



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**AGATHA MATSUMOTO**

**PONTOS QUÂNTICOS  
EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE TERCEIRA GERAÇÃO**

**QUANTUM DOTS IN PHOTOVOLTAIC CELLS OF THIRD GENERATION**

Campinas - São Paulo  
Abril, 2017

**Agatha Matsumoto**

**PONTOS QUÂNTICOS  
EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE TERCEIRA GERAÇÃO**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Este exemplar corresponde à versão final de Tese defendida pela aluna Agatha Matsumoto e orientada pelo Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Campinas - São Paulo  
Abril, 2017

**Agência (s) de fomento e nº (s) de processo (s):** CNPq, 140019/2014-6

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

Matsumoto, Agatha, 1987-  
M429p Pontos quânticos em células fotovoltaicas de terceira geração / Agatha  
Matsumoto. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Rubens Maciel Filho.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de  
Engenharia Química.

1. Ponto quântico. 2. Célula solar. 3. Efeito fotovoltaico. 4. Síntese de  
materiais. I. Maciel Filho, Rubens, 1958-. II. Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Quantum dots in photovoltaic cells of third generation

**Palavras-chave em inglês:**

Quantum dot

Solar cell

Photovoltaic effect

Material synthesis

**Área de concentração:** Desenvolvimento de Processos Químicos

**Titulação:** Doutora em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Rubens Maciel Filho [Orientador]

Julio Roberto Bartoli

Maria Ingrid Rocha Barbosa Schiavon

Jilian Nei de Freitas

Alessandra Greatti

**Data de defesa:** 04-04-2017

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

## Folha de Aprovação

Tese de Doutorado defendida por Agatha Matsumoto e aprovada em 04 de abril de 2017 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

---

Dr. Rubens Maciel Filho – Orientador

---

Dr. Júlio Roberto Bartoli

---

Dra. Maria Ingrid Rocha Barbosa Schiavon

---

Dra. Jilian Nei de Freitas

---

Dra. Alessandra Greatti

Informo de que a Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros da banca encontra-se disponível no processo de vida acadêmica do aluno.

Dedico este trabalho aos meus pais, Regina e Carlos e ao meu marido Jefferson Otaviano.

Obrigada por acreditarem em mim, com vocês ao meu lado, minha vida se enche de bons momentos, conquistas e amor.

Obrigada!

## **Agradecimentos**

À Deus, por essa oportunidade e realização linda em minha vida!

E gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos as pessoas e órgãos institucionais que contribuíram para a realização deste trabalho:

Ao professor Rubens Maciel pela orientação, confiança e pela oportunidade dada de fazer parte de seu grupo de pesquisa.

Ao Fernando Ely pela co-orientação, conselhos, insumos e laboratório cedido para a realização do trabalho.

Aos funcionários do programa de pós graduação da FEQ, especialmente Maria Teresa e Sandra.

Ao Jefferson Bettini e ao Carolos Ospina, do LNLS, pelo treinamento e auxílio no uso nos microscópios de transmissão.

Aos órgãos governamentais do Brasil CNPq, CTI e UNICAMP pela bolsa de estudo concedida, pelo financiamento desse projeto e pela infraestrutura oferecida.

Aos colegas do CTI Elaine Von-Zubem, Jonnas, Igor e Ednan pela competência, disponibilidade em ajudar e excelente trabalho que realizam.

À Jilian pelos ótimos conselhos dados e disponibilidade em ajudar.

Aos amigos Renata e Mamoru, pela ajuda, disponibilidade em ajudar, boas dicas e todos bons momentos...meu muito obrigada de coração!

Minha amiga irmã, Michele, meu muito obrigada por todas as correrias para me ajudar, por me ajudar e ensinar a técnica de voltametria...você faz parte desse trabalho e da minha vida!

Ao Marcelo Rasteiro, sempre me ajudando e dando bons conselhos.

Aos meus amados, Regina, Carlos e Jefferson, mãe, pai e marido, por todo o apoio, em todos os momentos. Sem as palavras, compreensão, carinho e amor de vocês eu não estaria onde estou hoje!

## RESUMO

*Quantum dots* (QDs) coloidais são extremamente investigados para aplicação em fotovoltaico (FV) devido suas propriedades do efeito de confinamento quântico, especificamente pelo fato de os éxcitons (buracos e elétrons) estarem confinadas em todas as três dimensões espaciais e devido ao seu pequeno tamanho, que conduz a um aumento da energia da banda proibida dos nanocristais (NCs). Este forte confinamento quântico faz com que o QD possua propriedades ópticas que podem ser alteradas modificando apenas o tamanho deste NC. Este trabalho busca sintetizar, caracterizar e estudar o comportamento e aplicabilidade de QDs de CdSe; CdTe; CdS; SnS; FeS<sub>2</sub> e CuS<sub>2</sub> em fotovoltaicos de terceira geração. Numa primeira etapa foi investigado o efeito do ácido esteárico (SA) sobre os QDs de CdSe e CdTe e na sequência uma análise de troca de ligante, onde foi feita a substituição do ligante inicial esteárico, para um ligante de enxofre, buscando a diminuição da longa cadeia do ligante esteárico para obtenção de uma melhor interação dos NCs para futura aplicação na camada ativa de FVs. Posteriormente foram estudados QDs de sulfetos metálicos, com foco principal de eliminar materiais tóxicos e devido à sua estrutura única, tamanho e forma de propriedades dependentes, pela facilidade de sintetização e por seus valores de *band gap* ( $E_g$ ) que abrangem toda a região próxima ao infravermelho. Todos os materiais sintetizados foram aplicados na composição da camada ativa de FVs de terceira geração, juntamente com polímeros conjugados. Através dos resultados, pode-se concluir que com alteração na proporção de SA é possível a obtenção de QDs de CdSe e CdTe em diversos comprimentos de máxima absorção e diâmetros. A troca de ligante é possível, porém não foi obtido o resultado esperado de eficiência final da célula solar. As sínteses dos QDs de sulfeto metálico é simples e rápida, resultando em NCs com alto índice de absorção, alta estabilidade térmica e com valores adequados de  $E_g$  para aplicação em FVs, que é o foco deste trabalho. Os QDs sintetizados, foram aplicados como materiais da camada ativa dos FVs de terceira geração e se mostraram funcionais, porém um estudo para parametrização da camada ativa deve ser feito para se obter um aumento no resultado final em eficiência de conversão dessas células.

## ABSTRACT

Colloidal quantum dots (QD) are extremely interesting for application in PV because of the quantum confinement effect properties specifically the excitons are confined in all three spatial dimensions and due to their small size, it leads to an increase in the band gap energy of the nanocrystal (NC). This strong quantum confinement causes to the QD to possess optical properties that can be altered by modifying only the size of this NC. The work aims to synthesize, characterize and study the behavior and applicability of QDs of CdSe; CdTe; CdS; SnS; FeS<sub>2</sub> and CuS<sub>2</sub> to third generation photovoltaic (PV). In a first step the effect of stearic acid (SA) on the QDs of CdSe and CdTe was investigated and in the sequence a ligand exchange analysis, where the substitution of the initial ligand was made for sulfur ligand, looking for a decrease of the long chain of the stearic ligand to obtain a better interaction of the NCs for application in the active layer of PV. In a next step, metal sulfide QDs were studied, with a primary focus on eliminating toxic materials and due to their unique structure, size and shape of dependent properties, ease of synthesis and their band gap (E<sub>g</sub>) values that cover an region near infrared. All the synthesized materials were applied to the active layer of third generation PV along with conjugated polymers. Through the results it can be concluded that the change in the ratio of SA it's possible to have QDs of CdSe and CdTe in various lengths of maximum absorption and diameters. Ligand exchange is possible, however, the expected final solar cell efficiency result was not obtained. The synthesis of the metal sulfides QDs is simple and fast, results in a NCs with high absorption rate, thermic stability and appropriate E<sub>g</sub> values to PVs applications, which is the focus of this work. The synthesized QDs were applied as material of the active layer to the third generation PVs and showing to be functional, but a study of the parameterization of the active layer should be developed to obtain an increase in the result for the efficiency conversion of the cells.

## Índice de Figuras

<b>Figura 1:</b> Ilustração da condução de carga da banda de valência para a banda de condução, no processo de fotogeração. ....	24
<b>Figura 2:</b> Passo a passo junção p-n. I: materiais p e n separados; II: junção dos materiais do tipo p e tipo n e transição dos elétrons livres (material tipo n) para os buracos (material tipo p), momento de recombinação das cargas mais próximas do centro; III: em azul camada de depleção, onde as cargas recombinadas são estáveis [8]. ....	25
<b>Figura 3:</b> Análise comparativa de custo/eficiência das três gerações de fotovoltaicos (figura adaptada de [14]). ....	27
<b>Figura 4:</b> Esquema para geração de éxcitons e cargas, na presença de luz, para célula construída em estrutura de bicamada (A) e para heterojunção <i>bulk</i> (B). Transferência de cargas e geração de corrente em dispositivos OPV (C). ....	28
<b>Figura 5:</b> Fluxograma da estrutura do trabalho dividido em 4 principais blocos de tarefas realizadas. ....	31
<b>Figura 6:</b> Demonstração de como traçar as retas no espectro de absorção para encontrar o valor de $\text{onset}$ em nm e calcular o $E_g^{\text{opt}}$ . ....	34
<b>Figura 7:</b> Demonstração de como calcular o valor de FWHM através do pico de emissão. ....	35
<b>Figura 8:</b> Demonstração de como encontrar os valores de $\text{onset}^{\text{red}}$ e $\text{onset}^{\text{oxi}}$ para realização dos cálculos dos valores energéticos (HOMO, LUMO e $E_g^{\text{el}}$ ) dos materiais sintetizados através do voltamograma. ....	37
<b>Figura 9:</b> Ilustração do comportamento do QD quanto ao seu tamanho, emissão e energia de <i>gap</i> [29]. ....	41
<b>Figura 10:</b> (I) Solução do QD de CdSe em DCB; (II) filme de CdSe (iluminado com luz UV) sobre eletrodo de Pt e (III) momento da troca de ligante (filme mergulhado em solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ : MeOH. ....	44
<b>Figura 11:</b> Fórmula molecular dos materiais utilizados, como ligante estabilizador. Ácido esteárico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ) e hexadecilamina ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$ ) (Fonte: do Autor). ....	45
<b>Figura 12:</b> Espectros de absorção e PL dos produtos finais para as reações de CdSe em cada uma das três diferentes proporções de CdO: SA (1: 1; 1: 0,5 e 1: 0,1) e temperaturas (220 °C; 270 °C e 300 °C). Curvas em pontilhados próximos	

representam a proporção de CdO: SA 1:1; em traço e pontos 1: 0,5 e em pontos espaçados 1: 0,1. ....	47
<b>Figura 13:</b> O gráfico à esquerda mostra o comportamento da emissão dos QDs vs. tempo de reação e à direita FWHM vs. tempo de reação. Curvas em pontilhado representam a proporção de CdO: SA de 1: 1; curvas em ponto e traço 1: 0,5 e curvas em pontos espaçados 1: 0,1. ....	48
<b>Figura 14:</b> Figuras de análises de TEM para todas as sínteses de CdSe realizadas no trabalho. As escalas variam de 2 nm, 5 nm e 10 nm, indicadas na imagem. ....	49
<b>Figura 15:</b> Voltamogramas dos produtos finais para as reações de CdSe em cada uma das três diferentes proporções de CdO: SA (1: 1; 1: 0,5 e 1: 0,1) e temperaturas (220 °C; 270 °C e 300 °C), indicados na imagem. ....	51
<b>Figura 16:</b> Mecanismo da síntese de CdTe, com as principais etapas essenciais para a formação dos QDs [26]. ....	54
<b>Figura 17:</b> Espectros de absorção e PL dos produtos finais para as reações de CdTe em cada uma das três diferentes proporções de CdO: SA (0,2: 1; 0,2: 0,6 e 0,2: 0,4). Curva em pontilhado; curva em traço e ponto e curva em pontos espaçados respectivamente ....	55
<b>Figura 18:</b> O gráfico à esquerda mostra o comportamento da emissão dos QDs vs. tempo de reação e à direita FWHM vs. tempo de reação. Curva em pontilhado representa a proporção de CdO: SA de 0,2: 1; curva traço e ponto 0,2: 0,6 e pontos espaçados 0,2: 0,4. ....	56
<b>Figura 19:</b> Imagens de TEM para as sínteses de CdTe realizadas no trabalho. As escalas indicam 5 nm. ....	56
<b>Figura 20:</b> Voltamograma dos produtos finais para as reações de CdSe em cada uma das três diferentes proporções de CdO:SA (0,2: 1; 0,2: 0,6 e 0,2: 0,4). ....	57
<b>Figura 21:</b> Espectro de FTIR, feito por método de reflexão, mostrando a eficiência da troca do ligante (antes e depois, curva pontilhada e curva contínua respectivamente), e esquema da troca de ligante do QD de CdSe usando (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (adaptado [51]). ...	58
<b>Figura 22:</b> VC para antes e depois da troca de ligante, curva pontilhada e curva contínua, respectivamente, para QD de CdSe. ....	59
<b>Figura 23:</b> Espectro de absorção para antes (curva pontilhada) e depois (curva contínua) da troca de ligante. ....	60
<b>Figura 24:</b> Imagens de AFM antes e depois da troca de ligante, mostrando a diferença de morfologia do filme do QD de CdSe. ....	61

<b>Figura 25:</b> Mecanismo e esquema proposto por Zhuang [58], para o processo de síntese “dispersão-decomposição” .....	64
<b>Figura 26:</b> Mudança de cor da solução durante aumento da temperatura na síntese de SnS. ....	64
<b>Figura 27:</b> Mudança de cor da solução durante aumento da temperatura na síntese de CuS <sub>2</sub> . ....	65
<b>Figura 28:</b> SnS sintetizado, em pó (à esquerda) e em solução (à direita).....	66
<b>Figura 29:</b> Espectro de absorção das alíquotas retiradas durante a síntese de SnS (o tempo final da reação é de 30 minutos – curva contínua).....	67
<b>Figura 30:</b> DRX dos NCs de SnS sintetizados. ....	68
<b>Figura 31:</b> Curva termogravimétrica (TGA - curva contínua) e sua derivada (DTG - curva pontilhada) para o NC de SnS sintetizado.....	69
<b>Figura 32:</b> Voltamograma do NC de SnS, com os cálculos dos níveis energéticos. ....	69
<b>Figura 33:</b> Imagem de TEM dos NCs de SnS sintetizados no trabalho (escala de 5 nm).....	70
<b>Figura 34:</b> Espectro de absorção para o CuS <sub>2</sub> sintetizado no trabalho. ....	71
<b>Figura 35:</b> Difratoograma para o NC de CuS <sub>2</sub> sintetizado.....	71
<b>Figura 36:</b> Curva termogravimétrica (TGA - curva contínua) e sua derivada (DTG - curva pontilhada) para o NC de CuS <sub>2</sub> sintetizado. ....	72
<b>Figura 37:</b> Voltamograma do NC de CuS <sub>2</sub> , com cálculos dos níveis energéticos. ....	72
<b>Figura 38:</b> Espectro de absorção das alíquotas retiradas durante a reação (30 segundos, 10 minutos e no tempo final 60 minutos). ....	73
<b>Figura 39:</b> Curva termogravimétrica (TGA curva contínua) e sua derivada (curva pontilhada) para o NC de FeS <sub>2</sub> sintetizado. ....	74
<b>Figura 40:</b> Análise de EDS para validação da formação do QD de FeS <sub>2</sub> , confirmando a existência de Fe e S.....	74
<b>Figura 41:</b> Voltamograma do NC de FeS <sub>2</sub> , com cálculos dos níveis energéticos.....	75
<b>Figura 42:</b> Imagem de TEM dos NCs de FeS <sub>2</sub> sintetizados no trabalho (escala de 5 nm).....	75
<b>Figura 43:</b> CdS sintetizado no trabalho, em sólido (à esquerda) e em solução (à direita). ....	76
<b>Figura 44:</b> Espectro de absorção para alíquotas retiradas durante a síntese de CdS (tempo de 30 minutos corresponde ao tempo final da reação). ....	76
<b>Figura 45:</b> Análise de DRX para os NCs de CdS sintetizado. ....	77

<b>Figura 46:</b> Curva termogravimétrica para o NC de CdS sintetizado (curva contínua) e sua derivada (curva pontilhada). .....	78
<b>Figura 47:</b> Imagem de TEM dos NCs de CdS sintetizados no trabalho. Escala de 2 nm. ....	78
<b>Figura 48:</b> Voltamograma do NC de CdS, com cálculos dos níveis energéticos.....	79
<b>Figura 49:</b> A esquerda o espectro da irradiância solar e à direita ilustração da definição de massa de ar (A.M.) [79]. .....	81
<b>Figura 50:</b> Circuito equivalente para uma célula real na presença de luz. ....	82
<b>Figura 51:</b> Representação das resistências $R_s$ e $R_{sh}$ na construção dos dispositivos. ....	83
<b>Figura 52:</b> Curva IV de uma célula fotovoltaica ideal, com representação na curva sem iluminação (curva escuro) e com iluminação (curva luz) e indicação dos quadrantes e as respostas obtidas em cada um deles [82]. ....	83
<b>Figura 53:</b> Simulação de curva IV, mostrando a interferência da $R_s$ e $R_{sh}$ na curva. Da esquerda para a direita tem se curva ideal; curva com distorção no 1° quadrante causada pelo aumento da $R_s$ e com distorção no 3° quadrante causada pela diminuição da $R_{sh}$ (Fonte: programa ISIS Professional-simulador <i>solar cell</i> ). .....	84
<b>Figura 54:</b> Curva IV com as indicações das regiões estimadas para extração dos valores para calcular $R_s$ e $R_{sh}$ .....	85
<b>Figura 55:</b> Máscara de sombra, geometria 1, contendo 12 dispositivos com 4 células cada (total de 48 células). ....	86
<b>Figura 56:</b> Etapas do processo de fotogração e corrosão da geometria dos dispositivos utilizada no trabalho.....	87
<b>Figura 57:</b> MO após corrosão do ITO, mostrando definição na estrutura da geometria da célula. Escala de 500 $\mu\text{m}$ e lente de aumento de 4x. ....	87
<b>Figura 58:</b> Corrosão filme de FTO sobre vidro. (A) proteção do filme de FTO com fita Kapton; (B) substrato coberto com pasta de Zn e (C) momento da corrosão do FTO onde os substratos cobertos com pasta de Zn são mergulhados em solução diluída de HCl e $\text{H}_2\text{O DI}$ . .....	88
<b>Figura 59:</b> Parâmetros de deposição por <i>spin coating</i> para camada ativa de estrutura bicamada e HJB. ....	91
<b>Figura 60:</b> Esquema de montagem para deposição do filme de QD de CdSe por spray. Com zoom no aerógrafo A); chapa de aquecimento à 150 °C (B) e controle de vazão do gás de arraste (C). ....	93

<b>Figura 61:</b> Estrutura das células padrão construídas no trabalho e as moléculas dos materiais utilizados na camada ativa.....	94
<b>Figura 62:</b> Fotos da montagem experimental mostrando o sistema de caracterização elétrica para células solares através de luz solar simulada. (A) simulador solar com filtros AM 1.5G; (B) célula solar padrão para calibração; (C) sensor de radiação solar calibrado; (D) eletrômetro Keithley e (E) computador com software para caracterização.....	96
<b>Figura 63:</b> Níveis energéticos das células de referência 1 e 2.....	97
<b>Figura 64:</b> Curvas IV para célula de referência 1 (camada ativa PCBM: PCDTBT) e 2 (camada ativa PCBM: P3HT).....	97
<b>Figura 65:</b> Níveis de energia para a célula com camada ativa composta de CdSe: PCDTBT (A) e para CdSe: PCBM: PCTDBT (B).....	98
<b>Figura 66:</b> Curvas IV para célula ITO/ PEDOT/ CdSe: PCDTBT/ Ca-Al (n° 1 da tabela 10 – curva em pontilhado) e para a estrutura ITO/ PEDOT/ CdSe: PCDTBT: PCBM/ Ca-Al (n° 2 da tabela 10 – curva contínua). ....	99
<b>Figura 67:</b> MO das células construídas contendo CdSe na camada ativa (escala 500 $\mu\text{m}$ ).....	100
<b>Figura 68:</b> Absorção para as camadas ativas contendo CdSe em sua composição. ....	101
<b>Figura 69:</b> Níveis de energia para as células com camada ativa composta de CdS: PCDTBT (A) e para CdS: PCTDBT: PCBM (B).....	102
<b>Figura 70:</b> Curvas IV para célula ITO/ PEDOT/ CdS: PCDTBT/ Ca-Al (n° 3 da Tabela 12 – curva pontilhada) e para célula ITO/ PEDOT/ CdS: PCDTBT: PCBM/ Ca-Al (n° 4 da Tabela 12 – curva contínua).....	102
<b>Figura 71:</b> Absorção para as camadas ativas contendo CdS em sua composição. ....	104
<b>Figura 72:</b> Níveis de energia para os materiais da célula de camada ativa composta por SnS: PCDTBT.....	105
<b>Figura 73:</b> Curvas IV para célula ITO/ PEDOT/ SnS: PCDTBT/ Ca-Al.....	105
<b>Figura 74:</b> MO para duas diferentes rotações de deposição para a camada ativa SnS: PCDTBT (escala 500 $\mu\text{m}$ ). ....	106
<b>Figura 75:</b> Níveis de energia para as células com camada ativa composta de CuS <sub>2</sub> : PCBM (A) e CuS <sub>2</sub> : CdSe (B). ....	107

