



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
QUÍMICA LICENCIATURA



ORLANDO LUCAS DE LIMA CALADO

**Sínteses e caracterização de *carbon dots* para atuarem como
conversor de luz em diodos emissores de luz**

MACEIÓ
2023

ORLANDO LUCAS DE LIMA CALADO

Sínteses e caracterização de *carbon dots* para atuarem como conversor de luz em diodos emissores de luz

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de química licenciatura, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título Graduação.

Orientadora: Prof. Dr. Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa

**MACEIÓ
2023**

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

C141s Calado, Orlando Lucas de Lima.
Sínteses e caracterização de *carbon dots* para atuarem como conversor de luz em diodos emissores de luz / Orlando Lucas de Lima Calado. – 2023.
48 f. : il.

Orientadora: Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química: Licenciatura) –
Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió,
2023.

Bibliografia: f. 42-48.

1. *Carbon dots*. 2. Diodos emissores de luz. 3. Filmes. I. Título.

CDU: 621.383.52

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me guiado, protegido e me dado a oportunidade de estudar química, uma área fascinante e desafiadora.

Agradeço à minha orientadora Cintya, que orientou com sabedoria, dedicação e muita paciência durante meus três anos na iniciação científica.

Agradeço à minha família, que sempre me apoiou e me incentivou nos momentos mais difíceis. Aos meus pais, Renivânia e Orlando, que me ensinaram o valor da educação e do trabalho. Aos Meus irmãos, Leonardo e Dayane, que sempre me apoiaram.

Agradeço aos meus amigos da faculdade, especialmente Diogo e Lidia, que compartilharam comigo as alegrias e as angústias dessa etapa da vida. Além de proporcionar lembranças divertidas.

Agradeço à minha noiva, Livia, que foi a minha maior inspiração e motivação para concluir esse curso. Além disso, sempre esteve ao meu lado em todos os momentos, sendo compreensiva e paciente.

Agradeço ao Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL, à CAPES, à FAPEAL e ao CNPq, que também contribuíram com minha formação.

Agradeço a professora Jilian Nei de Freitas do Instituto Renato Archer de Campinas pela parceria no presente trabalho.

Por fim, a todos vocês, meu muito obrigado por fazerem parte da minha história e da minha formação. Vocês foram essenciais para a realização desse trabalho e dessa conquista.

Eu acho tão bonito quando
A gente segue um sonho
E não quer mais voltar
Eu acho que nem
Se eu já tivesse ganho
Eu viveria sem

Toda essa vontade de voar que tem
Nessa caminhada que eu fiz virar estrada
E que me faz sentir tão bem

Um dia eu sei
Que a gente ainda vai rir de tudo isso
Eu sei
Que eu vou querer voltar pra fazer tudo igual

Resumo

Os diodos emissores de luz (LEDs) revolucionaram a iluminação moderna devido à sua alta eficiência luminosa e ao menor impacto ambiental. No entanto, os LEDs tradicionais dependem de íons de terras raras, que têm alto custo e recursos não renováveis. Nos últimos anos, os *Carbon Dots* (CDs) têm se destacado como novos materiais luminescentes para tornar os LEDs livres de terras raras, em virtude das suas propriedades, como excelente fotoestabilidade, síntese simples e de baixo custo, biocompatibilidade, baixa toxicidade, além de alta eficiência quântica e amplo espectro de absorção, excitação e emissão. Neste trabalho, os CDs foram sintetizados a partir do corante vermelho neutro com ácido cítrico (Nr-CDs) a fim de gerar um filme fluorescente e aplicá-lo como conversor de luz em LEDs. Nesse sentido, os Nr-CDs foram incorporados ao polímero PVA (Álcool polivinílico) para obter o filme fluorescente (Nr-CDs-F). A Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) indicou que os Nr-CDs possui estrutura gráfica bem definida e uma distribuição de tamanho média de $3,74 \pm 0,63$ nm. Além disso, a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) indicou que os Nr-CDs apresenta grupos oxigenados (C=O, C-O) e nitrogenados (N-H, C-N) em sua superfície. A espectroscopia no ultravioleta visível (UV-VIS) apresentou bandas de absorção relacionadas as transições $\pi - \pi^*$ e $n - \pi^*$, características da estrutura gráfica e dos grupos funcionais na superfície dos Nr-CDs, respectivamente. Devido a esses diferentes grupos, os Nr-CDs exibiu um comportamento de emissão dupla centrados em 450 nm (dependente da excitação) e 600 nm (independente da excitação). Assim, ao variar o λ_{Exc} , os Nr-CDs exibiu diferentes emissões próximas às coordenadas de cores CIE (x,y) de luz branca pura (0,33, 0,33). O filme contendo a nanopartícula (Nr-CDs-F) manteve as propriedades ópticas dos Nr-CDs aquoso, apresentando coordenadas de cores CIE em diferentes emissões de Luz Branca (Frio, quente e neutro). Ademias, o Nr-CDs-F apresentou ótimos índices de reprodução cromática (CRI) de 80 a 84 e, quando aplicado como conversor de luz no LED UV ($\lambda_{exc} = 200$ nm, 50 cd.m⁻²) comercial., ampliou a sua eficiência em cerca de 2 vezes (109 cd.m⁻²). Também, foram obtidas diferentes coordenadas de cores (CIE) alterando a corrente (3,5 a 7,5 eV) do LED. Por fim, os resultados obtidos indicam que o Nr-CDs-F produzido pela modulação da fluorescência dos CDs foi eficiente para conversão de luz e aumento da eficiência do LED comercial.

Palavras-chave: *Carbon Dots*. LEDs, Filme

Abstract

Light-emitting diodes (LEDs) have revolutionized modern lighting due to their high luminous efficiency and lower environmental impact. However, traditional LEDs rely on rare earth ions, which are costly and non-renewable resources. In recent years, Carbon Dots (CDs) have emerged as new luminescent materials to make LEDs free from rare earth elements, thanks to their properties such as excellent photo-stability, simple and cost-effective synthesis, biocompatibility, low toxicity, as well as high quantum efficiency and broad absorption, excitation, and emission spectra. In this study, CDs were synthesized from Neutral Red dye with citric acid (Nr-CDs) to generate a fluorescent film and apply it as a light converter in LEDs. The Nr-CDs were incorporated into the PVA (Polyvinyl Alcohol) polymer to obtain the fluorescent film (Nr-CDs-F). High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) indicated that Nr-CDs have a well-defined graphitic structure and an average size distribution of 3.74 ± 0.63 nm. Furthermore, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) revealed the presence of oxygenated (C=O, C-O) and nitrogenated (N-H, C-N) groups on the surface of Nr-CDs. UV-VIS spectroscopy showed absorption bands related to $\pi - \pi^*$ and $n - \pi^*$ transitions, corresponding to the graphitic structure and functional groups on the surface of Nr-CDs, respectively. Due to these different groups, Nr-CDs exhibited dual emission behavior centered at 450 nm (excitation-dependent) and 600 nm (excitation-independent). By varying λ_{Exc} , Nr-CDs displayed different emissions near the CIE color coordinates (x,y) of pure white light (0.33, 0.33). The film containing the nanoparticle (Nr-CDs-F) retained the optical properties of the aqueous Nr-CDs, presenting CIE color coordinates for all types of whites (Cool, Warm, and Neutral). Additionally, Nr-CDs-F exhibited excellent Color Rendering Index (CRI) values ranging from 80 to 84 and, when applied as a light converter in commercial UV LED ($\lambda_{exc} = 200$ nm, 50 cd.m⁻²), enhanced its efficiency by approximately 2 times (109 cd.m⁻²). Moreover, different CIE color coordinates were obtained by varying the current (3.5 to 7.5 eV) of the LED. In conclusion, the results indicate that Nr-CDs-F produced by modulating the fluorescence of CDs was efficient for light conversion and increased the efficiency of the commercial LED.

Keywords: Carbon Dots. LEDs, Film

Lista de tabelas

Tabela 1. Reagentes e solventes	24
Tabela 2. Comprimento de onda de excitação (λ_{exc}), Diagrama de cromaticidade (CIE), Temperatura de Cor Correlacionada (CCT) e Índice de reprodução de cores (CRI) do Nr-CDs	34
Tabela 3. Comprimento de onda de excitação (λ_{exc}), Diagrama de cromaticidade (CIE), Temperatura de Cor Correlacionada (CCT) e Índice de reprodução de cores (CRI) do Nr-CDs-F	36
Tabela 4. Voltagem (eV), Diagrama de cromaticidade (CIE), Temperatura de Cor Correlacionada (CCT) e Índice de reprodução de cores (CRI) do Nr-CDs	39

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1. <i>Evolução dos Diodos Emissores de Luz (LEDs) ao longo dos anos.</i>	6
Figura 2. <i>Representação do funcionamento do LED.</i>	7
Figura 3. <i>Diagrama de cromaticidade (CIE)</i>	8
Figura 4. <i>Temperatura de cor correlacionada (CCT) em diferentes ambientes.</i>	9
Figura 5. <i>Índice de reprodução cromática (CRI)</i>	9
Figura 6. <i>Diodos Emissores de Luz Branca (WLEDs) convencionais.</i>	11
Figura 7. <i>Classificações dos Carbon Dots.</i>	13
Figura 8. <i>Abordagens de cima para baixo (top-down) e de baixo para cima (bottom-up) na síntese de Carbon Dots</i>	14
Figura 9. <i>Influência dos grupos oxigenados na superfície dos Carbon Dots.</i>	15
Figura 10. <i>Influência dos grupos nitrogenados na superfície dos Carbon Dots</i>	16
Figura 11. <i>Influência dos estados moleculares na superfície dos Carbon Dots.</i>	16
Figura 12. <i>Carbon Dots dependente e independente da excitação</i>	17
Figura 13. <i>Carbon Dots com dupla emissão dependente-independente da excitação.</i>	18
Figura 14. <i>Dispositivo eletroluminescente de Carbon Dots e Carbon Dots no estado solido</i>	19
Figura 15. <i>Dispositivo eletroluminescentes baseado de Carbon Dots</i>	20
Figura 16. <i>LEDs monocromáticos de Carbon Dots.</i>	21
Figura 17. <i>Diodos Emissores de Luz Branca (WLEDs) de Carbon Dots dos tipos 1,2 e 3.</i>	22
Figura 18. <i>Diodos Emissores de Luz Branca (WLEDs) de Carbon Dots dos tipos 4</i>	23
Figura 19. <i>Esquema da síntese dos Carbon Dots derivados de ácido cítrico e vermelho neutro</i>	25
Figura 20. <i>Procedimento experimental da produção do filme fluorescente contendo Carbon Dots</i>	26
Figura 21. <i>Processo de Síntese para obtenção dos Nr-CDs</i>	27
Figura 22. <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) do Nr-CDs</i>	28
Figura 23. <i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do NR-CDs</i>	29

Figura 24. (a) Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-VIS) do Nr-CDs.	30
Figura 25. (a) Fotoluminescência do Nr-CDs; Fotoluminescência (FL) do corante vermelho neutro (b) e do CA-CDs (c); (d) Representação do Nr-CDs.	31
Figura 26. Band gap do NR-CDs	Erro! Indicador não definido.
Figura 27. Diagrama de cromaticidade (CIE) do Nr-CDs	33
Figura 28. (a) Fotoestabilidade do Nr-CDs.	34
Figura 29. Nr-CDs-F sob a luz ambiente e lâmpada UV (360nm)	35
Figura 30. (a) Fotoluminescência (FL) e (b) Diagrama de cromaticidade (CIE) do Nr-CDs	36
Figura 31. (a) NR-CDs-F no LED azul comercial de 400 nm; (b) UV-VIS do Nr-CDs-F no LED UV (280nm).	37
Figura 32. Os espectros de fotoluminescência e Diagrama de cromaticidade (CIE) do (a) LED Comercial UV (280 nm) e (b) LED-NrCDs..	38
Figura 33. Diagrama de cromaticidade (CIE) do LED-NrCDs	38
Figura 34. Luminância (cd m^{-2}) e Eficiência de Corrente (mcd A^{-1}) do (a) LED comercial UV (280 nm) e (b) LED-NrCDs	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CDs	<i>Carbon Dots</i>
LEDs	Diodos emissores de Luz
WLEDs	Diodos emissores de luz Branca
Nr-CDs	<i>Carbon Dots</i> derivados de vermelho neutro e ácido cítrico
Nr-CDs-F	Filme fluorescente baseado de Nr-CDs
LED-NrCDs	LED com Nr-CDs-F
EML	Camada emissiva
HTL	Camada transportadora de buracos
ETL	Camada transportadora de elétrons
CIE	Comissão internacional de iluminação
CCT	Temperatura de cor correlacionada
CRI	Índice de reprodução cromática
InGaN	Nitreto de Índio Gálio
AlInGaP	Fosfeto de Índio Gálio Alumínio
EDA	Etilenodiamina
GQDs	Pontos quânticos de grafeno
CQDs	Pontos quânticos de carbono
CNDs	Nanopontos de carbono
CPDs	Pontos poliméricos de carbono
ITO	Óxido de índio estanho
PEDOT:PSS	<i>Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)</i>
TPBI	2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)

LiF	Fluoreto de lítio
Al	Alumínio
PFO	(Poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl))
PEG1500	Polietilenoglicol
KHP	Ftalato de potássio
NaN ₃	Azida de sódio
BA	Ácido bórico

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	2
2.	OBJETIVO	4
3.	REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1.	<i>DIODO EMISSOR DE LUZ – LED: HISTÓRICO.....</i>	<i>5</i>
3.2.	<i>DIODO EMISSOR DE LUZ – LED: CONCEITO, ESTRUTURA E PARÂMETROS LUMINOTÉCNICO</i>	<i>6</i>
3.3.	<i>CARBON DOTS: HISTÓRICO, CONCEITOS E ESTRUTURA</i>	<i>11</i>
3.4.	<i>MÉTODOS DE SINTESSES DE CARBON DOTS.....</i>	<i>13</i>
3.5.	<i>MECANISMOS DE LUMINESCÊNCIA.....</i>	<i>14</i>
3.6.	<i>CARBON DOTS EM LED.....</i>	<i>18</i>
4.	METODOLOGIA.....	24
4.1.	<i>REAGENTES E SOLUÇÕES.....</i>	<i>24</i>
4.2.	<i>SÍNTESE DOS CARBON DOTS DERIVADOS DE ÁCIDO CÍTRICO E CORANTE VERMELHO NEUTRO.....</i>	<i>24</i>
4.3.	<i>PRODUÇÃO DO FILME POLIMÉRICO FLUORESCENTE CONTENDO CARBON DOTS.....</i>	<i>25</i>
4.4.	<i>CARACTERIZAÇÃO DOS CARBON DOTS.....</i>	<i>26</i>
4.5.	<i>CARATERIZAÇÃO DO NR-CDS-F.....</i>	<i>26</i>
4.6.	<i>PREPARAÇÃO E CARATERIZAÇÃO DO LEDS-NrCDS.....</i>	<i>27</i>
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1	<i>CARBON DOTS.....</i>	<i>27</i>
5.2.	<i>FILME POLIMÉRICO NR-CDS-F COMO CAMADA CONVERSORA DE LUZ EM LED.....</i>	<i>35</i>
6.	CONCLUSÃO	41
7.	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS	42

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia dos LEDs (Diodos Emissores de Luz) tem se expandido no mercado global de iluminação, devido às suas vantagens sobre as lâmpadas incandescentes, halógenas e fluorescentes. Os LEDs trabalham de forma satisfatória com baixas potências, grande eficiência luminosa, além de funcionar por até 100.000 horas (se ligados durante 12 horas/dia, duram cerca de 20 anos)(LIMA, 2013; MOURA, 2015). Segundo o mercado global de luminárias, em 2014, os LEDs representaram US\$ 24 bilhões de dólares das vendas realizadas (BOMILCAR. A; BLUM.G, 2013). Ainda, estima-se que os LEDs representam 84% de todas as vendas de iluminação até 2030 e a *P&S Market Research* indicou que em 2023 ele irá ultrapassar a marca de US\$70,2 bilhões (EXPOLUX, 2020). Já no Brasil, o mercado de iluminação está movimentando cerca de R\$ 4 bilhões por ano (GOING GREEN BRASIL, 2018).

Apesar do aumento do consumo da tecnologia dos LEDs, há desafios a serem superados em relação aos seus componentes. Os LEDs tradicionais dependem dos íons de terras raras (GAYRAL, 2017), visto que, esses materiais têm uma qualidade de cor relativamente baixa e possui custo elevado. Além disso, apresentam metodologias de produções severas e recursos não renováveis e limitados de materiais de terras raras (ZHANG *et al.*, 2021). Diante disso, tem-se buscado alternativas mais sustentáveis, acessíveis e eficientes para substituir esses componentes dos LEDs (ZHANG *et al.*, 2021).

Nessa perspectiva, várias pesquisas têm utilizado perovskita, materiais orgânicos, estruturas metal-orgânicas (MOF), *quantum dots* e *Carbon Dots* (CDs)(ZHANG *et al.*, 2021). Os CDs são aplicados eficazmente na confecção de LEDs devido a sua excelente fotoestabilidade, síntese simples e de baixo custo, biocompatibilidade, baixa toxicidade e amplo espectro de absorção, excitação e emissão (HUI, 2023b; JI *et al.*, 2023).

Nesse âmbito, os CDs podem ser aplicados como camada conversora de luz para fabricação de LEDs ou dispositivos eletroluminescentes(JI *et al.*, 2023). Os LEDs derivados de fósforos baseados em CDs consistem na deposição da nanopartícula na lente óptica dos LED azul ou UV, e podem ser divididos em dois tipos, a saber, LEDs monocromáticos e WLEDs (Diodos Emissores de Luz Branca) (JI *et al.*, 2023). Os LEDs monocromáticos são LEDs que emitem luz em uma única cor (azul, verde,

amarelo, laranja ou vermelho) e são normalmente usados para iluminação especial e *displays* fotoelétricos(JI *et al.*, 2023). Por outro lado, os WLEDs são fabricados com a modulação de *Carbon Dots* (azul, verde e vermelho) ou por um único CDs emitindo Luz Branca, como também pode ser obtido pela junção de luz emitida pelo LED chip azul com CDs amarelo(JI *et al.*, 2023; ZHAO; TAN, 2021). Ademais, os CDs podem atuar como camada emissiva (EML), camada transportadora de buracos (HTL) ou de elétrons (ETL) nos dispositivos eletroluminescentes (ZHAO; TAN, 2021).

Diante do exposto, o presente trabalho buscou produzir *Carbon Dots* baseados em moléculas orgânicas de baixo custo (corante vermelho neutro e ácido cítrico) com posterior modulação em matriz polimérica capaz de atuar como conversor de luz na geração WLEDs.

