio de Stokes é utilizado para caracterizar a fluorescência de um material, este desvio consiste na diferença entre os comprimentos de onda máximos das bandas de absorção e emissão. (6) Na Figura 18 o desvio de Stokes de 32 nm foi obtido pela diferença entre os máximos das bandas de absorção e emissão. O desvio de Stokes é característico de

quantum dots com baixa concentração de estados de impureza superficial e com alta eficiência de fluorescência. (6)

A fim de verificar a forma, o tamanho e o grau de polidispersividade dos *quantum dots* de CdTe dispersos em tolueno realizou-se a análise de microscopia de transmissão eletrônica em que as micrografias obtidas nas escalas (a) 100 nm, (b) 50 nm e (c) 20 nm são apresentadas na Figura 20, bem como (d) o gráfico de distribuição do tamanho médio de partícula.

Figura 20 – Micrografias obtidas por TEM da dispersão de *quantum dots* de CdTe em tolueno nas escalas (a) 100 nm, (b) 50 nm e (c) 20 nm e (d) gráfico de distribuição do tamanho médio de partícula.

Fonte: Autoria própria.

Nas Figuras 20a, 20b e 20c podem ser observadas as imagens TEM para os *quantum dots* de CdTe em diferentes escalas que apresentam forma esferoidal e um controle regular do tamanho e na Figura 20d tem-se o gráfico de distribuição do tamanho médio de partícula em que no eixo y tem-se a frequência ou contagem adimensional e no eixo x o

tamanho médio, foi feita uma contagem de 120 partículas e esse número foi normalizado para 100%. A análise das imagens, contagem e normalização das escalas para contagem foi feita com o auxílio do *software* gratuito ImageJ, a função utilizada para ajustar o gráfico foi a LogNormal, o que forneceu o diâmetro de $3,9 \pm 1,1$ nm e um grau de polidispersividade de 28%.

O grau de polidispersividade é calculado a partir do diâmetro médio de partícula (α) sendo considerado um limite de 10% do qual o sistema é classificado como monodisperso. (129) O que confirma a polidispersividade também indicada a partir da análise do espectro de fluorescência (Figura 19).

As propriedades cristalinas dos *quantum dots* de CdTe foram estudadas por meio de medidas de difratometria de raios X. O difratograma de raio X obtido e o padrão de difração de CdTe em pó (JCPDS 15-0770) (130) são apresentados na Figura 21.

Figura 21 – Espectro de difração de raios X obtido para os *quantum dots* de CdTe e o padrão de difração de CdTe em pó (JCPDS 15-0770).

Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado na Figura 21, os três planos presentes no espectro de difração podem ser atribuídos aos planos (111), (220) e (311) característicos da estrutura cristalina cúbica de face centrada tipo blenda de zinco. (131)

A imobilização dos pontos quânticos na superfície de ZnO foi realizada por imersão do filme durante 24 horas numa solução de acetonitrila contendo ácido mercaptopropiônico e ácido propiônico nas concentrações de 0,14 e 0,86 mol L⁻¹, respectivamente. Subsequentemente, as amostras foram lavadas em acetonitrila. A ligação do ligante à superfície de ZnO foi analisada por espectroscopia na região do infravermelho

utilizando o pó a partir do filme de ZnO modificado com o ligante na forma de pastilhas de KBr. O espectro de absorção de FTIR para o filme de ZnO modificado com ácido mercaptopropiônico (MPA) é apresentado na Figura 22.

Figura 22 - Espectros de transmitância de FTIR para o filme de ZnO modificado com ácido mercaptopropiônico (MPA).

Fonte: Autoria própria.

O espectro de infravermelho (Figura 22) revela a ausência de estiramento simétrico $\nu(\text{C}=\text{O})$, aproximadamente em 1700 cm^{-1} . Em vez disso, o espectro mostrou a presença dos estiramentos assimétricos e simétricos $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$ de $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)$ que foram observados em 1631 e 1417 cm^{-1} , respectivamente, indicando que o MPA encontra-se ligado na superfície de ZnO. A correlação entre a coordenação do grupo carboxilato com a separação dos modos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato pode ser medida como se segue: $\Delta_{\text{as-s}}(\text{unidentado}) < \Delta_{\text{as-s}}(\text{isolado}) < \Delta_{\text{as-s}}(\text{bidentado})$. (132) Os valores típicos dos modos assimétrico e simétrico CO_2^- podem, neste caso, ser tomados a partir do íon livre de acetato (133), estes modos ocorrem em 1578 e 1414 cm^{-1} ($\Delta_{\text{as-s}} = 164\text{ cm}^{-1}$), respectivamente. (134) O valor de $\Delta_{\text{as-s}}$ obtido para o MPA em ZnO é de 214 cm^{-1} . Isto sugere que a coordenação ocorre através do modo bidentado.

Em seguida, o filme de ZnO modificado com o ligante foi imerso por 48 horas na dispersão de *quantum dots* de CdTe com uma concentração de $1,0 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$. O espectro de reflectância foi obtido para o filme de ZnO modificado com pontos quânticos de CdTe. A transformação de Kubelka-Munk deste espectro é apresentada na Figura 23.

Figura 23 – Transformação de Kulbeka-Munk para o espectro de reflectância do filme de ZnO modificado com pontos quânticos de CdTe.

Fonte: Autoria própria.

Pode ser visto na Figura 23 que a transformação de Kulbeka-Munk para o espectro de reflectância do filme ZnO/CdTe apresentou a banda de absorção de CdTe no mesmo comprimento de onda (550 nm) observado quando os pontos quânticos de CdTe encontravam-se dispersos em tolueno. Esta também fornece evidência de que o procedimento de modificação foi eficiente.

A fim de obter o *bandgap* do filme de ZnO/CdTe foi feita a análise de reflectância difusa. A variação do quadrado do produto entre o coeficiente de absorção do filme e a energia do fóton, com a energia do fóton incidente é apresentada na Figura 24.

Figura 24 - Variação do valor de $(\alpha h\nu)^2$ com a energia do fóton incidente para o filme de ZnO/CdTe.

Fonte: Autoria própria

Como pode ser observado na Figura 24, pela extrapolação da região linear do gráfico até o valor de ordenada zero, o ponto de interseção corresponde ao valor da energia de *bandgap* do filme. Porém, nessa figura é possível observar duas regiões lineares, uma delas leva ao valor de 3,16 eV que seria o valor obtido para o filme de ZnO/CdTe próximo ao valor obtido para o filme de ZnO não modificado (3,27 eV). E um segundo valor de 1,74 eV que pode ser atribuído aos *quantum dots* de CdTe, pois como valor do *bandgap* varia de acordo com o tamanho do *quantum dot*, para os de CdTe com raio entre 3-4 nm o valor do *bandgap* é aproximadamente 1,8 eV. (135)

Com o objetivo de verificar as propriedades eletrônicas intrínsecas do filme de ZnO/CdTe, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram feitas em meio de Na_2SO_4 0,2 mol L^{-1} , com frequência de 5 kHz e no escuro. A Figura 25 apresenta o gráfico de Mott-Schottky para o filme de ZnO/CdTe.

Figura 25 – Gráfico de Mott-Schottky em eletrólito de Na_2SO_4 0,2 mol L^{-1} , a 5 kHz e no escuro para o filme de ZnO/CdTe.