<b>Figura 76:</b> Curvas IV para célula ITO/ PEDOT/ CuS <sub>2</sub> : PCBM/ Ca-Al, nº 6 da tabela 11 – curva pontilhada; para nº 7 da Tabela 16 – curva contínua e para célula ITO/ PEDOT/ CuS <sub>2</sub> : CdSe/ Ca-Al (nº 8 Tabela 16 – curva traço e pontos). .....	107
<b>Figura 77:</b> Níveis de energia para as células com camada ativa composta de FeS <sub>2</sub> : PCBM (A) e para FeS <sub>2</sub> : CdSe (B). .....	109
<b>Figura 78:</b> Curvas IV para, célula nº 9 Tabela 18 (curva pontilhada) e para célula nº 10 Tabela 18 (curva contínua).....	109
<b>Figura 79:</b> MO para das células com camada ativa contendo FeS <sub>2</sub> (escala 500 µm). .....	110
<b>Figura 80:</b> Curvas IV para célula sem troca de ligante (curva pontilhada) e com troca de ligante (curva contínua). .....	111
<b>Figura 81:</b> AFM do filme do QD de CdSe depositado por spray, antes e depois da troca de ligante.....	113
<b>Figura 82:</b> Espectro de absorção para antes (curva contínua) e depois (curva pontilhada) da troca de ligante. ....	114
<b>Figura 83:</b> Curva IV para a célula sem troca de ligante (curva contínua) e com troca de ligante (curva pontilhada). .....	114
<b>Figura 84:</b> Filme do polímero PCDTBT depositados sobre substrato de vidro com ITO, à esquerda e o mesmo substrato após a deposição da camada de QD sobre o polímero, à direita.....	116
<b>Figura 85:</b> Níveis de energia dos materiais que compõe a célula solar de estrutura invertida.....	117
<b>Figura 86:</b> Curvas IV para as células invertidas de camada ativa CdSe: P3HT (curva contínua) e CdSe: PCDTBT (curva pontilhada).....	118
<b>Figura 87:</b> Imagens das células invertidas a olho nu e de MO, para as duas camadas ativas utilizadas (CdSe: P3HT e CdSe: PCDTBT). .....	119

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Materiais utilizados durante o trabalho, sinalizados quanto a sua pureza e marca. ....	33
<b>Tabela 2:</b> Valores de $\lambda$ máximos para absorção e emissão; de FWHM e diâmetros obtidos por imagens de TEM (Diam.), para as reações de CdSe em cada uma das três diferentes proporções de SA (1:1; 1:0,5 e 1:0,1).....	50
<b>Tabela 3:</b> Valores de HOMO, LUMO e $E_g$ calculados a partir dos voltamogramas ( $E_g^{el}$ ) e valores de $E_g^{opt}$ calculado através da banda de máx. absorção. Para as reações de CdSe em cada uma das três diferentes proporções de CdO: SA e temperaturas. ...	53
<b>Tabela 4:</b> Valores de $\lambda$ máximos para absorção e emissão; valores de FWHM e diâmetro obtidos por imagens de TEM (Diam.). Para as reações de CdTe em cada uma das três diferentes proporções de SA na temperatura de 300 °C. ....	56
<b>Tabela 5:</b> Valores de HOMO, LUMO, $E_g^{el}$ e $E_g^{opt}$ para as reações de CdTe em cada uma das três diferentes proporções de CdO:SA (0,2: 1; 0,2: 0,6 e 0,2: 0,4) na temperatura de 300 °C. ....	57
<b>Tabela 6:</b> Níveis de energia dos QDs (tipo n) sintetizados no trabalho, e os polímeros conjugados (tipo p) disponíveis para a aplicação.....	89
<b>Tabela 7:</b> Níveis de energia dos QDs (tipo p) sintetizados no trabalho. ....	90
<b>Tabela 8:</b> Quantidade de QD e polímero e concentração final das soluções para deposição da camada ativa em estrutura HJB. ....	92
<b>Tabela 9:</b> Parâmetros fotovoltaicos extraídos da curva IV para as células de referência 1 (camada ativa PCBM: PCDTBT) e 2 (camada ativa PCBM: P3HT). ....	97
<b>Tabela 10:</b> Concentrações das soluções e parâmetros de deposição para as camadas ativas com CdSe. ....	99
<b>Tabela 11:</b> Parâmetros fotovoltaicos extraídos da curva IV para as células de camada ativa, CdSe: PCDTBT e CdSe: PCDTBT: PCBM. ....	99
<b>Tabela 12:</b> Concentrações das soluções e parâmetros de deposição para as camadas ativas contendo CdS. ....	102
<b>Tabela 13:</b> Parâmetros fotovoltaicos extraídos da curva IV para as células de camada ativa, CdS: PCDTBT e CdS: PCDTBT: PCBM. ....	103
<b>Tabela 14:</b> Concentrações da solução e parâmetros de deposição da camada ativa contendo SnS.....	104
<b>Tabela 15:</b> Parâmetros fotovoltaicos extraídos da curva IV para as células de camada ativa, SnS: PCDTBT.....	105

<b>Tabela 16:</b> Concentrações das soluções e parâmetros de deposição para as camadas ativas com $\text{CuS}_2$ . .....	107
<b>Tabela 17:</b> Parâmetros fotovoltaicos extraídos das curvas IV para as células contendo $\text{CuS}_2$ na camada ativa. ....	108
<b>Tabela 18:</b> Concentrações das soluções e parâmetros de deposição para as camadas ativas contendo $\text{FeS}_2$ . ....	109
<b>Tabela 19:</b> Parâmetros fotovoltaicos extraídos das curvas IV para as células com camada ativa contendo $\text{FeS}_2$ . ....	110
<b>Tabela 20:</b> Parâmetros fotovoltaicos extraídos das curvas IV para células feitas sem troca de ligante e com troca de ligante, em estrutura de bicamada. ....	111
<b>Tabela 21:</b> Parâmetros fotovoltaicos extraídos das curvas IV para células feitas sem troca de ligante e com troca de ligante, em estrutura de bicamada. ....	114
<b>Tabela 22:</b> Valores de rugosidade rms das células construídas no trabalho. ....	118

## Lista de Abreviações e Siglas

A – aceitador

A.M. – Massa de ar

AFM - Microscopia de força atômica

a-Si – Silício amorfo

Au - ouro

a.u. – Unidade arbitrária

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

CB – Clorobenzeno

CICS – Disseleneto de cobre, índio e gálio

CdSe – Seleneto de cádmio

CdTe - Telureto de cádmio

D – doador

DI - Deionizada

D<sup>opt</sup> – Diâmetro óptico

DCB – Diclorobenzeno

DRX – Difração de raio X

EG – Etileno glicol

Eg<sup>el</sup> – *Band gap* eletroquímico (*gap* de energia calculado a partir de voltamograma)

Eg<sup>opt</sup> – *Band gap* óptico (*gap* de energia calculado a partir do espectro de absorção)

Eonset – Estrapolação do primeiro pico em comprimento de onda

FC – Ferroceno

FET – Transistor de efeito de campo

FF – Fator de preenchimento (*fill factor*)

FTO - Óxido de estanho dopado com flúor.

FV – Fotovoltaico

FWHM – *Full Width at Half Maximum* (Largura à meia altura)

HCl – Ácido clorídrico

HJB – Heterojunção *bulk*

HNO<sub>3</sub> – Ácido acético

HOMO – orbital molecular ocupado de mais alta energia

I - Corrente

Is – Corrente de saturação  
I<sub>L</sub> – Fonte de corrente  
I<sub>sc</sub> – Corrente de curto circuito  
ITO – Óxido de índio e estanho  
IV – Infravermelho  
J<sub>e,h</sub> – Interação elétron-buraco de Coulomb  
J<sub>sc</sub> – Corrente máxima  
K – Constante de Boltzmann  
LUMO - orbital molecular desocupado de mais baixa energia  
MeOH - Metanol  
MEH PPV - Poli[2-metoxi, 5-(2-etil-heiloxi)p-fenileno vinileno  
MO – Microscopia óptica  
NP – Nanopartículas  
NC - Nanocristais  
OFET – Transistor de efeito de campo orgânico (Organic field effect transistor)  
OPV – Fotovoltaico orgânico (Organic photovoltaic)  
P<sub>máx</sub> – Potência máxima  
PCE – Eficiência de conversão de energia (*Power Conversion Efficiency*)  
PCBM – [6,6]-fenil-C61-ácido butírico metil éster  
P3HT – Poli(3-hexiltiofeno)  
PCDTBT - Poli [N-9'-heptadecanil-2,7-carbazole-alt-5,5- (4 ', 7'-di-2-tienil-2', 1 ', 3'-benzotiadiazol)], Poli [ 9- (1-octilnonil) -9H-carbazole-2,7-diil] -2,5-tiofenodiil-2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil-2,5-tiofenodiil]  
PL - Fotoluminescência  
PPV – Poli(fenilenovinileno)  
Q – Carga elementar  
QD – *Quantum dots*  
QE – Eficiência quântica  
RMS - Rugosidade Quadrática Média  
Rs – Resistência em série  
Rsh – Resistência em paralelo  
S - Enxofre

Si – Silício

SnO<sub>x</sub> – Óxido de estanho

Te – Telúrio

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

TiO<sub>x</sub> – Óxido de titânio

Tipo n – Material do tipo doador de elétrons

Tipo p – Material do tipo aceitador de elétrons

TBP-Se – Seleneto de tributilfosfina

TBP-Te – Telureto de tributilfosfina

T<sub>g</sub> - Temperatura de transição vítrea, (do inglês *glass transition temperature*)

TGA – Termogravimetria

TOF – Tempo de voo (*Time of Flight*)

UV - Ultravioleta

V - Tensão

## Sumário

Capítulo I - Introdução.....	23
I. Introdução.....	24
I.1. Energia Solar Fotovoltaica.....	24
I.2. Células Solares de Terceira Geração.....	26
I.3. Objetivos.....	30
I.3.1. Organização do Trabalho.....	31
Capítulo II – Materiais e Métodos.....	32
II. Materiais e Métodos.....	33
II.1. Materiais.....	33
II.2. Métodos.....	33
II.2.1. Métodos de caracterização.....	34
II.2.1.1. UV-VIS-NIR.....	34
II.2.1.2. Fotoluminescência (PL).....	35
II.2.1.3. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	35
II.2.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	36
II.2.1.5. Voltametria Ciclica.....	36
II.2.1.6. Espectroscopia de Infravermelho.....	37
II.2.1.7. Microscopia Optica.....	38
II.2.1.8. Perfilometria.....	38
II.2.1.9. Difração de Raio X.....	38
II.2.1.10. Termogravimetria.....	38
Capítulo III- Quantum Dots de CdSe e CdTe.....	39
III. Quantum Dots de CdSe e CdTe.....	40
III.1. Introdução.....	40
III.2. Experimental.....	42
III.2.1. Síntese QD de CdSe.....	42
III.2.2. Síntese QD de CdTe.....	43

III.2.3.	Troca de Ligante .....	43
III.2.3.1.	Troca de ligante em filme de CdSe.....	44
III.3.	Resultados e Discussões.....	44
III.3.1.	Síntese QD de CdSe.....	45
III.3.3.	Troca de Ligante .....	57
III.3.3.1.	Troca de ligante em filme de CdSe.....	58
III.4.	Conclusões .....	61
Capítulo IV - Quantum Dots de Sulfetos Metálicos: CdS, SnS, FeS <sub>2</sub> e CuS <sub>2</sub> .....		62
IV.	Quantum Dots de Sulfetos Metálicos: CdS, SnS, FeS <sub>2</sub> e CuS <sub>2</sub> .....	63
IV.1.	Introdução.....	63
IV.2.	Experimental.....	63
IV.2.1.	Síntese QDs de SnS (Sulfeto de Estanho).....	64
IV.2.2.	Síntese QDs de CuS <sub>2</sub> (Sulfeto de Cobre II).....	65
IV.2.3.	Síntese QDs de FeS <sub>2</sub> (Sulfeto de Ferro II) .....	65
IV.2.4.	Síntese QDs de CdS (Sulfeto de Cádmio) .....	66
IV.3.	Resultados e discussões .....	66
IV.3.1.	Síntese QDs de Sns.....	66
IV.3.2.	Síntese QDs de CuS <sub>2</sub> (Sulfeto de Cobre II).....	70
IV.3.3.	Síntese QDs de FeS <sub>2</sub> (Sulfeto de Ferro II) .....	72
IV.3.4.	Síntese QDs de CdS (Sulfeto de Cádmio) .....	75
IV.4.	Conclusão.....	79
Capítulo V – Montagem e Caracterização das Células Fotovoltaicas .....		80
V.	Montagem e Caracterização das Células Fotovoltaicas.....	81
V.1.	Introdução à caracterização elétrica das células FVs .....	81
V.2.	Métodos .....	85
V.2.1.	Métodos de preparo dos substratos dos dispositivos .....	85
V.2.1.1.	Gravação eletrodo de ITO.....	85

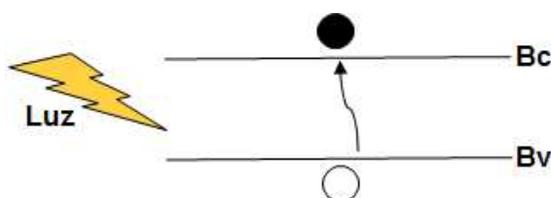
V.2.2. Método de Construção dos dispositivos Fotovoltaicos .....	88
V.2.2.1. Camada Ativa.....	89
V.2.2.2. Deposição camada ativa por <i>spin coating</i> .....	90
V.2.2.3. Deposição por spray .....	92
V.2.3. Células de Referência .....	93
V.2.4. Células Invertidas (com eletrodo de FTO) .....	94
V.2.5. Caracterização Elétrica das Células Fotovoltaicas .....	95
V.3. Resultados e Discussões.....	96
V.3.1. Células de Referência .....	96
V.3.2. Células Fotovoltaicas.....	98
V.3.2.1. Células com camada ativa de estrutura HJB .....	98
V.3.2.1.1. Camada ativa utilizando QD de CdSe .....	98
V.3.2.1.2. Camada ativa utilizando QD de CdS .....	101
V.3.2.1.3. Camada ativa utilizando QD de SnS .....	104
V.3.2.1.4. Camada ativa utilizando QD de CuS <sub>2</sub> .....	106
V.3.2.1.5. Camada ativa utilizando QD de FeS <sub>2</sub> .....	108
V.3.2.2. Células com camada ativa em estrutura de Bicamada .....	110
V.3.3. Células Invertidas (com eletrodo de FTO) .....	116
V.3.4. Conclusões.....	119
Capítulo VI – Considerações Finais e Perspectivas .....	121
Bibliografia .....	124
Apêndices.....	137
A.I. Troca Ligante em Solução.....	138
A.II. Corrosão FTO .....	140
A.III. Adição e aplicação das camadas de TiOx e de SnOx.....	141
A.IV. Mobilidade de Cargas (Tempo de Voo – TOF) .....	144
A.V. Conclusões.....	148

# **Capítulo I - Introdução**

## I. Introdução

### I.1. Energia Solar Fotovoltaica

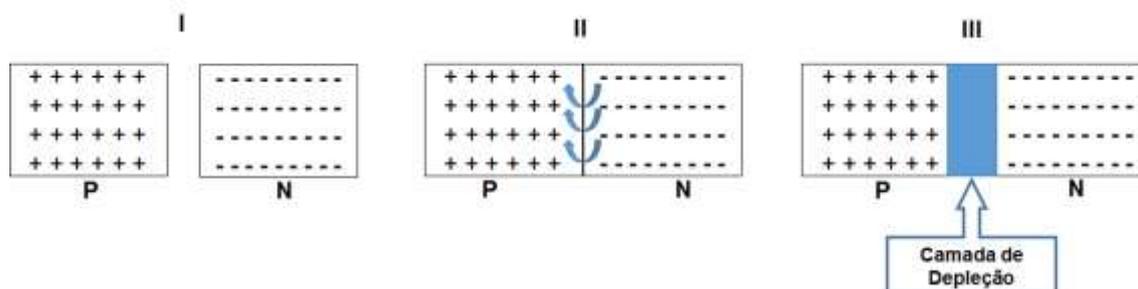
Em poucas palavras, a energia solar fotovoltaica (FV) é aquela que transforma a radiação solar diretamente em energia elétrica. O efeito FV ocorre de forma que o material exposto a luz tem seus elétrons excitados da banda de valência (BV) para banda de condução (BC) (Figura 1), e na presença de dois eletrodos (anodo e catodo) resulta em formação de tensão elétrica e, conseqüentemente, em corrente de elétrons [1].



**Figura 1:** Ilustração da condução de carga da banda de valência para a banda de condução, no processo de fotogeração.

A descoberta do efeito FV teve primeira aparição em 1839 com Edmond Becquerel, que observou uma diferença de potencial em placas metálicas mergulhadas em eletrólito e exposta a luz [2]. Porém o primeiro dispositivo FV foi publicado em 1877 por W. G. Adams e R. E. Day, apresentando eficiência de conversão de 0,5 %, referente à célula composta de filme de selênio [3]. Mais adiante em 1953, o químico Calvin Fuller, iniciou o processo de dopagem de placas de silício, permitindo assim filmes de cargas positivas (tipo p), e seguindo suas instruções o físico Gerald Pearson obteve placas de silício com superfície com excesso de elétrons livres através de dopagem em banho de lítio, resultando em material com cargas negativas (tipo n). Logo, foi criada a primeira célula solar de silício, onde a junção das placas de silício dopadas do tipo p e tipo n (junção p-n) formam um campo elétrico quando exposto ao sol [4] [5]. No mesmo período Shockley publicou a teoria da junção p-n [6].

A junção p-n funciona de modo que ao se juntar um material do tipo p, onde se tem buracos (falta de elétron na camada de valência) com um material do tipo n, onde se tem elétrons livres, os elétrons livres e buracos mais próximos do centro dessa junção se recombinam e tornam-se estáveis. Essa região estável recebe o nome de camada de depleção [7] [8] (Figura 2).



**Figura 2:** Passo a passo junção p-n. I: materiais p e n separados; II: junção dos materiais do tipo p e tipo n e transição dos elétrons livres (material tipo n) para os buracos (material tipo p), momento de recombinação das cargas mais próximas do centro; III: em azul camada de depleção, onde as cargas recombinadas são estáveis [8].

Apenas os portadores criados na camada de depleção contribuem para a fotocorrente [7]. Quando a junção p-n é exposta a fótons (luz, no caso dos materiais fotovoltaicos) com energia maior que a banda proibida (ou *band gap*<sup>1\*</sup> -  $E_g$ , que é a quantidade de energia necessária para transição eletrônica) ocorre a geração de pares elétrons-buraco (éxcitons), gerando uma corrente através da junção. Se esta junção p-n está ligada entre dois eletrodos (anodo e catodo) externamente, haverá geração de corrente, onde para cada elétron que sai da célula fotovoltaica há um outro que retorna da carga para substituí-lo [6].

Desde então o estudo em efeito fotovoltaico vem crescendo e se aprimorando, não apenas para a obtenção de maior conversão de energia (aumento de eficiência) mas também redução de peso, redução de custo e aumento no tempo de vida dos dispositivos FV. Com isso além do pioneiro silício (Si) vem sendo estudados outros materiais para aplicação em FV e atualmente se criou três grandes frentes em FV, chamadas de primeira, segunda e terceira geração.

A primeira geração é representada pelas células de Si cristalino e suas principais características são, material inorgânico, *wafers* ligados, altas eficiências, alto custo e são rígidas. A tecnologia representa 90 % do mercado de painéis FV e produz painéis solares estáveis e com altas eficiências, chegando próxima de 20 % [9].

<sup>1</sup> \**Band gap*: quantidade de energia necessária para que o elétron efetue transição da banda de valência para a banda de condução

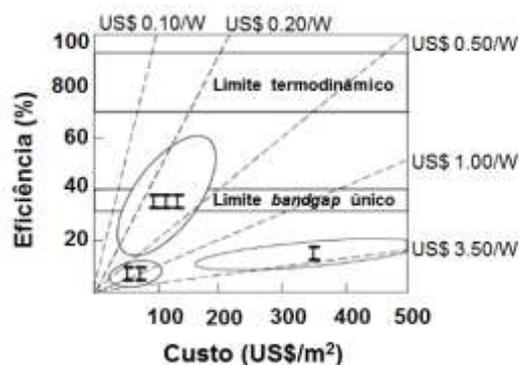
A segunda geração é caracterizada por filmes finos inorgânicos, os principais materiais que a representam são o silício amorfo (a-Si), telureto de cádmio (CdTe) e disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS). A eficiência máxima de conversão desses dispositivos está entre 12 e 16%, porém o custo de manufatura e instalação, comparados com a de primeira geração, é mais baixo. Outra vantagem importante é que essas células podem ser produzidas sobre substratos flexíveis e leves.

E as de terceira geração, que serão estudadas neste trabalho, são descritas com mais detalhes no item a seguir.

## **I.2. Células Solares de Terceira Geração**

As células de terceira geração são representadas principalmente por materiais orgânicos (OPV) e pontos quânticos (ou *quantum dots* - QD). Os materiais orgânicos, que constituem as células de terceira geração, são baseados em moléculas individuais, que são ligadas umas às outras por forças intermoleculares fracas. Estas estruturas moleculares apresentam características únicas [10], que oferecem vantagens para utilização em OPVs [9]. Pode se evidenciar o fato desses materiais apresentarem coeficiente de absorção extremamente altos na faixa visível do espectro da luz e por isso possibilitam a utilização de filmes bastante finos, na faixa de nm [11] e com isso a energia de excitação não precisa percorrer longas distâncias.

As células FV desse grupo apresentam, ainda, mais baixa eficiência comparando com as células das outras duas gerações, alcançando eficiência máxima ao redor de 9 % [12] [13]. Relacionando-se ainda com as duas primeiras gerações, sabe-se que se a eficiência puder ser aumentada, através do avanço da tecnologia aplicada nas células de terceira geração, muito mais baixos custos serão possíveis, mesmo se houver um aumento moderado no custo de processamento por área [14] (Figura 3).



**Figura 3:** Análise comparativa de custo/eficiência das três gerações de fotovoltaicos (figura adaptada de [14]).

Inicialmente as células OPV eram construídas em uma única camada de material orgânico entre os dois eletrodos e recebiam o nome de Schottky, porém esse modelo de dispositivo se mostrou bastante ineficiente devido a geração de cargas ocorrer apenas na fina camada próximo a interface orgânico-metal, limitando assim a geração de cargas fotogeradas [5] [14].