2. OBJETIVO

Sintetizar e caracterizar *Carbon Dots* a partir do corante vermelho neutro e ácido cítrico para atuarem como conversor de luz em Diodos Emissores de Luz (LEDs). Ainda, a fim de avaliar as propriedades dos materiais em termos de estrutura, morfologia, parâmetros fotoelétricos e fotoluminescentes dos CDs e LEDs, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar via método hidrotermal *Carbon Dots* a partir do corante vermelho neutro e ácido cítrico;
- Caracterizar e analisar a morfologia, propriedades ópticas e parâmetros luminotécnicos dos *Carbon Dots* obtidos;
- Sintetizar filme fluorescente a base de *Carbon Dots* e PVA (Álcool polivinílico) para atuar como camada conversora de luz em LED;
- Confeccionar e avaliar a eficiência do LEDs produzido.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. DIODO EMISSOR DE LUZ – LED: HISTÓRICO

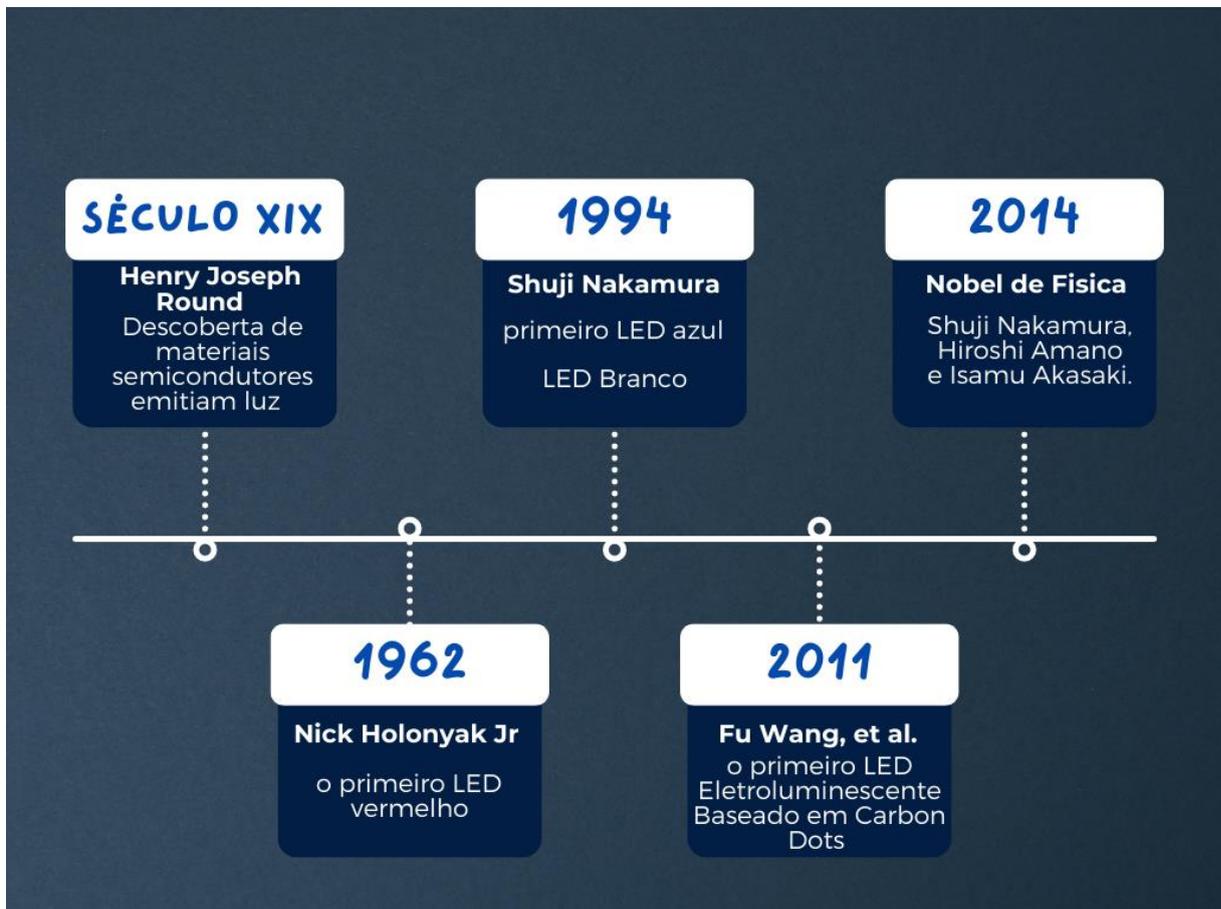
A origem dos LEDs remota ao final do século XIX, quando o físico Henry Joseph Round observou que alguns materiais semicondutores emitiam luz ao serem submetidos a uma tensão elétrica (YURCHUK; RABINOVICH; DIDENKO, 2017). Entretanto, foi somente em 1962 que os LEDs ganharam destaque, quando o engenheiro americano Nick Holonyak Jr criou o primeiro LED de luz visível, de cor vermelha, utilizando gálio, arsênio e fósforo (GaAsP) (CARNEIRO, 2019). Os anos posteriores foram focados no desenvolvimento de LEDs vermelhos e verdes, e sua comercialização em larga escala (CARNEIRO, 2019).

Em 1994, o japonês Shuji Nakamura criou o primeiro LED azul, utilizando nitreto de gálio. Além disso, revestiu o LED azul com *Aluminium Garnet* (YAG) para geração de Luz Branca de alta intensidade (CARNEIRO, 2019; MAHONEY, 2019). Esse foi um avanço importante, que rendeu o prêmio nobel de física em 2014 a Shuji Nakamura, Hiroshi Amano e Isamu Akasaki “pela invenção de diodos emissores de luz azul eficiente que permitiram fontes de luz branca brilhantes e economizadoras de energia” (THE NOBEL PRIZE IN PHYSICS, 2014).

Atualmente, os LEDs possuem várias vantagens sobre as fontes de luz tradicionais (incandescentes, halógenas e fluorescentes), como maior eficiência energética, maior durabilidade, menor tamanho, menor aquecimento e maior resistência a impactos e vibrações. Além disso, eles permitem o controle da cor e da intensidade da luz, possibilitando diversas aplicações criativas e funcionais, como na iluminação pública, saúde, agricultura, comunicação, entre outros (MOURA, 2015; SILVA, 2022).

Portanto, os LEDs revolucionaram a tecnologia da luz e continuam sendo aprimorados constantemente (Figura 1). Eles são frutos da pesquisa científica e da inovação tecnológica de muitos profissionais ao longo da história. Eles são um exemplo de como a ciência e a tecnologia podem contribuir para o desenvolvimento humano e para a melhoria da qualidade de vida das pessoas. Dessa forma, os LEDs podem reduzir o consumo global de eletricidade em até 15% até 2030, evitando a emissão de 800 milhões de toneladas de CO₂ por ano, segundo a Agência Internacional de Energia (IEA) (JORNAL NACIONAL, 2021).

Figura 1. Evolução dos Diodos Emissores de Luz (LEDs) ao longo dos anos.

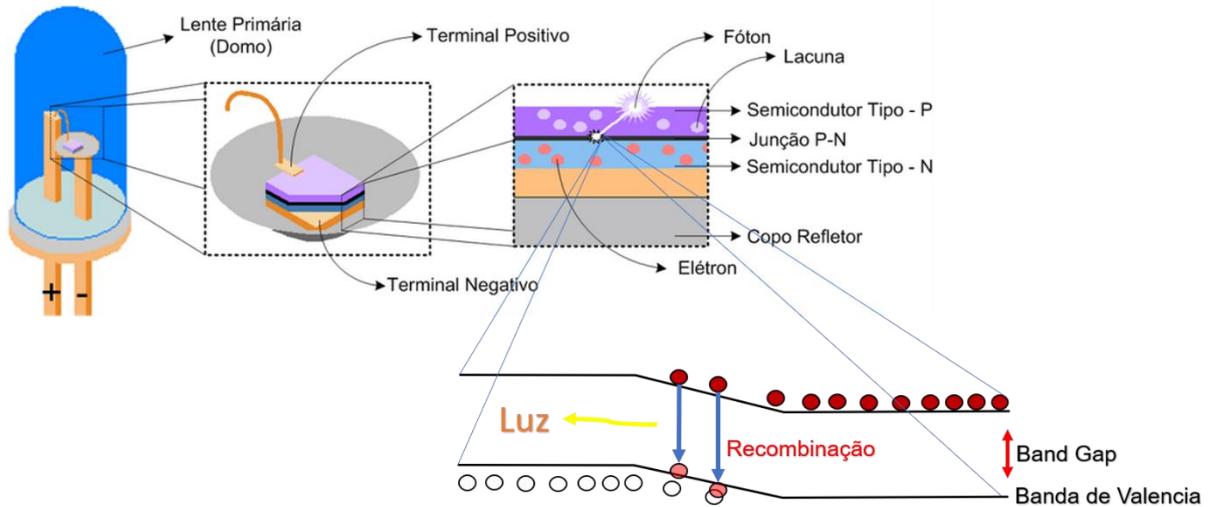


Fonte: Autor, 2023.

3.2. DIODO EMISSOR DE LUZ – LED: CONCEITO, ESTRUTURA E PARÂMETROS LUMINOTÉCNICO

Os Diodos Emissores de Luz (LEDs) são dispositivos semicondutores que convertem energia elétrica em luz visível. Para isso, eles possuem uma junção PN, que é uma região onde dois tipos de materiais semicondutores se encontram: um do tipo P, que tem excesso de lacunas (espaços vazios no orbital), e outro do tipo N, que tem excesso de elétrons (Figura 2) (GAYRAL, 2017; MAHONEY, 2019). A junção PN permite que a corrente elétrica flua apenas em um sentido, do anodo (terminal positivo) para o catodo (terminal negativo). Ao atravessar a junção, os elétrons do material N se recombinam com as lacunas do material P, liberando energia em forma de fótons, que são as partículas que compõem a luz (Figura 2) (GAYRAL, 2017).

Figura 2. Representação do funcionamento do LED.



Fonte: adaptada de MOURA (2015).

Para avaliar a eficiência dos LEDs, existem alguns parâmetros, como o fluxo luminoso, intensidade luminosa, iluminância, etc. Neste trabalho, serão explorados em detalhes os seguintes parâmetros: luminância (cd/m^2), diagrama de cromaticidade (CIE), temperatura de cor correlacionada (CCT) e o índice de reprodução cromática (CRI) (SILVA, 2022).

A luminância (L) é uma medida da quantidade de luz que uma superfície reflete ou emite em direção ao olho humano, e é expressada como candela por metro quadrado (cd/m^2) (SILVA, 2022). Para obtenção de valores de luminância, pode-se utilizar equipamentos de medição de luz ou também calcular a partir da iluminância sobre uma superfície, usando a equação 1 e 2 (MAHONEY, 2019).

$$\rho = \frac{\text{quantidade de luz refletida}}{\text{Luz total que vem a superfície}} \quad [1]$$

$$L = \frac{E \times \rho}{\pi} \quad [2]$$

Onde:

L = Luminância (cd/m^2)

E = iluminância sobre uma superfície

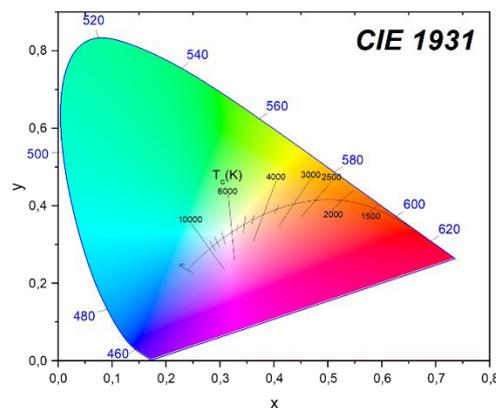
ρ = refletância ou coeficiente de reflexão

Os valores de luminância adequados para os LEDs podem variar de acordo com

a sua aplicação. Por exemplo, LEDs usados em terminais de exibição de vídeo (VDT) devem ter valores médios de luminância, pois valores muito altos prejudicam a visibilidade da tela (MAHONEY, 2019). Outro exemplo é o uso de LEDs como contra feixes em túneis, que requerem valores baixos, como 181 cd/m² (LIAO *et al.*, 2021). Portanto, é preciso considerar o tipo de aplicação do LED para se obter os valores mais adequados de luminância.

Outro parâmetro importante na caracterização da luz é a sua cor, que pode variar dependendo do observador e das condições de iluminação. Para padronizar a descrição das cores, a comissão internacional de iluminação (CIE) estabeleceu em 1931 um espaço bidimensional de cor chamado de diagrama de cromaticidade. Esse diagrama é uma representação gráfica das cores que o olho humano pode distinguir, em que as cores puras (azul, verde e vermelho) estão localizadas no perímetro e a luz branca pura no centro do diagrama com coordenadas de (0,33,0,33) (Figura 3) (CAMPOS, 2017; RIBEIRO, 2010).

Figura 3. Diagrama de cromaticidade (CIE)



Fonte: Autor, 2023.

A luz branca pode apresentar diferentes tonalidades, como mais amarelada ou azulada. Para quantificar essas variações, utiliza-se a temperatura de cor correlacionada (CCT), em Kelvin (K), que é uma medida da tonalidade da luz emitida por um corpo negro ideal aquecido a uma determinada temperatura (RIBEIRO, 2010). De acordo com o valor de CCT, a luz branca pode ser classificada em diferentes categorias, como ilustrado na figura 4. Nessa figura, observa-se que o branco pode-se ser quente (amarelado), neutro (luz do dia) e frio (azulado) (WANG, Qing *et al.*, 2017). Logo, a escolha da temperatura de cor depende da finalidade e do efeito desejado da iluminação em cada ambiente. Por exemplo, em ambientes residenciais e de

hospitalidade, pode-se optar por um CCT mais quente e acolhedor, que cria uma sensação de conforto e relaxamento. Já em ambientes de escritório e hospitalares, pode-se optar por uma temperatura de cor mais fria e energizante, que estimula a concentração e a produtividade (TAMURA, 2017).

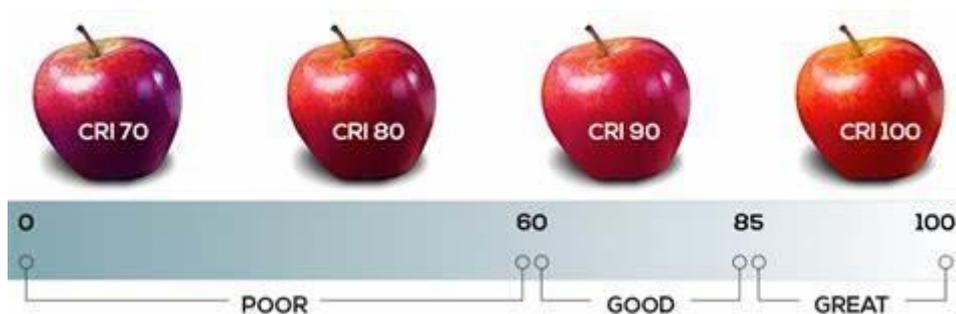
Figura 4. Temperatura de cor correlacionada (CCT) em diferentes ambientes.



Fonte: <https://aalok.com.br/blog/temperatura-de-cor-por-que-ela-e-essencial-para-o-seu-projeto-de-iluminacao-industrial/>. Acesso em: 10 de julho de 2023.

Junto com a temperatura de cor correlacionada, o índice de reprodução cromática (CRI) é uma medida essencial para o conforto visual. O CRI é uma medida da capacidade de uma fonte de luz em reproduzir fielmente as cores dos objetos iluminados por ela. O CRI varia de 0 a 100, sendo que 100 representa a reprodução perfeita das cores (PERIKALA; BHARDWAJ, 2021). Um CRI abaixo de 60 indica que a fonte de luz distorce as cores, tornando-as mais pálidas, escuras ou alterando a tonalidade (Figura 5) (SILVA, 2022).

Figura 5. Índice de reprodução cromática (CRI)



Fonte: SILVA (2022)

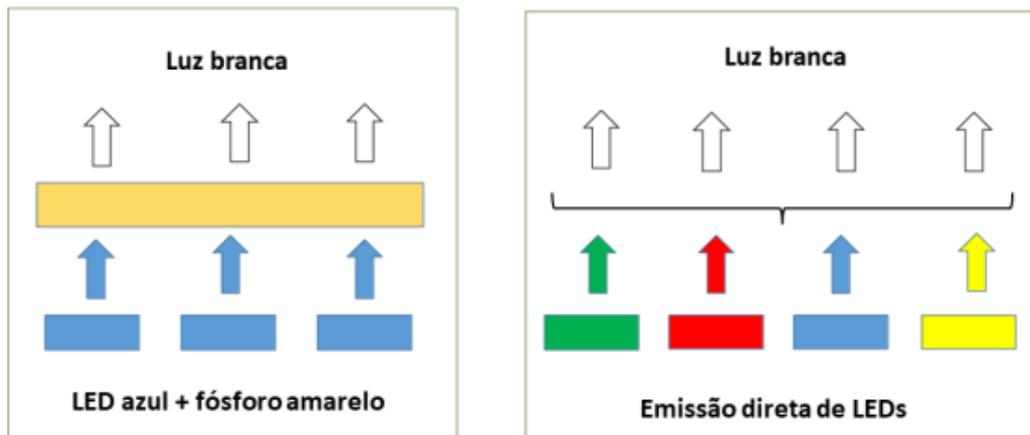
Logo, o CRI depende da aplicação da fonte de luz, em que ambientes onde a fidelidade das cores é essencial, como museus, galerias de arte, lojas, hospitais e indústrias gráficas, um CRI alto é desejável. Em outros ambientes, como escritórios, residências ou espaços públicos, um CRI moderado pode ser suficiente, desde que não comprometa o conforto visual ou a segurança das pessoas (SILVA, 2022).

As propriedades e a cor da luz emitida pelo LED dependem dos materiais semicondutores utilizados na sua fabricação. Desse modo, os materiais mais comuns utilizados são Nitreto de Índio Gálio (InGaN), Fosfeto de Índio Gálio Alumínio (AlInGaP), em que emitem azul-verde e vermelho-Laranja-Amarelo, na devida ordem (RIBEIRO, 2010). Ademais, para se obter LEDs brancos (WLEDs) existem duas maneiras: mistura de cores e conversão de fótons (RIBEIRO, 2010).

A mistura de cores é um método que utiliza três LEDs que emitem luz nas cores primárias - vermelho, verde e azul (RGB) - e as combina por meio de um sistema óptico, como lentes ou espelhos (PATTISON *et al.*, 2020). A proporção das cores pode ser ajustada para obter diferentes tonalidades de branco (Figura 6). Esse método tem como vantagens o maior controle da qualidade da luz e a maior eficiência, mas também tem como desafios o maior custo e a maior complexidade do sistema (SILVA, 2022).

A conversão de fótons consiste em revestir um LED azul ou ultravioleta com um fósforo, em que a luz branca é produzida pela combinação da luz azul com a emissão verde e vermelha do fósforo (Figura 6) (PATTISON *et al.*, 2020). Nesse sentido, o material mais utilizado é o fósforo de Ítrio Alumínio Garnet: Cério (MAHONEY, 2019). Esse método é o mais simples e barato, porém apresenta limitações como a perda de eficiência pela conversão de fótons e a degradação do fósforo com o tempo (MAHONEY, 2019; SILVA, 2022).

Figura 6. Diodos Emissores de Luz Branca (WLEDs) convencionais.



Fonte: SILVA (2022).

Entretanto, a tendência de evolução dos LEDs é a substituição dos íons de terras raras, pois a extração e produção desses materiais tem custo elevado e têm um impacto ambiental significativo (ZHANG *et al.*, 2021). Além disso, como os recursos de terras raras são limitados, sua disponibilidade pode se tornar um problema a longo prazo (ZHANG *et al.*, 2021). Logo, existem materiais alternativos para substituir as terras raras, como quantum Dots, moléculas orgânicas, entre outros (HUI, 2023a; ZHANG *et al.*, 2021). No entanto, os *Carbon Dots* são alternativas promissoras para substituir ou complementar os fósforos nos LEDs brancos (HUI, 2023a; ZHANG *et al.*, 2021).