Fonte: Autoria própria

Foi observada na Figura 25 uma inclinação positiva característica de semicondutores do tipo *n*, o que indica que a modificação com os *quantum dots* de CdTe mudou apenas o aspecto do perfil de Mott-Schottky que para o filme de ZnO/CdTe tornou-se mais bem definido com 2 patamares e inclinação positiva se comparado ao obtido para o filme de ZnO. (114,116) O potencial de banda plana também foi alterado de 0,40 V para o valor de -0,58 V.

Para verificar a fotossensibilidade do filme de ZnO/CdTe foram obtidos voltamogramas de varredura linear e cronoamperogramas de transiente de fotocorrente no

escuro e sob iluminação. A Figura 26 apresenta o voltamograma de varredura linear obtido na velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , em solução de Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, no escuro e sob iluminação de 100 mW/cm^2 com filtro AM 1.0G para o filme de ZnO/CdTe.

Figura 26 – Voltamogramas de varredura linear em eletrólito de Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, a 10 mV s^{-1} , no escuro (--) e sob iluminação (—) para o filme de bastões de ZnO/CdTe.

Fonte: Autoria própria

Os voltamogramas (Figura 26) obtidos indicam que o valor do potencial de *onset* é de $-0,2 \text{ V}$ para o filme de ZnO/CdTe. O voltamograma obtido no escuro na Figura 26, apresentou uma pequena corrente de $0,13 \text{ μA}$, enquanto sob iluminação este apresentou uma corrente pronunciada de $138,0 \text{ μA}$ em $0,7 \text{ V}$. O valor de fotocorrente observado para o filme de ZnO/CdTe é aproximadamente 10 vezes maior que o obtido para o filme de ZnO, e é atribuído a maior absorção de luz dos quantum dots e também a alta eficiência de transferência de carga. Na Figura 26 pode-se observar que também não há saturação da fotocorrente no potencial mais positivo medido, o que indica uma eficiente separação de cargas pelo filme de ZnO/CdTe. (58)

A Figura 27 apresenta o comportamento do transiente de fotocorrente com o tempo, obtido a $0,7 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl/Cl⁻) em solução de Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, no escuro e sob iluminação de 100 mW/cm^2 com filtro de AM 1.0G.

O comportamento do transiente de fotocorrente (Figura 27) indica que o filme de ZnO/CdTe apresentou uma fotocorrente anódica média de $141,04 \text{ μA}$ com flutuações de 3%. Indicando que como discutido anteriormente a modificação com os *quantum dots* aumentou a fotocorrente e a estabilidade do fotoanodo. O baixo tempo de estabilização continua sendo observado após a modificação.

Figura 27 – Cronoamperograma para o filme de ZnO/CdTe em eletrólito de Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, em que a cada intervalo de 60 segundos a iluminação de 100 mW/cm^2 com filtro de AM 1.0G é ligada.

Fonte: Autoria própria.

A fim de comparar a fotossensibilidade dos filmes de ZnO modificado e não modificado com pontos quânticos de CdTe foram obtidos voltamogramas de varredura linear sob iluminação de 100 mW/cm^2 com filtro de AM 1.0G interrompida periodicamente por um *chopper* que são apresentados na Figura 28.

Figura 28 – Voltamogramas de varredura em meio de Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, a 10 mV s^{-1} , sob iluminação de 100 mW/cm^2 com filtro de AM 1.0G interrompida periodicamente por um *chopper* para os filmes de ZnO (—) e ZnO/CdTe (—).

Fonte: Autoria própria.

Os voltamogramas foram obtidos numa janela mais ampla de potencial (de $-0,6 \text{ V}$ a $0,7 \text{ V}$) a fim de observar a ocorrência de fotocorrente característica de um semiconductor do

tipo p. Na Figura 28 é possível observar o aumento de aproximadamente 10 vezes da fotocorrente obtido com a modificação com os *quantum dots* de CdTe. O aumento da fotocorrente é obtido apenas com o aumento do potencial na direção anódica, comportamento característico de semicondutores do tipo n, porém este mesmo comportamento foi observado nos demais trabalhos da literatura, onde o ZnO foi modificado com *quantum dots* de CdTe. (102,103,105) Sendo este aumento na fotocorrente sob iluminação atribuído aos fotoportadores gerados nos *quantum dots*.

Da mesma forma que anteriormente, medidas de voltametria de varredura linear e de espectroscopia de absorção transiente foram realizadas para o ZnO/CdTe, na presença de metanol como um capturador de buraco. Os espectros de absorção transiente obtidos em 5 μ s, 100 μ s e 98 ms após excitação, durante a aplicação do potencial de 0,6 V são apresentados na Figura 29a, os decaimentos do sinal de absorção em 500 nm sob mesmas condições são apresentados na Figura 29b e os voltamogramas de varredura linear sob iluminação de baixa energia (~ 1 mW) a 355 nm, na presença e na ausência de 5% de capturador de buraco obtidos para eletrodo de ZnO/CdTe, estão apresentados na Figura 29c.

Pode ser observado na Figura 29a e 29b que, após a sensibilização com os *quantum dots*, o sinal negativo observado para ZnO não é visto para o filme ZnO/CdTe na escala de tempo de μ s-s. Isto pode ser atribuído a uma redução no tempo de vida do sinal ou a completa remoção deste. Também é possível observar na Figura 29a e 29b que nenhuma mudança significativa ocorreu em ambos os espectros e decaimentos em 500 nm com a presença do capturador de buraco, no entanto, há um aumento significativo da fotocorrente na presença de metanol (Figura 29c) da mesma maneira que ocorreu com o filme de ZnO.

Medidas de absorção transiente ultra-rápida foram feitas a fim de obter mais informações sobre a dinâmica de portadores de carga nos eletrodos de ZnO e de ZnO/CdTe. A espectroscopia de absorção transiente ultra-rápida foi realizada numa faixa de comprimentos de onda e excitação laser no comprimento de onda de 355 nm. Este experimento foi conduzido em uma célula fotoeletroquímica em funcionamento. Os comprimentos de onda 506 nm e 802 nm foram investigados mais detalhadamente, a fim de verificar todas as características transientes para os eletrodos nessa escala de tempo. Os espectros de absorção transiente obtidos após excitação na escala de tempo de ps para os eletrodos (a) de ZnO e (c) de ZnO/CdTe e os decaimentos do sinal de absorção transiente em 506 nm e 802 nm para os eletrodos (b) de ZnO e (d) de ZnO/CdTe são apresentados na Figura 30.

Como pode ser observado na Figura 30a e 30c a espectroscopia de absorção transiente ultra-rápida mostra que nessa escala de tempo o sinal negativo ainda existe tanto

para o filme de ZnO como para o filme de ZnO/CdTe. Isso mostra que o sinal negativo para o eletrodo de ZnO/CdTe não foi removido com a sensibilização, mas o tempo de vida deste foi reduzido. O sinal observado para ambos os eletrodos nessa escala de tempo é atribuído ao ZnO recuperando o estado fundamental. Assim, pode ser verificado na Figura 30 que a eficiência de injeção de carga é baixa no sistema em estudo, devido a ausência de características espectrais significativas, por exemplo, de oxidação dos *quantum dots* de CdTe, que funcionariam como uma evidência da transferência de carga, que é que o que procura-se nestes estudos.