Em 1986, Tang apresentou a primeira célula fotovoltaica orgânica, de junção p-n, onde foi aplicado a metodologia de bicamada, duas camadas de dois diferentes materiais orgânicos, alcançando uma eficiência de conversão de 1 % [11]. Desde então significantes avanços foram feitos, resultando em estratégias de melhorias para esses dispositivos, à base de polímeros conjugados, fulerenos, óxidos metálicos sensibilizados por corantes, *quantum dots* (QD), entre outros.

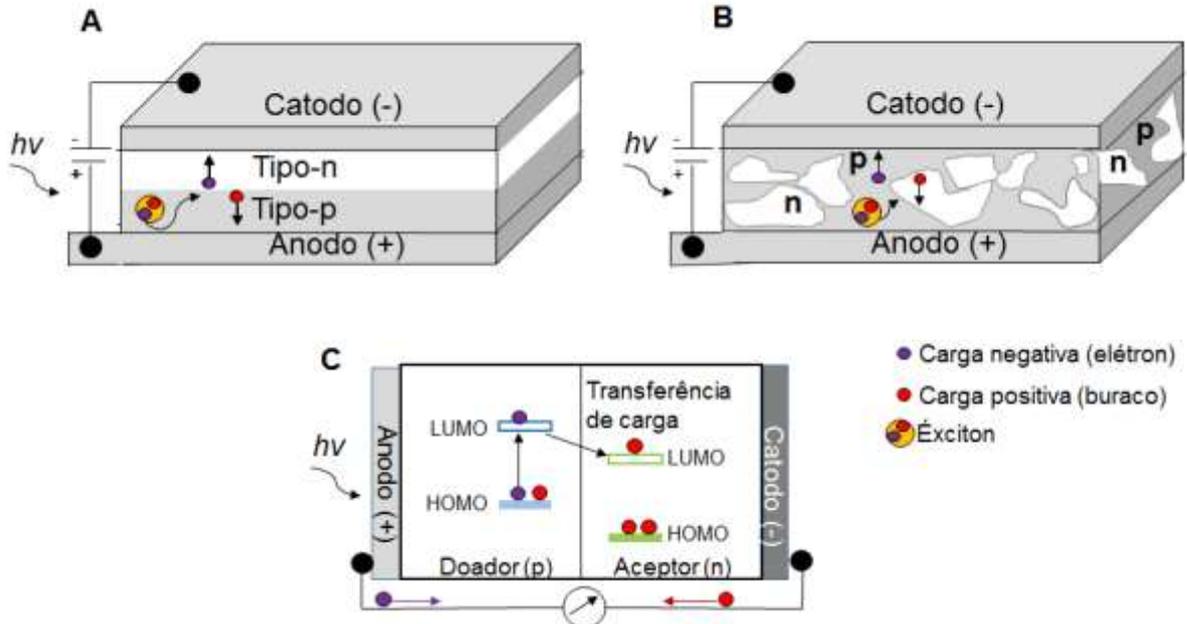
É importante ressaltar que as células solares orgânicas funcionam de maneira diferente das inorgânicas. Para as células inorgânicas, a absorção de energia através da luz maior que o *gap* do semiconductor resulta em pares elétron-buracos livres que são separados pelo campo elétrico formado na região espaço carga na interface entre os semicondutores (tipo-p e tipo-n). Enquanto na célula solar orgânica, a absorção de luz, maior do que o *gap* do semiconductor, resulta na formação de pares elétron-buraco ligados entre si, chamados de *éxcitons*, esses se dissociam de forma que o material doador promove um elétron, do seu orbital HOMO<sup>2\*</sup> para o LUMO, que na sequência é transferido para o LUMO<sup>\*\*</sup> do aceptor deixando uma carga positiva

<sup>2\*</sup> HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital* ou, orbital molecular de mais alta energia, ocupado por pelo menos um elétron;

<sup>\*\*</sup> LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* ou, orbital molecular de mais baixa energia, não ocupado por elétrons.

(buraco) no material doador e um elétron extra no material aceitador. As cargas geradas são transportadas e coletadas nos eletrodos opostos (catodo ou anodo), gerando corrente fotoelétrica [15] (Figura 4-c). Para que a dissociação desses éxcitons seja eficiente, deve-se considerar que o comprimento de difusão dos éxcitons está na ordem de 10-20 nm [16].

Inicialmente a camada ativa das células de terceira geração eram construídas com estrutura chamada bicamada, (Figura 4-a) onde os materiais p e n são depositados separadamente, um sobre o outro. Logo, a região espaço-carga existe apenas na interface desses materiais, limitando a geração dos éxcitons. Para que a região espaço-carga pudesse ser aumentada e conseqüentemente para que os éxcitons se dissociem de maneira eficiente, os materiais doadores e aceptores passaram a ser depositados misturados, em uma única camada, [5] essa metodologia recebe o nome de heterojunção *bulk* (HJB), (Figura 4-b) que também tem a característica de absorver maior quantidade de fótons em relação a região espaço-carga, sendo possível maior captação de luz [17] [18].



**Figura 4:** Esquema para geração de éxcitons e cargas, na presença de luz, para célula construída em estrutura de bicamada (A) e para heterojunção *bulk* (B). Transferência de cargas e geração de corrente em dispositivos OPV (C).

A combinação de materiais doadores e aceptores de elétrons em uma única camada originou a pesquisa e desenvolvimento de dispositivos contendo polímeros condutores como material doador (p) e fulerenos como material aceitador (n). Essa

combinação alavancou grande avanço nos dispositivos FV orgânicos de terceira geração e a partir da evolução do sistema, através da escolha/mudança de polímeros, solventes, morfologia da camada ativa, condições de deposição, espessura do filme, tratamentos térmicos [19] [20], entre outros parâmetros, pode-se evoluir no resultado final de eficiências dos dispositivos.

A primeira publicação que mostrou a funcionalidade de camada ativa composta por polímero/fulereno para OPV, feito em bicamada, foi em 1993 por Saricftci e seus parceiros, onde relatam a transferência de elétrons fotoinduzida reversível na interface do polímero *poly[2-methoxy, 5-(2-ethyl-heyloxy)p-phenilene vinylene]* (MEH-PPV) para o fulereno C<sub>60</sub>, observada através da diminuição ou extinção (*quenching*) de luminescência [21].

Em 1996, Halls mostrou que células OPV fabricadas a partir do polímero conjugado *poly(phenylenevinylene)* (PPV) e o fulereno C<sub>60</sub>, obteve eficiência menor do que 0,1 %, *fill factor* (FF) de 0,48 e eficiência quântica (QE), que representa os elétrons recolhidos por fóton incidente, de 9 %. Com estudo aprofundado de suas células observou que o espectro fotocorrente era inversamente proporcional com o espectro de absorção do polímero, indicando que a luz tem que chegar à interface C<sub>60</sub>/PPV, (depositados em bicamada) para gerar fotocorrente [22].

Pettersson e seus parceiros em 1999 [23] estudaram a intensidade do campo óptico de uma camada ativa em bicamada modificando a espessura de deposição dos materiais. Através das variações realizadas, puderam otimizar valores de espessura para se obter maior separação de cargas, chegando a valores de 40 nm para o polímero e 31 nm para o fulereno, alcançando QE de 21 %.

O fato de a região de formação dos éxcitons ser pequena, apenas na junção p-n para as células de estrutura bicamada, fez com que pesquisas onde os materiais p e n ficam dispersos em uma única camada, HJB, viesse à tona em 1994 por YU, *et al.* Sua célula composta por MEH-PPV e C<sub>60</sub> apresentou fotossensibilidade de 5,5 mA/W. E em 1995 após avanços no aumento de solubilidade para moléculas derivadas de C<sub>60</sub>, YU, *et al* repetindo processo de fabricação, agora com derivado de fulereno, obteve resultados de QE de 29% e PCE (*power conversion efficiency*) de 2,9% [24].

Sabe-se que a morfologia da camada ativa dos dispositivos FVs de HJB é de grande importância para um bom funcionamento, pois defeitos podem diminuir o FF e aumentar a resistividade do dispositivo [25]. Leva-se em conta o solvente

utilizado, a concentração dos materiais, a espessura, tratamentos térmicos, entre outros. Defeitos na cadeia polimérica e a influência de diferentes solventes na estrutura cristalina do fulereno PCBM (*[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester*) foram estudados por Hummelen, chegando a eficiência de 3 % para células OPV de camada ativa de MDMO-PPV:PCBM em solvente clorobenzeno (CB). O solvente, CB, foi utilizado por apresentar benefícios no transporte de buracos no doador de elétrons e também para se obter uma morfologia com funcionalidade ótima [25]. Já em 2005 Li, G. *et al.* estudaram o efeito de *annealing* e da taxa de deposição para células OPV de camada ativa P3HT (*poly(3-hexylthiophene)*):PCBM de HJB, resultando em aumento significativo do FF, (67 %) diminuição da resistência em série e PCE de 4.4% [20]. Atualmente com a utilização do polímero PCDTBT ((poly [N-900-heptadeca-nyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(40,70-di-2-thienyl-20,10,30-benzo-thiadiazole)]) e PCBM, Abdullah, S.M. e colegas alcançaram um PCE de 9,3% [12].

### **I.3. Objetivos**

- Sintetizar, caracterizar e estudar o comportamento e aplicabilidade de QDs de CdSe, CdTe, CdS, SnS, FeS<sub>2</sub> e CuS<sub>2</sub>;
- Aplicação desses NCs na camada ativa de FVs de terceira geração (sendo aplicados juntamente com polímero conjugado (híbrida) ou em mistura de dois QDs);
- Estudar o efeito do ácido esteárico (SA) nas sínteses dos QDs de CdSe e CdTe;
- Estudar o efeito da troca de ligante (partindo do ligante esteárico para o ligante enxofre) nos NCs de CdSe.

### **Desafios do trabalho**

- Controle de parâmetros durante a síntese (tempo, temperatura, controle de umidade e de atmosfera, utilização de produtos adequados e principalmente cuidado com a purificação, limpeza e estocagem do produto final);
- Escolha do solvente mais adequado para a solubilidade de cada material e o ajuste da concentração das soluções;
- Processo de construção da geometria das células, levando em conta a fotogração, o alinhamento e a corrosão realizados no substrato de vidro com ITO (óxido de estanho e índio) e com FTO (óxido de estanho e fluor);

- Estudo e caracterização de cada camada dos dispositivos, levando em conta principalmente a espessura e a morfologia.

### I.3.1. Organização do Trabalho

Na sequência é apresentada a distribuição dos capítulos e fluxograma (Figura 5) que mostra esquematicamente a estrutura utilizada no trabalho.

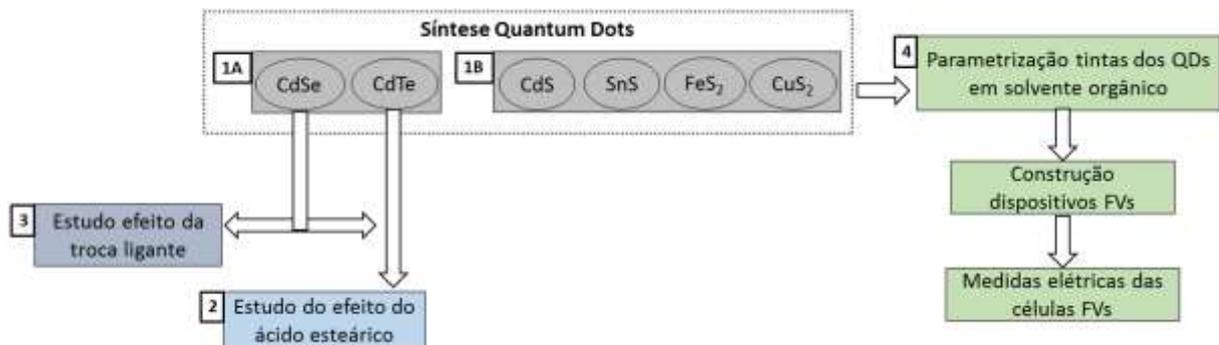
O Capítulo I é composto de uma introdução geral sobre células fotovoltaicas com foco nas células solares de terceira geração;

No Capítulo II são exibidos os materiais e métodos aplicados no trabalho;

O Capítulo III introduz os QDs e traz as metodologias de síntese e os resultados obtidos para os CdSe e CdTe;

Já no Capítulo IV são apresentados os QDs de sulfetos metálicos (CdS; SnS; FeS<sub>2</sub> e CuS<sub>2</sub>), seus processos de síntese, caracterizações e resultados obtidos;

O processo de montagem e caracterização das células fotovoltaicas são apresentados no Capítulo V, seguido das referências bibliográficas e apêndices.



**Figura 5:** Fluxograma da estrutura do trabalho dividido em 4 principais blocos de tarefas realizadas.

# **Capítulo II – Materiais e Métodos**

## II. Materiais e Métodos

Neste Capítulo são apresentados os materiais e métodos aplicados no trabalho, incluindo também as equações utilizadas e explicações de como realizar cálculos.

### II.1. Materiais

Todos os materiais utilizados no trabalho estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1:** Materiais utilizados durante o trabalho, sinalizados quanto a sua pureza e marca.

<b>Composto/Reagente</b>	<b>Origem</b>	<b>Pureza</b>
Tributilfosfina (TBP)	Sigma Aldrich	97%
Estearato de ferro	Sigma Aldrich	97%
Estearato de estanho	Sigma Aldrich	> 90 %
Selênio (Se)	Sigma Aldrich	99,99%
Telúrio (Te)	Sigma Aldrich	99,997 %
Ácido Esteárico (SA)	Sigma Aldrich	> 95 %
Hexadecilamina (HDA)	Sigma Aldrich	90%
Óxido de Cádmio (CdO)	Sigma Aldrich	99,90%
Difenil éter	Sigma Aldrich	> 99 %
Enxofre (S)	Sigma Aldrich	> 99 %
Sulfeto de amônia - (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	Sigma Aldrich	99,5 %
Cálcio (pedaços)	Kurt J. Lesker Company	99,5 %,
Alumínio (fio)	Sigma Aldrich	100,00%
PCDTBT	Ossila	98 %
PCBM	Ossila	99,9 %
Octadecanotiol	Sigma Aldrich	98%
Octadeceno (ODE)	Sigma Aldrich	≥99.5%
Octadecano (ODO)	Sigma Aldrich	99%
Acetona	Chemco	PA
Tolueno	Dinâmica	99,50%
Metanol	CRQ	99,8 %,
Acetonitrila	Sigma Aldrich	99,8 %,
1,2 diclorobenzeno	Sigma Aldrich	> 99%
Vidro com ITO	Corning - EAGLEXGTM	*
Vidro com FTO	SOLARONIX	**
PEDOT:PSS	H.C. Stark	***

\* Resistividade 9-15 ohm/ sq

\*\* Resistividade 22 ohm/ sq

\*\*\* VP AI 4083

### II.2. Métodos

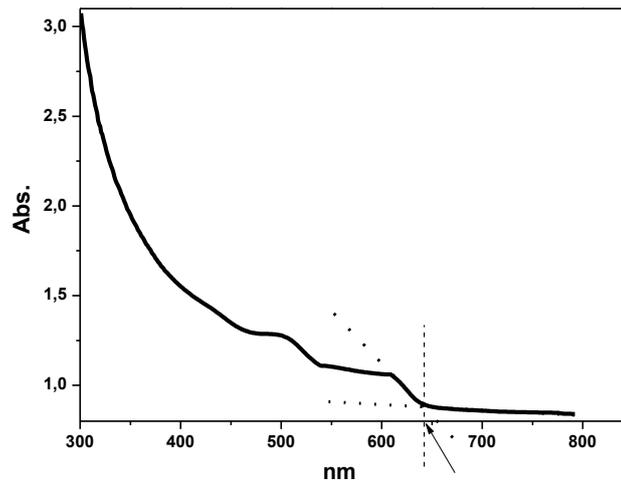
Neste item são apresentados todos os métodos de caracterização utilizados no trabalho e o detalhamento dos cálculos realizados através de resultados obtidos destas caracterizações.

## II.2.1. Métodos de caracterização

### II.2.1.1. UV-VIS-NIR

Análises de absorção e transmissão em solução e filme foram feitas usando um espectrômetro UV-Vis-NIR (Perkin Elmer *Instrument Lambda 900*). Utilizou-se cubetas de quartzo (Qualividros distribuidoras LTDA – tipo QS-4) e substratos de quartzo (PGO-Præzisions Glas & Optik GmbH). Pela análise de absorção é possível obter o valor de *band gap* óptico ( $E_{g}^{opt}$ ). Para isso é retirado o valor do pico de máxima absorção à partir de uma reta feita da prolongação do pico de absorção com maior comprimento de onda ( $\lambda$ ) do espectro (mostrado na Figura 6 - reta pontilhada). Quando essa reta estiver em interseção com o eixo X é possível encontrar o valor de  $\lambda_{onset}$  em nm, através da fórmula apresentada na Equação 1.

$$[1] \quad E_{g}^{opt} = 1240 / \lambda$$



**Figura 6:** Demonstração de como traçar as retas no espectro de absorção para encontrar o valor de  $\lambda_{onset}$  em nm e calcular o  $E_{g}^{opt}$ .

Através da banda de máxima absorção é possível também calcular o tamanho dos NCs, de CdSe e CdTe, pelo diâmetro óptico ( $D^{opt}$ ). Para realizar esse cálculo é necessário aplicar o valor do máximo  $\lambda$  nas Equações 2 e 3, para CdSe e CdTe respectivamente [26].

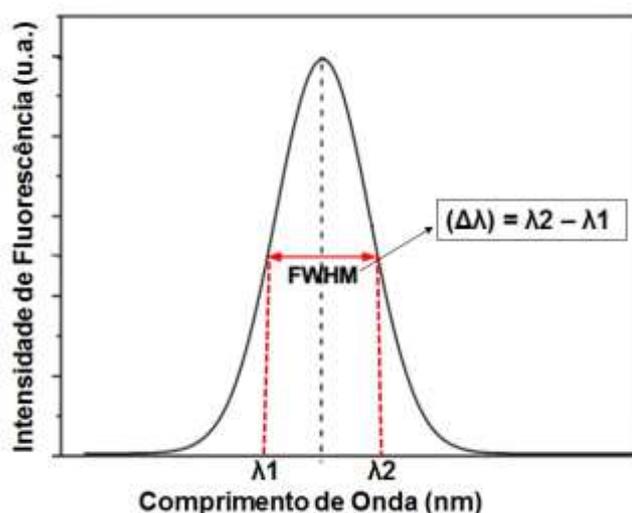
$$[2] \quad D^{opt} = (1,6122 \times 10^{-9}) \lambda^4 - (2,6575 \times 10^{-6}) \lambda^3 + (1,6242 \times 10^{-3}) \lambda^2 - (0,4277) \lambda + (41,57)$$

$$[3] \quad D^{opt} = (9,8127 \times 10^{-7}) \lambda^3 - (1,7147 \times 10^{-3}) \lambda^2 + (1,0064) \lambda - (194,84)$$

### II.2.1.2. Fotoluminescência (PL)

Espectros de fotoluminescência (PL) foram adquiridos em espectrofluorímetro (Perkin Elmer precisely – LS45). A análise foi realizada a partir de soluções dos NCs em tolueno (1 mg/ mL), cubeta de quartzo e temperatura ambiente.

A fotoluminescência foi medida excitando os materiais a serem estudados com uma radiação luminosa e analisando o seu espectro de emissão. Através do pico de emissão é possível se obter a largura à meia altura, ou FWHM (*Full Width at Half Maximum*). O FWHM fornece informações a respeito do tamanho dos NCs, relacionado com a largura dos picos de emissão [27]. Para calcular o valor de FWHM é necessário achar o centro do pico de emissão (altura máxima /2 – indicada com seta na Figura 7), prolongar uma reta neste ponto até que encoste nas laterais do pico e rebatê-los até o eixo X (comprimento de onda – retas tracejadas), assim serão encontrados os valores de  $\lambda_2$  e  $\lambda_1$ . A diferença entre os dois comprimentos de onda ( $\Delta\lambda$ ) fornece o valor de FWHM.



**Figura 7:** Demonstração de como calcular o valor de FWHM através do pico de emissão.

### II.2.1.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)

As análises de microscopia de força atômica revelam informações sobre a morfologia e superfície da amostra, indicando importantes características da superfície do material que será a responsável pela interface com o próximo material que venha a ser depositado na sequência de montagem dos dispositivos.

As imagens de AFM foram realizadas utilizando um microscópio modelo EasyScan 2 (Nanosurf AG, Liestal Switzerland), aplicando o método de contato

intermitente (*tapping*) e foram analisadas utilizando o Software WSxM 5.0 Nanotec Electronica S.L. (HORCAS, *et al.*, 2007).

#### II.2.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As micrografias foram obtidas no ILLNS do Sincontron no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do LNNano (realizadas pela própria autora deste trabalho, que foi previamente treinada). Usou-se um microscópio TEM FEG (Microscópio Eletrônico com Emissão de campo) modelo JSM 6330F da JEOL para imagens de alta resolução e EDS. Os QDs foram solubilizados em tolueno (1 mg/ mL) e as amostras foram preparadas a partir da evaporação de 4  $\mu$ L desta solução sobre grade de cobre (300 *mesh*). Antes das medidas o material orgânico, presente na amostra, foi eliminado por aplicação de plasma (Plasma Cleaner (Fischione Instruments) Model 1020; 75 % argônio e 25 % oxigênio; por 7 segundos).