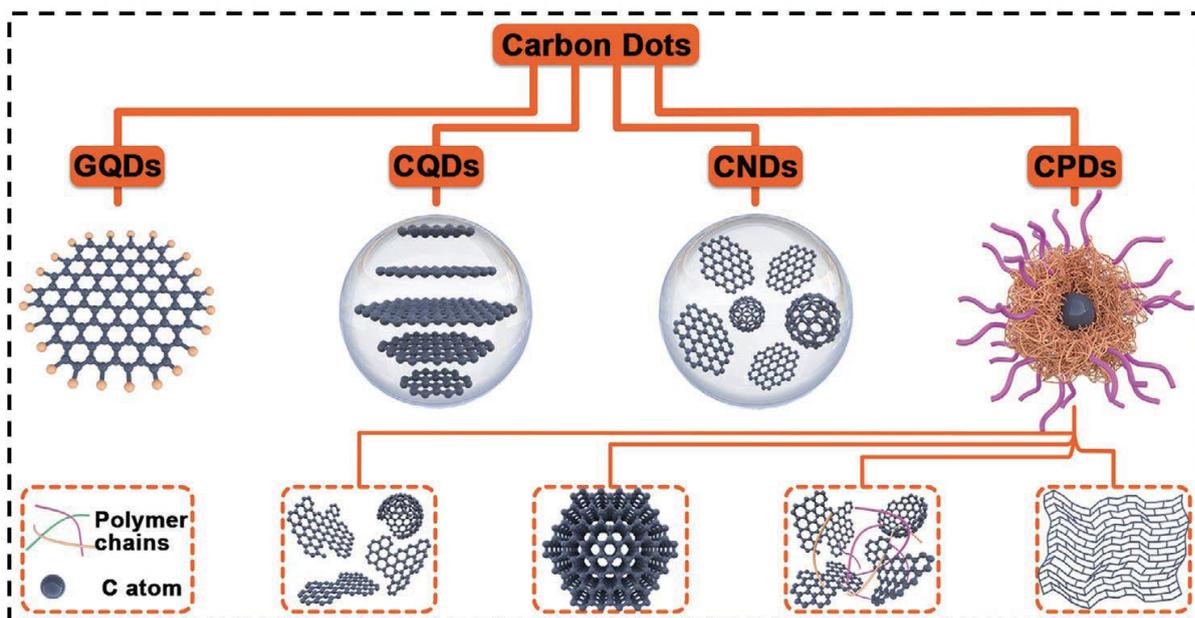
3.3. CARBON DOTS: HISTÓRICO, CONCEITOS E ESTRUTURA

Os *Carbon Dots* (CDs) são um conjunto de nanomateriais de carbono fluorescentes. Eles apresentam geralmente tamanhos inferior a 10 nm e possuem núcleo composto por carbono sp^2/sp^3 e estados de superfície. O primeiro relato de CDs foi em 2004 por Xu e seus colaboradores, que observaram materiais fluorescentes na purificação de nanotubos de carbono. Em 2006, Sun *et al.* nomearam essas nanopartículas como "*Carbon Dots*" e apresentaram uma rota para sintetizá-las por meio de ablação a laser e posteriormente realizaram passivação superficial. Após 7 anos, Zhu *et al.* (2013) obtiveram CDs com rendimento quântico de até 80%, derivado do ácido cítrico e etilenodiamina (EDA) pelo método hidrotermal. Desde então, vários métodos de síntese e funcionalização dos CDs foram desenvolvidos, bem como mudanças significativas dos CDs em comparação com a primeira geração, levantando a questões de classificação. Assim, os CDs são

divididos em quatro categorias, de acordo com os núcleos de carbono e estados ligados aos CDs: Pontos quânticos de grafeno (GQDs), pontos quânticos de carbono (CQDs), nanopontos de carbono (CNDs) e pontos poliméricos de carbono (CPDs) (Al *et al.*, 2021; HUI, 2023b; Ji *et al.*, 2023; KOUTSOGIANNIS *et al.*, 2020; XIA *et al.*, 2019).

Os GQDs apresentam núcleo com estrutura planar de grafeno ou poucas camadas de grafenos, com grupos funcionais na superfície/bordas, além de serem anisotrópicos com dimensões laterais maiores que sua altura. Ademais, as propriedades ópticas dos GQDs são associadas ao tamanho dos domínios π conjugados, e também às estruturas químicas da superfície/borda dos GQDs (Figura 7) (KOUTSOGIANNIS *et al.*, 2020; XIA *et al.*, 2019). Em contrapartida, os CQDs possuem núcleo com estrutura tridimensional de carbono “nanocristalino” (estrutura gráfica de várias camadas), com maior quantidade de grupos funcionais na superfície. A sua luminescência é associada aos seus estados intrínsecos e ao efeito de confinamento quântico do tamanho (Figura 7) (LIU, Junjun; LI; YANG, 2020; XIA *et al.*, 2019). Já os CNDs podem apresentar núcleos amorfos ao invés de rede cristalina óbvia, com grupos funcionais na superfície. A fotoluminescência se origina dos grupos de superfície e não sofre efeito de confinamento quântico do tamanho da partícula (Figura 7) (KOUTSOGIANNIS *et al.*, 2020; LIU, Junjun; LI; YANG, 2020). Os CPDs, por outro lado, possuem polímeros lineares reticulados/agregados ou cadeias de polímeros agregadas em torno de um núcleo esférico de carbono (Figura 7) (KOUTSOGIANNIS *et al.*, 2020). O CPDs pode possuir 4 tipos de núcleos, dois completamente carbonizados (semelhante dos CQDs e CNDs), uma estrutura semicristalina composta de aglomerados de carbono ou um núcleo altamente desidratado (Figura 7) (XIA *et al.*, 2019). A fotoluminescência dos CPDs é associada ao estado de superfície, estados de subdomínio π conjugados, estado molecular e efeito de reticulação (Al *et al.*, 2021; XIA *et al.*, 2019).

Figura 7. Classificações dos *Carbon Dots*.



Fonte: https://www.nanowerk.com/nanotechnology_articles/newsid=59886.php. Acesso em: 10 de julho de 2023

3.4. MÉTODOS DE SÍNTESES DE *CARBON DOTS*

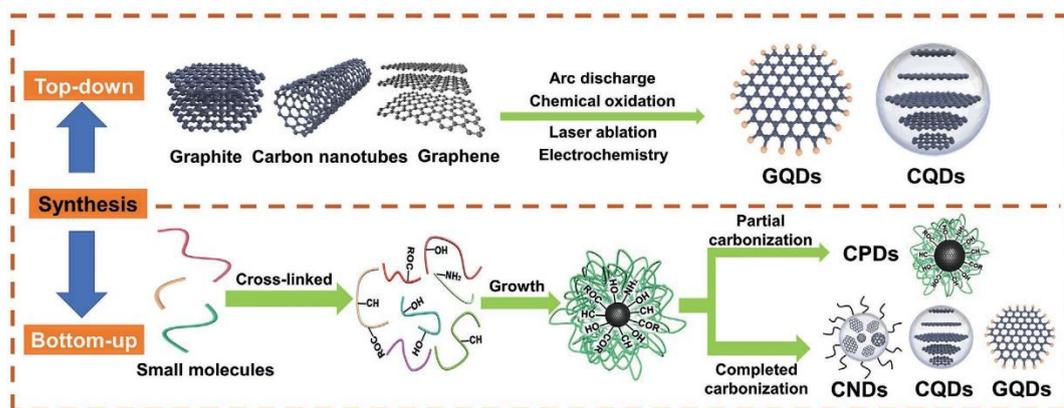
Existem duas abordagens para sintetizar os *Carbon Dots*: De cima para baixo (*top-down*) e de baixo para cima (*bottom-up*).

A abordagem *top-down* envolve a fragmentação de materiais maiores, derivado de carbono amorfo ou grafite, em partículas menores, por meio de processos como ablação a laser, descarga de arco e tratamento com ácido oxidante (Figura 8) (HUI, 2023; JI et al., 2023). Essa abordagem foi muito utilizada nas primeiras nanopartículas sintetizadas e geralmente é usada para fabricação de GQDs (HUI, 2023).

A abordagem *Bottom-up* envolve o crescimento da nanopartícula por meio da carbonização de pequenas moléculas orgânicas natural ou sintéticas, em que passam pela etapa de condensação, polimerização, carbonização e passivação (EL-SHAFFEY, 2021). Normalmente, os CQDs e os CPDs são sintetizados utilizando a abordagem *Bottom-up* e os métodos de síntese são método são hidrotermal/solvotermal, microondas e pirólise (Figura 8) (XIA et al., 2019). A rota sintética mais comum é a utilização do método hidrotermal, na qual os precursores em solução aquosa são submetidos a aquecimentos em altas temperaturas e pressões para decomposição térmica de precursores orgânicos (DOMINGO-TAFALLA et al., 2022). Normalmente, são empregadas temperaturas entre 100 e 250 °C (DOMINGO-TAFALLA et al., 2022). Dessa forma, quando a pressão e temperatura são controladas, fornecem um

ambiente favorável para a formação de CDs com tamanho uniformes (DOMINGO-TAFALLA *et al.*, 2022; JI *et al.*, 2023). Nesse sentido, a síntese de *Carbon Dots* por abordagem *Bottom-up* apresenta algumas vantagens em relação à abordagem *top-down*, como não necessitar de condições de síntese mais rigorosas para obter partículas com propriedades uniformes (DOMINGO-TAFALLA *et al.*, 2022; JI *et al.*, 2023).

Figura 8. Abordagens de cima para baixo (*top-down*) e de baixo para cima (*bottom-up*) na síntese de *Carbon Dots*



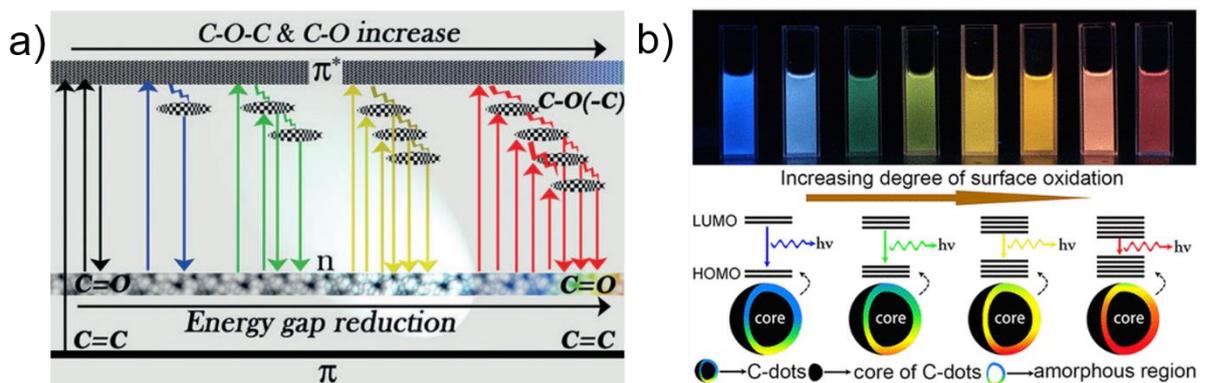
Fonte: https://www.nanowerk.com/nanotechnology_articles/newsid=59886.php. Acesso em: 10 de julho de 2023

3.5.MECANISMOS DE LUMINESCÊNCIA

A emissão de fluorescência dos *Carbon Dots* ainda é objeto de debate na literatura, uma vez que existem diversas teorias para explicar essa propriedade. Nesse trabalho, será elucidado os mecanismos de estados de superfície e os estados moleculares (DING *et al.*, 2020; JI *et al.*, 2023; ZHAO, Biao *et al.*, 2022). O estado de superfície é um dos quatro mecanismos de fotoluminescência (FL) mais aceitos para explicar as emissões dos CDs. Dessa forma, numerosos estudos comprovaram que o estado de superfície (grupos funcionais) exerce um grande efeito na emissão de FL por meio de armadilhas de energia que servem como centros de captura de éxcitons que dão origem a FL (DING *et al.*, 2020; ZHAO, Biao *et al.*, 2022). Nesse sentido, estudos associam os grupos oxigenados e nitrogenados presentes nas superfícies dos CDs como responsável da sua emissão FL (DING *et al.*, 2020). Baseado nisso, Hu *et al.* (2015) sintetizaram uma série de *Carbon Dots* regulando os reagentes e as condições de síntese. Os autores postularam que o aumento de grupos oxigenados induziu em novos níveis de energias entra as lacunas $n-\pi^*$, criando uma ampla energia de excitação e FL dependente do comprimento de onda de excitação (Figura 9 (a)).

Além desse estudo, Ding et al. (2016) realizaram uma síntese de *Carbon Dots* pelo método solvotermal e utilizaram cromatografia em coluna de sílica para isolar uma série de CDs com emissões no azul, verde, amarelo e vermelho, em que foi demonstrado que os CDs apresentavam tamanhos muito semelhantes (Figura 9 (b)). Com essa descoberta, eles notaram que a fluorescência dos CDs dependia das espécies de oxigênio em sua superfície, uma vez que, aumentando o grau de oxidação da superfície a emissão FL era desviada para o vermelho.

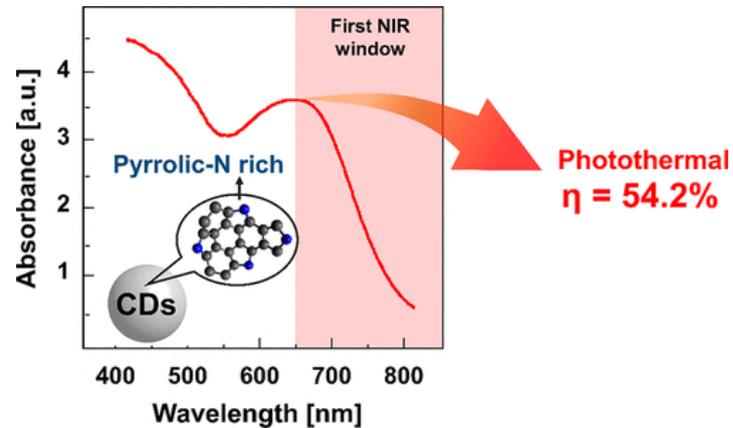
Figura 9. Influência dos grupos oxigenados na superfície dos *Carbon Dots*.



Fonte: adaptada de DING et al. (2016); HU et al. (2015)

Além do trabalho mencionado acima, os grupos funcionais relacionados ao nitrogênio também podem controlar as propriedades FL dos *Carbon Dots*, tornando o deslocamento do comprimento de onda de absorção/emissão mais longo (DING et al., 2020). Dessa forma, Permatasari et al. (2018) verificaram que o aumento de grupos funcionais nitrogenados levou a uma alta densidade de elétrons e resultou em elétrons deslocalizados espalhados na superfície dos CDs, permitindo assim o deslocamento de emissão para o vermelho (Figura 10). Portanto, segundo essa teoria, é possível controlar a emissão FL dos *Carbon Dots* introduzindo os grupos funcionais específicos na síntese ou por tratamentos pós-síntese (ZHAO, Biao et al., 2022).

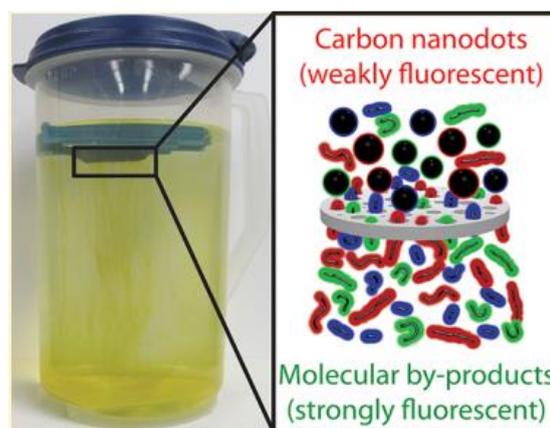
Figura 10. Influência dos grupos nitrogenados na superfície dos *Carbon Dots*



Fonte: PERMATASARI et al. (2018).

Outro mecanismo que vem sendo relatado na literatura é a fluorescência derivada de estados moleculares, em que está relacionada com a presença de moléculas orgânicas fluorescentes nos CDs, que podem ser originadas dos precursores ou incorporadas durante a síntese. Essner et al. (2018) realizaram uma série de sínteses de CDs via método hidrotermal e micro-ondas utilizando como precursor ácido cítrico, ureia e Etilenodiamina. Os pesquisadores observaram que utilizando uma dialise simples (membrana 1kDa MWCO) uma grande quantidade de moléculas conseguia passar pela membrana, as quais possuíam a mesma emissão dos CDs sintetizados (Figura 11). Além disso, à medida em que essas moléculas passavam, a emissão FL dos CDs diminuía. Segundo os pesquisadores, a emissão dos CDs obtidos não ocorria devido aos estados de superfície ou confinamento quântico, mas sim das pequenas moléculas ancoradas na superfície dos CDs.

Figura 11. Influência dos estados moleculares na superfície dos *Carbon Dots*.

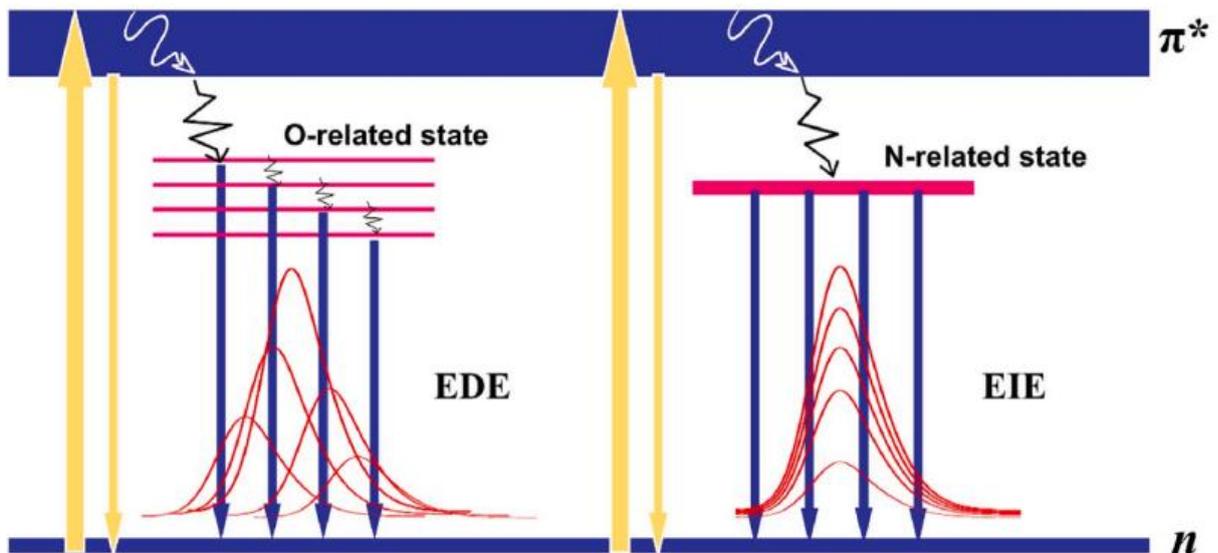


Fonte: ESSNER et al. (2018).