Figura 29 – (a) Espectros de absorção transiente obtidos a 5 μ s, 100 μ s e 98 ms para o eletrodo de ZnO/CdTe na presença e na ausência do capturador de buraco (metanol) durante a aplicação do potencial de 0,6 V em eletrólito de Na_2SO_4 0,2 mol L^{-1} . (b) Decaimentos dos sinais de absorção transiente em 500 nm. (c) Voltamogramas de varredura linear para o eletrodo de ZnO/CdTe sob iluminação de baixa potência (~ 1 mW) em 355 nm na presença e na ausência de metanol.

Fonte: Autoria própria

Figura 30 – (a) Perfis de absorção de transiente como uma função do comprimento de onda da sonda e do tempo e (b) Decaimentos de absorção transiente em 506 nm e 802 nm para o eletrodo de ZnO, (c) Perfis de absorção transiente como uma função do comprimento de onda da sonda e do tempo, (d) Decaimentos de absorção transiente em 506 nm e 802 nm para o eletrodo de ZnO/CdTe em eletrólito de Na_2SO_4 0,2 mol L^{-1} a 0,2 V vs Ag/AgCl/ Cl^- .

Fonte: Autoria própria.

Para auxiliar a interpretação dos resultados de espectroscopia de absorção transiente, medidas de espectroscopia de absorção no estado fundamental durante a aplicação de uma faixa de potencial nas mesmas condições utilizadas na espectroscopia de absorção transiente foram realizadas. A partir desta análise, é possível determinar o espectro de absorção da amostra sob as condições fotoeletroquímicas na ausência de excitação. Os espectros de absorção no estado fundamental para o eletrodo de ZnO/CdTe numa faixa de potenciais são apresentados na Figura 31.

Figure 31 – Espectro de absorção no estado fundamental para o eletrodo de ZnO/CdTe em uma faixa de potencial.

Fonte: Autoria própria

Uma banda de absorção pode ser observada na Figura 31, aproximadamente em 375 nm, porém verifica-se um desdobramento da banda e uma diminuição na intensidade quando comparada com a observada para o filme de ZnO, mas que também aumenta com o aumento do potencial aplicado. Uma teoria proposta para as bandas espectroeletrônicas em ~ 375 nm é a oxidação dos centros de captura na estrutura do eletrodo ZnO/CdTe com o aumento do potencial anódico, uma teoria semelhante é proposta para a α -Fe₂O₃. (106) Esta deve ser a mesma banda observada para ZnO e o desdobramento e a menor intensidade desta pode ser atribuído a presença do CdTe.

Para determinar o tempo de vida que elétrons atingem o circuito externo, medidas de fotocorrente transiente via luz pulsada durante a aplicação do potencial de 0,6 V sob as mesmas condições utilizadas na espectroscopia de absorção transiente foram realizadas. A fotocorrente transiente via luz pulsada em 355 nm para o eletrodo de ZnO/CdTe é apresentada na Figura 32a e a comparação entre os dados TPC e TA é apresentada na Figura 32b.

A curva apresentada na Figura 32a foi ajustada pela Equação 6 em que A_1 , A_2 e Y_0 são iguais a $7,01 \times 10^{-3}$, 0,29, $1,29 \times 10^{-4}$, respectivamente. O tempo de vida dos elétrons do circuito (t_1 e t_2) fornecido por este ajuste foram $2,48 \times 10^{-5}$ s e $4,11 \times 10^{-6}$ s.

Para entender o destino dos elétrons fotogerados, comparamos o sinal de TPC integrado e o sinal de absorção transiente (TA) atribuídos aos fotoelétrons. Se os fotoelétrons medidos pelo TA estão sendo eficientemente extraídos para o circuito externo os dois decaimentos devem ter constantes semelhantes. A Figura 32b mostra claramente que o sinal de TA dos elétrons decai a uma taxa diferente da taxa de extração de carga medida. Se o sinal

do TPC e da TA de um elétron não coincidirem indica que muitos outros processos (principalmente de recombinação) devem estar ocorrendo adicionalmente à extração de carga.

Figure 32 – (a) Fotocorrente transiente via luz pulsada em 355 nm para o eletrodo ZnO/CdTe. (b) Comparação entre os dados TPC e TA.

Fonte: Autoria própria

Para medir o grau de eficiência que o dispositivo converte a luz incidente em corrente em um determinado comprimento de onda, IPCE (eficiência de conversão do fóton incidente à corrente) foram realizados experimentos para os eletrodos de ZnO e de ZnO/CdTe. Numa célula fotoeletroquímica, a IPCE foi obtida por cronoamperometria. O potencial aplicado foi de 0,4 V e a corrente foi medida em vários comprimentos de onda. A fotocorrente foi tomada a partir da diferença entre as correntes sob iluminação e no escuro. A IPCE foi então calculada utilizando a Equação 8.

$$IPCE(\lambda) = \frac{|j_{ph}(mA/cm^2)| \times 1239,8 (V \times nm)}{P_{mono}(mW/cm^2) \times \lambda (nm)} \quad (8)$$

Em que 1239,8 V x nm representa a multiplicação da constante de Planck (h) e da velocidade da luz (C), P_{mono} é a intensidade da potência de iluminação calibrada e monocromática em unidades de mW/cm^2 , e λ (nm) é o comprimento de onda em que esta fonte de iluminação está sendo medida. Os valores de IPCE como função do comprimento de onda para os eletrodos de ZnO e de ZnO/CdTe são apresentados na Figura 33.

É possível observar na Figura 33 que as maiores fotocorrentes encontram-se na região de UV para ambas as amostras, mas a IPCE é aproximadamente cinco vezes maior

para o eletrodo de ZnO/CdTe. Este resultado está de acordo com os voltamogramas de varredura linear sob iluminação para filme de ZnO (Figura 17c) e de ZnO/CdTe (Figura 30c) que mostram uma maior fotocorrente para filme de ZnO/CdTe.

Figura 33 - IPCE para os filmes de ZnO e de ZnO/CdTe em 0,4 V em eletrólito de Na_2SO_4 0,2 mol L^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

A Figura 33 também mostra que na região de 400-600 nm não há atividade sob luz visível do CdTe esperada. Assim, supõe-se que o mecanismo fotoativo principal é a excitação do ZnO que então oxida CdTe dando fotocorrentes mais elevadas.

Para verificar a aplicação dos fotoanodos desenvolvidos para a reação de fotoeletrólise da água, medidas de oxigênio foram executadas usando o eletrodo de Clark. Essas medidas auxiliam no entendimento se a fotocorrente é devido à oxidação da água e/ou um processo destrutivo, como a degradação do filme.

A relação entre (a) a fotocorrente e (b) a quantidade de O_2 obtida para o eletrodo de Clark numa célula fotoeletroquímica contendo os eletrodos de ZnO e de ZnO/CdTe no escuro e sob iluminação de 100 mW/cm^2 com filtro AM 1.0G, durante a aplicação do potencial de 0,4 V são apresentados na Figura 34.