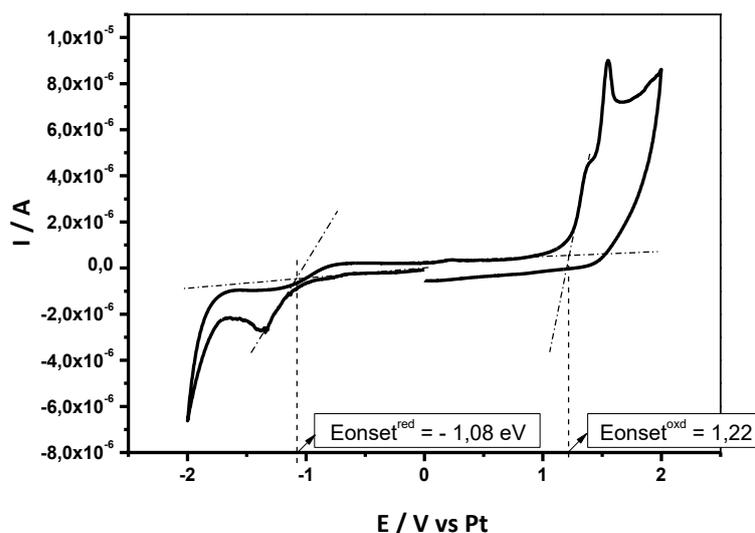
#### II.2.1.5. Voltametria Cíclica

As propriedades eletroquímicas dos materiais foram investigadas por voltametria cíclica em solução. Foi utilizado como eletrólito suporte acetona nitrila com TBAPF6 (0,1 M), faixa de potencial de - 2,5 à 2,5 V e velocidade de varredura de 100 mV.s<sup>-1</sup> com uma célula de três elétrodos. Eletrodos de disco de platina (Pt) foram usados como eletrodo de trabalho e contra, e fio de platina como eletrodo de referência. As medidas foram realizadas usando potenciostato/ galvanostato Autolab da Metrom. Esta análise foi feita, principalmente, para conhecimento dos valores energéticos, HOMO, LUMO e *band gap* eletroquímico ( $E_{g}^{el}$ ) dos materiais sintetizados. Os cálculos são feitos partindo de valores retirados dos picos de redução e oxidação do voltamograma. Estes valores são retirados da intersecção da melhor reta traçada desde o início da corrida do voltamograma com a reta da extensão do primeiro pico da oxidação ( $E_{onset}^{oxi}$  para cálculo do HOMO – Equação 4) e da redução ( $E_{onset}^{red}$  para cálculo do LUMO – Equação 5). Para encontrar o valor do  $E_{g}^{el}$  do material, deve-se subtrair os valores de  $E_{HOMO}$  e  $E_{LUMO}$  (equação 6) [28]. A ilustração (Figura 8) e as fórmulas para os cálculos são representadas a seguir (considerando o nível de energia do ferroceno (Fc)<sub>5,1</sub> no vácuo):

$$[4] \quad E_{HOMO} = - (E_{onset}^{oxi} vs Fc + / Fc + 5,1(eV))$$

$$[5] \quad E_{LUMO} = - (E_{onset}^{red} vs Fc + / Fc + 5,1(eV))$$

$$[6] \quad E_{g}^{el} = E_{HOMO} - E_{LUMO}$$



**Figura 8:** Demonstração de como encontrar os valores de  $\text{onset}^{\text{red}}$  e  $\text{onset}^{\text{oxi}}$  para realização dos cálculos dos valores energéticos (HOMO, LUMO e  $E_{\text{g}}^{\text{el}}$ ) dos materiais sintetizados através do voltamograma.

Na sequência o exemplo do cálculo feito para o caso da Figura 8, utilizando as Equações 4, 5 e 6, para se obter os valores de HOMO, LUMO e  $E_{\text{g}}^{\text{el}}$ , respectivamente.

$$[4] \quad E_{\text{HOMO}} = - (E_{\text{onset}}^{\text{oxi}} \text{ vs Fc } + / \text{ Fc } + 5,1(\text{eV}))$$

$$E_{\text{HOMO}} = 1,22 \text{ eV} + 5,1$$

$$E_{\text{HOMO}} = 6,32 \text{ eV}$$

$$[5] \quad E_{\text{LUMO}} = - (E_{\text{onset}}^{\text{red}} \text{ vs Fc } + / \text{ Fc } + 5,1(\text{eV}))$$

$$E_{\text{LUMO}} = (-1,08) + 5,1$$

$$E_{\text{LUMO}} = 4,02 \text{ eV}$$

$$[6] \quad E_{\text{g}}^{\text{el}} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$$

$$E_{\text{g}}^{\text{el}} = 6,32 \text{ eV} - 4,02 \text{ eV}$$

$$E_{\text{g}}^{\text{el}} = 2,3 \text{ eV}$$

### II.2.1.6. Espectroscopia de Infravermelho

Espectroscopia de infravermelho, utilizando a metodologia de reflexão, em equipamento acoplado à microscópio óptico, foi usada para identificação de composto ou investigar a composição da amostra. A análise se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais

correspondem a níveis de energia da molécula. Foi utilizado equipamento de modelo Thermo Scientific – Nicolet iN10.

#### **II.2.1.7. Microscopia Óptica**

A técnica de microscopia óptica (MO) foi empregada para análise da superfície dos filmes. Foi utilizado um microscópio Olympus B51x (Olympus Corp., USA) com e sem luz polarizada, dependendo do filme analisado.

#### **II.2.1.8. Perfilometria**

Análises de espessura dos filmes foram realizadas através de Dektak XT Bruker com ponteira de 2  $\mu\text{m}$  de diâmetro e área de varredura de 1mm.

#### **II.2.1.9. Difração de Raio X**

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP. O difratômetro utilizado é da marca Philips Analytical X Ray, modelo X'Pert-MPD, radiação  $K\alpha$  do cobre com  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$  e os parâmetros aplicados foram: voltagem 40 kV; corrente 40 mA;  $2\theta$  20 – 70 °; passo 0,02 ° e velocidade 0,033 °/s. A análise foi realizada para comprovação da formação dos QDs sintetizados no trabalho.

#### **II.2.1.10. Termogravimetria**

As análises de Termogravimetria (TGA) foram realizadas na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em aparelho Thermogravimetric Analyser TGA 50 da TA Instruments, sob fluxo contínuo de nitrogênio (100 mL/min). As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. A análise foi feita principalmente para conhecimento da estabilidade térmica dos materiais sintetizados no trabalho.

# **Capítulo III- Quantum Dots de CdSe e CdTe**

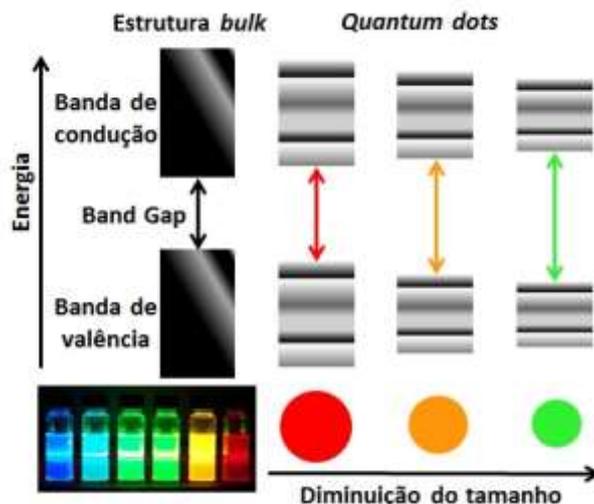
### III. Quantum Dots de CdSe e CdTe

#### III.1. Introdução

O objetivo deste capítulo é estudar o efeito do ácido esteárico (SA) na síntese dos QDs de CdSe e CdTe, podendo chegar a QDs de diferentes tamanhos e consequentemente diferentes comprimentos de onda de absorção. Assim, tornando possível diversas aplicações futuras para estes compostos sintetizados.

QDs são minúsculos cristais com diâmetro na faixa de 2-10 nanômetros (aprox. o tamanho de 10 a 50 átomos) de diâmetro. Devido ao extremamente pequeno tamanho dos cristais, dominam efeitos de confinamento quântico. O confinamento quântico reside no fato de que à medida em que o número de átomos diminui, as bandas de valência e de condução vão ficando com poucos níveis eletrônicos, que se tornam mais parecidas com os níveis dos átomos ou das moléculas do que com as bandas dos semicondutores. Desta forma, os QDs passam a ter também propriedades intermediárias, entre as dos semicondutores macroscópicos e as dos átomos que os constituem [29].

Isso ocorre uma vez que o tamanho do QDs é menor ou igual ao do raio de Bohr de pares elétron-buraco (éxciton) formados através da interação de fótons com o nanocristal (NC). Por causa disto, os estados energéticos dentro dos QD são discretos (similares a um buraco quântico esférico 3-D) onde os níveis de energia são uma função do diâmetro. Quanto maior o diâmetro dos QD menor é a diferença de energia entre os estados energéticos. Logo, mais energia é necessária para excitar o NC, e ao mesmo tempo, mais energia é liberada quando retorna ao seu estado de repouso (Figura 9) [30]. Considerando que muitas propriedades ópticas e eletrônicas são dependentes da energia e da densidade de estados, elas podem ser alteradas controlando-se o tamanho dessas minúsculas partículas [31].



**Figura 9:** Ilustração do comportamento do QD quanto ao seu tamanho, emissão e energia de *gap* [29].

Os NCs semicondutores podem ser produzidos, essencialmente, por métodos de síntese coloidal. Na síntese coloidal, o crescimento do sólido ocorre em solução, esse fenômeno recebe o nome de Teoria da Nucleação, onde dois processos estão envolvidos, a nucleação e o crescimento dos cristais. Durante a reação a concentração da solução deve aumentar rapidamente até que surja um grande número de núcleos que permitem que as partículas cresçam rapidamente, levando a uma diminuição de concentração da solução abaixo do nível de nucleação e se inicia o processo de crescimento dos cristais [32].

As pesquisas sobre a preparação e estudos de QDs surgiram em 1982 [33], porém publicações sobre síntese de NCs de CdSe e CdTe tiveram início na década de 90 [34] [35]. Em 1993, Murray e parceiros [36] apresentaram a síntese coloidal de CdSe a partir da rápida injeção de organometálico,  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ , em solução quente de solvente para nucleação homogênea. Na sequência foi publicada a utilização de CdO como reagente de partida para o precursor de Cd [37] [26] [38] e até hoje é o método mais utilizado para síntese coloidal dos QDs de Cd(x) devido a simplicidade e reprodutibilidade que este procedimento apresenta.

Um ponto importante para a aplicação dos QDs é a troca de seus ligantes, uma vez que durante a formação dos NCs os ligantes utilizados possuem longa cadeia para se obter maior estabilidade, não aglomeração e boa dispersão em solventes apolares. Porém, quando depositados em filme, essa longa cadeia pode prejudicar a interação entre as nanopartículas. Por isso, diversos métodos e materiais para troca

do ligante foram reportados na literatura utilizando: ácidos, aminas, tióis, fosfinas, piridina e ligantes livres de metais [39] [40] [41] [42].

Os QDs sintetizados neste trabalho tiveram como ligante o SA (ligante esteárico). O SA é um ácido graxo saturado com 18 carbonos ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ) e para a troca desse ligante foi escolhido material livre de metal, o  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

### III.2. Experimental

Nesta parte do trabalho foi avaliada a importância do SA no processo de crescimento dos QDs de CdSe e CdTe em síntese coloidal, baseando-se na sua emissão, no comprimento máximo de absorção, no seu diâmetro e seus valores energéticos. Será investigado também o processo de troca de ligante para o QD de CdSe, partindo do ligante esteárico para um ligante de enxofre.

#### III.2.1. Síntese QD de CdSe

Primeiramente foi preparado o precursor de selênio (Se) o seleneto de tributilfosfina (TBP-Se). Em frasco *Schlenk* adicionou-se octadecano (ODO -10 mL); Se (0,79 g, 10 mmol) e TBP (2.96 mL, 12 mmol). A solução foi aquecida à 100 °C sob atmosfera de  $\text{N}_2$  e agitação magnética, que foi mantida até total dissolução do reagente Se (solução amarela transparente). Em paralelo, em um balão de três bocas, adicionou-se óxido de cádmio (CdO - 127 mg, 1 mmol); SA (em três diferentes proporções, em relação ao CdO, 1: 1; 0,5: 1 e 0,1: 1 - % wt); hexadecilamina (HDA - 724,8 mg, 3 mmol) e ODO (10 mL). A solução foi submetida à temperatura de 100 °C, agitação magnética, purga do sistema (ciclo de vácuo e adição de  $\text{N}_2$ ) para retirada de umidade do sistema. A seguir, sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , a temperatura foi aumentada (foram testadas três diferentes temperaturas, sendo, 220 °C, 270 °C e 300 °C) e o precursor de Se (TBP-Se) adicionado (1 mL). A temperatura foi mantida por 90 min. Alíquotas foram retiradas durante a reação para acompanhamento da formação do pico excitônico através de análise de absorção (característico da formação dos QDs) e análise de fluorescência. O produto final foi lavado com tolueno, precipitado em acetona e centrifugado à 5000 rpm por 15 minutos, cada lavagem, até a água mãe ficar totalmente transparente (o processo de síntese foi adaptado de Yu e Bullen [26] [43]. As adaptações realizadas foram a utilização do SA e as proporções e temperaturas aplicadas.

### III.2.2. Síntese QD de CdTe

Para a síntese coloidal de CdTe em um primeiro momento foi preparado o precursor de telúrio (Te), o telureto de tributílfosfina (TBP-Te). Em balão de uma boca sob atmosfera de N<sub>2</sub> e temperatura de 100 °C foi adicionado o solvente ODO (4,82 mL), Te (0,5 mmol, 62,5 mg) e TBP (5,9 mmol, 1,45 mL). A solução foi submetida a agitação magnética até completa dissolução do reagente Te. Em um balão de três bocas foi adicionado CdO (25,6 mg, 0,2 mmol), SA (em três diferentes proporções, referente ao CdO, sendo, 1: 0,2; 0,6: 0,2 e 0,4: 0,2 - % *wt*, e os solventes ODO (10 mL) e octadeceno (ODE - 1 mL) foram incluídos à solução do balão. Essa solução de coloração vermelha foi submetida a aquecimento de 100 °C e a purga do sistema. Depois a temperatura foi aumentada para 300 °C. Quando a reação alcança a temperatura de 230 °C, a solução começa a clarear até ficar transparente (isso indica o momento de interação com o ácido) e à temperatura de 260 °C pode ser vista a formação de partículas de Cd<sup>0</sup> (precipitado cinza). Neste momento o precursor preparado anteriormente, TBP-Te (1.25 mL), é adicionado à reação para iniciar a nucleação dos QDs. [38] Na sequência a coloração da solução muda imediatamente para vermelho. A reação foi mantida por 90 min e na sequência naturalmente resfriada para temperatura ambiente. O produto final foi lavado com tolueno, precipitado com acetona e centrifugado à 5000 rpm. Alíquotas foram retiradas durante a reação para avaliação e acompanhamento dos NCs.

Para os dois casos, CdSe e CdTe, foram realizadas análises de absorção para acompanhamento da formação e crescimento dos nanocristais, foram calculados os valores do *band gap* óptico ( $E_g^{opt}$ ) pelos espectros de absorção (a forma como realizar este cálculo foi descrito na seção II. 2.1. métodos de caracterização). Análise de fotoluminescência (PL) foi feita para investigar a emissão e o FWHM de cada material e TEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão) foi feita para conhecimento do tamanho dos NCs sintetizados.

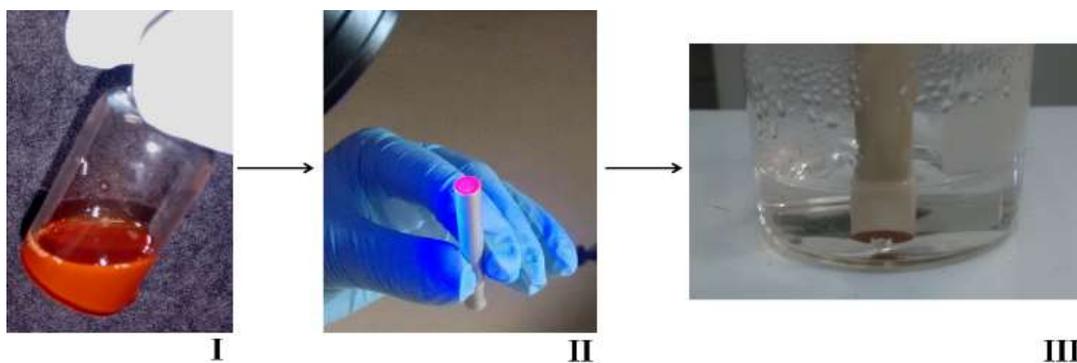
### III.2.3. Troca de Ligante

A troca de ligante foi testada para os QDs de CdSe em filme e em solução, para que posteriormente os dispositivos pudessem ser construídos tanto com

estrutura bicamada (quando a troca foi realizada em filme) e em heterojunção *bulk* (HJB – quando a troca foi realizada em solução).

### III.2.3.1. Troca de ligante em filme de CdSe

Neste trabalho foi realizado a troca do ligante esteárico dos QDs de CdSe, utilizando composto calcogeneto livre de metais,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Para a realização do estudo 15 mg do QD de CdSe foi dissolvido em 1 mL de DCB, permaneceu em banho de ultrassom à 40 °C por 2 horas e foi filtrado (filtro de poro 0,45). Na sequência a solução foi depositada sobre eletrodo de platina (Pt). A troca do ligante foi feita mergulhando o filme em uma solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ : MeOH (0,004 M) à 60 °C por 6 minutos (Figura 10) (processo adaptado de Zhang) [44]. A troca do ligante foi confirmada por análise de FTIR e voltametria cíclica (VC) foi feita para determinar os valores energéticos (*band gap*, HOMO e LUMO) do material antes e depois da troca do ligante. Análise de absorção (UV-Vis) e AFM (microscopia de força atômica) foram realizadas para comparação do comportamento óptico e da morfologia do material respectivamente.



**Figura 10:** (I) Solução do QD de CdSe em DCB; (II) filme de CdSe (iluminado com luz UV) sobre eletrodo de Pt e (III) momento da troca de ligante (filme mergulhado em solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ : MeOH).

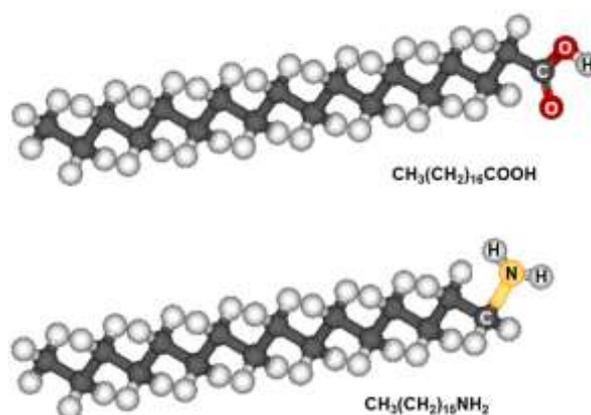
Foi testado outro método de troca de ligante onde o processo é feito em solução do NC. Seguiu-se o procedimento proposto por Nag [39], porém não obteve-se sucesso de troca. A metodologia e resultados obtidos estão disponíveis na seção de Apêndice.

### III.3. Resultados e Discussões

Alguns parâmetros são necessários para a formação dos QDs durante a síntese coloidal. A escolha do solvente utilizado é umas delas, e para este trabalho os solventes ODO e ODE foram selecionados or proporcionarem NCs de alta qualidade,

com tamanho e forma praticamente monodispersos (é possível observar essa distribuição nas imagens de TEM). Além disso, através da injeção à quente do precursor na síntese, é possível controlar a forma *dot* (esférica) dos QDs sintetizados [45] [46] [47] e a purga do sistema e vácuo são importantes na remoção total de água do sistema.

Para o estudo da formação dos QDs de CdSe e CdTe foi escolhido o SA, a escolha foi feita principalmente devido sua longa cadeia saturada de 18 carbonos ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$  – Figura 11) e pelo controle que o ácido tem sobre o crescimento dos NCs durante a síntese [38]. Por outro lado, apenas a utilização do ligante SA pode resultar em produto final com precipitação ruim e de matriz densa, [41] por esse motivo foi adicionado ao precursor de Cd uma amina de cadeia longa, a HDA (Figura 11), que se liga, passivando a superfície, melhorando a precipitação final do NCs (precipitando como um pó), aumentando a solubilidade (solúvel em solventes apolares) e aprimorando suas propriedades de emissão [41] [48] [40].