Além desse estudo mencionados acima, vários grupos também relataram a presença de estado molecular para explicar o comportamento da fotoluminescência dos *Carbon Dots* (KASPRZYK *et al.*, 2015; LI, Liping *et al.*, 2017; SCHNEIDER *et al.*, 2017; ZHAO, Biao *et al.*, 2022) .

Os *Carbon Dots* podem apresentar uma emissão FL dependente e independente da excitação. A emissão dependente da excitação ocorre quando os CDs emitem luz em diferentes comprimentos de onda quando a excitação é alterada. Esse fenômeno é atribuído aos diferentes estados eletrônicos presentes na superfície da nanopartícula, em que à medida que varia a energia de excitação, esses estados são gradativamente ativados (Figura 12) (LI, Xiaoming *et al.*, 2014; SHARMA *et al.*, 2016; SINGH *et al.*, 2023; YANG *et al.*, 2020). Já a emissão independente da excitação ocorre quando os CDs emitem luz de um único comprimento de onda, independentemente da energia incidente na nanopartícula (Figura 12). Esse processo está sendo investigado, mas as teorias apontam que esse funcionamento está relacionado aos CDs que apresentam poucos defeitos de superfície, tamanhos iguais, energia dos grupos funcionais semelhantes e/ou estados moleculares na superfície (LI, Xiaoming *et al.*, 2014; ORTEGA-LIEBANA *et al.*, 2017; SINGH *et al.*, 2023; YANG *et al.*, 2020).

Figura 12. *Carbon Dots* dependente e independente da excitação.

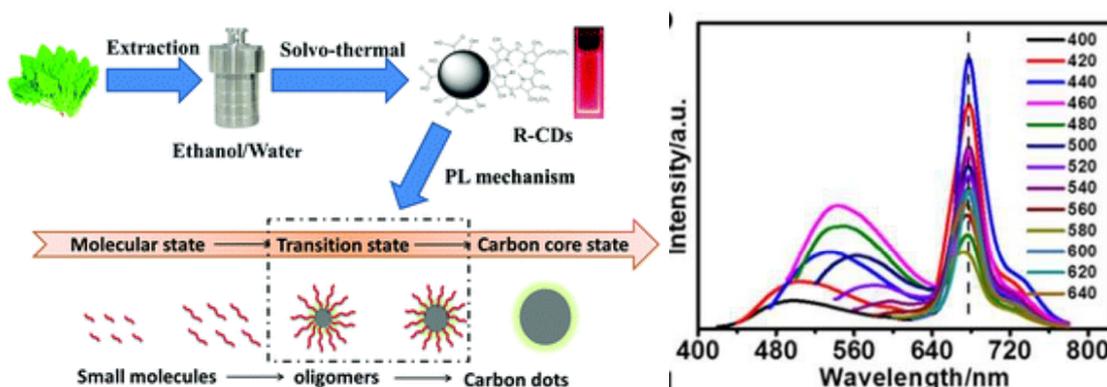


Fonte: YANG *et al.* (2020).

Ademais, pode existir *carbon dots* com dupla emissão, em que uma banda

apresenta perfil dependente e a outra independente da excitação. Nessa perspectiva, Li et al. (2017) notaram que os CDs derivados do espinafre possuíam uma dupla emissão de fotoluminescência na região do azul e vermelho, dependente independente da excitação, respectivamente (Figura 13). Com isso, os autores associaram essas propriedades aos grupos funcionais e aos estados moleculares ancorados na superfície dos CDs. Logo, a banda na região do azul foi associada aos grupos oxigenados de superfície e a banda na região do vermelho foi originada da molécula de clorofila nos CDs.

Figura 13. *Carbon Dots* com dupla emissão dependente-independente da excitação.



Fonte: adaptada de LI et al. (2017).

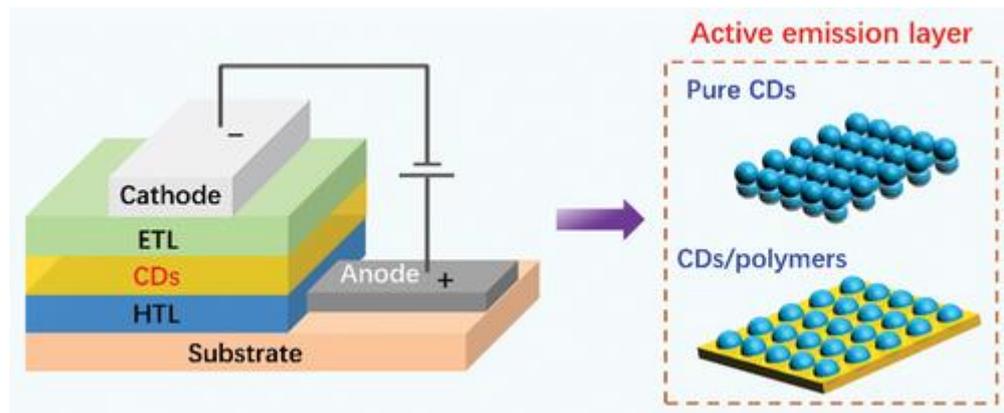
3.6. CARBON DOTS EM LED

A literatura relata diversos trabalhos que aplicaram os Carbon Dots como camada emissiva (EML), camada transportadora de buracos (HTL) e de elétrons (ETL) em dispositivos eletroluminescentes (Figura 14) (ZHAO; TAN, 2021). Além disso, os *Carbon Dots* estão sendo amplamente estudado na atuação de fósforos para fabricação de LEDs (JI et al., 2023)

No entanto, a fabricação de LEDs necessita de *Carbon Dots* no estado sólido, mas CDs nesse estado geralmente sofre efeito de agregação/extinção da luminescência, causando a perda significativa de luminescência das nanopartículas (CHEN et al., 2016; ZHAO; TAN, 2021). Esse efeito ocorre devido agregação das nanopartículas, pois ocorre uma excessiva transferência de energia entre elas ou empilhamento direto de π - π^* (CHEN et al., 2016). Atualmente, alguns métodos foram desenvolvidos para evitar esse efeito, como a dispersão de CDs em matrizes poliméricas transparentes (Figura 14) (ZHAO, Biao; TAN, 2021). Nesse caso, os

polímeros conseguem criar obstáculos e aumentar a distância entre as partículas adjacentes e assim evitam que os *Carbon Dots* sofram agregação/extinção da luminescência (CHEN et al., 2016; ZHAO; TAN, 2021). Portanto, com esses desafios sendo superados, os *Carbon Dots* vêm sendo amplamente estudados para aplicação em LEDs.

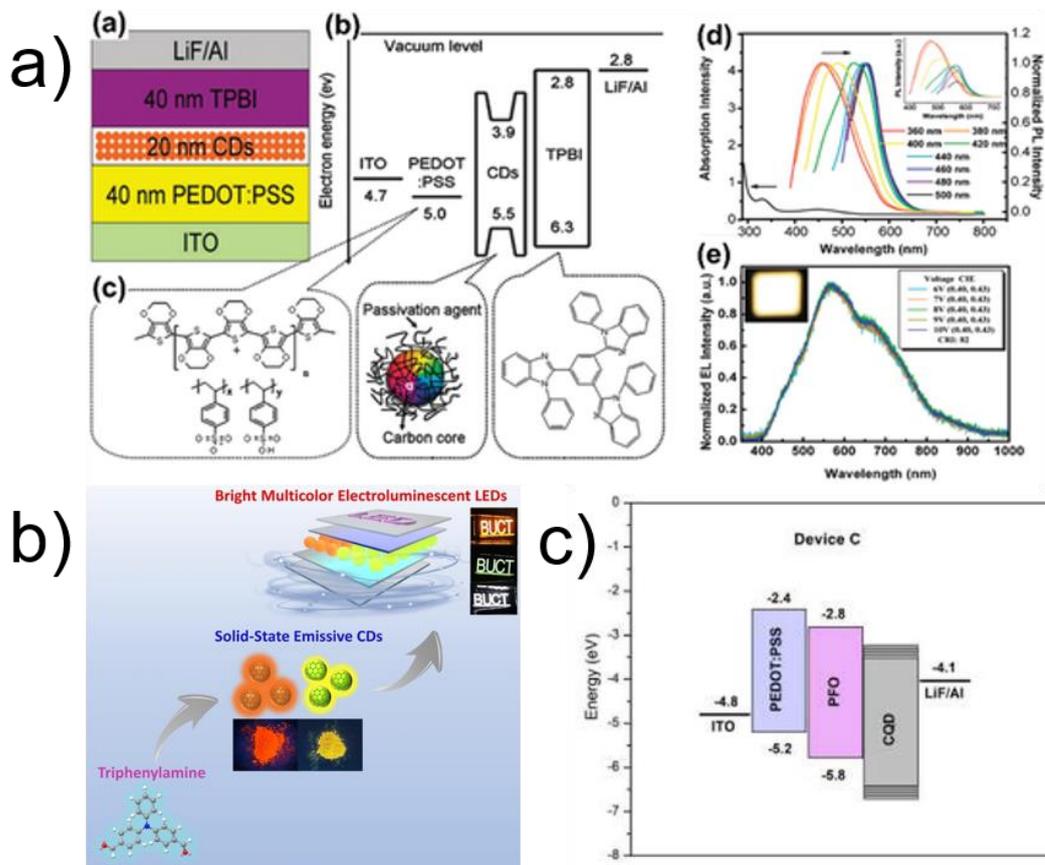
Figura 14. Dispositivo eletroluminescente de *Carbon Dots* e *Carbon Dots* no estado solido.



Fonte: ZHAO; TAN (2021)

A primeira aplicação de *Carbon Dots* em dispositivo eletroluminescente foi realizada por Wang et al. (2011), em que utilizaram CDs passivados com 1-hexadecilamina para obter uma fotoluminescência branca, aplicando posteriormente na estrutura do dispositivo otimizada atuando como camada emissiva (ITO/PEDOT:PSS/CDS/TBI/LiF/Al) (Figura 15 (a)). Os autores obtiveram um diodo emissor de luz de cor branca (WLEDs) com CIE de (0,40;0,43) e CRI de 82, além de luminância máxima de 35 cdm^{-2} obtida a 9 V. Esses valores de luminância máxima em 2023 estão superiores, como no trabalho de Zhao et al. (2023), em que aplicaram CDs derivados de trifetilamina na EML dos LEDs eletroluminescentes para obter cor laranja e verde com valores de luminância de 9450 e 4236 cdm^{-2} (Figura 15 (b)), na devida ordem. Além da aplicação dos CDs como camada emissiva, alguns trabalhos demonstram que é possível a aplicação em ETL. Assim, Alam et al. (2019) produziram um protótipo de dispositivos OLED com PFO (Poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diy)) puro e CDs como EML e ETL, respectivamente. Os autores demonstraram que o uso de *Carbon Dots* melhorou a capacidade de doação de elétrons no OLED (Figura 15 (c)).

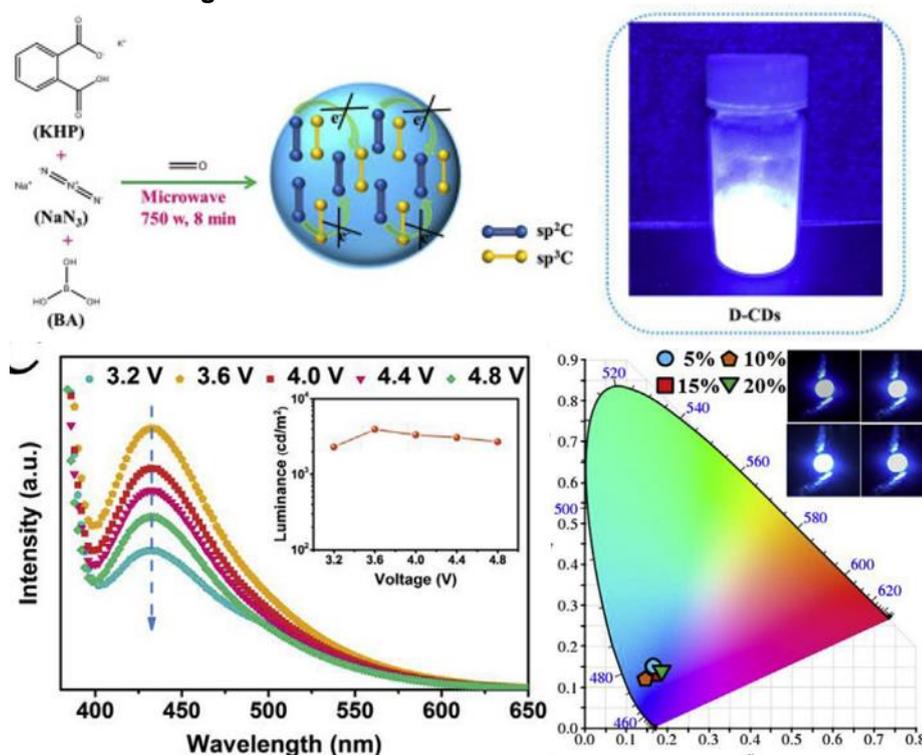
Figura 15. Dispositivo eletroluminescentes baseado de *Carbon Dots*.



Fonte: adaptada de ALAM et al. (2019); WANG, Fu et al. (2011); ZHAO, Biao et al. (2023)

Além dessas aplicações em OLEDs, os CDs podem atuar como fósforos para fabricação de LEDs. Esse tipo de aplicação tem duas abordagens: LED monocromáticos e LEDs brancos (WLEDs)(JI *et al.*, 2023). Os LEDs monocromáticos baseados em CDs são LEDs que emitem luz de cor única, como azul, verde, amarela, laranja e vermelha, uma vez que, os CDs geralmente convertem a luz UV para cores no espectro do visível (JI *et al.*, 2023; ZHAO, Biao; TAN, 2021). LI, Huiyu *et al.*, 2019) sintetizaram CDs derivados do ftalato de potássio (KHP), azida de sódio (NaN₃) e ácido bórico (BA) por meio do método micro-ondas e os CDs produzidos foram depositados em um chip LED (GaN) com pico de emissão de 365 nm (Figura 16). Assim, os autores relataram que os LEDs azuis possuíam um brilho máximo de 3922 cd.m⁻².

Figura 16. LEDs monocromáticos de *Carbon Dots*.



Fonte: adaptada de LI, Huiyu et al. (2019).

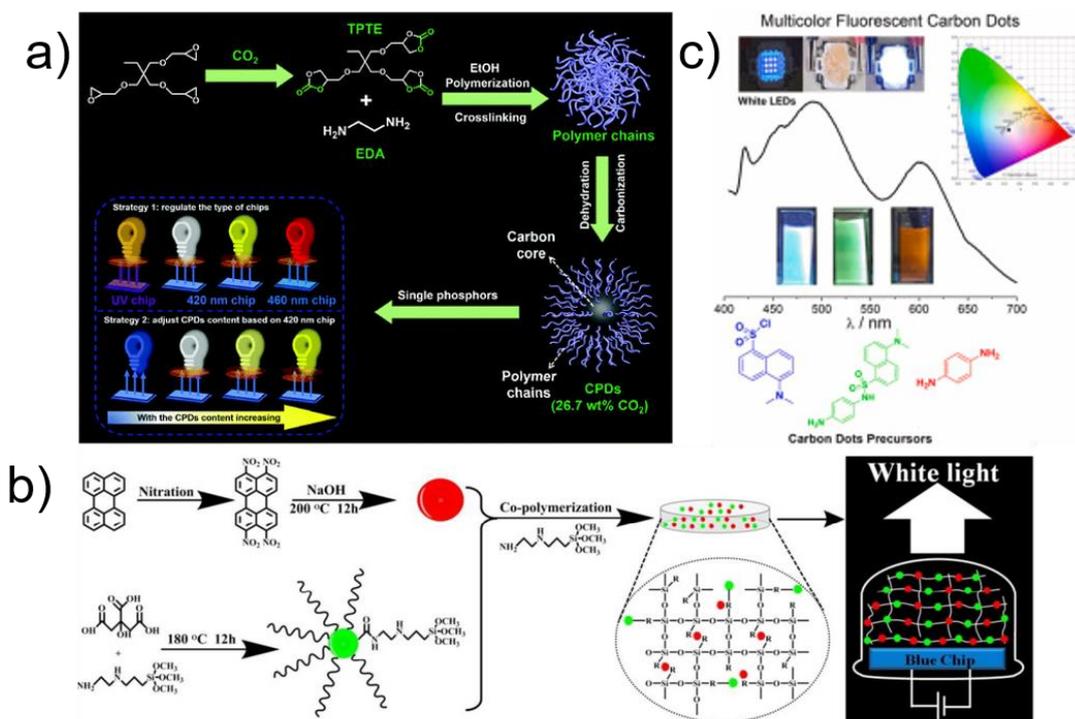
Os WLEDs baseados em CDs são LEDs que emitem luz branca e existem principalmente quatro tipos de WLEDs baseados em conversão de fósforo para alcançar a luz branca (JI et al., 2023; ZHAO, Biao; TAN, 2021). O Primeiro tipo de confecção de WLEDs é um chip LED azul combinado com fósforo de CDs que emitem luz amarela após serem excitados. Nesse sentido, o LED ligado vai possuir emissão branca devido a combinação da luz azul do LED e a luz amarela emitida pelo CDs, porém esse método apresenta um problema relacionado ao aumento do CCT (ZHAO; TAN, 2021). Complementarmente, Liu et al. (2021) sintetizaram *Carbon Dots* derivados dos TPTE e EDA via método solvotérmico, que resultou em CDs com emissão no amarelo. Os autores depositaram os CDs em cima da lente óptica em três tipos de LEDs (InGaN), 365,420 e 460 nm, além de variar a quantidade de CDs. Nesse sentido, foram obtidos LEDs com luz branca e amarelas (Figura 17 (a)).

O segundo tipo é similar ao tipo 1, mas a produção do fósforo se baseia na modulação de CDs que emitem verde e vermelho, e assim evitam o problema de alta CCT recorrente no método anterior. Entretanto, ambos tipos possuem eficiência limitada do chip LED luz e quando a intensidade da luz do chip é muito alta, pode ocorrer vazamento de luz azul (JI et al., 2023). Yuan et al. (2018) sintetizou dois CDs com emissão no vermelho e verde, derivado de tetranitroperileno e ácido cítrico,

respectivamente, ambos via método solvotermal. A modulação dos dois *Carbon Dots* com posterior deposição em um LED azul, possibilitou um WLED com CIE (0.35, 0.33) e CCT de 4651 K (Figura 17 (b)).