A Figura 34a mostra o comportamento da fotocorrente para os fotoanodos de ZnO e de ZnO/CdTe sob iluminação e no escuro sob um longo período de tempo. A Figura 34b teve a permeabilidade de oxigênio oriundo do ambiente normalizada pela subtração da taxa de permeabilidade constante com base nos dados obtidos no escuro (normal para dados do eletrodo de Clark). O primeiro passo do cronoamperograma (Figura 34b) mediu a entrada de oxigênio do ambiente na célula eletroquímica, após isso a luz foi acesa e foi possível ver uma

mudança na inclinação do cronoamperograma que pode ser correlacionada com a produção de oxigênio devido a iluminação do eletrodo de ZnO/CdTe.

Figura 34 - Relação entre (a) a fotocorrente e (b) a quantidade de O₂ obtida por meio do eletrodo de Clark em uma célula fotoeletroquímica contendo os eletrodos de ZnO e de ZnO/CdTe como eletrodos trabalho durante a aplicação do potencial de 0,4 V no escuro e sob iluminação.

Fonte: Autoria própria

Esta alteração da inclinação não foi observada para o eletrodo de ZnO nas mesmas condições. A fotocorrente cresce no eletrodo ZnO/CdTe possivelmente porque o CdTe tem que se degradar parcialmente para tornar-se adequado para a fotoeletrólise da água, como por exemplo alguns dos ligantes devem ser removidos para que a H₂O possa acessar o CdTe. Essa hipótese se adequa bem com os resultados obtidos na medida de O₂. Assim, isso indica o potencial do eletrodo ZnO/CdTe para aplicações em separação fotoeletroquímica da água mesmo que a estabilidade do eletrodo de ZnO/CdTe seja uma limitação bastante importante (Figura 34a).

A percentagem de saturação de O₂ foi estimada em aproximadamente 2%, este valor foi calculado a partir da corrente observada quando o eletrólito encontra-se saturado de ar (100%).

5 CONCLUSÕES

Embora a obtenção de bastões de óxido de zinco seja amplamente estudada e a aplicação das propriedades semicondutoras deste esteja sendo explorada em diversas áreas, a maioria dos métodos de síntese existentes empregam altas temperaturas e técnicas sofisticadas.

Este projeto apresenta grandes expectativas, pois propõe o desenvolvimento de uma célula fotoeletroquímica em que o ZnO é sintetizado pela técnica de eletrodeposição que consiste numa técnica simples, de baixo custo e que possibilita o uso de temperaturas menores.

A excelente qualidade óptica das nanoestruturas do ZnO obtidos por meio desta metodologia indica sua utilização em dispositivos fotovoltaicos. Entretanto, um dos aspectos que ainda devem ser otimizados é a transparência dos filmes de ZnO, em relação à luz solar.

Os *quantum dots* de CdTe, a serem empregados na célula fotoeletroquímica, foram obtidos por um procedimento que utiliza reagentes menos tóxicos e caros, fornecendo nanocristais com a mesma qualidade que os procedimentos mais complexos.

O filme de ZnO foi sensibilizado com os pontos quânticos de CdTe para construir um fotoeletrodo por um procedimento muito simples de imersão na suspensão dos *quantum dots*.

É possível concluir que o eletrodo ZnO/CdTe proposto apresenta-se como material promissor para aplicações fotoeletroquímicas, no entanto problemas de estabilidade a longo prazo precisam ser examinados.

REFERÊNCIAS

- 1 LEWIS, N. S.; CRABTREE, G. **Basic research needs for solar energy utilization**. Washington: U.S. Department of Energy, 2005. 276 p.
- 2 COWAN, A. J.; DURRANT, J. R. Long-lived charge separated states in nanostructured semiconductor photoelectrodes for the production of solar fuels. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 6, p. 2281-2293, 2013.
- 3 AGNALDO, J. S.; BASTOS, J. B. V.; CRESSONI, J. C.; VISWANATHAN, G. M. Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. **Revista Brasileira de Ensino em Física**, v. 28, n. 1, p. 77-84, 2006.
- 4 SILVA, R.; CHIQUITO, A. J.; SOUZA, M. G.; MACEDO, R. P. Células solares “caseiras”. **Revista Brasileira de Ensino em Física**, v. 26, n. 4, p. 379-384, 2004.
- 5 BOSIO, A.; ROMEO, N.; MAZZAMUTO, S.; CANEVARI, V. Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 52, n. 4, p. 247-279, 2006.
- 6 ROGACH, A. **Semiconductor nanocrystal quantum dots: synthesis, assembly spectroscopy and applications**. New York: Springer, 2008. 365 p.
- 7 ALGAR, W. R.; TAVARES, A. J.; KRULL, U. J. Beyond labels: a review of the application of quantum dots as integrated components of assays, bioprobes, and biosensors utilizing optical transduction. **Analytica Chimica Acta**, v. 673, n. 1, p. 1-25, 2010.
- 8 MICHALET, X.; PINAUD, F. F.; BENTOLILA, L. A.; TSAY, J. M.; DOOSE, S.; LI, J. J.; SUNDARESAN, G.; WU, A. M.; GAMBHIR, S. S.; WEISS, S. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. **Science**, v. 307, n. 5709, p. 538-544, 2005.
- 9 SILVA F. O.; VIOL, L. C. S.; FERREIRA, D. L.; ALVES, J. L. A.; SCHIAVON, M. A. O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1933-1939, 2010.
- 10 DAUDIN, B.; WIDMANN, F.; FEUILLET, G.; SAMSON, Y.; ROUVIÈRE, J. L.; PELEKANOS, N. Self organization of nitride quantum dots by molecular beam epitaxy. **Materials Science and Engineering B: Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 59, n. 1, p. 330-334, 1999.
- 11 MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 19, p. 8706-8715, 1993.
- 12 YU, W.; PENG, X. Formation of high-quality CdS and other II-VI semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents: tunable reactivity of monomers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 13, p. 2368-2371, 2002.

- 13 PENG, Z. A.; PENG, X. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 1, p. 183-184, 2001.
- 14 QU, L.; PENG, Z. A.; PENG, X. Alternative routes toward high quality CdSe nanocrystals. **Nano Letters**, v. 1, n. 6, p. 333-337, 2001.
- 15 QU, L.; PENG, X. Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 9, p. 2049-2055, 2002.
- 16 YU, W. W.; QU, L.; GUO, W.; PENG, X. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 14, p. 2854-2860, 2003.
- 17 XIAOHUI, J.; COPENHAVER, D.; PENG, X. Ligand bonding and dynamics on colloidal nanocrystals at room temperature: the case of alkylamines on CdSe nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 17, p. 5726-5735, 2008.
- 18 PRADHAN, N.; REIFSNEYDER, D.; XIE, R.; ALDANA, J.; PENG, X. Surface ligand dynamics in growth of nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 30, p. 9500-9509, 2007.
- 19 YANG, Y. A.; WILLIAMS, K. R.; CAO, Y. C. Synthesis of CdSe and CdTe nanocrystals without precursor injection. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 41, p. 6712-6715, 2005.
- 20 JASIENIAK, J.; BULLEN, C.; EMBEN, J.; MULVANEY, P. Phosphine-free synthesis of CdSe nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 44, p. 20665-20668, 2005.
- 21 SAPRA, S.; ROGACH, A. L.; FELDMANN, J. Phosphine-free synthesis of monodisperse CdSe nanocrystals in olive oil. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 33, p. 3391-3395, 2006.
- 22 MAESTRO, L. M.; RAMIREZ-HERNANDEZ, J. E.; BOGDAN, N.; CAPOBIANCO, J. A.; VETRONE, F.; SOLE, J. G.; JAQUE, D. Deep tissue bio-imaging using two-photon excited CdTe fluorescent quantum dots working within the biological window. **Nanoscale**, v. 4, n. 1, p. 298-302, 2012.
- 23 DE JONG, W. H.; BORM, P. J. A. Drug delivery and nanoparticles: applications and hazards. **International Journal of Nanomedicine**, v. 3, n. 2, p. 133-149, 2008.
- 24 ROSI, N. L.; MIRKIN, C. A. Nanostructures in biodiagnostics. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 4, p. 1547-1562, 2005.