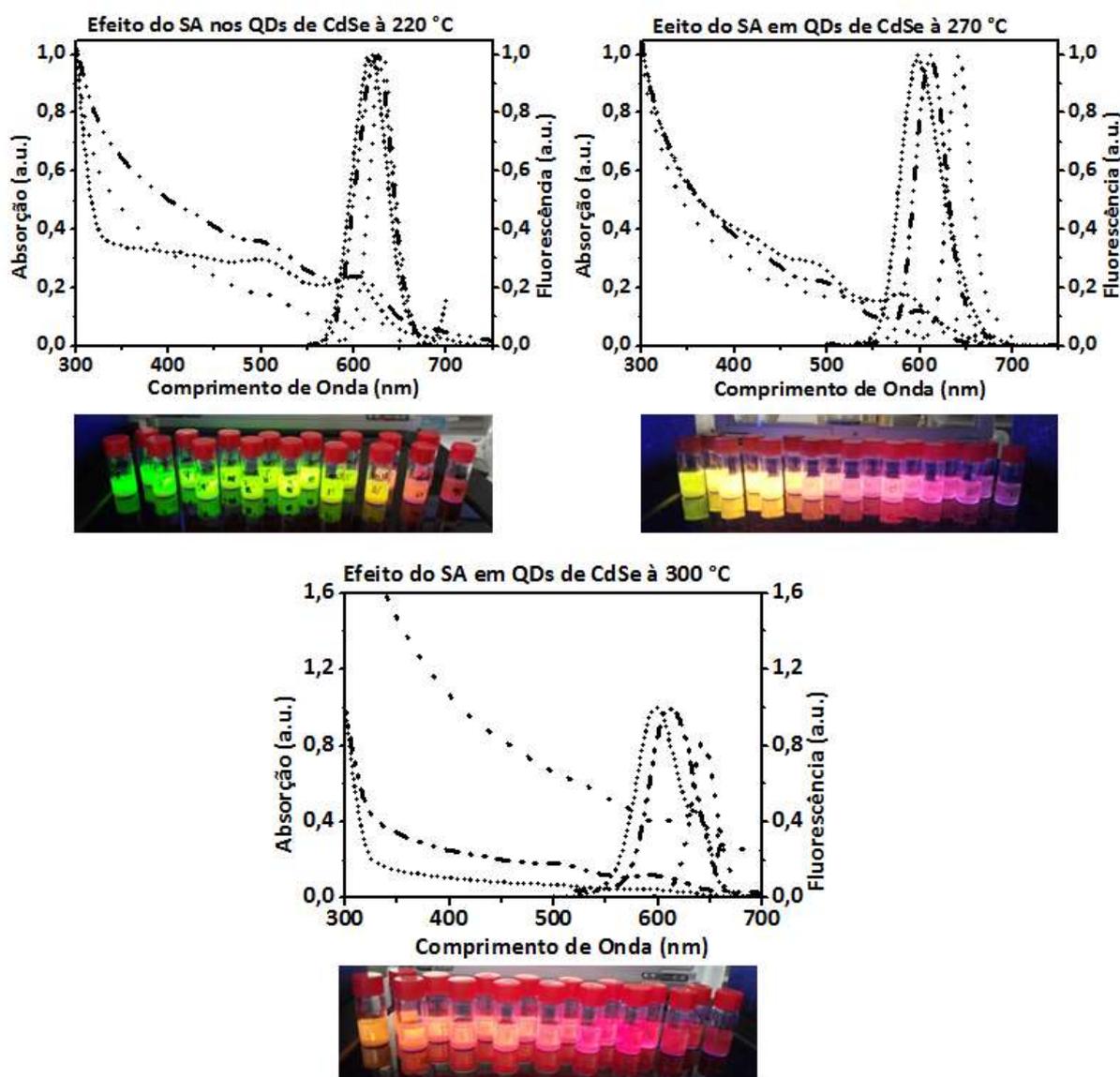
**Figura 11:** Fórmula molecular dos materiais utilizados, como ligante estabilizador. Ácido esteárico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ) e hexadecilamina ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$ ) (Fonte: do Autor).

### III.3.1. Síntese QD de CdSe

Muitos parâmetros são necessários para a formação dos QDs durante a síntese coloidal. A escolha do solvente é uma delas, uma vez que os resultados com ODO e ODE apresentam as melhores qualidades dos NCs sintetizados, com tamanho e forma quase monodisperso (possível observar nas imagens de TEM). Além disso, o método de síntese aplicado neste trabalho preserva a formação dos QDs na forma esférica [45] [46]. A purga do sistema é fundamental para a remoção total de água do sistema. Este trabalho mostra a importância do SA no processo de crescimento dos QDs de CdSe e CdTe por síntese coloidal.

Alíquotas foram retiradas durante a síntese para acompanhamento da formação e crescimento dos QDs. Essas alíquotas foram caracterizadas por espectroscopia de absorção e de fotoluminescência (PL).

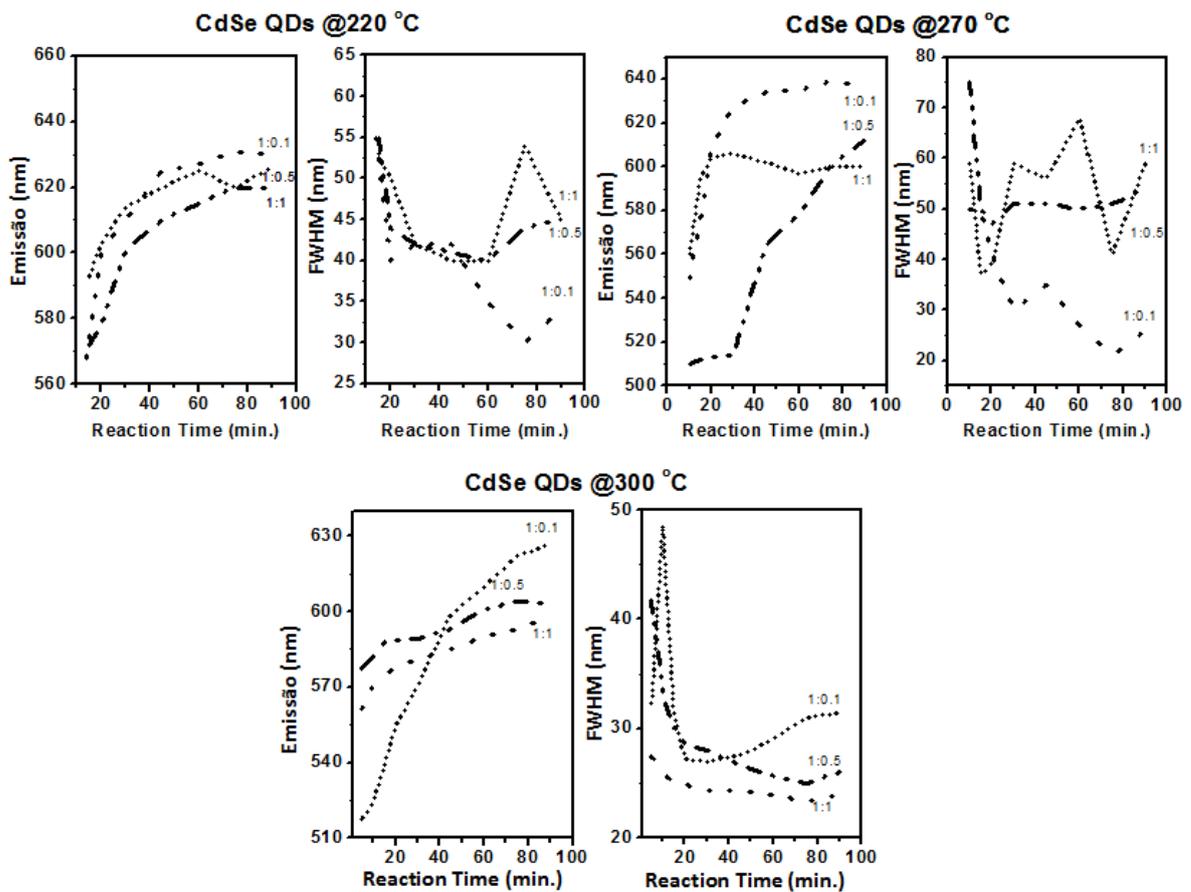
O pico excitônico, característico da formação dos QDs e de emissão (adquiridos do verde ao vermelho) confirmam a formação dos NCs com vários tamanhos médios. No caso do QD de CdSe foi possível obter NCs com comprimento de onda (nm) máximo variando de 589 nm (emissão verde) até 647 nm (emissão vermelho). Quanto menor a proporção de SA (1: 0,1) e maior a temperatura de reação (300 °C) é possível obter maiores valores máximos de comprimento de onda e consequentemente maior tamanho dos NCs (é observado deslocamento do pico de máxima absorção para maiores comprimentos de onda). A Figura 12 e a Tabela 2 mostram os valores de máximo comprimento de onda para as análises de UV-Vis e PL obtidos para os 9 diferentes modelos de sínteses realizadas no trabalho.



**Figura 12:** Espectros de absorção e PL dos produtos finais para as reações de CdSe em cada uma das três diferentes proporções de CdO: SA (1: 1; 1: 0,5 e 1: 0,1) e temperaturas (220 °C; 270 °C e 300 °C). Curvas em pontilhados próximos representam a proporção de CdO: SA 1:1; em traço e pontos 1: 0,5 e em pontos espaçados 1: 0,1.

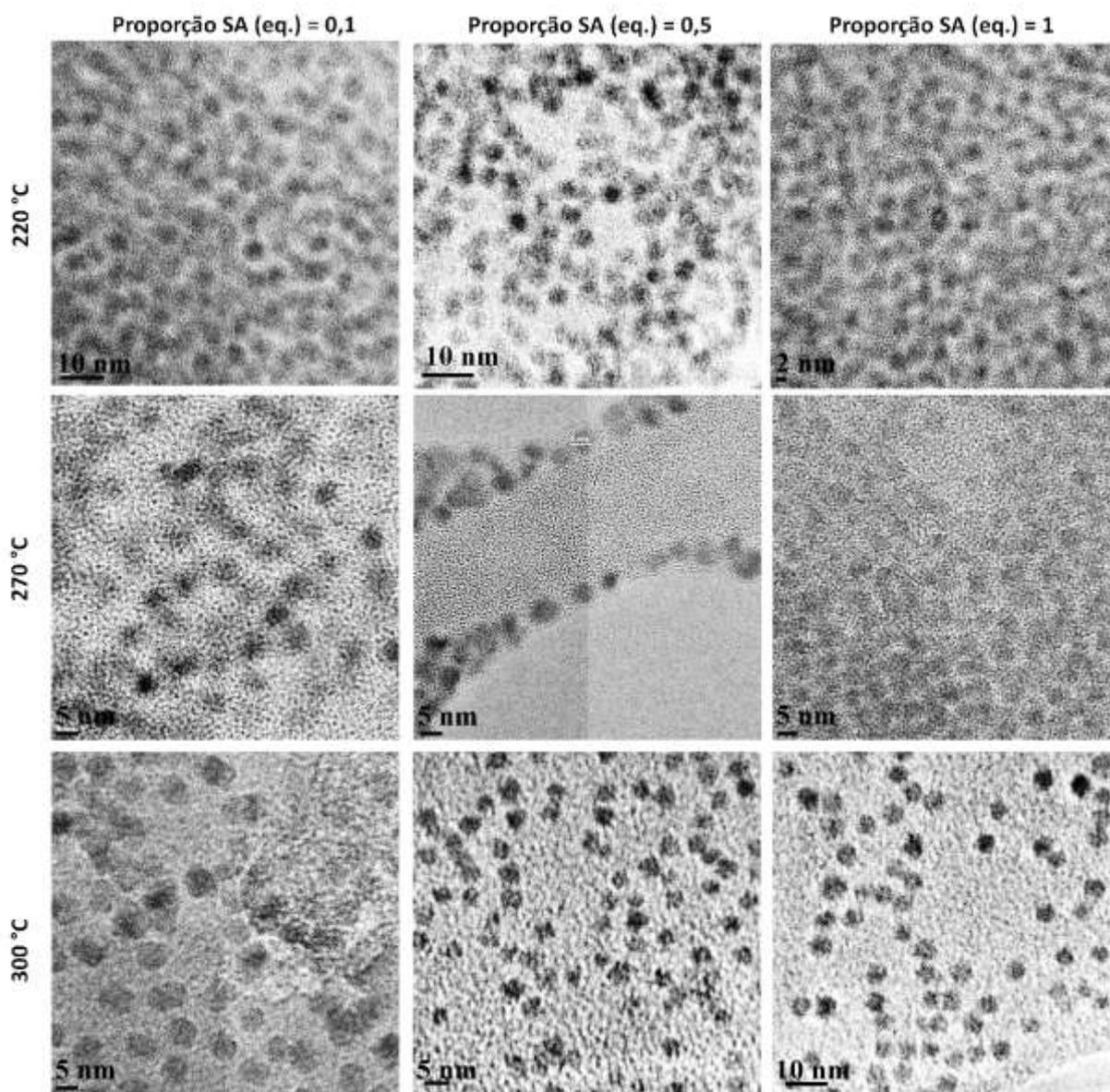
O comportamento da formação dos NCs, ao que se refere à sua distribuição de tamanhos e levando em conta que quanto maior, mais heterogênea ela se comporta, foi avaliado por análise do FWHM. Os valores de FWHM foram extraídos pela largura à meia altura dos espectros de PL. A Figura 13 mostra os gráficos do comportamento do crescimento dos NCs durante a reação (por análise de FWHM das alíquotas retiradas durante a síntese) e um gráfico da emissão pelo tempo de reação. Os valores de FWHM variam entre 28 e 52 nm durante a síntese e para os produtos

finais obtidos de cada uma das condições de síntese (CdO: SA - 1: 1; 1: 0,5 e 1: 0,1) pode-se obter uma variação entre 30 nm e 52 nm. No caso das reações à 220 °C e 270 °C foram obtidos menores valores de FWHM na proporção de SA de 0,1; logo a distribuição de tamanho nessas condições de sínteses são mais homogêneas do que para uma proporção de SA mais alta que chega a valor de FWHM de até 52 nm, indicando que nessas condições os reagentes são consumidos rapidamente quando o precursor de Se é injetado e a temperatura estabilizada. Nesse momento a diminuição da concentração dos reagentes faz com que o tamanho dos NCs que estão se formando sejam maiores do que os formados anteriormente e, conseqüentemente, é causado um alargamento na distribuição de tamanho desses NCs [49]. Já para a temperatura de 300 °C ocorre o contrário, onde tem se valores de FWHM menores para a proporção mais alta de SA. A Tabela 2 apresenta os valores de FWHM para os produtos finais de cada reação.



**Figura 13:** O gráfico à esquerda mostra o comportamento da emissão dos QDs vs. tempo de reação e à direita FWHM vs. tempo de reação. Curvas em pontilhado representam a proporção de CdO: SA de 1: 1; curvas em ponto e traço 1: 0,5 e curvas em pontos espaçados 1: 0,1.

Os tamanhos dos QDs foram determinados por meio de análise de TEM, sendo que o menor apresenta tamanho de 3,8 nm (para a síntese feita à 270 °C e proporção do SA de 1: 1) e o maior 6,5 nm (para as sínteses feitas à 300 °C e proporção do SA de 1: 0,1 e para 270 °C com proporção do SA de 1: 0,1) (Figura 14). Os valores obtidos de diâmetro dos NCs finais de cada síntese, estão apresentados na Tabela 2.

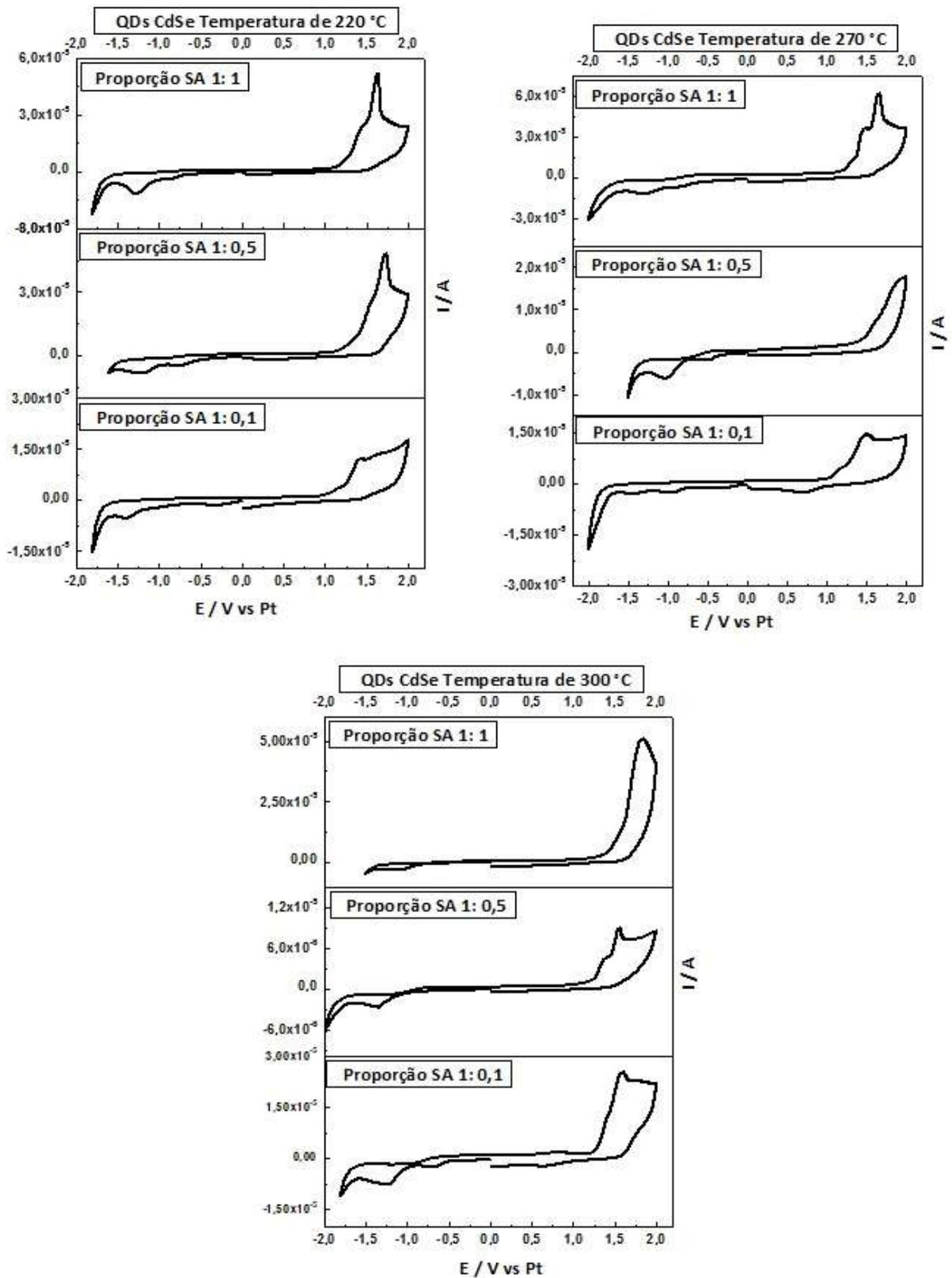


**Figura 14:** Figuras de análises de TEM para todas as sínteses de CdSe realizadas no trabalho. As escalas variam de 2 nm, 5 nm e 10 nm, indicadas na imagem.

**Tabela 2:** Valores de  $\lambda$  máximos para absorção e emissão; de FWHM e diâmetros obtidos por imagens de TEM (Diam.), para as reações de CdSe em cada uma das três diferentes proporções de SA (1:1; 1:0,5 e 1:0,1)

Amostra	Proporção SA (eq.)	Absorção	Emissão	FWHM	Diam.
		$\lambda_{\max}$	$\lambda_{\max}$	(nm)	(nm)
<b>Temperatura 220 °C</b>					
CdSe	1	589	620	47	4,3
CdSe	0,5	605	627	48	4,8
CdSe	0,1	611	630	33	5,4
<b>Temperatura 270 °C</b>					
CdSe	1	595	598	52	3,8
CdSe	0,5	610	611	39	4,5
CdSe	0,1	642	641	30	6,5
<b>Temperatura 300 °C</b>					
CdSe	1	594	597	28	4,1
CdSe	0,5	594	611	48	4,3
CdSe	0,1	647	655	50	6,5

Para investigar as propriedades energéticas (*band gap*, HOMO e LUMO) dos NCs sintetizados foram realizadas análises de voltametria cíclica (VC). A VC é usualmente usada para a investigação, pois pode ser realizada facilmente em filme fino, sob condições ambientais e fornecer as informações energéticas que se deseja investigar. A Figura 15 mostra as análises de VC onde foi possível obter valores de  $E_{g}^{el}$  entre 1,24 eV até 1,8 eV para os QDs de CdSe. As amostras foram preparadas, depositando filme, por gotejamento da solução de CdSe, sobre o eletrodo de Pt (o processo da análise está descrito em II. 2.1.5.).



**Figura 15:** Voltamogramas dos produtos finais para as reações de CdSe em cada uma das três diferentes proporções de CdO: SA (1: 1; 1: 0,5 e 1: 0,1) e temperaturas (220 °C; 270 °C e 300 °C), indicados na imagem.

Pode-se calcular também o valor do *band gap* óptico ( $E_g^{\text{opt}}$ ), este cálculo é realizado através da extrapolação de uma reta iniciada no pico de absorção com maior  $\lambda$  até o eixo X (nm) e encontrando assim o valor de  $\lambda_{\text{onset}}$  em nm. Para se obter esse valor em eV é necessário utilizar a Equação 1 (descrita na seção II. 2.1.1. Métodos de Caracterização), logo, tem-se o valor de  $E_g^{\text{opt}}$ .

Os valores obtidos para  $E_g^{\text{opt}}$  e  $E_g^{\text{el}}$  estão apresentados na Tabela 3 e a diferença observada entre eles ocorre, segundo Liu, J. *et al* [42], pelo fato de a barreira de energia da interface associada com os ligantes do material exercer contribuição significativa com a interação elétron-buraco de Coulomb ( $J_{e,h}$ ).  $E_g^{\text{el}}$  está relacionada à diferença entre a energia necessária para remover eletroquimicamente um elétron do nível de energia da BV e a energia para injetar um elétron no nível de energia da BC do NC, o que corresponde à diferença de potencial entre o início da oxidação e o início da redução [50] [51] (que podem ser vistos nos voltamogramas). Já a  $E_g^{\text{opt}}$  refere-se a energia necessária para fotoexcitar o elétron do nível de energia da BV ao nível de energia da BC do NC [50] [51] [52]. Logo, espera-se que a  $E_g^{\text{el}}$  seja maior do que a  $E_g^{\text{opt}}$ . A relação entre elas pode ser descrita pela equação 7, onde,  $J_{e,h}$  é a total interação elétron-buraco de Coulomb e  $E^{\text{bar-ligante}}$  é a barreira de injeção/extração à partir da superfície do ligante do NC.

$$[7] E_g^{\text{opt}} = E_g^{\text{el}} - J_{e,h} - E^{\text{bar-ligante}}$$

**Tabela 3:** Valores de HOMO, LUMO e  $E_g$  calculados a partir dos voltamogramas ( $E_g^{el}$ ) e valores de  $E_g^{opt}$  calculado através da banda de máx. absorção. Para as reações de CdSe em cada uma das três diferentes proporções de CdO: SA e temperaturas.