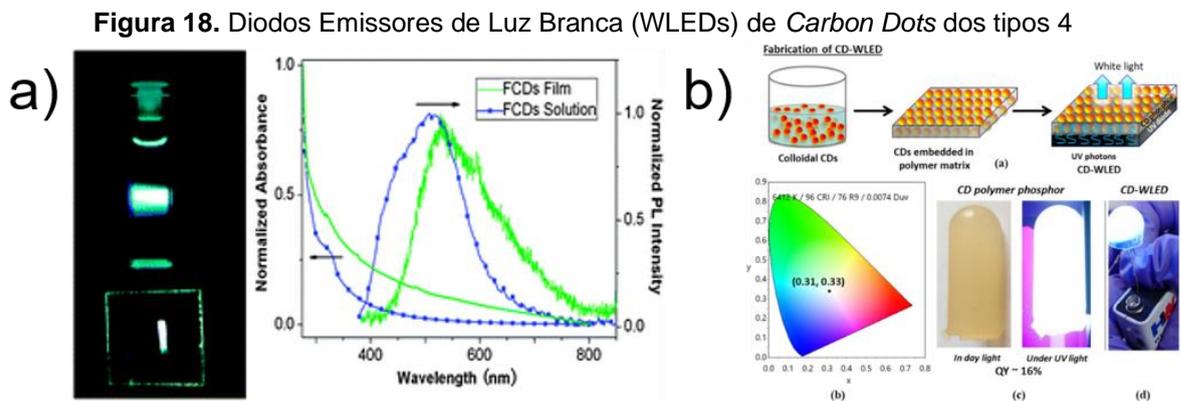
A terceira metodologia tem a obtenção de uma camada que emita Luz Branca por meio da realização da modulação de três *Carbon Dots* que emitam luz vermelha, verde e azul. Com isso, o converso baseado de CDs é suportado em um chip LED UV para obter uma luz branca. Essa metodologia evita o vazamento de Luz, uma vez que a luz UV não pode ser reconhecida pelos olhos humanos (JI *et al.*, 2023). Entretanto, devido a junção no uso prolongado pode ocorrer a deterioração de cor, estabilidade do dispositivo baixa, além do processo de preparação do dispositivo se tornar complexo. Essa metodologia já foi utilizada pelo grupo de pesquisa em que foi desenvolvido o presente trabalho, por Davi, Lima e Barbosa (2021). Eles realizaram sínteses de três CDs com emissão no azul, verde e vermelho, derivados da p-fenilenodiamina, cloreto de dansila e p-fenilenodiaminadansilada, respectivamente. Os autores realizaram a modulação desses *Carbon Dots*, e uma posterior deposição em dois LEDs de 370 e 390 nm. Nesse sentido, foram obtidos dois LEDs de Luz Branca com CIE (0.28,0.33) e (0.31,0.33), na devida ordem (Figura 17 (c)).

Figura 17. Diodos Emissores de Luz Branca (WLEDs) de *Carbon Dots* dos tipos 1,2 e 3.



Fonte: adaptada de DAVI; LIMA; BARBOSA (2021); LIU, Bin et al. (2021); YUAN et al. (2018).

Na quarta metodologia não ocorre a modulação dos CDs, pois geralmente os *Carbon Dots* passam por processos de passivação para obter emissão FL branca. Nesse sentido, o fósforo é feito com único CDs e após é depositado em cima de chip LED UV, podendo resultar uma luz branca (JI *et al.*, 2023). Por esse motivo, essa metodologia consegue superar problemas como fácil desvio de cor e baixa estabilidade. Além disso, normalmente é obtido luz branca com alto CRI (JI *et al.*, 2023). A primeira vez que essa metodologia foi relatada foi em 2010 por Wang et al. (2010), na qual sintetizaram *Carbon Dots* utilizando como precursor ácido cítrico. Adicionalmente, eles realizaram a passivação dos CDs com PEG1500 (poli(etilenoglicol)) para se obter um fósforo que emitia luz branca (Figura 18 (a)). Atualmente, Perikala e Bhardwaj (2021) sintetizaram CDs derivados de ácido cítrico e octadeceno via pirólise. Os autores realizaram a passivação da superfície dos CDs, com grupos $-NH_2$, usando hexadecil amina e demonstraram que a passivação melhorou as características de emissão e rendimento quântico dos CDs. Com isso, os pesquisadores incorporaram os CDs em uma matriz polimérica (polidimetilsiloxano) para produção do fósforo branco. Esse fósforo foi depositado no LED UV e obtiveram resultados satisfatórios de CIE (0.31,0.33) com CCT de 6412 k e CRI de 96 (Figura 18 (b)).



Fonte: adaptada de PERIKALA; BHARDWAJ, (2021); WANG, Fu et al. (2010).

4. METODOLOGIA (refazer detalhado)

4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes e solventes utilizados foram todos de grau P.A, sem purificação prévia, e estão descritos na tabela 1, bem como seus respectivos fornecedores.

Tabela 1. Reagentes e solventes

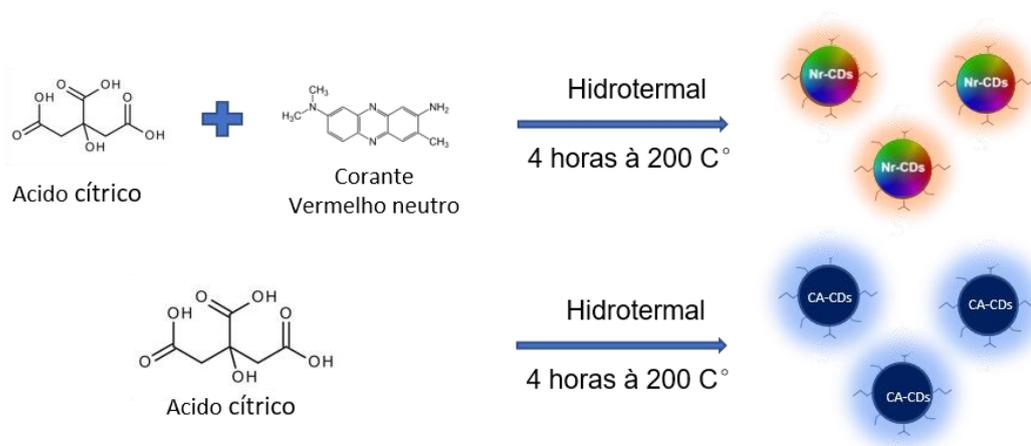
Reagentes e Solventes	Pureza (%)	Origem
Ácido cítrico	P.A	Merck
Vermelho Neutro	≥90	Merck
Álcool Polivinílico	99	Sigma-Aldrich
Diclorometano	P.A.	Merck
Glicerol	99	Sigma-Aldrich
Água deionizada	--	--

Fonte: Autor, 2023.

4.2. SÍNTESE DOS *CARBON DOTS* DERIVADOS DE ÁCIDO CÍTRICO E CORANTE VERMELHO NEUTRO

Os *Carbon Dots* foram sintetizados seguindo o protocolo similar desenvolvido por Gao et al. (2018). Assim, em um béquer de 30 mL foram adicionados 1,5 g de ácido cítrico (CA), 2,1 mg do corante vermelho neutro (NR) e 5 mL de água deionizada. Posteriormente, a solução foi agitada com auxílio de um bastão e transferida para o teflon de 20 mL. O teflon foi selado em reator de autoclave e transferido à estufa, em que permaneceu por 4 h/ 200 °C. A solução contendo as nanopartículas (NR-CDs) foi transferida ao tubo falcon de 10 mL e centrifugada à 10000 rpm por 10 minutos. Logo após, foi filtrada com filtro de membrana microporosa de 0,45 µm e 0,22 µm, por meio da seringa. Por fim, a solução foi lavada com diclorometano para purificação e remoção de possíveis moléculas orgânicas que não reagiram (Figura 19). Os CDs derivados do ácido cítrico (CA-CDs) foi sintetizado seguindo o mesmo protocolo.

Figura 19. Esquema da síntese dos *Carbon Dots* derivados de ácido cítrico e vermelho neutro

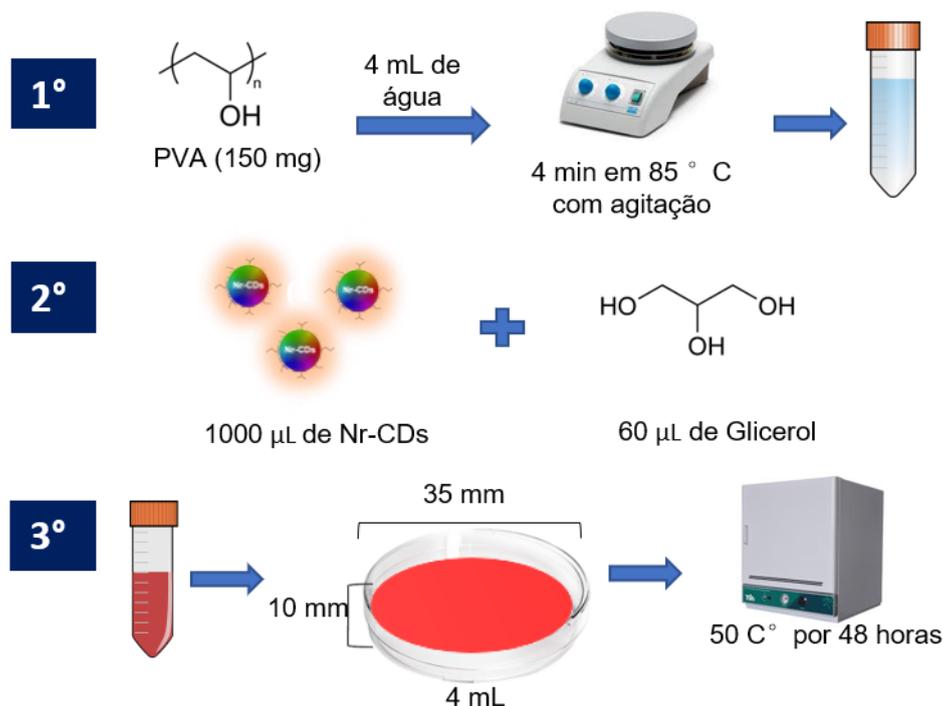


Fonte: Autor, 2023.

4.3. PRODUÇÃO DO FILME POLIMÉRICO FLUORESCENTE CONTENDO *CARBON DOTS*

Em um béquer de 20 mL foram adicionados 150 mg de PVA (álcool polivinílico) e 4 mL de água deionizada. A solução foi submetida a agitação e aquecimento em 85 °C com auxílio de uma chapa de aquecimento/agitador magnético. Adiante, a solução foi resfriada a temperatura ambiente. Nela, foram acrescentados 1000 µL de NR-CDs (0,1281 g/mL) e 60 µL de glicerol (agente plastificante) e a mistura formada foi agitada por 2 min. Com 4 mL dessa solução, foi depositado em uma placa petri de plástico (35mmx10mm). Posteriormente, a placa foi transferida para uma estufa a 50 °C e permaneceu por 48 horas (Figura 20).

Figura 20. Procedimento experimental da produção do filme fluorescente contendo *Carbon Dots*



Fonte: Autor, 2023.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS *CARBON DOTS*

A distribuição de tamanho médio das nanopartículas de carbono foi avaliada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), na qual foi utilizado para analisar a morfologia e tamanho dos CDs. A espectroscopia de UV-VIS foi realizada para avaliar as regiões de absorção características dos CDs, com o auxílio de um espectrofotômetro modelo UV-3600 Plus, em que os espectros foram adquiridos numa faixa de 200 - 700 nm. Através desses dados foram obtidos utilizando o software ColorCalculator para obter os valores de CRI e CTT. Outro aspecto avaliado neste trabalho foi a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que consiste em uma caracterização física para analisar a presença dos principais grupos funcionais presentes na superfície dos CDs. A técnica de fotoluminescência (PL) foi realizada para examinar os espectros de emissão, excitação e fotoestabilidade dos CDs, fazendo uso de um Espectrofluorímetro RF-5301 PC SHIMADZU com comprimento de onda de excitação variando de 360 nm a 450 nm.

4.5. CARATERIZAÇÃO DO NR-CDS-F

A fotoluminescência do Nr-CDs-F foi realizada pelo monitorando todo espectro

do visível, variando a excitação de 360 a 450 nm, com incremento de 10 nm. Nessa análise foi utilizado o Espectrofluorímetro Fluorolog (HORIBA). O aparelho é equipado com monocromador modelo FL-1039/40, lâmpada de xenônio 450 W e um fotomultiplicador detector (modelo R928P) (25 °C, 1 ATM).

4.6. PREPARAÇÃO E CARATERIZAÇÃO DO LED-NrCDS

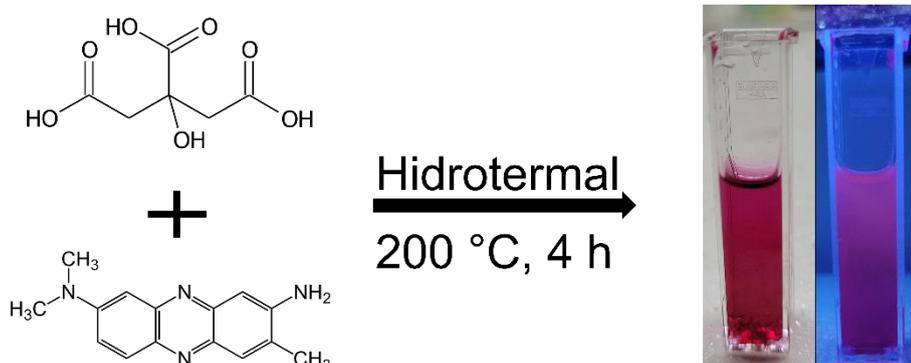
O filme de NR-CDs (Nr-CDs-F) foi depositado em cima da lente óptica do LED 400 de InGaN no Laboratório de Materiais Luminescentes e Estudos Ambientais (LumiAm). No Instituto Renato Archer de Campinas, os Nr-CDs-F foi suportado em cima de um chip LED comercial UV 280nm 6060 uvc esterilizador Bead Bulbo Diodo 60mA, com tamanho de 4 mm², nomeado de LED-NrCDs. Logo após, foi realizado análise de espectroscopia eletroluminescente do LED-NrCDs, e com esses valores foram obtidos o diagrama de coordenada (CIE), utilizando o programa OriginLab. Além disso, com os resultados de eletroluminescência, o software ColorCalculator calculou os valores de CRI e CTT das amostras. Ainda, foram obtidos a espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis), Luminância (cd/m²) e eficiência de corrente (mcd A⁻¹)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARBON DOTS

Os Nr-CDs foi sintetizado por um método hidrotermal e após purificação exibiu coloração e fluorescência visivelmente no vermelho (sob excitação de 360 nm) (Figura 21). Posteriormente, a nanopartícula foi caracterizada quanto aos seus aspectos morfológicos, estruturais e fotofísicos para elucidação de sua forma/tamanho, composição química e propriedades ópticas.

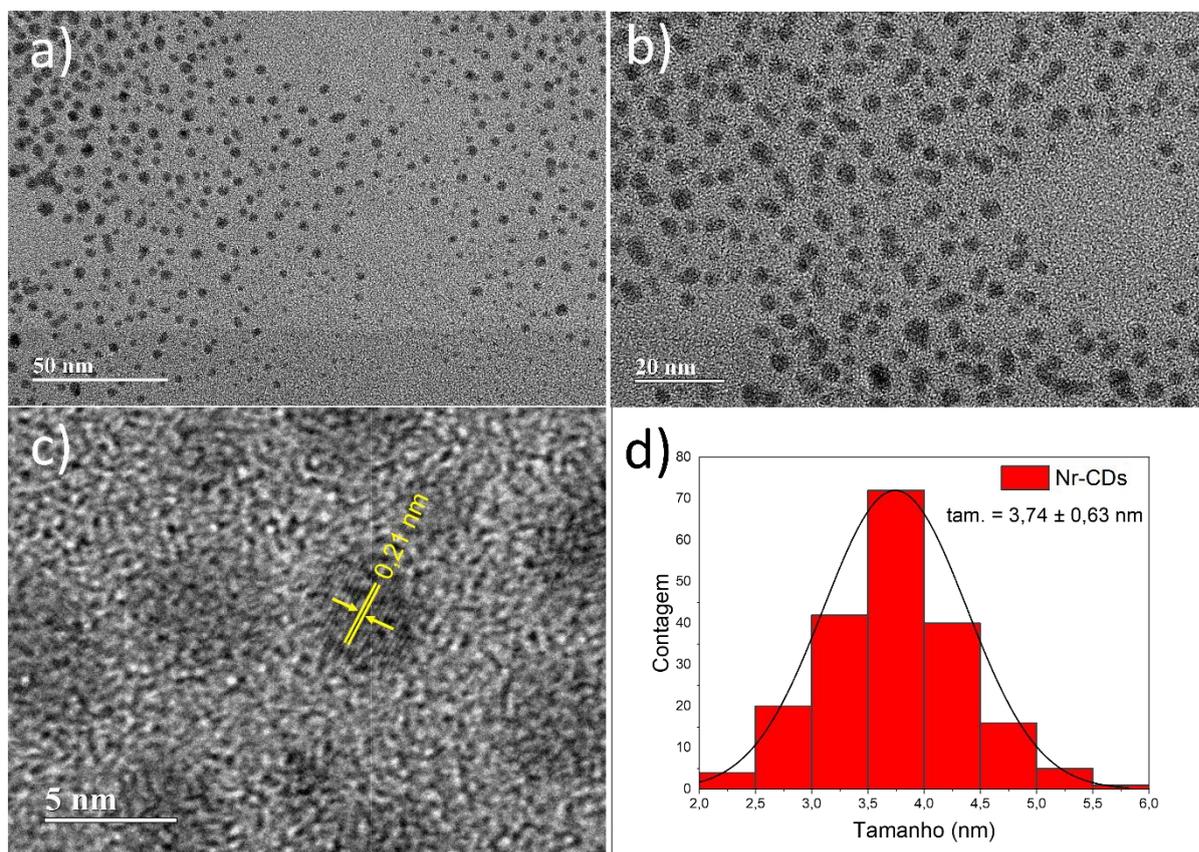
Figura 21. Processo de Síntese para obtenção dos Nr-CDs



Fonte: Autor, 2023.

Inicialmente, a Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) foi utilizada para verificar a forma e tamanho dos Nr-CDs. A figura 22.A-D demonstram que os Nr-CDs são bem dispersos e uniformes, com um tamanho médio de $3,74 \pm 0,63$ nm. Além disso, por meio da imagem 22.C é possível visualizar estrutura de rede com espaçamento interplanar de 0,21 nm, correspondente ao plano do carbono grafítico (100). Esse resultado é semelhante ao trabalho desenvolvido por Gao et al. (2018), no qual foi realizada uma síntese utilizando o corante vermelho neutro e ácido cítrico pelo método hidrotérmal e obtiveram CDs com tamanho médio de 3,4 nm. De forma complementar, os autores relataram que os *Carbon Dots* apresentavam estrutura cristalina, característica do núcleo grafítico dos CDs.

Figura 22. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) do Nr-CDs

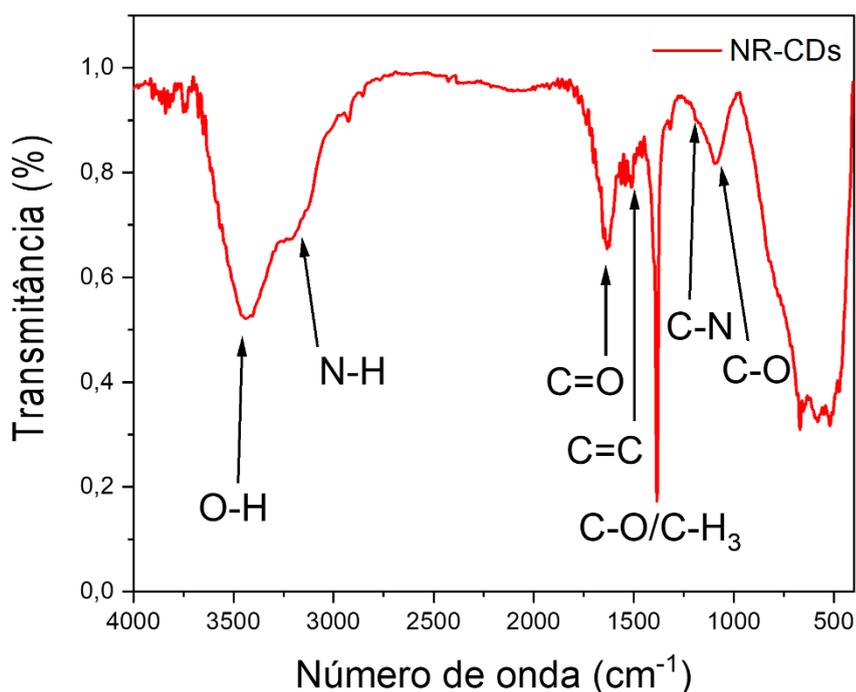


Fonte: Autor, 2023.