- 25 LI, L. L.; LIU, K. P.; YANG, G. H.; WANG, C. M.; ZHANG, J. R.; ZHU, J. J. Fabrication of graphene-quantum dots composites for sensitive electrogenerated chemiluminescence immunosensing. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 5, p. 869-878, 2011.
- 26 WANG, H. G.; SUN, L.; LI, Y.; FEI, X.; SUN, M.; ZHANG, C.; LI, Y.; YANG, Q. Layer-by-layer assembled Fe₃O₄@C@CdTe core/shell microspheres as separable luminescent probe for sensitive sensing of Cu²⁺ ions. **Langmuir**, v. 27, n. 18, p. 11609-11615, 2011.
- 27 YANG, P.; ZHAO, Y.; LU, Y.; XU, Q.; XU, X.; DONG, L.; YU, S. H. Phenol formaldehyde resin nanoparticles loaded with CdTe quantum dots: a fluorescence resonance energy transfer probe for optical visual detection of copper(II) ions. **ACS Nano**, v. 5, n. 3, p. 2147-2154, 2011.
- 28 CHEN, J. W.; SHI, J. W.; WANG, X.; AI, H. Y.; CUI, H. J.; FU, M. L. Hybrid metal oxides quantum dots/TiO₂ block composites: facile synthesis and photocatalysis application. **Powder Technology**, v. 246, n. 1, p. 108-116, 2013.
- 29 RAJABI, H. R.; KHANI, O.; SHAMSIPUR, M.; VATANPOUR, V. High-performance pure and Fe³⁺-ion doped ZnS quantum dots as green nanophotocatalysts for the removal of malachite green under UV-light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250-251, n. 1, p. 370-378, 2013.
- 30 LIU, D.; ZHENG, Z.; WANG, C.; YIN, Y.; LIU, S.; YANG, B.; JIANG, Z. CdTe quantum dots encapsulated ZnO nanorods for highly efficient photoelectrochemical degradation of phenols. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 50, p. 26529-26537, 2013.
- 31 ROBEL, I.; SUBRAMANIAN, V.; KUNO, M.; KAMAT, P. V. Quantum dot solar cells. Harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO₂ films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 7, p. 2385-2393, 2006.
- 32 KAMAT P.V. Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 48, p. 18737-18753, 2008.
- 33 YAMAGUCHI, M.; NISHIMURA, K.; SASAKI, T.; SUZUKI, H.; ARAFUNE, K.; KOJIMA, N.; OHSITA, Y.; OKADA, Y.; YAMAMOTO, A.; TAKAMOTO, T.; ARAKI, K. Novel materials for high-efficiency III-V multi-junction solar cells. **Solar Energy**, v. 82, n. 2, p. 173-180, 2008.
- 34 KONGKANAND, A.; TVRDY, K.; TAKECHI, K.; KUNO, M.; KAMAT, P. V. Quantum dot solar cells. Tuning photoresponse through size and shape control of CdSe – TiO₂ architecture. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 12, p. 4007-4015, 2008.
- 35 CHEN, J.; ZHAO, D. W.; SONG, J. L.; SUN, X. W.; DENG, W. Q.; LIU, X. W.; LEI, W. Directly assembled CdSe quantum dots on TiO₂ in aqueous solution by adjusting pH value for quantum dot sensitized solar cells. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 12, p. 2265-2267, 2009.

- 36 VERMA, D.; RAO, A. R.; DUTTA, V. Surfactant-free CdTe nanoparticles mixed MEH-PPV hybrid solar cell deposited by spin coating technique. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 9, p. 1482-1487, 2009.
- 37 YANG, Z.; CHANG, H. T. CdHgTe and CdTe quantum dot solar cells displaying an energy conversion efficiency exceeding 2%. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, n. 12, p. 2046-2051, 2010.
- 38 CHEN, H. C.; LIN, C.; HAN, H.; CHEN, K.; TSAI, Y.; CHANG, Y.; SHIH, M.; KUO, H.; YU, P. Enhancement of power conversion efficiency in GaAs solar cells with dual-layer quantum dots using flexible PDMS film. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 104, n. 1, p. 92-96, 2012.
- 39 YANG, X.; WANG, K.; GU, Y.; NI, H.; WANG, X.; YANG, T.; WANG, Z. Improved efficiency of InAs/GaAs quantum dots solar cells by Si-doping. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 113, n. 1, p. 144-147, 2013.
- 40 LIU, C.; MU, L.; JIA, J.; ZHOU, X.; LIN, Y. Boosting the cell efficiency of CdSe quantum dot sensitized solar cell via a modified ZnS post-treatment. **Electrochimica Acta**, v. 111, n. 1, p. 179-184, 2013.
- 41 NOZIK, A. J.; BEARD, M. C.; LUTHER, J. M.; LAW, M.; ELLINGSON, R. J.; JOHNSON, J. C. Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6873-6890, 2010.
- 42 SHABAEV, A.; EFROS, A. L.; NOZIK, A. J. Multiexciton generation by a single photon in nanocrystals. **Nano Letters**, v. 6, n. 12, p. 2856-2863, 2006.
- 43 ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOC, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 41301-1-41301-103, 2005.
- 44 PATIL, S. B.; SINGH, A. K. Electrodeposited vertically aligned ZnO nanorods thin films on steel substrate for CdS quantum dots sensitized solar cell. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 16, p. 5693-5701, 2011.
- 45 MUSAT, V.; FORTUNATO, E.; PURICA, M.; MAZILU, M.; REGO, A. M. B.; DIACONU, B.; BUSANI, T. Multifunctional zinc oxide nanostructures for a new generation of devices. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, n. 2-3, p. 339-346, 2012.
- 46 MERCHAN-MERCHAN, W.; FARMAHINI, M. F. Flame synthesis of zinc oxide nanocrystals. **Materials Science and Engineering B**, v. 178, n. 2, p. 127-134, 2013.
- 47 YUMOTO, H.; INOUE, T.; LI, S. J.; SAKO, T.; NISHIYAMA, K. Application of ITO films to photocatalysis. **Thin Solid Films**, v. 345, n. 1, p. 38-41, 1999.
- 48 HE, R.; HOCKING, R. K.; TSUZUKI, T. Co-doped ZnO nanopowders: location of cobalt and reduction in photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, n. 2-3, p. 1035-1040, 2012.