Amostra	Proporção SA (eq.)	HOMO eV	LUMO eV	$E_g^{el}$ eV	$E_g^{opt}$ eV
<b>Temperatura 220 °C</b>					
CdSe	1	6,03	3,39	2,64	1,24
CdSe	0,5	5,79	3,73	2,06	1,37
CdSe	0,1	5,81	4,25	1,56	1,83
<b>Temperatura 270 °C</b>					
CdSe	1	5,53	3,78	1,75	1,76
CdSe	0,5	6,63	3,83	2,8	1,85
CdSe	0,1	6,47	3,9	2,37	1,74
<b>Temperatura 300 °C</b>					
CdSe	1	6,47	4,21	2,26	1,3
CdSe	0,5	6,13	3,95	2,33	1,43
CdSe	0,1	6,25	3,8	2,45	1,78

### III.3.2. Síntese QD de CdTe

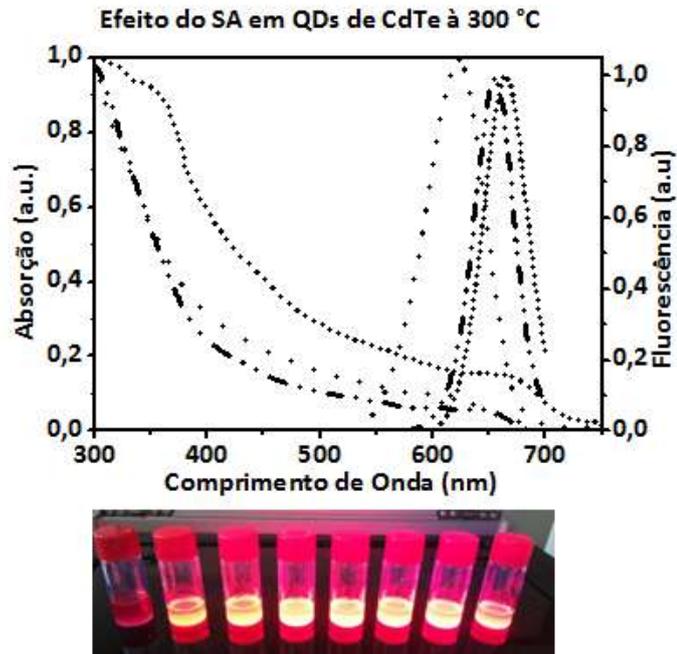
Para a reação dos QDs de CdTe ser funcional é necessário seguir etapas de mecanismo essenciais, mostradas na Figura 16.

A etapa 1 do mecanismo representa a formação de  $Cd(SA)_x$  à 230 °C em SA e solvente (momento de interação do CdO com o ácido - solução transparente).

Na etapa 2, com o aquecimento aumentado para 260 °C uma oxidação é induzida (reação de redução no precursor de  $Cd(SA)_x$  que resulta em parcial conversão deste complexo em  $Cd^0$  (precipitado cinza) e em peróxido (ROO-OOR).

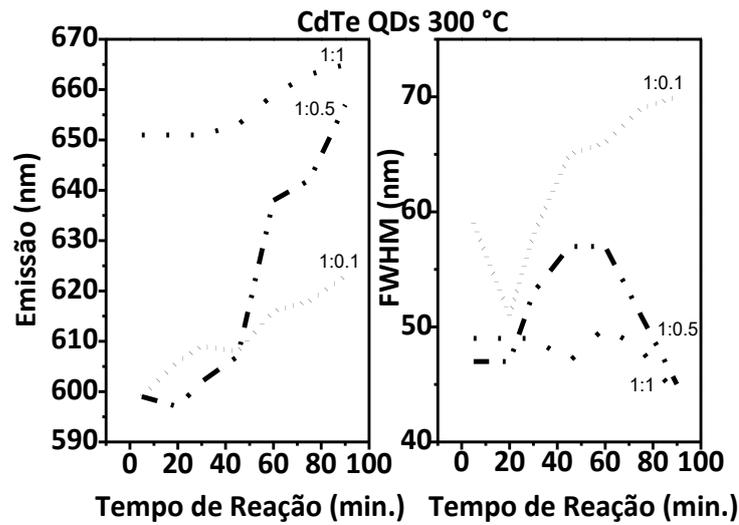
A etapa 3 do mecanismo se inicia com a adição do precursor de Te (TBP-TE) e o aumento da temperatura para 300 °C, neste momento se estabelece a formação dos NCs de CdTe.



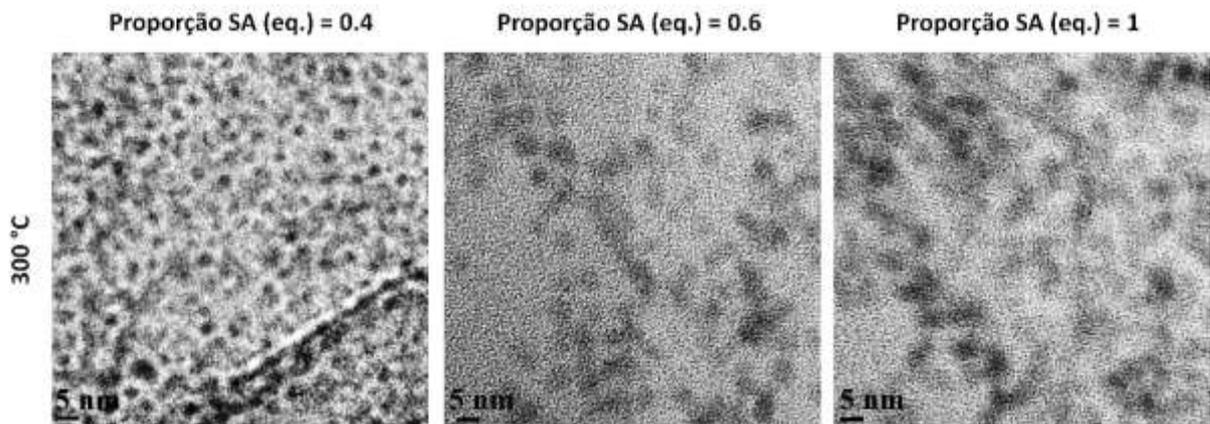


**Figura 17:** Espectros de absorção e PL dos produtos finais para as reações de CdTe em cada uma das três diferentes proporções de CdO: SA (0,2: 1; 0,2: 0,6 e 0,2: 0,4). Curva em pontilhado; curva em traço e ponto e curva em pontos espaçados respectivamente

O comportamento do tamanho dos NCs (FWHM) em relação ao tempo de reação está relatado na Figura 18 variando entre 44 e 70 nm. E os tamanhos dos QDs foram determinados por meio de análise de TEM, o menor apresentou tamanho de 2,7 nm e o maior 5,1 nm (Figura 19).



**Figura 18:** O gráfico à esquerda mostra o comportamento da emissão dos QDs vs. tempo de reação e à direita FWHM vs. tempo de reação. Curva em pontilhado representa a proporção de CdO: SA de 0,2: 1; curva traço e ponto 0,2: 0,6 e pontos espaçados 0,2: 0,4.



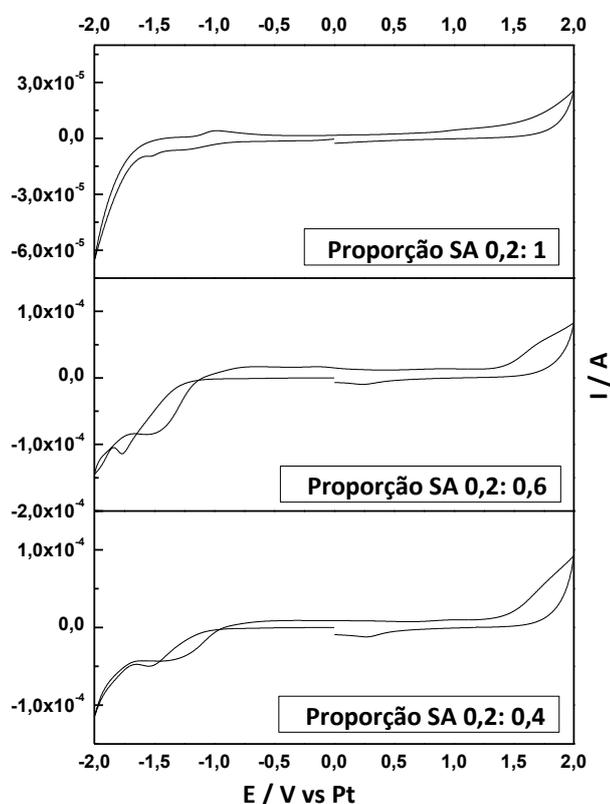
**Figura 19:** Imagens de TEM para as sínteses de CdTe realizadas no trabalho. As escalas indicam 5 nm.

**Tabela 4:** Valores de  $\lambda$  máximos para absorção e emissão; valores de FWHM e diâmetro obtidos por imagens de TEM (Diam.). Para as reações de CdTe em cada uma das três diferentes proporções de SA na temperatura de 300 °C.

Amostra	Proporção SA (eq.)	Absorção	Emissão	FWHM (nm)	Diam. (nm)
		$\lambda_{\max}$	$\lambda_{\max}$		
<b>Temperatura 220 °C</b>					
CdTe	1	645	665	44	5,1
CdTe	0,6	643	657	45	3,8
CdTe	0,4	598	623	70	2,7

Foi realizada análise de VC para investigar as propriedades energéticas ( $E_{g}^{el}$ , HOMO e LUMO) dos NCs de CdTe (Figura 20) sendo possível obter valores de

$E_g^{el}$  entre 2,5 eV até 2,7. O  $E_g^{opt}$  foi calculado, através do espectro de absorção, e todos valores energéticos dos CdTe sintetizados neste trabalho estão relatados na Tabela 5.



**Figura 20:** Voltamograma dos produtos finais para as reações de CdSe em cada uma das três diferentes proporções de CdO:SA (0,2: 1; 0,2: 0,6 e 0,2: 0,4).

**Tabela 5:** Valores de HOMO, LUMO,  $E_g^{el}$  e  $E_g^{opt}$  para as reações de CdTe em cada uma das três diferentes proporções de CdO:SA (0,2: 1; 0,2: 0,6 e 0,2: 0,4) na temperatura de 300 °C.

Amostra	Proporção SA (eq.)	HOMO eV	LUMO eV	$E_g^{el}$ eV	$E_g^{opt}$ eV
<b>Temperatura 220 °C</b>					
CdTe	1	6,42	3,84	2,58	1,32
CdTe	0,6	6,48	3,9	2,5	1
CdTe	0,4	6,5	3,8	2,7	0,7

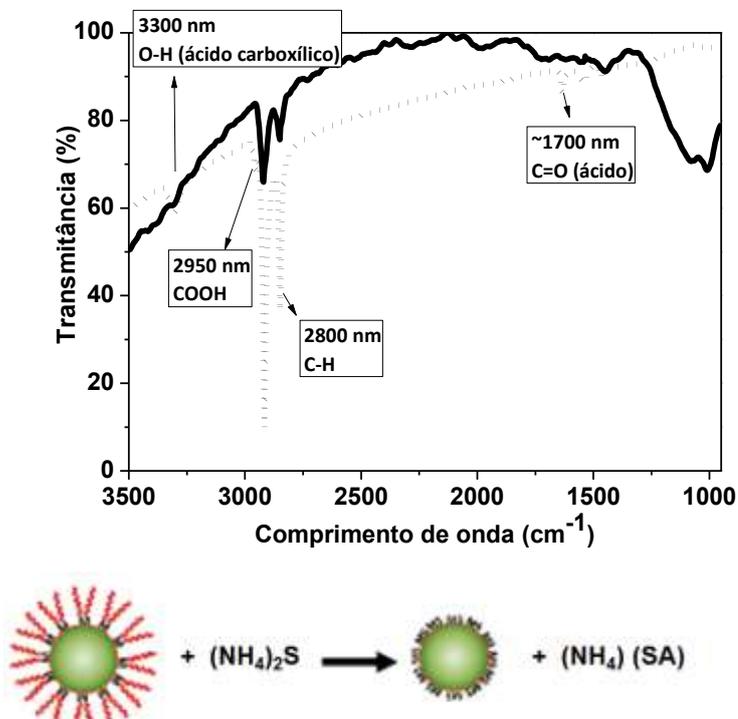
### III.3.3. Troca de Ligante

A superfície dos NCs coloidais sintetizados nesse trabalho, foram recobertas com ligante esteárico, que possui uma molécula longa de hidrocarbonetos ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ). Isso faz com que se tenha melhor solubilidade, estabilidade, prevenção de agregação, auxilie no controle de seu tamanho e forma durante a

síntese [53]. Por outro lado, essa longa cadeia pode atrapalhar a interação dos NCs, entre si e com outros materiais que possam ser misturados, quando aplicados nos dispositivos. Neste trabalho os QDs de CdSe (material tipo n) serão aplicados na camada ativa de dispositivos híbridos juntamente com polímero conjugado (material tipo p). Assim, com a intenção de melhorar o desempenho geral desses dispositivos, foi realizada a troca do ligante esteárico por pequenos ligantes inorgânicos, utilizando composto calcogeneto livre de metais,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (método modificado de Zhang) [44].

### III.3.3.1. Troca de ligante em filme de CdSe

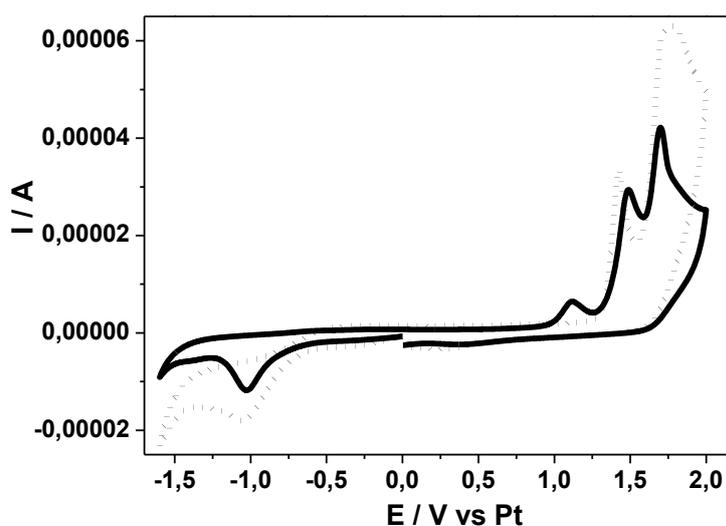
A troca de ligante, originalmente ligante esteárico para ligante enxofre, foi confirmado por análise de FTIR. É claro o desaparecimento do pico em 3300 nm correspondente a ligação O-H (de ácido carboxílico) e do pico em 1700 nm correspondente a ligação C=O (de ácido). Também é significativa a diminuição da intensidade das bandas entre 2950 e 2800 nm correspondentes à ligação de COOH e C-H após a troca do ligante (Figura 21) [54].



**Figura 21:** Espectro de FTIR, feito por método de reflexão, mostrando a eficiência da troca do ligante (antes e depois, curva pontilhada e curva contínua respectivamente), e esquema da troca de ligante do QD de CdSe usando  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (adaptado [51]).

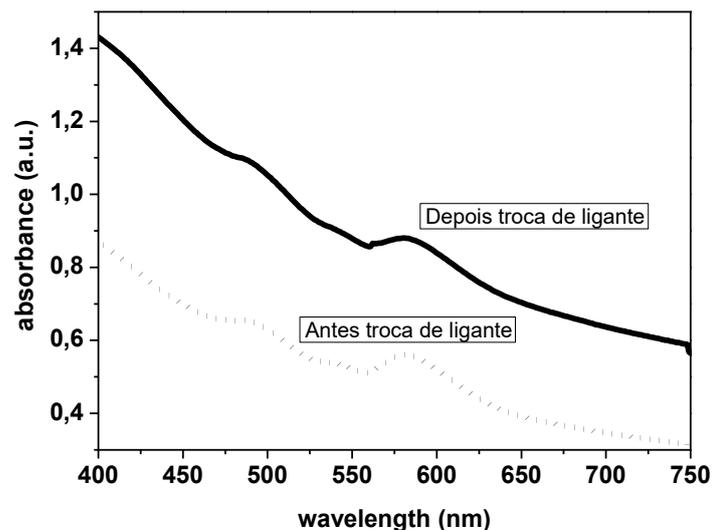
Neste trabalho foram construídos dispositivos FV de terceira geração híbridos, como citado anteriormente o QD de CdSe é o material doador de elétrons (do tipo n) e é de grande importância a escolha do material aceptor de elétron (tipo p) que será utilizado em conjunto na camada ativa das células FV para que haja um bom funcionamento do dispositivo e o ponto de partida para essa escolha é o nivelamento dos níveis de energia dos materiais p e n. Devido a importância do pareamento destes níveis de energia foram realizadas análises, para mostrar o efeito da troca de ligante nos valores energéticos ( $E_{g}^{el}$ , HOMO e LUMO) do QD de CdSe. Assim, pode se ter certeza de que o pareamento dos níveis energéticos dos materiais p e n que compõem a camada ativa das células se mantiveram após a troca do ligante.

Análises de VC foram realizadas antes e depois da troca de ligante no filme de CdSe, para observar o comportamento dos valores de  $E_{g}^{el}$  e dos orbitais do NC. Para o QD de CdSe com ligante esteárico (antes da troca do ligante) foram obtidos valores de  $E_{g}^{el}$  2,12 eV; HOMO 6,42 eV e LUMO 4,30 eV e depois da troca do ligante (com ligante enxofre) foram obtidos valores de  $E_{g}^{el}$  2,11 eV; HOMO 6,43 eV e LUMO 4,32 eV (os valores energéticos foram calculados de acordo com procedimento descrito no Capítulo II. 2.1. Métodos de Caracterização). Dessa forma foi possível comprovar que a troca de ligante não interfere nos valores energéticos deste material (Figura 22). O pico que aparece na região de 1,1 V indica a presença de umidade no filme caracterizado, conforme reportado por Luis et al [42]



**Figura 22:** VC para antes e depois da troca de ligante, curva pontilhada e curva contínua, respectivamente, para QD de CdSe.

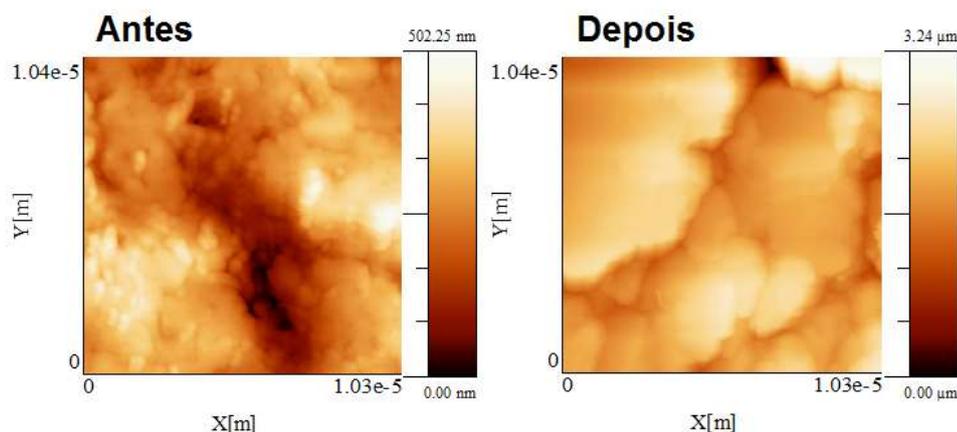
Outra análise realizada para confirmação da não mudança das características iniciais do material foi a absorção. A Figura 23 mostra os espectros de absorção do QD, para antes (curva pontilhada) e depois (curva contínua) da troca do ligante, sendo possível observar que o pico excitônico (característico de QD) se mantém no mesmo comprimento de onda, confirmando também que o material preserva suas características ópticas iniciais.



**Figura 23:** Espectro de absorção para antes (curva pontilhada) e depois (curva contínua) da troca de ligante.

Para analisar a morfologia do material isolado, foi feito AFM do filme depositado, antes e depois da troca de ligante. Após a troca do ligante é possível observar que o filme passa a ter maior interação entre os NCs se mostrando mais compacto e denso (Figura 24), por outro lado, o processo de troca de ligante aumenta a rugosidade (RMS<sup>3\*</sup> - Rugosidade Quadrática Média) do filme de 90 nm para 360 nm, que pode ter ocorrido por falta de lavagem do filme após a troca do ligante e permanência de resíduos de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  na superfície do filme. A aplicação deste filme, com alto valor de rugosidade, em dispositivos FVs pode ser prejudicial para o funcionamento geral da célula.

<sup>3\*</sup> RMS: do inglês, *root mean square*



**Figura 24:** Imagens de AFM antes e depois da troca de ligante, mostrando a diferença de morfologia do filme do QD de CdSe.

### III.4. Conclusões

- O estudo do efeito do SA nas sínteses dos QDs de CdSe e CdTe mostrou a importância da utilização do ligante para a formação e taxa de crescimento dos NCs. Foi possível obter NCs na faixa de tamanho de 2,7 nm até 6,5 nm e picos máximos de absorção em comprimentos de onda de 594 nm à 647 nm, o que possibilitou uma gama de emissão desses materiais do verde ao vermelho. Além disso, esses materiais apresentaram uma grande variação em seus valores energéticos, levando em conta os níveis de energia (HOMO e LUMO) e sua energia de *gap*, fator que pode aumentar a sua aplicabilidade em dispositivos microeletrônicos;

- A troca de ligante funcionou em filme, possibilitando, assim, apenas a montagem do dispositivo na estrutura de bicamada. Neste trabalho foi estudado também o efeito da troca do ligante nos valores energéticos de QDs de CdSe (partindo de ligante esteárico para ligante enxofre), foram analisados os valores de  $E_g$ , HOMO e LUMO do material e por meio dos resultados das análises de VC e absorção foi possível comprovar que após a troca do ligante os valores de  $E_g$ , HOMO e LUMO do material se mantêm o que também ocorre para suas características ópticas. Desta forma, o método se torna promissor uma vez que os valores energéticos do material são de extrema importância para um bom funcionamento de células solares devido ao pareamento dos níveis de energias dos materiais escolhidos para compor a camada ativa do dispositivo.