Adicionalmente, os grupos funcionais presentes na superfície dos CDs foram observadas por meio da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Nesse sentido, os Nr-CDs exibiu bandas centradas em 3435 cm^{-1} , 1637 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} , características das vibrações O-H, C=O e C-O, respectivamente. Os

picos em 3225 cm^{-1} e 1184 cm^{-1} são associados às vibrações N-H e C-N, referentes aos grupos funcionais presentes no precursor (corante vermelho neutro (CVN)). Por fim, os picos em 1517 cm^{-1} e 1382 cm^{-1} evidenciam a presença de vibrações C=C e C-O/C-H₃ (Figura 23). Esses resultados são análogos aos de Gao et al. (2018), em que os autores sintetizaram CDs derivados do ácido cítrico e CVN via método hidrotermal e obtiveram resultados semelhantes de FTIR. Ademais, o trabalho comprovou a presença desses grupos por meio de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), no qual foram detectados três elementos: Carbono (60,72 %), Oxigênio (38,07 %) e nitrogênio (1,21 %). Complementarmente, os pesquisadores demonstraram, pelo espectro de Carbono, a existência dos grupos C=C, C-C, C-N e C-O. Já no espectro de oxigênio, três grupos foram localizados, sendo eles: C-O, C=O e C-OH/C-O-C. Por outro lado, o espectro de nitrogênio apresentou dois picos, os quais foram relacionados ao C-N e N-H. Portanto, sugere-se que os Nr-CDs apresenta em sua estrutura grupos oxigenados e nitrogenados de superfície.

Figura 23. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos NR-CDs

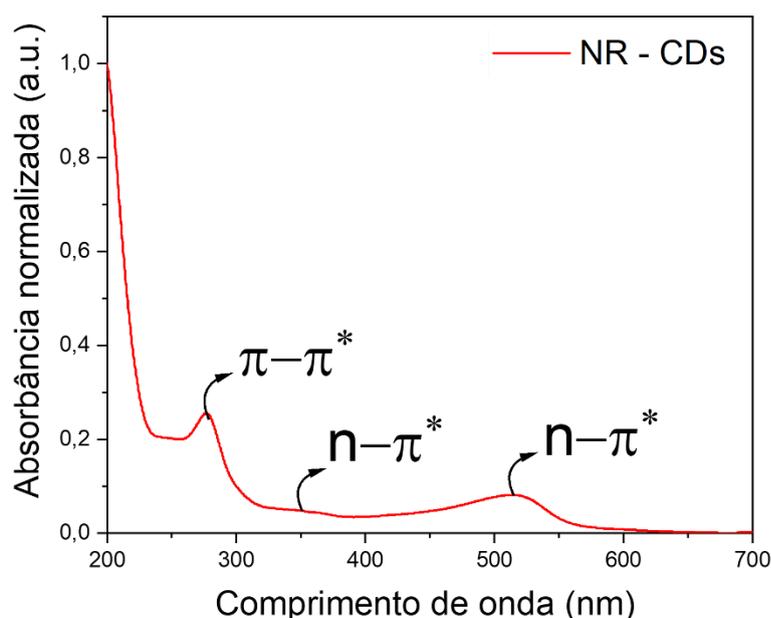


Fonte: Autor, 2023.

A espectroscopia no ultravioleta visível (UV-VIS) foi empregada para identificar a região de absorção dos Nr-CDs. Conforme mostrado na Figura 24, os Nr-CDs absorve energia na faixa de 200-600 nm. A banda de absorção de maior energia, localizada entre 240 nm a 295 nm é relacionada a transição $\pi-\pi^*$ de ligação C=C

referente a estrutura gráfica dos CDs. Outras bandas de absorção são visualizadas na faixa de 323 a 565 nm, associadas à transição $n-\pi^*$, características dos grupos oxigenados e nitrogenados na superfície dos Nr-CDs (Figura 24). Nesse sentido, esses resultados também são similares ao trabalho de Gao et al. (2018), em que foram obtidas três bandas no espectro de UV-Vis relacionadas as transições $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$, associadas ao núcleo gráfico e aos grupos de superfície dos CDs. Adicionalmente, Davi, Lima e Barbosa (2021) sintetizaram Carbon Dots derivados da *p*-fenilenodiamina, cloreto de dansila e *p*-fenilenodiaminadansilada via método hidrotermal. Os resultados de UV-Vis apresentaram três bandas de absorções e os autores também associaram às transições $\pi-\pi^*$ referente a absorção da estrutura gráfica dos CDs e às transições $n-\pi^*$ aos seus grupos de superfície,

Figura 24. (a) Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-VIS) do Nr-CDs.



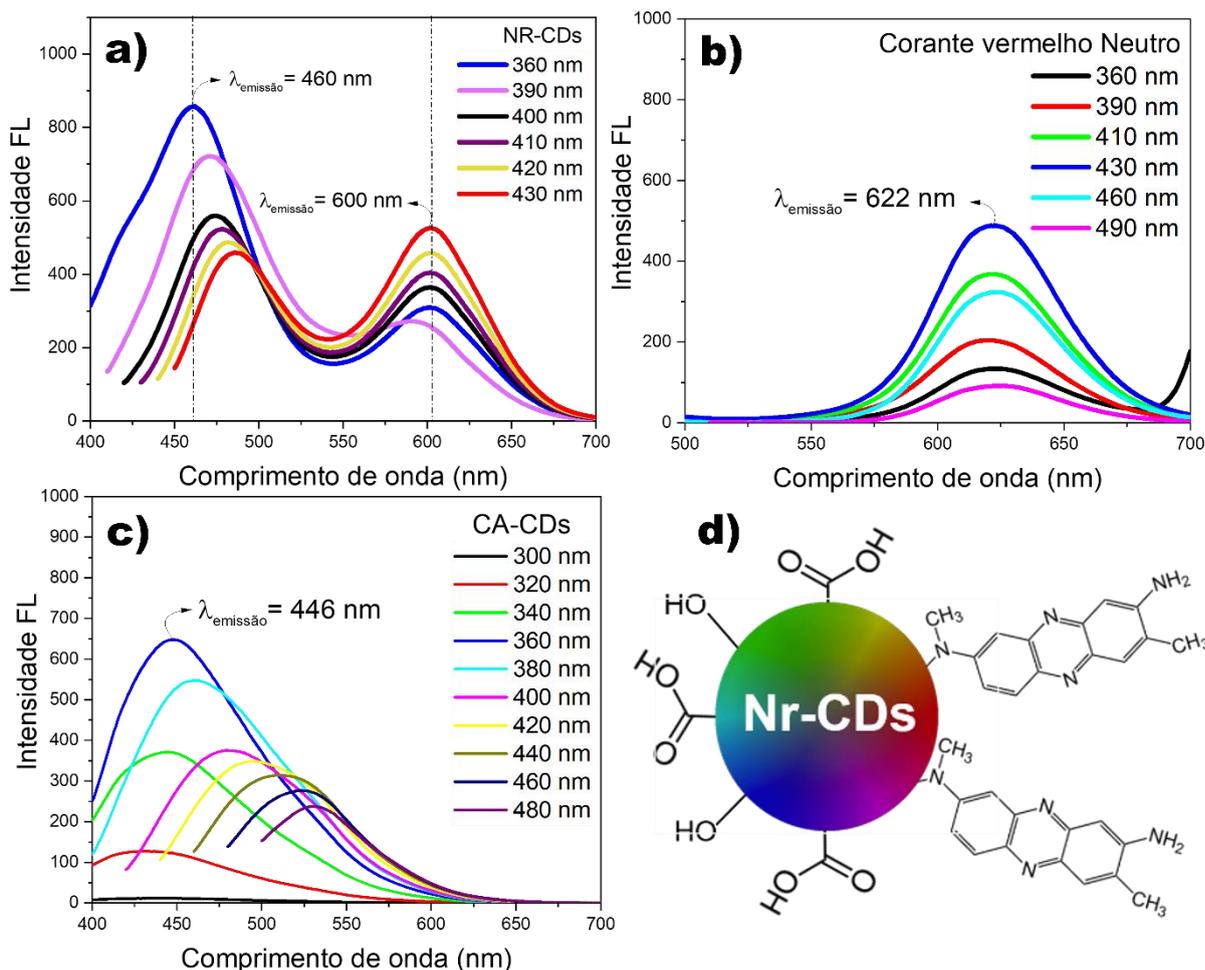
Fonte: Autor, 2023.

As propriedades luminescentes dos Nr-CDs foram analisadas através do espectro de fotoluminescência, variando o comprimento de onda de excitação entre 360 a 430 nm (Figura 25 (a)). Nele, é possível observar que os Nr-CDs exibiu emissão dupla, uma na região do azul e outra na região do vermelho. A emissão na região do azul, entre 400-550 nm, é dependente da excitação e apresenta intensidade máxima em 460 nm ($\lambda_{Exc} = 360$ nm). Em contrapartida, a emissão na região do vermelho, centrada em 600 nm, é independente da excitação e possui intensidade máxima em $\lambda_{Exc} = 430$ nm. Ao analisar esses resultados, testes complementares foram realizados para melhor elucidar a precedência das duas bandas. Assim, foi verificado que a

banda de emissão na faixa de 400-550 é característica do CDs sintetizado somente com ácido cítrico (CA-CDs), o qual foi obtido pelo mesmo processo de síntese do Nr-CDs (Figura 25 (c)). Já a banda em 600 nm é similar a emissão da molécula do corante vermelho neutro (Figura 25 (b)). Logo, infere-se que a banda na região do azul é associada aos grupos oxigenados na superfície dos Nr-CDs, derivados do ácido cítrico, enquanto a banda no vermelho é relacionada as frações moleculares do corante na superfície dos CDs. Esse comportamento já foi relatado na literatura por (LI, et al., 2017) quando sintetizaram CDs derivados do espinafre pelo método solvotermal. Os autores observaram no espectro de fotoluminescência dos CDs a presença de duas bandas de emissão, uma na faixa de 400-600 nm e outra em 600-750 nm, associadas aos grupos derivados do espinafre e aos estados moleculares da clorofila, respectivamente. Complementarmente, WANG e colaboradores (2020) obtiveram CDs por uma síntese hidrotermal usando ácido cítrico e polietienoimina na presença de rodamina B. Os *Carbon Dots* apresentaram duas bandas de emissão, centradas em 447 e 581 nm, indicando a presença da rodamina B na superfície dos CDs. Portanto, de acordo com os artigos relatados e as análises de FL e FTIR dos Nr-CDs, sugere-se que as nanopartículas obtidas nesse trabalho possuem grupos oxigenados e estados moleculares do corante vermelho neutro na superfície, como podemos visualizar melhor na representação da figura 25 (d).

Figura 25. (a) Fotoluminescência do Nr-CDs; Fotoluminescência (FL) do corante vermelho neutro (b)

e do CA-CDs (c); (d) Representação do Nr-CDs.

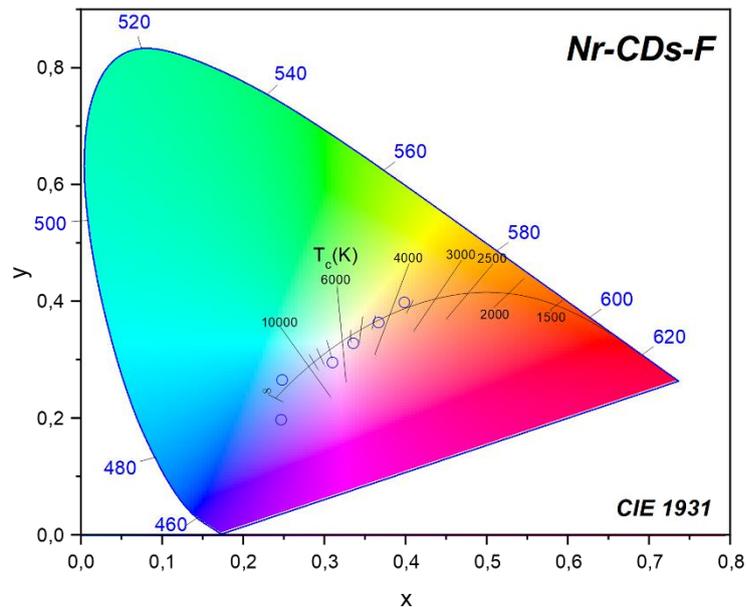


Fonte: Autor, 2023.

Adicionalmente, as coordenadas de cores dos Nr-CDs foram obtidas a partir de seu espectro de emissão, utilizando o diagrama de cromaticidade elaborado pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE). Nele, é estabelecido uma relação quantitativa entre as distribuições de comprimentos de onda no espectro eletromagnético visível e as cores percebidas pela visão humana (OLIVEIRA, 2006). Nesse sentido, a Figura 27 indica que os Nr-CDs apresenta uma emissão próxima ao branco puro (0,33; 0,33) em $\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$. Além disso, os valores indicam uma variação de branco (do frio ao quente) quando o λ_{exc} é aumentado de 400 a 430 nm (Tabela 2). Por outro lado, quando os Nr-CDs é excitado em 360 nm e 390 nm, apresenta emissão próxima ao azul (figura 27). À vista disso, Wang et al. (2022) sintetizaram CDs pelo método solvotermal utilizando o etanol como precursor. Eles usaram a cromatografia e obtiveram diferentes CDs, com emissão no azul, ciano e amarelo, os quais foram misturados para obtenção da luz branca (0,37,0,39). Outro

método utilizado para obtenção de CDs com luz branca foi relatado por Perikala e Bhardwaj (2021), em que funcionalizaram a superfície dos *Carbon Dots*, derivados de ácido cítrico, com grupos aminas por meio da molécula Hexadecilamina e conseguiram CIE em (0,31,0,33). Apesar desses trabalhos apresentarem resultados promissores na obtenção de CDs com luz branca, os resultados dos Nr-CDs demonstram coordenadas CIE mais próximas do branco, além da variação de temperatura do branco. Ademais, a síntese dos Nr-CDs possibilita uma nova via de obtenção de luz branca, sendo preparado em uma única síntese, de forma simples e econômica, sem a necessidade de modulação RGB (Vermelho, Verde e Azul) e passivação.

Figura 26. Diagrama de cromaticidade (CIE) do Nr-CDs



Fonte: Autor, 2023.

Também, o Índice de reprodução de cores (CRI) dos Nr-CDs foi analisado para obter informações sobre sua capacidade de revelar as cores reais dos objetos em comparação com uma fonte de luz ideal (luz solar). Dessa forma, a tabela 2 indica que os Nr-CDs apresenta CRI entre 70 a 80. De acordo com Silva (2022), quanto mais próximo de 100 for o CRI, maior a qualidade da luz e, para um CRI ser considerado mais adequado, seu valor precisa estar acima de 60. Portanto, infere-se que os Nr-CDs em suspensão aquosa apresenta um CRI apropriado.

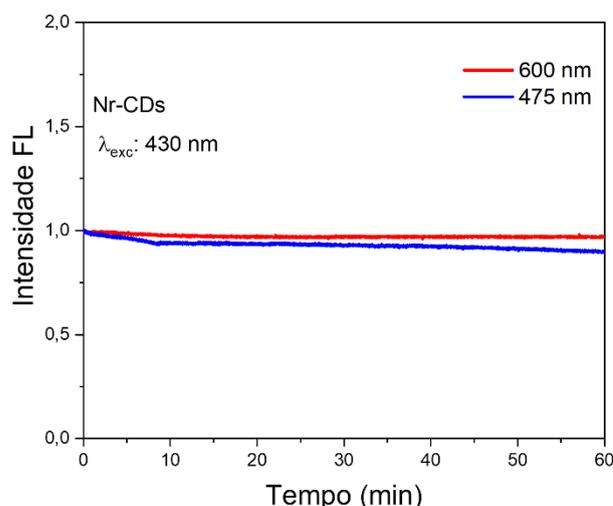
Tabela 2. Comprimento de onda de excitação (λ_{exc}), Diagrama de cromaticidade (CIE), Temperatura de Cor Correlacionada (CCT) e Índice de reprodução de cores (CRI) dos Nr-CDs

λ_{exc}	CIE	CTT	CRI
360 nm	(0,24;0,19)	950000 Kelvin	--
390 nm	(0,24;0,26)	20421 Kelvin	80
400 nm	(0,30;0,29)	7066 Kelvin	70
410 nm	(0,33;0,32)	5345 Kelvin	71
420 nm	(0,36;0,36)	4319 Kelvin	72
430 nm	(0,39;0,39)	3716 Kelvin	74

Fonte: Autor, 2023.

Nesse trabalho a fotoestabilidade dos Nr-CDs também foi investigada, que é um parâmetro essencial para avaliar a resistência das nanopartículas referente à degradação da sua fluorescência quando expostas à luz. Segundo a literatura, os CDs podem apresentar uma diminuição de 10% na intensidade de fluorescência após um tempo prolongado de irradiação, o que é considerado um indicador de boa fotoestabilidade (EL-SHAFEY, 2021; JAVED; O'CARROLL, 2021; ZHANG et al., 2021). Para verificar esse aspecto, os Nr-CDs foi irradiado durante 60 minutos com λ_{exc} = 430 nm, correspondente a $\lambda_{emissão}$ = 600 e 475 nm. Assim, a intensidade FL foi medida ao longo de todo esse período e, após análise, os CDs mostrou uma fotoestabilidade dentro do esperado pela literatura, com uma diminuição na intensidade FL de 2,9 e 10,3%, respectivamente (Fig. 28 (a)).

Figura 27. (a) Fotoestabilidade do Nr-CDs.



Fonte: Autor, 2023.