- 49 UEDONO, A.; KOIDA, T.; TSUKAZAKI, A.; KAWASAKI, M.; CHEN, Z. Q.; CHICHIBU, S.; KOINUMA, H. Defects in ZnO thin films grown on ScAlMgO₄ substrates probed by a monoenergetic positron beam. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 5, p. 2481-2485, 2003.
- 50 WANG, C.; TAN, X.; CHEN, S.; YUAN, R.; HU, F.; YUAN, D.; XIANG, Y. Highly-sensitive cholesterol biosensor based on platinum-gold hybrid functionalized ZnO nanorods. **Talanta**, v. 94, n. 1, p. 263-270, 2012.
- 51 DAS, M.; SUMANA, G.; NAGARAJAN, R.; MALHOTRA, B. D. Application of nanostructured ZnO films for electrochemical DNA biosensor. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 3, p. 1196-1201, 2010.
- 52 MYINT, M. T. Z.; DUTTA, J. Fabrication of zinc oxide nanorods modified activated carbon cloth electrode for desalination of brackish water using capacitive deionization approach. **Desalination**, v. 305, n. 1, p. 24-30, 2012.
- 53 LIM, J. H.; KANG, C. K.; KIM, K. K.; PARK, I. K.; HWANG, D. K.; PARK, S. J. UV electroluminescence emission from ZnO light-emitting diodes grown by high-temperature radiofrequency sputtering. **Advanced Materials**, v. 18, n. 20, p. 2720-2724, 2006.
- 54 WEI, Z. P.; LU, Y. M.; SHEN, D. Z.; ZHANG, Z. Z.; YAO, B.; LI, B. H.; ZHANG, J. Y.; ZHAO, D. X.; FAN, X. W.; TANG, Z. K. Room temperature p-n ZnO blue-violet light-emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 4, p. 42113-42116, 2007.
- 55 SHEN, X. P.; YUAN, A. H.; HU, Y. M.; JIANG, Y.; XU, Z.; HU, Z. Fabrication, characterization and field emission properties of large-scale uniform ZnO nanotube arrays. **Nanotechnology**, v. 16, n. 10, p. 2039-2043, 2005.
- 56 KEIS, K.; MAGNUSSON, E.; LINDSTROM, H.; LINDQUIST, S. E.; HAGFELDT, A. A 5% efficient photo electrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 73, n. 1, p. 51-58, 2002.
- 57 BEDJA, I. CdS-sensitized ZnO nanorod photoelectrodes: photoelectrochemistry and photoinduced absorption spectroscopy. **Advances in OptoElectronics**, v. 2011, n. 1, p. 915123-915127, 2011.
- 58 YANG, X.; WOLCOTT, A.; WANG, G.; SOBO, A.; FITZMORRIS, R. C.; QIAN, F.; ZHANG, J. Z.; LI, Y. Nitrogen-doped ZnO nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting. **Nano Letters**, v. 9, n. 6, p. 2331-2336, 2009.
- 59 HSU, C. H.; CHEN, D. H. Photoresponse and stability improvement of ZnO nanorod array thin film as a single layer of photoelectrode for photoelectrochemical water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 24, p. 15538-15547, 2011.
- 60 HSU, Y. K.; LIN, Y. G.; CHEN, Y. C. Polarity-dependent photoelectrochemical activity in ZnO nanostructures for solar water splitting. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 12, p. 1383-1386, 2011.

- 61 LIU, Z. Q.; XIE, X. H.; XU, Q. Z.; GUO, S. H.; LI, N.; CHEN, Y. B.; SU, Y. S. Electrochemical synthesis of ZnO/CdTe core-shell nanotube arrays for enhanced photoelectrochemical properties. **Electrochimica Acta**, v. 98, n. 1, p. 268-273, 2013.
- 62 SHEN, S.; KRONAWITTER, C. X.; JIANG, J.; GUO, P.; GUO, L.; MAO, S. S. A ZnO/ZnO:Cr isostructural nanojunction electrode for photoelectrochemical water splitting. **Nano Energy**, v. 2, n. 5, p. 958-965, 2013.
- 63 WANG, X.; LI, G.; ZHU, H.; YU, J. C.; XIAO, X.; LI, Q. Vertically aligned CdTe nanotube arrays on indium tin oxide for visible-light-driven photoelectrocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, n.1, p. 17-21, 2014.
- 64 XU, J.; FAN, K.; SHI, W.; LI, K.; PENG, T. Application of ZnO micro-flowers as scattering layer for ZnO-based dye-sensitized solar cells with enhanced conversion efficiency. **Solar Energy**, v. 101, n. 1, p. 150-159, 2014.
- 65 ZHENG, Y. Z.; DING, H.; LIU, Y.; TAO, X.; CAO, G.; CHEN, J. F. In situ hydrothermal growth of hierarchical ZnO nanourchin for high-efficiency dye-sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**, v. 254, n. 1, p. 153-160, 2014.
- 66 LIN, Y.; LIN, Y.; MENG, Y.; WANG, Y. CdS quantum dots sensitized ZnO spheres via ZnS overlayer to improve efficiency for quantum dots sensitized solar cells. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 8157-8163, 2014.
- 67 RAJALAKSHMI, M.; SOHILA, S.; RAMYA, S.; DIVAKAR, R.; GLOSH, C.; KALAVATHI, S. Blue green and UV emitting ZnO nanoparticles synthesized through a non-aqueous route. **Optical Materials**, v. 34, n. 8, p. 1241-1245, 2012.
- 68 ISLAM, S.; KARIM, M. R.; ZAMAN, M. B. Shape controllable preparation and characterization of submicron lamellar and rod clusters of zinc oxide via conventional and microwave accelerated reaction methods. **Materials Letters**, v. 92, n. 1, p.376-378, 2013.
- 69 NG, H. T.; LI, J.; SMITH, M. K.; NGUYEN, P.; CASSELL, A.; HAN, J.; MEYYAPPAN, M. Growth of epitaxial nanowires at the junctions of nanowalls. **Science**, v. 300, n. 5623, p. 1249-1249, 2003.
- 70 LAO, J. Y.; HUANG, J. Y.; WANG, D. Z.; REN, Z. F. ZnO nanobridges and nanonails. **Nano Letters**, v. 3, n. 2, p. 235-238, 2003.
- 71 ZHANG, X. H.; ZHANG, Y.; XU, J.; WANG, Z.; CHEN, X.; YU, D.; ZHANG, P.; QI, H.; TIAN, Y. Peculiar ZnO nanopushpins and nanotubes synthesized via simple thermal evaporation. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 12, p. 123111-123113, 2005.
- 72 GAO, P. X.; DING, Y.; MAI, W. J.; HUGHES, W. L.; LAO, C. S.; WANG, Z. L. Conversion of zinc oxide nanobelts into superlattice-structured nanohelices. **Science**, v. 309, n. 5741, p. 1700-1704, 2005.
- 73 LAO, J. Y.; HUANG, J. Y.; WANG, D. Z.; REN, Z. F. Hierarchical oxide nanostructures. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 770-773, 2004.