**Capítulo IV - Quantum Dots de  
Sulfetos Metálicos: CdS, SnS,  
FeS<sub>2</sub> e CuS<sub>2</sub>**

## IV. Quantum Dots de Sulfetos Metálicos: CdS, SnS, FeS<sub>2</sub> e CuS<sub>2</sub>

### IV.1. Introdução

Apesar das publicações sobre os QDs de CdTe e CdSe apresentarem resultados positivos, um grande problema para esses materiais é sua toxicidade. Por outro lado, QDs são materiais extremamente promissores para FVs e dessa forma os QDs de sulfetos metálicos começaram a ser investigados.

Como um tipo importante de semicondutores, os NCs de sulfetos metálicos têm atraído muita atenção ao longo da última década, devido à sua estrutura única, tamanho e forma de propriedades dependentes [55] [56]. Além disso, eles podem ser facilmente sintetizados por causa de sua estrutura cúbica e podem ser usados para aplicações em células solares, porque o *band gap* desses materiais abrange toda a região próxima ao infravermelho [57] e ainda é possível a manipulação do valor de *band gap* através do controle, com precisão, do tamanho e da forma dos NCs durante a síntese.

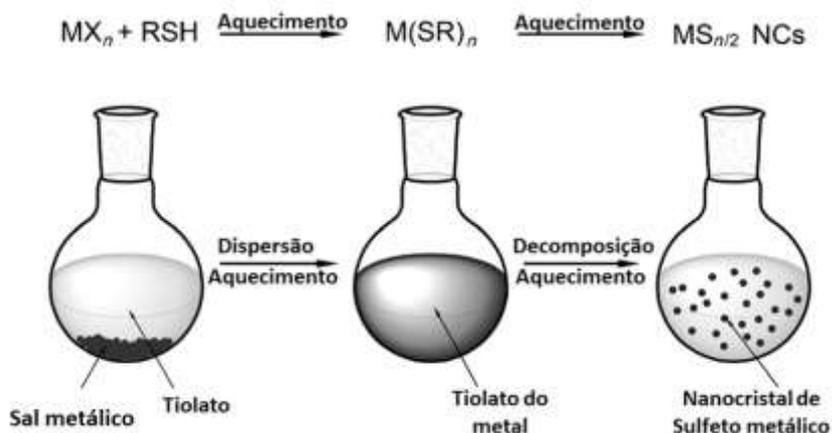
Foram sintetizados 4 tipos de QDs de sulfetos metálicos, o CdS (sulfeto de cádmio); SnS (sulfeto de estanho); FeS<sub>2</sub> (sulfeto de ferro II) e CuS<sub>2</sub> (sulfeto de cobre II).

### IV.2. Experimental

Os NCs, de sulfetos metálicos, foram sintetizados pelo método “dispersão-decomposição” (método adaptado de Zhuang [58]). Esse método é realizado sem compostos organometálicos tóxicos e agentes de fosfina. Assim é possível realizar um processo de síntese fácil, bastante eficaz e que possibilita a produção em grande escala do produto final.

Neste método de síntese é aplicada uma abordagem de aquecimento direto sem injeção de precursor, onde o tiolato é gerado *in situ* durante a reação utilizando sais metálicos simples e alquiltiol, como materiais de partida. Ele se dispersa no solvente por aquecimento e se decompõe rapidamente em NCs de sulfeto metálico à temperatura de decomposição. Características do método, como, não utilizar injeção de precursor durante a reação e manipulação livre de ar, fazem o método ser muito adequado para a síntese em larga escala e o fato de ser um sistema de reação homogêneo beneficia a geração de NCs com tamanho e forma uniformes.

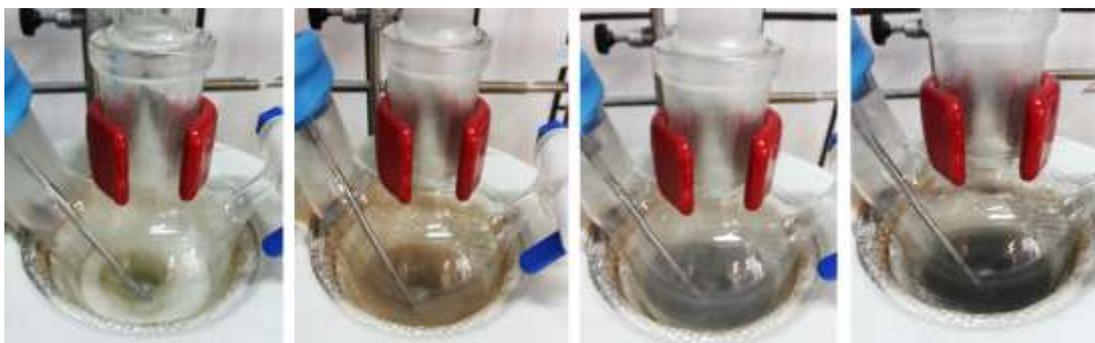
A Figura 25 mostra o mecanismo da reação proposto por Zhuang [58], onde na primeira etapa o reagente é disperso, dissolvendo no solvente (temperatura de fusão dos tiolatos é baixa), na sequência ocorre a decomposição do tiolato, a determinada temperatura e a quantidade em excesso de alquiltiol cobre a superfície do NCs para controlar o crescimento.



**Figura 25:** Mecanismo e esquema proposto por Zhuang [58], para o processo de síntese “dispersão-decomposição”.

#### IV.2.1. Síntese QDs de SnS (Sulfeto de Estanho)

Em um balão de uma boca foi adicionado estearato de estanho (0,6865 g, 1 mmol) e dodecanotiol (10 mL) e a temperatura foi elevada para 100 °C. O tiol irá fundir e nesse momento é feita purga do sistema. Em seguida a temperatura foi elevada para 290 °C e foi monitorado a mudança de coloração da solução (Figura 26).



100 °C – purga sistema

270 °C

280 °C

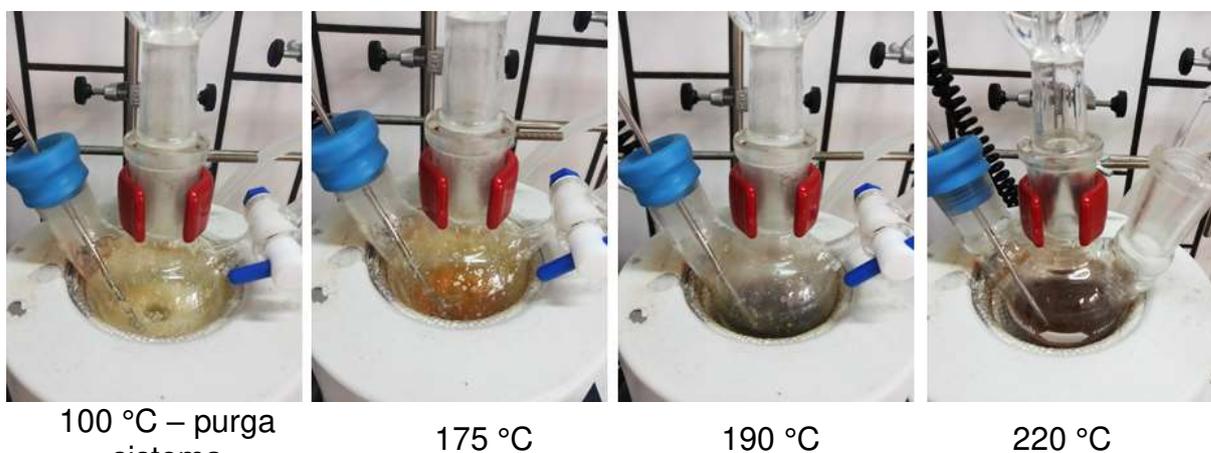
290 °C

**Figura 26:** Mudança de cor da solução durante aumento da temperatura na síntese de SnS.

Após 1 hora de reação a temperatura foi baixada naturalmente e a solução foi filtrada em sistema Milipore com filtro de alumina e poro 0,2  $\mu\text{m}$ . O produto final foi lavado com butanona.

#### IV.2.2. Síntese QDs de $\text{CuS}_2$ (Sulfeto de Cobre II)

Em balão de uma boca adicionou se cloreto de cobre (2,47 g, 0,25 mol) e dodecanotiol (50 mL) a solução foi mantida sob agitação e temperatura de 100 °C para purga do sistema. Após a solução foi aumentada para 220 °C e a reação foi acompanhada pelo tempo e mudança de cor da solução (Figura 27).



**Figura 27:** Mudança de cor da solução durante aumento da temperatura na síntese de  $\text{CuS}_2$ .

Após 30 minutos de reação a temperatura foi baixada naturalmente e a solução foi filtrada em sistema Milipore com filtro 0,2  $\mu\text{m}$  de alumina e o produto final foi lavado com butanona.

#### IV.2.3. Síntese QDs de $\text{FeS}_2$ (Sulfeto de Ferro II)

Em balão de uma boca foi preparado o precursor de enxofre (S), adicionou se estearato de S (128 mg, 4 mmol) e difenil éter (5 mL), a solução ficou sob agitação e temperatura de 70 °C até total dissolução do enxofre e realizou-se a purga do sistema (solução de cor amarela clara).

Em paralelo, em balão de duas bocas, adicionou se estearato de Fe (0,311 g, 0,5 mmol) e hexadecilamina (6 g, 25 mmol), que funciona como solvente e ligante. A solução, de cor marrom escura, foi mantida sob agitação magnética e temperatura de 140 °C, por 1 hora. Após a solução resfriou para temperatura ambiente naturalmente e foi lavada com clorofórmio, precipitada com acetona, centrifugada à

2500 rpm por 30 minutos (repetida por 4 vezes) e o produto final foi seco em estufa à vácuo à 60 °C.

#### IV.2.4. Síntese QDs de CdS (Sulfeto de Cádmio)

Para síntese de CdS foram utilizados ligante amina (oleilamina) e ácido oleico. Em balão de uma boca foram inseridos acetato de cádmio dihidratado (0,13 g, 0,5 mmol), octadeceno (10 mL), dodecanotiol (200 µL), oleilamina (1 mL) e ácido oleico (1 mL). É feita purga do sistema à 100 °C e a solução tem cor transparente. Após, à temperatura de 250 °C, a solução passa a ter coloração amarela e é mantida por 30 minutos. Para lavagem foi utilizado tolueno, precipitação com acetona e submetido a rotação de 4800 rpm por 10 minutos (4 vezes) em centrífuga.

### IV.3. Resultados e discussões

#### IV.3.1. Síntese QDs de SnS

Buscando trabalhar com QDs, porém procurando materiais não tóxicos, uma boa alternativa são QDs de sulfeto de estanho (SnS), uma vez que ambos os elementos neste composto não são tóxicos e além disso, os elementos Sn e S são abundantes na natureza e não colocam em risco a saúde e o meio ambiente [59].

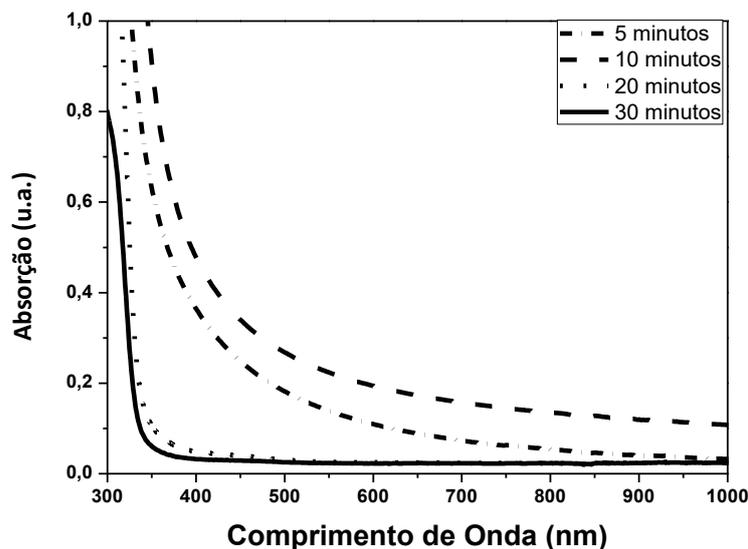
SnS é um semicondutor IV-VI com *band gap* direto em massa de 1,3 eV [60], ademais, o SnS tem alta resistência à absorção óptica e alta condutividade, propriedades que são propícias para aplicação em FVs [61] [62].

A síntese foi realizada pelo método “dispersão-decomposição”, onde o tiolato de Sn é gerado *in situ* durante a reação. Foi utilizado o sal metálico, estearato de estanho e um alquiltiol simples, o octadecanotiol. A Figura 28 mostra o SnS sintetizado no trabalho.



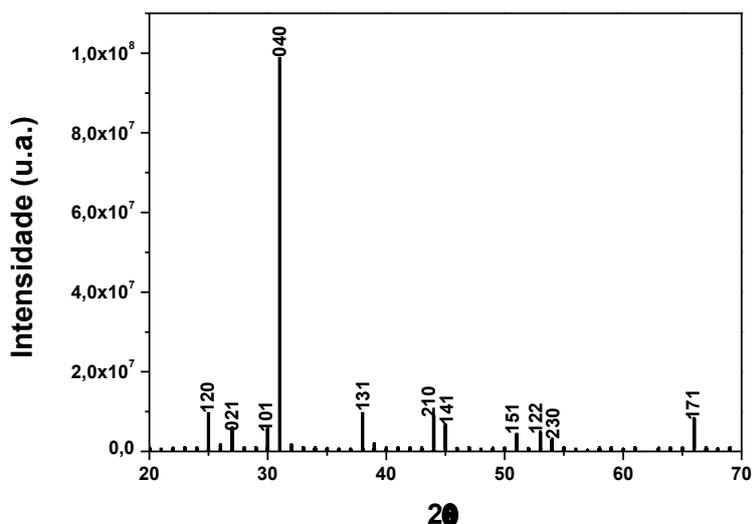
**Figura 28:** SnS sintetizado, em pó (à esquerda) e em solução (à direita).

Durante a reação foram retiradas alíquotas para análise do crescimento dos NCs. O espectro de absorção mostra que o SnS possui alto coeficiente de absorção (Figura 29) e se tem conhecimento que o SnS tem o maior coeficiente de absorção entre os semicondutores de calcopirita [63].



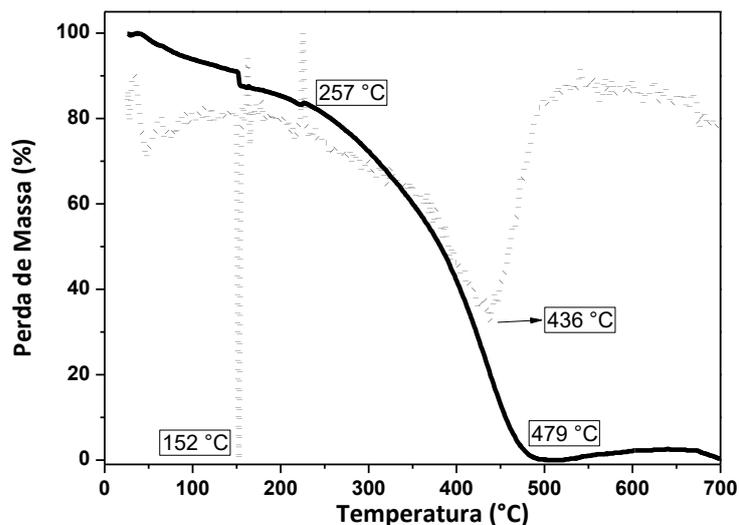
**Figura 29:** Espectro de absorção das alíquotas retiradas durante a síntese de SnS (o tempo final da reação é de 30 minutos – curva contínua).

Para confirmação da formação dos NCs de SnS e para ter conhecimento da sua forma cristalina foi realizada análise de DRX (Figura 30). A análise foi feita com taxa de varredura de  $0,02^\circ$  ( $0,033^\circ/\text{s}$ ) para rampa  $2\theta$  de  $20 - 70^\circ$ . Comparada com a literatura pode ser confirmada a formação dos NCs de SnS em forma cristalina ortorrômbica [64] [65] [66] [67]. A estrutura cristalina ortorrômbica pode ser considerada como uma estrutura de NaCl distorcida [68].



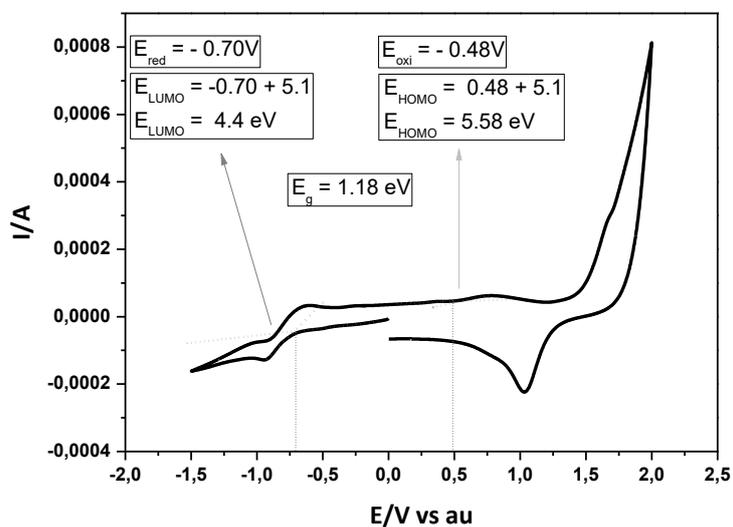
**Figura 30:** DRX dos NCs de SnS sintetizados.

O estudo de estabilidade térmica neste material nanoestruturado foi realizado por análise termogravimétrica (TGA), técnica na qual se monitora a variação da massa de uma amostra em função da temperatura em um ambiente controlado. Os resultados finais de TGA são mostrados na forma de um gráfico cuja abscissa é referente à temperatura (°C) e a ordenada referente a massa (em porcentagem ou peso). A Figura 31 mostra o termograma (curva contínua) para a amostras em pó de SnS sintetizado, pode-se observar uma pequena perda na faixa de 150 °C que sugere que o pó não estava totalmente seco [59] e o material inicia sua perda de massa em ~257 °C. Devido à dificuldade, muitas vezes encontrada, em estimar o ponto no qual houve a temperatura de eliminação de massa, tendo em vista que a perda de massa em muitos casos é branda, a análise pode ser composta pela curva de DTG (*derivative thermogravimetry*), que representa a derivada da primeira curva, ou seja,  $dM/dT$  por  $T$ , sendo considerada a temperatura de eliminação mínima para perda de massa. A derivada desta análise está representada pela curva pontilhada, na Figura 31, indicando como temperatura mínima de perda de massa, 436 °C.



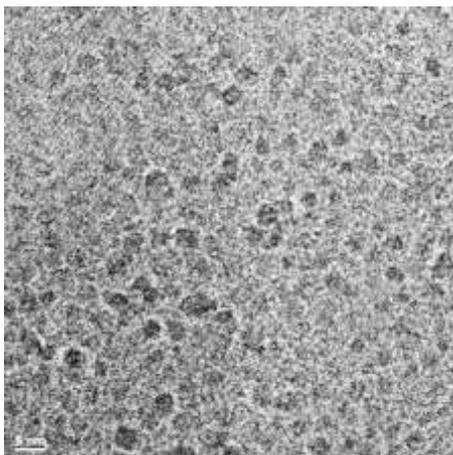
**Figura 31:** Curva termogravimétrica (TGA - curva contínua) e sua derivada (DTG - curva pontilhada) para o NC de SnS sintetizado.

Para analisar os níveis energéticos do SnS foi feita análise de VC. Obteve-se valores de HOMO 5,58 eV; LUMO 4,4 eV e  $E_g^{el}$  1,18 eV (Figura 32).



**Figura 32:** Voltamograma do NC de SnS, com os cálculos dos níveis energéticos.

O tamanho e a forma dos NCs foram estudados por TEM. As imagens mostram que os NCs têm forma esférica com um tamanho de cerca de 4 nm (Figura 33), inferior ao raio de Bohr, que tem o valor de 7 nm para as nanopartículas de SnS [62].



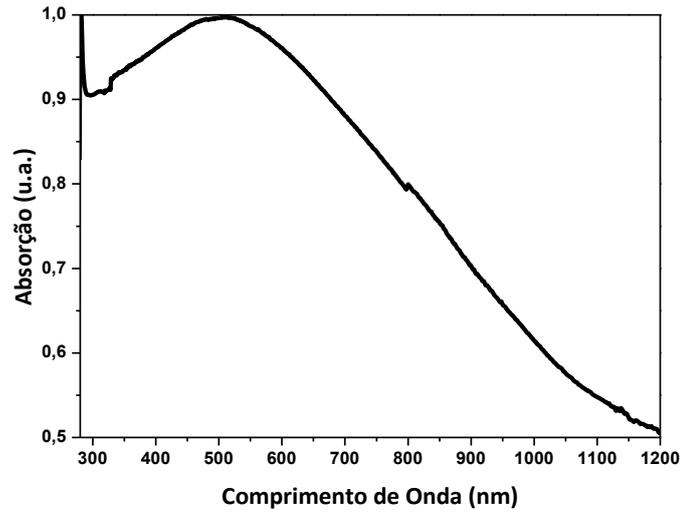
**Figura 33:** Imagem de TEM dos NCs de SnS sintetizados no trabalho (escala de 5 nm).

#### IV.3.2. Síntese QDs de $\text{CuS}_2$ (Sulfeto de Cobre II)

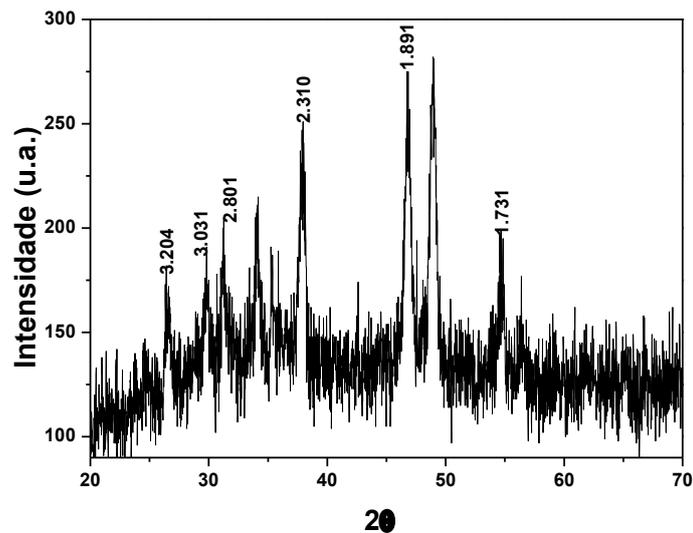
Sulfeto de cobre é um semicondutor do tipo p. Cobre e enxofre, ao contrário da maioria dos materiais aplicados em FVs, são menos tóxicos e relativamente mais abundantes, além disso tem sido recentemente relatado que o sulfeto de cobre está entre os materiais mais promissores em termos de potencial de eletricidade anual, bem como os custos de extração do material [69].