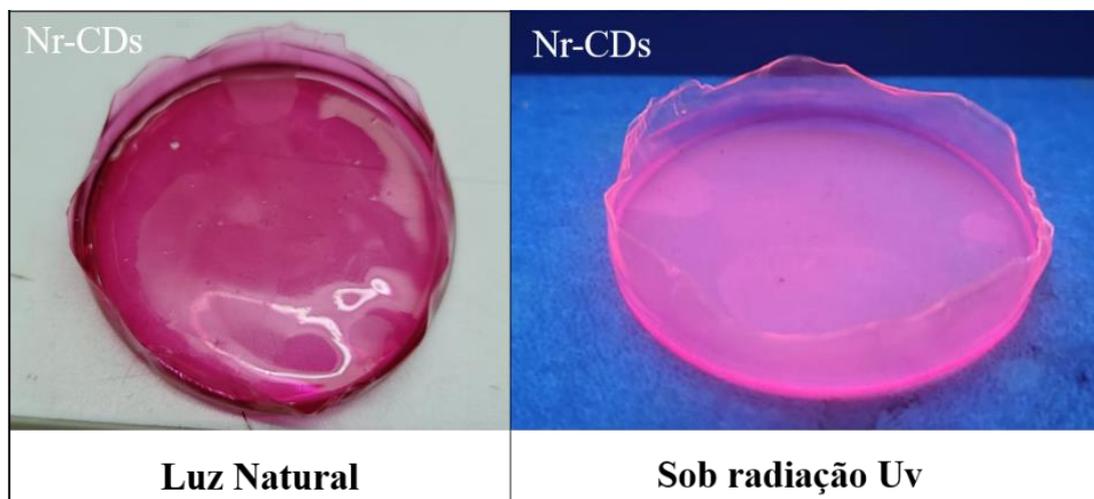
Desse modo, como visualizado nos resultados supracitados, os Nr-CDs

apresenta uma fotoluminescência que preenche todo o espectro visível, resultando em emissões com diferentes tipos de emissão de luz branca. Portanto, os Nr-CDs foi estudado para fabricação de um filme conversor de luz em LED.

5.2. FILME POLIMÉRICO NR-CDS-F COMO CAMADA CONVERSORA DE LUZ EM LED

Para produzir fósforos em LED, é necessário utilizar nanopartículas no estado sólido (ZHAO, Biao; TAN, 2021). No entanto, os CDs nesse estado sofrem o efeito *self-quenching* (CHEN *et al.*, 2016). Uma forma de evitar esse efeito é usar matrizes poliméricas que impedem a agregação dos CDs, pois as cadeias poliméricas criam obstáculos e aumentam a distância entre as partículas adjacentes (CHEN *et al.*, 2016; ZHAO, Biao; TAN, 2021). Assim, os Nr-CDs foi levado ao estado sólido por meio da matriz polimérica (PVA), em que foi formado um filme polimérico fluorescente a base de Nr-CDs e PVA (Nr-CDs-F). Esse filme apresentou coloração e fluorescência vermelha em luz ambiente e sob lâmpada UV (360 nm) (Figura 29).

Figura 28. Nr-CDs-F sob a luz ambiente e lâmpada UV (360nm)

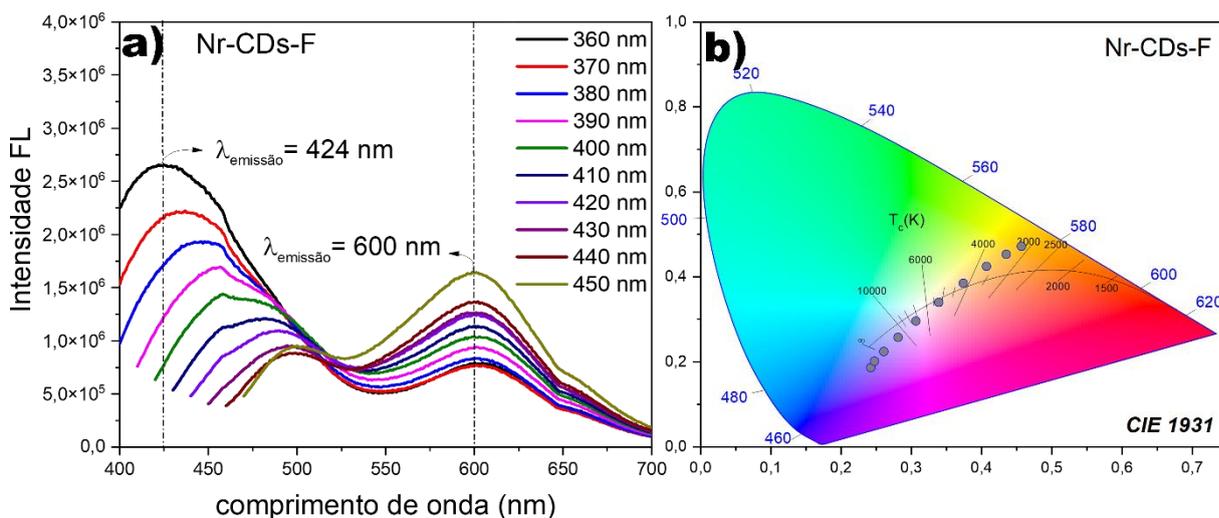


Fonte: Autor, 2023.

O Nr -CDs -F emitiu luz em duas faixas diferentes, conforme mostrado na figura 30 (a). Quando excitados em $\lambda = 410$ nm, ele produziu uma luz branca pura (0,33;0,33), com uma temperatura de cor de 5212 Kelvin. Alterando o comprimento de onda, foi possível obter diferentes tons de branco, desde o frio até o quente, como ilustrado na figura 30 (b) e na tabela 3. Além disso, o CRI do Nr-CDs-F foi maior nas excitações que em que sua emissão foi mais próxima do branco ($\lambda = 400$ a 430 nm), chegando a

80 – 84. Vale destacar que CRI > 80 são considerados boas fontes de iluminação artificial (PERIKALA; BHARDWAJ, 2021). O aumento do CRI nos *Carbon Dots* em estado sólido pode estar relacionado à sua incorporação no PVA, que impediu a interação π - π entre os núcleos grafiticos e, assim, evitou o efeito de *self-quenching* (CHEN *et al.*, 2016).

Figura 29. (a) Fotoluminescência (FL) e (b) Diagrama de cromaticidade (CIE) dos Nr-CDs



Fonte: Autor, 2023.

Tabela 3. Comprimento de onda de excitação (λ_{exc}), Diagrama de cromaticidade (CIE), Temperatura de Cor Correlacionada (CCT) e Índice de reprodução de cores (CRI) do Nr-CDs-F

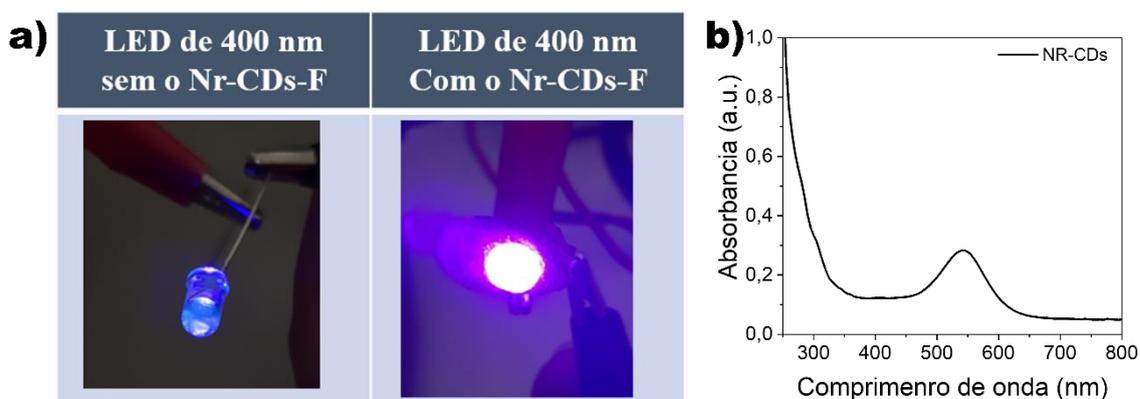
λ_{exc}	CIE	CTT	CRI
360 nm	(0,24;0,18)	950000 Kelvin	--
370 nm	(0,24;0,20)	950000 Kelvin	--
380 nm	(0,26;0,22)	132606 Kelvin	--
390 nm	(0,28;0,25)	12893 Kelvin	80
400 nm	(0,30;0,29)	7320 Kelvin	84
410 nm	(0,33;0,33)	5212 Kelvin	84
420 nm	(0,37;0,38)	4230 Kelvin	82
430 nm	(0,40;0,42)	3710 Kelvin	80
440 nm	(0,43;0,45)	3387 Kelvin	76
450 nm	(0,45;0,47)	3171 Kelvin	70

Fonte: Autor, 2023.

Os resultados prévios de confecção do dispositivo foram obtidos suportando o filme fluorescente NR-CDs-F no LED azul comercial de 400 nm, o qual visualmente

apresenta uma emissão de luz branca. (Figura 31 (a)). Em parceria com o Instituto Ricardo Archer de Campinas foi possível suportar os Nr-CDs-F no LED UV (280 nm) (LED-NrCDs) e obter resultados preliminarmente de eficiência da corrente, luminância, etc. Assim, o espectro de UV- vis do LED-NrCDs foi obtido, em que é possível visualizar três bandas de absorção, na faixa de 500 a 600 nm e próximo de 300 nm (Figura 31 (b)).

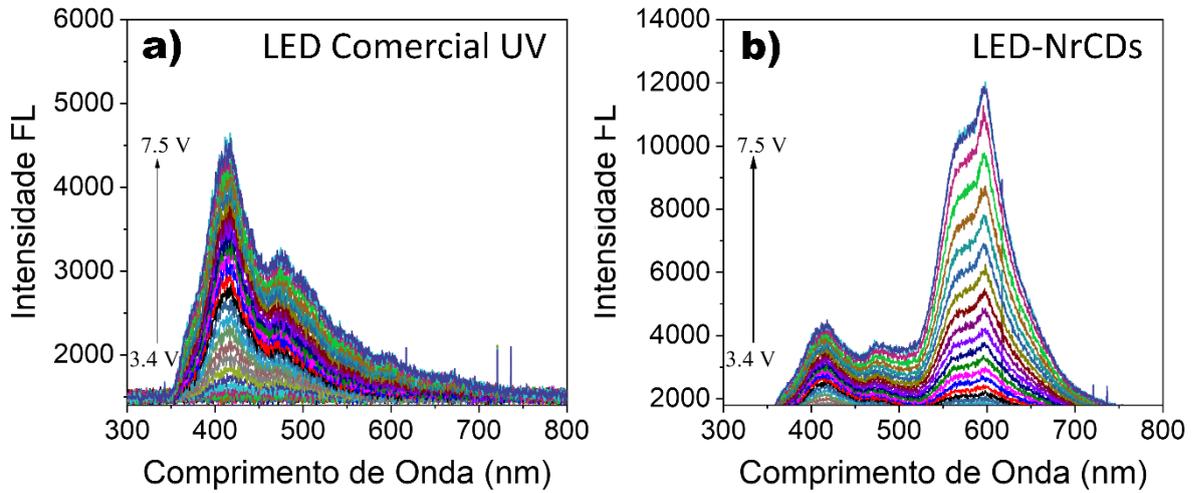
Figura 30. (a) NR-CDs-F no LED azul comercial de 400 nm; (b) UV-VIS do Nr-CDs-F no LED UV (280nm).



Fonte: Autor, 2023.

Os espectros de fotoluminescência do LED-NrCDs e LED Comercial UV foram avaliados sob as correntes 3,4 a 7,5 eV, como são mostrados na Figura 32 (a) (b). O LED comercial apresenta emissão na região do azul, com picos em 417 nm e 475 nm Figura 32 (a). Enquanto isso, os picos de emissão do LED-NrCDs foram localizados em 417 nm e 475 nm, 600 nm, semelhante ao LED UV comercial Figura 32 (b). Ademais, a intensidade de emissão aumentou constantemente com o aumento da corrente, revelando que o LED-NrCDs consegue converter a luz UV para o espectro visível e manter a qualidade de cor estável.

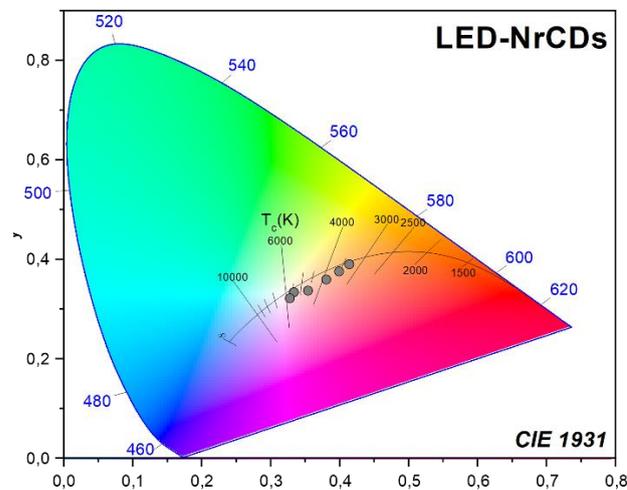
Figura 31. Os espectros de eletroluminescente e Diagrama de cromaticidade (CIE) do (a) LED Comercial UV (280 nm) e (b) LED-NrCDs..



Fonte: Autor, 2023.

Além disso, pelo diagrama de cromaticidade CIE é possível notar que LED-NrCDs emite luz branca pura (0,33;0,33) e CRI de 95 quando a voltagem aplicada varia de 3,4 a 5,0 eV. No entanto, ao aumentar a voltagem para o intervalo de 5,1 a 7,5 eV, o LED-NrCDs apresenta diferentes tonalidades de branco e CRI de 71 a 95, sendo que na voltagem 7,3 eV, a coordenada de cor CIE é (0,41;0,39), correspondente a temperatura de cor de 3312 K (branco quente) e CRI de 76 (Figura 33 e tabela 4). Essa mudança de CIE ocorre devido ao aumento da corrente, que torna a banda em 600 nm mais predominante em 7,5 eV e assim modifica a coloração da Luz do LED-NrCDs.

Figura 32. Diagrama de cromaticidade (CIE) do LED-NrCDs



Fonte: Autor, 2023.

Tabela 4. Voltagem (eV), Diagrama de cromaticidade (CIE), Temperatura de Cor Correlacionada (CCT) e Índice de reprodução de cores (CRI) do Nr-CDs

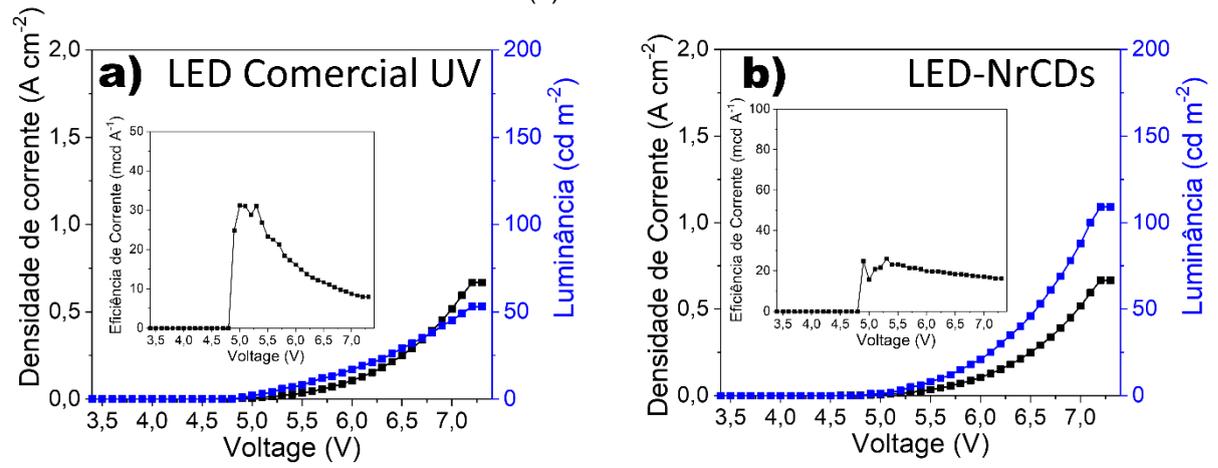
Voltagem	CIE	CTT	CRI
3,4 eV	(0,33;0,33)	5451 Kelvin	95
4,0 eV	(0,33;0,33)	5452 Kelvin	95
5,0 eV	(0,33;0,33)	5558 Kelvin	95
5,6 eV	(0,32;0,32)	5734 Kelvin	95
6,3 eV	(0,35;0,33)	4583 Kelvin	91
6,7 eV	(0,38;0,35)	3858 Kelvin	82
7,0 eV	(0,39;0,37)	3513 Kelvin	76
7,3 eV	(0,41;0,39)	3312 Kelvin	71

Fonte: Autor, 2023.

Normalmente, os trabalhos da literatura confeccionam vários tipos de LEDs para obter cores diferentes, a exemplo de Tian et al. (2017) que sintetizaram sete CDs derivados do ácido cítrico e ureia em condições solvotérmicas, ajustando os solventes (água, glicerol e dimetilformamida (DMF)). Assim, os autores depositaram os CDs em uma matriz a base de silicato de sódio e suportaram em cima do chip LED Uv (395 nm). Dessa forma, os autores fabricaram sete tipos LED com os CDs obtidos, resultando em LEDs de Luz azul ao vermelho. Ademais, eles enfatizaram que os fósforos conseguiram converter a luz UV para o espectro do visível de forma eficiente. Outro trabalho realizado por Zhao, Kangxu et al. (2019) produziu *Carbon Dots* com emissão azul, verde e vermelho derivado de 3,5-diaminobenzoic ácido, 3,4-diaminobenzoic ácido e ácido fosfórico. Logo, ao depositar os CDs no Poly(dimethylsiloxane) (PDMS), 4 tipos de fósforo em LEDs foram formados: 3 LEDs monocromáticos, sendo eles azul, verde e vermelho com CIE em (0,14.0,09), (0,15.0,47) e (0,53.0,40), na devida ordem, e um WLED com a modulação dos três *Carbon Dots*, com CIE em (0,29.0,32) e CCT em 7452 K. Nessa perspectiva, é notável que a produção de múltiplos CIE é complexo e possui um certo custo adicional.

A luminância do LED comercial apresenta resultados de 50 cd.m⁻² em 7,3 V. Porém, quando os Nr-CDs-F foi suportado no LED resultou na duplicação do valor (109 cd.m⁻² em 7,3 V) Figura 34 (a)(b). A eficiência de corrente também foi modificada de 8 mcd A⁻¹ para 16,4 mcd A⁻¹ Figura 34 (a)(b), indicando que os Nr-CDs-F potencializou a eficiência do LED comercial. Ademais, foi possível converter luz ultravioleta em luz visível com diferentes emissões no branco neutro a quente.

Figura 33. Luminância (cd m^{-2}) e Eficiência de Corrente (mcd A^{-1}) do (a) LED comercial UV (280 nm) e (b) LED-NrCDs



Fonte: Autor, 2023.

6. CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi possível sintetizar *Carbon Dots* derivados do ácido cítrico e corante vermelho neutro com sucesso (Nr-CDs) por uma síntese hidrotermal. De forma geral, os Nr-CDs apresentou tamanho inferior a 10 nm, grupos funcionais oxigenados e estados moleculares na superfície do Carbon Dots. Ademais, absorção na faixa de 200-600 nm, e também uma excelente fotoestabilidade. Além disso, apresentou uma emissão dupla, na região do vermelho e azul possibilitando uma emissão branca do Nr-CDs. Dessa forma, a nanopartícula obtida possibilitou uma nova via de obtenção de luz branca, sendo preparada em uma única síntese, de forma simples e econômica, sem a necessidade de modulação RGB (Vermelho, Verde e Azul) e passivação. Assim, os Nr-CDs adicionado em PVA proporcionou a obtenção de um filme polimérico fluorescente com emissão no branco e favoreceu a resultados mais elevados de CRI de 80-84, quando comparado com os Nr-CDs em solução. Ademais, o filme aplicado como fósforo em LED UV (280 nm,), possibilitou a conversão de luz UV para luz visível de forma eficiente, variando do azul ao branco frio, além de potencializar a luminância do LED de 50 cd m⁻² para 109 cd.m⁻² e eficiência de corrente de 8 mcd A⁻¹ para 16,4 mcd A⁻¹. Portanto, esses resultados demonstram que o Nr-CDs-F pode ser promissor como camada externa conversora de luz em LED, bem como pode ser testado para aplicações em camadas emissivas ou injetoras de elétrons ou transportadoras de buracos em dispositivos eletroluminescentes.