- 74 VAYSSIERES, L. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions. **Advanced Materials**, v. 15, n. 5, p. 464-466, 2003.
- 75 XU, C. K.; LIU, Z. H.; LIU, S.; WANG, G. H. Growth of hexagonal ZnO nanowires and nanowhiskers. **Scripta Materialia**, v. 48, n. 9, p. 1367-1371, 2003.
- 76 CHEN, Y. X.; ZHAO, X. Q.; SHA, B.; CHEN, J. H. Stacking fault directed growth of thin ZnO nanobelt. **Materials Letters**, v. 62, n. 15, p. 2369-2371, 2008.
- 77 LI, C.; FANG, G.; LIU, N.; LI, J.; LIAO, L.; SU, F.; LI, G.; WU, X.; ZHAO, X. Structural, photoluminescence, and field emission properties of vertically well-aligned ZnO nanorod arrays. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 34, p. 12566-12571, 2007.
- 78 GUO, Z.; ZHAO, D.; SHEN, D.; FANG, F.; ZHANG, J.; LI, B. Structure and photoluminescence properties of aligned ZnO nanobelt arrays. **Crystal Growth and Design**, v. 7, n. 11, p. 2294-2296, 2007.
- 79 MOFOR, A. C.; BAKIN, A. S.; ELSHAER, A.; FUHRMANN, D.; BERTRAM, F.; HANGLEITER, A.; CHRISTEN, J.; WAAG, A. Catalyst-free vapor-phase transport growth of vertically aligned ZnO nanorods on 6H-SiC and (11-20)Al₂O₃. **Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics**, v. 3, n. 4, p. 1046-1050, 2006.
- 80 LIU, Z.W.; ONG, C. K. Synthesis and properties of close packed ZnO:Al submicro-rods deposited by pulsed laser ablation. **Vacuum**, v. 86, n. 12, p. 1924-1929, 2012.
- 81 CHANG, P. C.; FAN, Z. Y.; WANG, D. W.; TSENG, W. Y.; CHIOU, W. A.; HONG, J.; LU, J. G. ZnO nanowires synthesized by vapor trapping CVD method. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 24, p. 5133-5137, 2004.
- 82 YANG, R.; ZHENG, J.; LI, W.; QU, J.; ZHANG, X.; LI, X. Low-temperature growth of ZnO nanostructures by oxygen plasma oxidation of ZnCl₂. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 3, p. 693-695, 2011.
- 83 SINGH, S.; KUMAR, R.; GANGULI, T.; SRINIVASA, R. S.; MAJOR, S. S. High optical quality ZnO epilayers grown on sapphire substrates by reactive magnetron sputtering of zinc target. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 22, p. 4640-4646, 2008.
- 84 BASHIR, A.; WOEBKENBERG, P. H.; SMITH, J.; BALL, J. M.; ADAMOPOULOS, G.; BRADLEY, D. D. C.; ANTHOPOULOS, T. D. High-performance zinc oxide transistors and circuits fabricated by spray pyrolysis in ambient atmosphere. **Advanced Materials**, v. 21, n. 21, p. 2226-2231, 2009.
- 85 ZHANG, B. P.; BINH, N. T.; WAKATSUKI, K.; SEGAWA, Y.; KASHIWABA, Y.; HAGA, K. Synthesis and optical properties of single crystal ZnO nanorods. **Nanotechnology**, v. 15, n. 6, p. S382-S388, 2004.
- 86 HUANG, N.; ZHU, M. W.; GAO, L. J.; GONG, J.; SUN, C.; JIANG, X. A template-free sol-gel technique for controlled growth of ZnO nanorod arrays. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 14, p. 6026-6033, 2011.

- 87 SINGH, N.; PANDEY, P.; HAQUE, F. Z. Effect of heat and time-period on the growth of ZnO nanorods by sol-gel technique. **Optik**, v. 123, n. 15, p. 1340-1342, 2012.
- 88 GUO, M.; DIAO, P.; CAI, S. M. Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 6, p. 1864-1873, 2005.
- 89 CHEN, L. J.; CHUANG, Y. J. Hydrothermal synthesis and characterization of hexagonal zinc oxide nanorods with a hexamethylenetetramine (HMTA) template-assisted at a low temperature. **Materials Letters**, v. 68, n. 1, p. 460-462, 2012.
- 90 CHOI, W. M.; SHIN, K. S.; LEE, H. S.; CHOI, D.; KIM, K.; SHIN, H. J.; YOON, S. M.; CHOI, J. Y.; KIM, S. W. Selective growth of ZnO nanorods on SiO₂/Si substrates using a graphene buffer layer. **Nano Research**, v. 4, n. 5, p. 440-447, 2011.
- 91 BAEK, S. H.; NOH, B. Y.; SHIN, J. K.; KIM, J. H. Optical and photovoltaic properties of silicon wire solar cells with controlled ZnO nanorods antireflection coating. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 9, p. 4138-4145, 2012.
- 92 POLSONGKRAM, D.; CHAMNINOK, P.; PUKIRD, S.; CHOW, L.; LUPAN, O.; CHAI, G.; KHALLAF, H.; PARK, S.; SCHULTE, A. Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method. **Physica B-Condensed Matter**, v. 403, n. 19-20, p. 3713-3717, 2008.
- 93 ASHIDA, A.; FUJITA, A.; SHIM, Y.; WAKITA, K.; NAKAHIRA, A. ZnO thin films epitaxially grown by electrochemical deposition method with constant current. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 4, p. 1461-1464, 2008.
- 94 IZAKI, M.; OMI, T. Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction. **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 17, p. 2439-2440, 1996.
- 95 PEULON, S.; LINCOT, D. Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films. **Advanced Materials**, v. 8, n. 2, p. 166-170, 2004.
- 96 KÖNENKAMP, R.; BOEDECKER, K.; LUX-STEINER, M. C.; POSCHENRIEDER, M.; ZENIA, F.; LEVY-CLEMENT, C.; WAGNER, S. Thin film semiconductor deposition on free-standing ZnO columns. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 16, p. 2575-2577, 2000.
- 97 KÖNENKAMP, R.; WORD, R. C.; SCHLEGEL, C. Vertical nanowire light-emitting diode. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 24, p. 6004-6006, 2004.
- 98 TENA-ZAERA, R.; ELIAS, J.; LEVY-CLEMENT, C.; BEKENY, C.; VOSS, T.; MORASERO, I.; BISQUERT, J. Influence of the potassium chloride concentration on the physical properties of electrodeposited ZnO nanowire arrays. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 42, p. 16318-16323, 2008.
- 99 TENA-ZAERA, R.; ELIAS, J.; WANG, G.; LEVY-CLEMENT, C. Role of chloride ions on electrochemical deposition of ZnO nanowire Arrays from O₂ reduction. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 45, p. 16706-16711, 2007.