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

- AI, L.; YANG, Y.; WANG, B.; CHANG, J.; TANG, Z.; YANG, B.; LU, S. Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: advances and perspectives. **Science Bulletin**, vol. 66, no. 8, p. 839–856, Apr. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.12.015>.
- ALAM, Md. B.; YADAV, K.; SHUKLA, D.; SRIVASTAVA, R.; LAHIRI, J.; PARMAR, Avanish. S. Carbon Quantum Dot as Electron Transporting Layer in Organic Light Emitting Diode. **ChemistrySelect**, vol. 4, no. 25, p. 7450–7454, 5 Jul. 2019. <https://doi.org/10.1002/slct.201901551>.
- BOMILCAR, A.; BLUM, G. O led e o mercado em expansão. Associação Brasileira de fabricantes e importadores do produto de iluminação. 2013. **ABILUMI**. .
- CAMPOS, E. T. S. **LUMINOSIDADE, CORES E FOTOMETRIA**. 2017. 1–48 f. Trabalho de conclusão de curso – Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2017.
- CARNEIRO, C. R. C. **O uso do LED na iluminação pública** . 2019. 1–134 f. Dissertação – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2019.
- CHEN, Y.; ZHENG, M.; XIAO, Y.; DONG, H.; ZHANG, H.; ZHUANG, J.; HU, H.; LEI, B.; LIU, Y. A Self-Quenching-Resistant Carbon-Dot Powder with Tunable Solid-State Fluorescence and Construction of Dual-Fluorescence Morphologies for White Light-Emission. **Advanced Materials**, vol. 28, no. 2, p. 312–318, Jan. 2016. <https://doi.org/10.1002/adma.201503380>.
- DAVI, L. B. O.; LIMA, D. J. P.; BARBOSA, C. D. A. E. S. Synthesis and modulation of multicolor fluorescent carbon dots from p-phenylenediamine and dansyl derivative for white light emitting diodes. **Optical Materials**, vol. 121, p. 111502, Nov. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111502>.
- DING, H.; LI, X.-H.; CHEN, X.-B.; WEI, J.-S.; LI, X.-B.; XIONG, H.-M. Surface states of carbon dots and their influences on luminescence. **Journal of Applied Physics**, vol. 127, no. 23, 21 Jun. 2020. <https://doi.org/10.1063/1.5143819>.
- DING, H.; YU, S.-B.; WEI, J.-S.; XIONG, H.-M. Full-Color Light-Emitting Carbon Dots with a Surface-State-Controlled Luminescence Mechanism. **ACS Nano**, vol. 10, no. 1, p. 484–491, 26 Jan. 2016. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05406>.

- DOMINGO-TAFALLA, B.; MARTÍNEZ-FERRERO, E.; FRANCO, F.; PALOMARES-GIL, E. Applications of Carbon Dots for the Photocatalytic and Electrocatalytic Reduction of CO₂. **Molecules**, vol. 27, no. 3, p. 1081, 6 Feb. 2022. <https://doi.org/10.3390/molecules27031081>.
- EL-SHAFFEY, A. M. Carbon dots: Discovery, structure, fluorescent properties, and applications. **Green Processing and Synthesis**, vol. 10, no. 1, p. 134–156, 23 Feb. 2021. <https://doi.org/10.1515/gps-2021-0006>.
- ESSNER, J. B.; KIST, J. A.; POLO-PARADA, L.; BAKER, G. A. Artifacts and Errors Associated with the Ubiquitous Presence of Fluorescent Impurities in Carbon Nanodots. **Chemistry of Materials**, vol. 30, no. 6, p. 1878–1887, 27 Mar. 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04446>.
- EXPOLUX. Led deve representar 84% das vendas de iluminação até 2030. 2020, Feira internacional da indústria da iluminação. 2020. **EXPOLUX**. .
- GAO, W.; SONG, H.; WANG, X.; LIU, X.; PANG, X.; ZHOU, Y.; GAO, B.; PENG, X. Carbon Dots with Red Emission for Sensing of Pt²⁺, Au³⁺, and Pd²⁺ and Their Bioapplications in Vitro and in Vivo. **ACS Applied Materials & Interfaces**, vol. 10, no. 1, p. 1147–1154, 10 Jan. 2018. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b16991>.
- GAYRAL, B. LEDs for lighting: Basic physics and prospects for energy savings. **Comptes Rendus Physique**, vol. 18, no. 7–8, p. 453–461, Sep. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2017.09.001>.
- GOING GREEN BRASIL. Mercados de iluminação e baterias movimentam bilhões de reais por ano no Brasil. 2021. 2018. **Going Green Brasil**. .
- HU, S.; TRINCHI, A.; ATKIN, P.; COLE, I. Tunable Photoluminescence Across the Entire Visible Spectrum from Carbon Dots Excited by White Light. **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 54, no. 10, p. 2970–2974, 2 Mar. 2015. <https://doi.org/10.1002/anie.201411004>.
- HUI, S. Carbon dots (CDs): basics, recent potential biomedical applications, challenges, and future perspectives. **Journal of Nanoparticle Research**, vol. 25, no. 4, 1 Apr. 2023a. <https://doi.org/10.1007/s11051-023-05701-w>.
- HUI, S. Carbon dots (CDs): basics, recent potential biomedical applications, challenges, and future perspectives. **Journal of Nanoparticle Research**, vol. 25, no. 4, p. 68, 28 Apr. 2023b. <https://doi.org/10.1007/s11051-023-05701-w>.
- JI, C.; XU, W.; HAN, Q.; ZHAO, T.; DENG, J.; PENG, Z. Light of carbon: Recent advancements of carbon dots for LEDs. **Nano Energy**, vol. 114, p. 108623, Sep. 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108623>.

JORNAL NACIONAL. Agência Internacional de energia publica medidas urgentes para reduzir aquecimento global. 2021. **G1.Globo**. .

KASPRZYK, W.; KRZYWDA, P.; BEDNARZ, S.; BOGDAŁ, D. Fluorescent citric acid-modified silicone materials. **RSC Advances**, vol. 5, no. 110, p. 90473–90477, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA18100C>.

KOUTSOGIANNIS, P.; THOMOU, E.; STAMATIS, H.; GOURNIS, D.; RUDOLF, P. Advances in fluorescent carbon dots for biomedical applications. **Advances in Physics: X**, vol. 5, no. 1, p. 1758592, 1 Jan. 2020. <https://doi.org/10.1080/23746149.2020.1758592>.

LI, H.; ZHANG, Z.; DING, J.; XU, Y.; CHEN, G.; LIU, J.; ZHAO, L.; HUANG, N.; HE, Z.; LI, Y.; DING, L. Diamond-like carbon structure-doped carbon dots: A new class of self-quenching-resistant solid-state fluorescence materials toward light-emitting diodes. **Carbon**, vol. 149, p. 342–349, Aug. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.074>.

LI, L.; ZHANG, R.; LU, C.; SUN, J.; WANG, L.; QU, B.; LI, T.; LIU, Y.; LI, S. In situ synthesis of NIR-light emitting carbon dots derived from spinach for bio-imaging applications. **Journal of Materials Chemistry B**, vol. 5, no. 35, p. 7328–7334, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7TB00634A>.

LI, X.; ZHANG, S.; KULINICH, S. A.; LIU, Y.; ZENG, H. Engineering surface states of carbon dots to achieve controllable luminescence for solid-luminescent composites and sensitive Be²⁺ detection. **Scientific Reports**, vol. 4, no. 1, p. 4976, 15 May 2014. <https://doi.org/10.1038/srep04976>.

LIAO, H.-Y.; CHEN, S.-Y.; LE, H.-T.; GAO, W.-L.; CHANG, F.-C.; WEN, C.-C.; FANG, Y.-C.; CHEN, C.-H.; CHANG, S.-H.; LEE, H.-Y. Design and Prototyping of Efficient LED Counter Beam Light with Free-Formed Surface for Meeting International Tunnel Lighting Standards. **Energies**, vol. 14, no. 2, p. 488, 18 Jan. 2021. <https://doi.org/10.3390/en14020488>.

LIMA, V. A. A. **estudo comparativo entre lâmpada com led de alta potência e lâmpadas comuns, considerando a viabilidade econômica**. . 2013. 1–74 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

LIU, B.; CHU, B.; WANG, Y.-L.; HU, L.-F.; HU, S.; ZHANG, X.-H. Carbon dioxide derived carbonized polymer dots for multicolor light-emitting diodes. **Green**

- Chemistry**, vol. 23, no. 1, p. 422–429, 2021. <https://doi.org/10.1039/D0GC03333B>.
- LIU, J.; LI, R.; YANG, B. Carbon Dots: A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications. **ACS Central Science**, vol. 6, no. 12, p. 2179–2195, 23 Dec. 2020. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c01306>.
- MAHONEY, E. N. **USING LUMINANCE FOR DESIGN AND EVALUATION OF ENERGY EFFICIENT AND SUSTAINABLE LUMINOUS ENVIRONMENTS TO SUPPLEMENT CURRENT ILLUMINANCE-BASED DESIGN CODES**. 2019. 1–150 f. dissertation – University of Kansas , United States, 2019.
- MOURA, M. **iluminação: análise de cenários utilizando a tecnologia LED**. 2015. 1–209 f. Tese – Universidade Federal Fluminense , Niterói, 2015.
- OLIVEIRA. **Confiabilidade Metrológica e Validação de procedimentos Espectroradiométricos para medição de Fontes Luminosas**. 2006. 1–169 f. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- ORTEGA-LIEBANA, M. C.; CHUNG, N. X.; LIMPENS, R.; GOMEZ, L.; HUESO, J. L.; SANTAMARIA, J.; GREGORKIEWICZ, T. Uniform luminescent carbon nanodots prepared by rapid pyrolysis of organic precursors confined within nanoporous templating structures. **Carbon**, vol. 117, p. 437–446, Jun. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.017>.
- PATTISON, M.; HANSEN, M.; BARDSLEY, N.; ELLIOTT, C.; LEE, K.; PATTISON, L.; TSAO, J. **2019 Lighting R&D Opportunities**. [S. l.: s. n.], 31 Jan. 2020. <https://doi.org/10.2172/1618035>.
- PERIKALA, M.; BHARDWAJ, A. Excellent color rendering index single system white light emitting carbon dots for next generation lighting devices. **Scientific Reports**, vol. 11, no. 1, p. 11594, 2 Jun. 2021. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-91074-w>.
- PERMATASARI, F. A.; FUKAZAWA, H.; OGI, T.; ISKANDAR, F.; OKUYAMA, K. Design of Pyrrolic-N-Rich Carbon Dots with Absorption in the First Near-Infrared Window for Photothermal Therapy. **ACS Applied Nano Materials**, vol. 1, no. 5, p. 2368–2375, 25 May 2018. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00497>.
- RIBEIRO, T. S. A. **Luminotecnia - métodos de avaliação**. 2010. 1–104 f. Dissertação – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2010.
- SCHNEIDER, J.; RECKMEIER, C. J.; XIONG, Y.; VON SECKENDORFF, M.; SUSHA, A. S.; KASÁK, P.; ROGACH, A. L. Molecular Fluorescence in Citric Acid-Based Carbon Dots. **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 121, no. 3, p. 2014–2022, 26 Jan.

2017. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12519>.

SHARMA, A.; GADLY, T.; GUPTA, A.; BALLAL, A.; GHOSH, S. K.; KUMBHAKAR, M. Origin of Excitation Dependent Fluorescence in Carbon Nanodots. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, vol. 7, no. 18, p. 3695–3702, 15 Sep. 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b01791>.

SILVA, S. F. O. **SÍNTESE E MODULAÇÃO DA EMISSÃO DE CARBON DOTS PARA PRODUÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS E SEU USO COMO CAMADA EXTERNA EM DIODOS EMISSORES DE LUZ**. 2022. 1–104 f. Dissertação – Instituto de Química e biotecnologia - UFAL , Maceió-AL, 2022.

SINGH, A.; QU, Z.; SHARMA, A.; SINGH, M.; TSE, B.; OSTRIKOV, K.; POPAT, A.; SONAR, P.; KUMERIA, T. Ultra-bright green carbon dots with excitation-independent fluorescence for bioimaging. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, vol. 13, no. 3, p. 377–387, 23 Jun. 2023. <https://doi.org/10.1007/s40097-022-00501-5>.

SUN, Y.-P.; ZHOU, B.; LIN, Y.; WANG, W.; FERNANDO, K. A. S.; PATHAK, P.; MEZIANI, M. J.; HARRUFF, B. A.; WANG, X.; WANG, H.; LUO, P. G.; YANG, H.; KOSE, M. E.; CHEN, B.; VECA, L. M.; XIE, S.-Y. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 128, no. 24, p. 7756–7757, 1 Jun. 2006. <https://doi.org/10.1021/ja062677d>.

TAMURA, C. A. **AVALIAÇÃO DAS RELAÇÕES ENTRE ILUMINAÇÃO AMBIENTE E A SAÚDE E BEM ESTAR DE USUÁRIOS: PROPOSTA METODOLÓGICA UTILIZANDO CÂMARA CLIMÁTICA**. 2017. 1–292 f. TESE – Universidade Tecnológica Federal do Paraná , Curitiba, 2017.

THE NOBEL PRIZE IN PHYSICS 2014. [s. d]. .

TIAN, Z.; ZHANG, X.; LI, D.; ZHOU, D.; JING, P.; SHEN, D.; QU, S.; ZBORIL, R.; ROGACH, A. L. Full-Color Inorganic Carbon Dot Phosphors for White-Light-Emitting Diodes. **Advanced Optical Materials**, vol. 5, no. 19, p. 1700416, Oct. 2017. <https://doi.org/10.1002/adom.201700416>.

WANG, B.; SONG, H.; TANG, Z.; YANG, B.; LU, S. Ethanol-derived white emissive carbon dots: the formation process investigation and multi-color/white LEDs preparation. **Nano Research**, vol. 15, no. 2, p. 942–949, 16 Feb. 2022. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3579-5>.

WANG, F.; CHEN, Y.; LIU, C.; MA, D. White light-emitting devices based on carbon dots' electroluminescence. **Chemical Communications**, vol. 47, no. 12, p. 3502, 2011. <https://doi.org/10.1039/c0cc05391k>.

- WANG, F.; KREITER, M.; HE, B.; PANG, S.; LIU, C. Synthesis of direct white-light emitting carbogenic quantum dots. **Chemical Communications**, vol. 46, no. 19, p. 3309, 2010. <https://doi.org/10.1039/c002206c>.
- WANG, J.; WANG, X.; PAN, X.; PAN, W.; LI, Y.; LIANG, X.; SUN, X. Dual-emission carbon dots achieved by luminescence center modulation within one-pot synthesis for a fluorescent ratiometric probe of pH, Hg²⁺, and glutathione. **Microchimica Acta**, vol. 187, no. 6, p. 330, 15 Jun. 2020. <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04311-w>.
- WANG, Q.; XU, H.; ZHANG, F.; WANG, Z. Influence of color temperature on comfort and preference for LED indoor lighting. **Optik**, vol. 129, p. 21–29, Jan. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.10.049>.
- XIA, C.; ZHU, S.; FENG, T.; YANG, M.; YANG, B. Evolution and Synthesis of Carbon Dots: From Carbon Dots to Carbonized Polymer Dots. **Advanced Science**, vol. 6, no. 23, p. 1901316, 30 Dec. 2019. <https://doi.org/10.1002/advs.201901316>.
- XU, X.; RAY, R.; GU, Y.; PLOEHN, H. J.; GEARHEART, L.; RAKER, K.; SCRIVENS, W. A. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 126, no. 40, p. 12736–12737, 1 Oct. 2004. <https://doi.org/10.1021/ja040082h>.
- YANG, P.; ZHU, Z.; ZHANG, W.; ZHANG, T.; LI, X.; LUO, M.; CHEN, W.; CHEN, M.; ZHOU, X. Fluorescence mechanism of xylan-derived carbon dots: Toward investigation on excitation-related emission behaviors. **Journal of Luminescence**, vol. 223, p. 117199, Jul. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117199>.
- YUAN, B.; XIE, Z.; CHEN, P.; ZHOU, S. Highly efficient carbon dots and their nanohybrids for trichromatic white LEDs. **Journal of Materials Chemistry C**, vol. 6, no. 22, p. 5957–5963, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8TC01659C>.
- YURCHUK, S.; RABINOVICH, O.; DIDENKO, S. LED and Phototransistor Simulation. **Optoelectronics - Advanced Device Structures**. [S. l.]: InTech, 2017. <https://doi.org/10.5772/intechopen.69629>.
- ZHANG, H.; ZHANG, H.; PAN, A.; YANG, B.; HE, L.; WU, Y. Rare Earth-Free Luminescent Materials for WLEDs: Recent Progress and Perspectives. **Advanced Materials Technologies**, vol. 6, no. 1, p. 2000648, 23 Jan. 2021. <https://doi.org/10.1002/admt.202000648>.
- ZHAO, B.; MA, H.; JIA, H.; ZHENG, M.; XU, K.; YU, R.; QU, S.; TAN, Z. Triphenylamine-Derived Solid-State Emissive Carbon Dots for Multicolor High-Efficiency Electroluminescent Light-Emitting Diodes. **Angewandte Chemie**

International Edition, vol. 62, no. 22, 22 May 2023.
<https://doi.org/10.1002/anie.202301651>.

ZHAO, B.; MA, H.; ZHENG, M.; XU, K.; ZOU, C.; QU, S.; TAN, Z. Narrow-bandwidth emissive carbon dots: A rising star in the fluorescent material family. **Carbon Energy**, vol. 4, no. 1, p. 88–114, 12 Jan. 2022. <https://doi.org/10.1002/cey2.175>.

ZHAO, B.; TAN, Z. Fluorescent Carbon Dots: Fantastic Electroluminescent Materials for Light-Emitting Diodes. **Advanced Science**, vol. 8, no. 7, p. 2001977, 10 Apr. 2021a. <https://doi.org/10.1002/advs.202001977>.

ZHAO, B.; TAN, Z. Fluorescent Carbon Dots: Fantastic Electroluminescent Materials for Light-Emitting Diodes. **Advanced Science**, vol. 8, no. 7, p. 2001977, 10 Apr. 2021b. <https://doi.org/10.1002/advs.202001977>.

ZHAO, K.; ZHENG, X.; ZHANG, H.; XU, M.; WANG, S.; YANG, Q.; XIONG, C. Multi-color fluorescent carbon dots with single wavelength excitation for white light-emitting diodes. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 793, p. 613–619, Jul. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.146>.

ZHU, S.; MENG, Q.; WANG, L.; ZHANG, J.; SONG, Y.; JIN, H.; ZHANG, K.; SUN, H.; WANG, H.; YANG, B. Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging. **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 52, no. 14, p. 3953–3957, 2 Apr. 2013. <https://doi.org/10.1002/anie.201300519>.