- 100 POSTELS, B.; BAKIN, A.; WEHMANN, H. H.; SULEIMAN, M.; WEIMANN, T.; HINZE, P.; WAAG, A. Electrodeposition of ZnO nanorods for device application. **Applied Physics A**, v. 91, n. 4, p. 595-599, 2008.
- 101 SEIPEL, B.; NADARAJAH, A.; WUTZKE, B.; KÖNENKAMP, R. Electrodeposition of ZnO nanorods in the presence of metal ions. **Materials Letters**, v. 63, n. 9-10, p. 736-738, 2009.
- 102 CAO, X.; CHEN, P.; GUO, Y. Decoration of textured ZnO nanowires array with CdTe quantum dots: enhanced light-trapping effect and photogenerated charge separation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 51, p. 20560-20566, 2008.
- 103 CHEN, H. M.; CHEN, C. K.; CHANG, Y. C.; TSAI, C. W.; LIU, R. S.; HU, S. F.; CHANG, W. S.; CHEN, K. S. Quantum dot monolayer sensitized ZnO nanowire-array photoelectrodes: true efficiency for water splitting. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 34, p. 5966-5969, 2010.
- 104 CHEN, K. C.; CHEN, H. M.; CHEN, C. J.; LIU, R. S. Plasmon-enhanced near-infrared-active materials in photoelectrochemical water splitting. **Chemical Communications**, v. 49, n. 72, p. 7917-7919, 2013.
- 105 CHEN, C. K.; SHEN, Y. P.; CHEN, H. M.; CHEN, C. J.; CHAN, T. S.; LEE, J. F.; LIU, R. S. Quantum-dot-sensitized nitrogen-doped ZnO for efficient photoelectrochemical water splitting. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2014, n. 4, p. 773-779, 2014.
- 106 BARROSO, M.; PENDLEBURY, S. R.; COWAN, A. J.; DURRANT, J. R. Charge carrier trapping, recombination and transfer in hematite (α -Fe₂O₃) water splitting photoanodes. **Chemical Science**, v. 4, n. 7, p. 2774-2784, 2013.
- 107 COWAN, A. J.; LENG, W.; BARNES, P. R. F.; KLUG, D. R.; DURRANT, J. R. Charge carrier separation in nanostructured TiO₂ photoelectrodes for water splitting. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 22, p. 8772-8778, 2013.
- 108 COWAN, A. J.; TANG, J. W.; LENG, W. H.; DURRANT, J. R.; KLUG, D. R. Water splitting by nanocrystalline TiO₂ in a complete photoelectrochemical cell exhibits efficiencies limited by charge recombination. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 9, p. 4208-4214, 2010.
- 109 KERN, W. Purifying Si and SiO₂ surfaces with hydrogen peroxide. **Semiconductor International**, v. 7, n. 1, p. 94-99, 1984.
- 110 BANG, J. H.; KAMAT, P. V. Quantum dot sensitized solar cells. A tale of two semiconductor nanocrystals: CdSe and CdTe. **ACS Nano**, v. 3, n. 6, p. 1467-1476, 2009.
- 111 CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley, 1956. 531 p.
- 112 NOWAK, M.; KAUCH, B.; SZPERLICH, P. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. **Review of Scientific Instruments**, v. 80, n. 4, p. 046107, 2009.

- 113 MARTÍNEZ-CASTAÑÓN, G. A.; SANCHEZ-LOREDO, M. G.; DORANTES, H. J.; MARTINEZ-MENDOZA, J. R.; ORTEGA-ZARZOSA, G.; RUIZ, F. Characterization of silver sulfide nanoparticles synthesized by a simple precipitation method. **Materials Letters**, v. 59, n. 4, p. 529-534, 2005.
- 114 MORRISON, S. R. **Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes**. New York: Plenum Press, 1980. 416 p.
- 115 KHELLADI, M. R.; MENTAR, L.; BENIAICHE, A.; MAKHLOUFI, L.; AZIZI, A. A study on electrodeposited zinc oxide nanostructures. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 1, p. 153-159, 2013.
- 116 LITCH, S. Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry. In: BARD, A. L.; STRATMANN, M. **Encyclopedia of Electrochemistry**. Cambridge: Wiley-VCH, 2002. Volume 6. 608 p.
- 117 RAND, B. P.; RICHTER, H. **Organic solar cells: fundamentals, devices and upscaling**. Boca Raton: Pan Stanford Publishing, 2014. 810 p.
- 118 KANWISHER, J. Polarographic oxygen electrode. **Limnology and Oceanography**, v. 4, n. 2, p. 210-217, 1959.
- 119 AHMED, F.; KUMAR, S.; ARSHI, N.; ANWAR, M. S.; PRAKASH, R. Growth and characterization of ZnO nanorods by microwave-assisted route: green chemistry approach. **Advanced Materials Letters**, v. 2, n. 3, p. 183-187, 2011.
- 120 THE INTERNATIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA (ICDD). Swarthmore, 1996. Card 65–3411(ZnO).
- 121 BRETT, M. J.; PARSONS, R. R. Structural properties of non-stoichiometric zinc oxide films. **Journal of Materials Science**, v. 22, n. 10, p. 3611-3614, 1987.
- 122 KHELLADI, M. R.; MENTAR, L.; BENIAICHE, A.; MAKHLOUFI, L.; AZIZI, A. A study on electrodeposited zinc oxide nanostructures. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 1, p. 53-159, 2013.
- 123 GUPTA, M.; SHARMA, V.; SHRIVASTAVA, J.; Preparation and characterization of nanostructured ZnO thin films for photoelectrochemical splitting of water. **Bulletin of Materials Science**, v. 32, n. 1, p. 23-30, 2009.
- 124 COOPER, J. K.; LING, Y.; LONGO, C.; LI, Y.; JIN, Z. Effects of hydrogen treatment and air annealing on ultrafast charge carrier dynamics in ZnO nanowires under in situ photoelectrochemical conditions. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 33, p. 17360-17368, 2012.
- 125 GONG, Y.; ANDELMAN, T.; NEUMARK, G. F.; O'BRIEN, S.; KUSKOVSKY, I. L. Origin of defect-related green emission from ZnO nanoparticles: effect of surface modification. **Nanoscale Research Letters**, v. 2, n. 6, p. 297-302, 2007.

- 126 HIGHFIELD, J. G.; CHEN, M. H.; NGUYEN, P. T.; CHEN, Z. Mechanistic investigations of photo-driven process over TiO₂ by in-situ DRIFTS-MS: Part 1. Platinization and methanol reforming. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 1, p. 991-1002, 2009.
- 127 ENRIGHT, B.; FITZMAURICE, D. Spectroscopic determination of electron and hole effective masses in a nanocrystalline semiconductor film. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 3, p. 1027-1035, 1996.
- 128 LAI, L.; LIN, C.; XU, Z.; HAN, X.; TIAN, F.; MEI, P.; LI, D.; GE, Y.; JIANG, F.; ZHANG, Y.; LIU, Y. Spectroscopic studies on the interactions between CdTe quantum dots coated with different ligands and human serum albumin. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 97, n. 1, p. 366-376, 2012.
- 129 HUNTER, R. J. **Foundations of colloid science**. New York: Oxford University, 2001. 816 p.
- 130 THE INTERNATIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA (ICDD). Swarthmore, 1996. Card 15-0770 (CdTe).
- 131 SHI, J. J.; WANG, S.; HE, T. T.; ABDEL-HALIM, E. S.; ZHU, J. J. Sonoelectrochemical synthesis of water-soluble CdTe quantum dots. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 2, p. 493-498, 2014.
- 132 BAUER, C.; BOSCHLOO, G.; MUKHTAR, E.; HAGFELDT, A. Interfacial electron-transfer dynamics Ru(tcterpy)(NCS)₃-sensitized TiO₂ nanocrystalline solar cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 49, p.12693-12704, 2002.
- 133 DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, n. 3, p. 227-250, 1980.
- 134 IHS, A.; LIEBERG, B. Chemsorption of L-cysteine and 3-mercaptopronic acid on gold and copper surfaces: An infrared reflection-absorption study. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 144, n. 1, p. 282-292, 1991.
- 135 BASKOUTAS, S.; TERZIS, A. F. Size-dependent band gap of colloidal quantum dots. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 1, p. 013708-1-013708-4, 2006.