Foi utilizado o método de “dispersão-decomposição”, onde o tiolato de Cu foi gerado *in situ* durante a reação a partir do sal metálico, cloreto de cobre (I) e o alquiltiol, dodecanotiol. Na Figura 34 o espectro de absorção do  $\text{CuS}_2$  mostra alta absorção do material na faixa de comprimento de onda do infravermelho próximo e essa é uma boa qualidade para o produto que será aplicado em dispositivos FVs.

De acordo com Teixeira, *et al.* [70] os elementos Cu e S estão identificados no difratograma na forma de sulfetos e os picos correspondentes estão marcados na Figura 35.

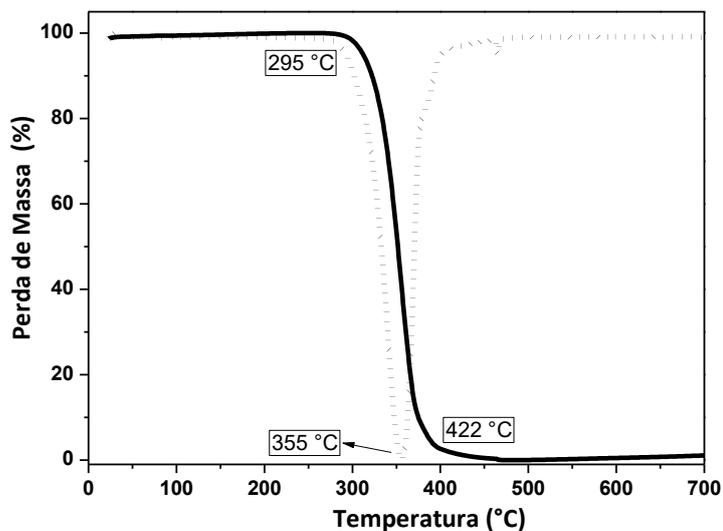


**Figura 34:** Espectro de absorção para o CuS<sub>2</sub> sintetizado no trabalho.



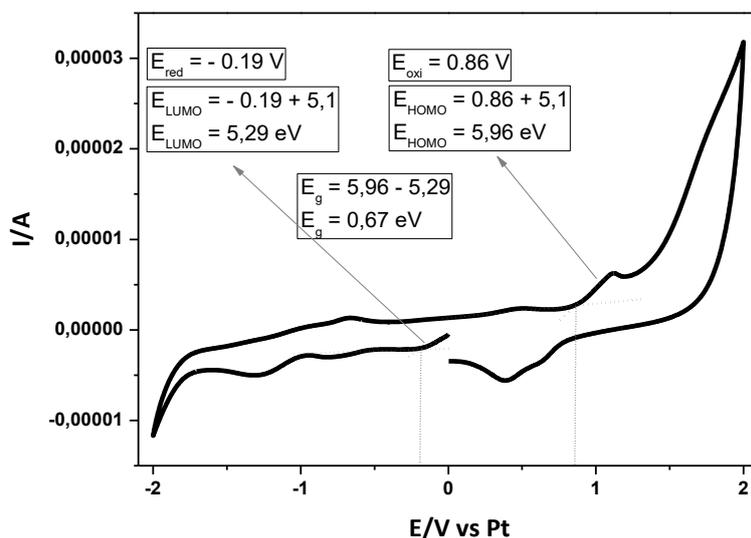
**Figura 35:** Difratograma para o NC de CuS<sub>2</sub> sintetizado.

A estabilidade térmica da NP de CuS<sub>2</sub> foi estudada com analisador termogravimétrico e a Figura 36 mostra, por análise de TGA (linha contínua), que o material é estável até ~295 °C e estabiliza a perda de massa em ~422 °C. A derivada, representada pela curva pontilhada, indica como temperatura mínima de perda de massa, 355 °C.



**Figura 36:** Curva termogravimétrica (TGA - curva contínua) e sua derivada (DTG -curva pontilhada) para o NC de  $\text{CuS}_2$  sintetizado.

Os valores energéticos do material foram dados através de caracterização feita por análise de VC, encontrando valores de HOMO, LUMO e  $E_g^{\text{el}}$  de 5,96 eV; 5,29 eV e 0,67 eV, respectivamente (Figura 37).

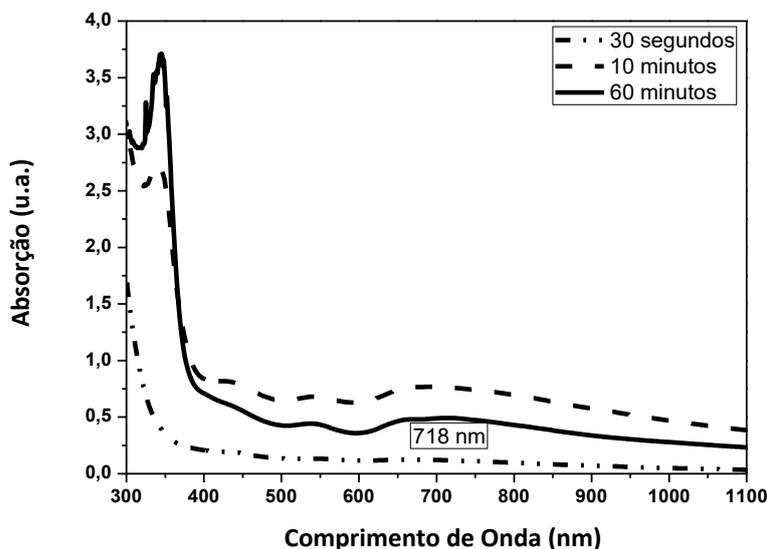


**Figura 37:** Voltamograma do NC de  $\text{CuS}_2$ , com cálculos dos níveis energéticos.

### IV.3.3.Síntese QDs de $\text{FeS}_2$ (Sulfeto de Ferro II)

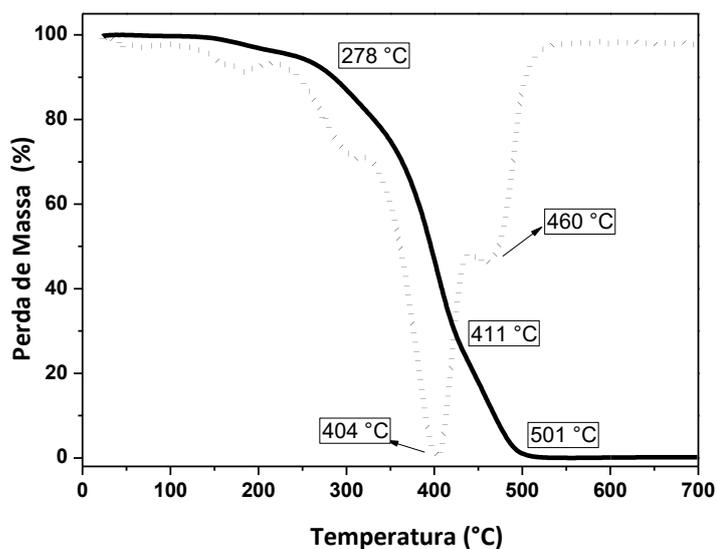
O comportamento foto-sensorial depende principalmente da absorvância e do *band gap* do material, assim sendo, o  $\text{FeS}_2$  se mostra um material promissor tendo,

ao final da reação, um pico excitônico de máxima absorção com valor de comprimento de onda de 718 nm (infravermelho próximo), mostrado pelo espectro de absorção na Figura 38 (curva contínua). Outro ponto positivo deste QD é o seu baixo custo e sua alta disponibilidade na natureza [71].



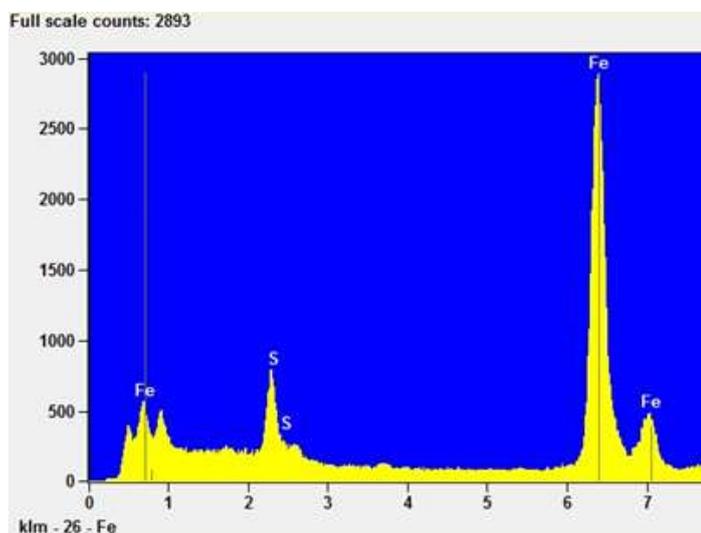
**Figura 38:** Espectro de absorção das alíquotas retiradas durante a reação (30 segundos, 10 minutos e no tempo final 60 minutos).

A estabilidade térmica da nanopartícula de  $\text{FeS}_2$  foi estudada por termogravimetria sendo possível observar, na Figura 39 (curva contínua), que o material é estável até  $\sim 278^\circ\text{C}$ , tem uma segunda perda de massa em  $\sim 411^\circ\text{C}$  e a partir de  $\sim 501^\circ\text{C}$  tem se o resíduo. A derivada (curva pontilhada) indica como temperatura mínima de perda de massa,  $404^\circ\text{C}$ .



**Figura 39:** Curva termogravimétrica (TGA curva contínua) e sua derivada (curva pontilhada) para o NC de FeS<sub>2</sub> sintetizado.

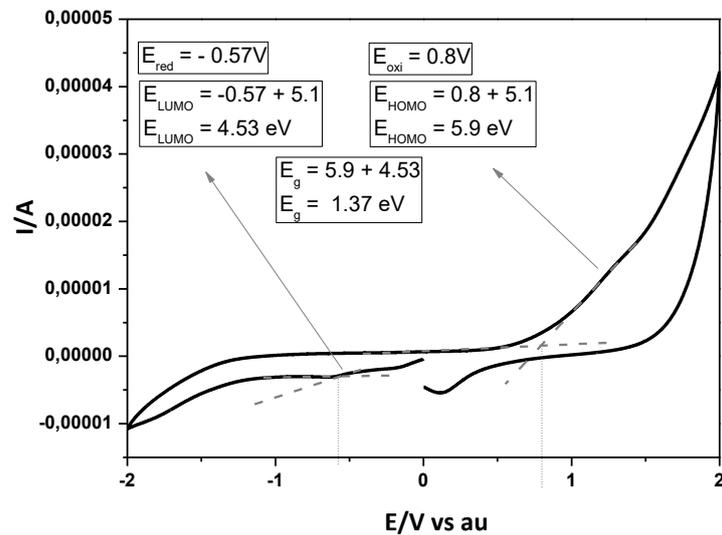
Para validação da formação do NC de FeS<sub>2</sub> foi realizada análise de EDS, (Figura 40) que confirmam a existência de Fe e S. Análise de VC foi realizada para calcular os valores energéticos do material, obtendo para HOMO 5,9 eV ; LUMO 4,53 eV e  $E_{g}^{el}$  1,37 eV (Figura 41).



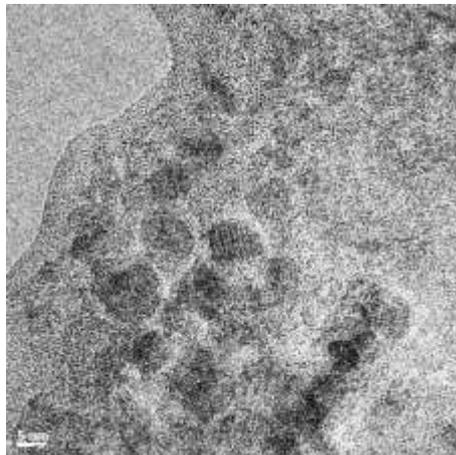
**Figura 40:** Análise de EDS para validação da formação do QD de FeS<sub>2</sub>, confirmando a existência de Fe e S.

A Figura 42 traz a imagem de TEM mostrando que os NCs de FeS<sub>2</sub> variam de tamanho, entre 5 à 8 nm. O formato irregular das NPs é devido ao seu processo de formação que segundo Puthussery [72], cada partícula se forma através da fusão de vários NCs de pirita menores, de forma irregular, que eles próprios gradualmente

se nucleiam a partir de uma matriz de sulfeto de ferro amorfo presente na solução quando em temperaturas mais baixas.



**Figura 41:** Voltamograma do NC de FeS<sub>2</sub>, com cálculos dos níveis energéticos.



**Figura 42:** Imagem de TEM dos NCs de FeS<sub>2</sub> sintetizados no trabalho (escala de 5 nm).

#### IV.3.4. Síntese QDs de CdS (Sulfeto de Cádmio)

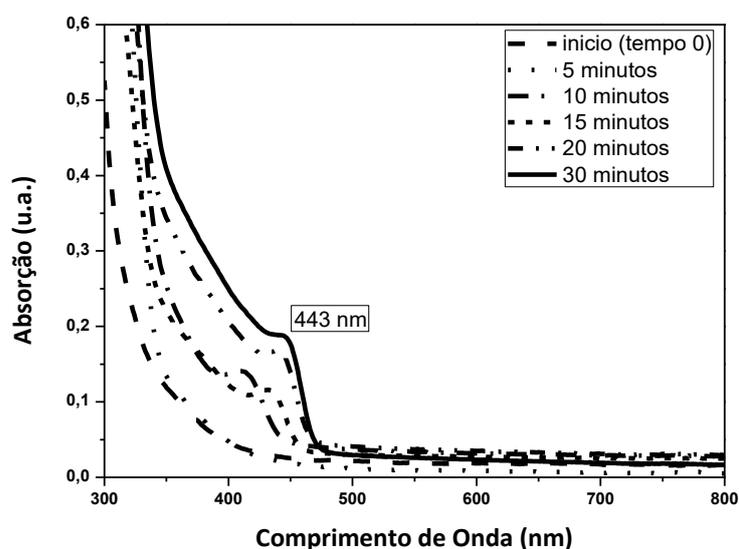
Apesar de utilizar cádmio, que é um material tóxico, o sulfeto de cádmio (CdS) é um material de alta qualidade para aplicação em FVs de terceira geração, sendo muito aplicado em células FVs híbridas e também na mistura com outros QDs

de tipo p. O CdS é um semicondutor sólido, binário do tipo II-VI, que apresenta coloração amarelada (Figura 43).



**Figura 43:** CdS sintetizado no trabalho, em sólido (à esquerda) e em solução (à direita).

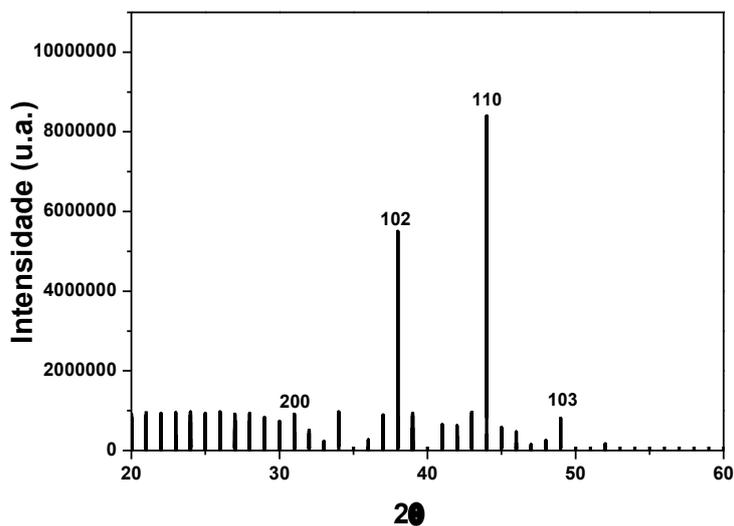
A Figura 44 mostra os espectros de absorção na região do UV-Vis entre 300 e 800 nm, para as alíquotas retiradas durante a síntese. O tempo de 30 minutos representa o tempo final da reação. O deslocamento da borda de absorção evidencia a presença de estruturas cristalinas de CdS no material e a presença da banda de absorção na região próxima a 443 nm evidencia que as estruturas cristalinas de CdS dispersas no material apresentam uma pequena distribuição de tamanhos [73]. Esse comprimento de onda pode ser modificado pelo tamanho do NC [58].



**Figura 44:** Espectro de absorção para alíquotas retiradas durante a síntese de CdS (tempo de 30 minutos corresponde ao tempo final da reação).

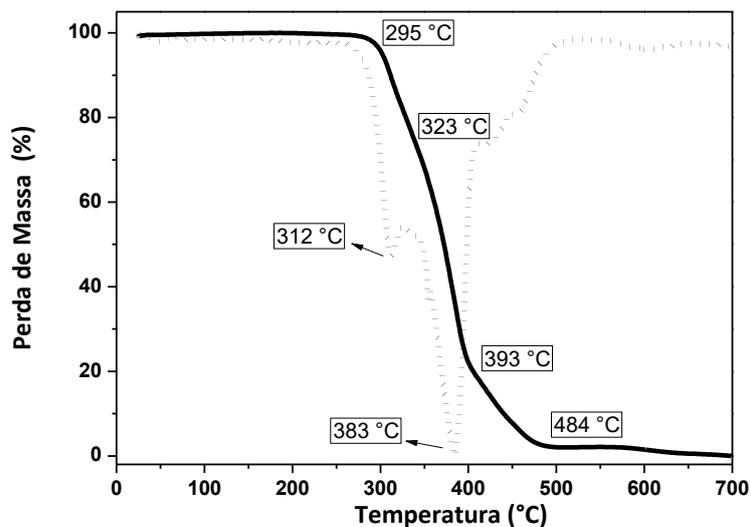
Os picos de difração, mostrados na Figura 45, foram identificados nas posições de  $2\theta$  em  $31,05^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $43,97^\circ$  e  $49^\circ$  correspondendo respectivamente aos

planos (200), (102), (110) e (103) cristalinos do CdS. De acordo com Phuruangrat [74], a estrutura cristalina do material obtido corresponde à estrutura do tipo hexagonal [73], principalmente pelo pico característico na posição  $43,97^\circ$  (110) [75].



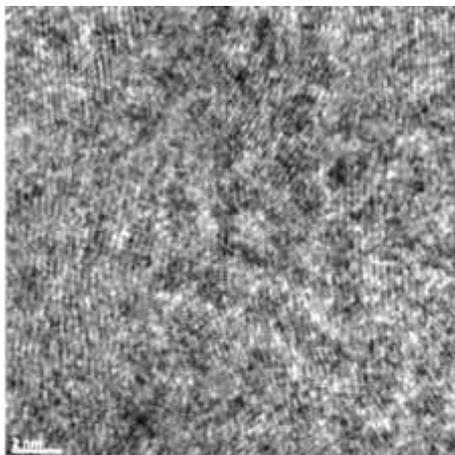
**Figura 45:** Análise de DRX para os NCs de CdS sintetizado.

A estabilidade térmica do NC de CdS está apresentada na Figura 46 e mostra que o material é estável até  $\sim 295^\circ\text{C}$ , tem uma segunda perda de massa em  $\sim 323^\circ\text{C}$ , uma terceira em  $\sim 393^\circ\text{C}$  e gera resíduo em  $\sim 484^\circ\text{C}$  (curva contínua). A derivada (curva pontilhada) indica como temperatura mínima de perda de massa,  $312^\circ\text{C}$ .



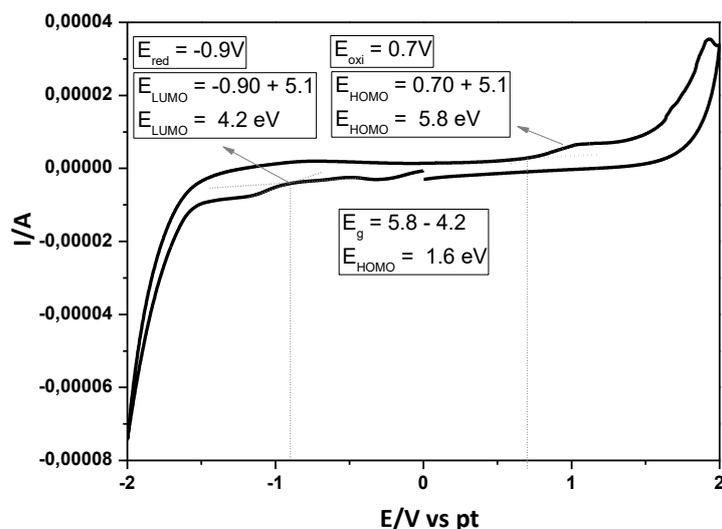
**Figura 46:** Curva termogravimétrica para o NC de CdS sintetizado (curva contínua) e sua derivada (curva pontilhada).

O tamanho dos NCs foi mensurado por análise de TEM e a Figura 47 mostra que os NCs obtidos possuem tamanhos menores do que 2 nm e possuem uma distribuição de tamanho homogênea.



**Figura 47:** Imagem de TEM dos NCs de CdS sintetizados no trabalho. Escala de 2 nm.

O voltamograma da Figura 48, apresenta os picos de oxidação e redução e também os cálculos dos níveis energéticos do composto.



**Figura 48:** Voltamograma do NC de CdS, com cálculos dos níveis energéticos.

#### IV.4. Conclusão

As síntese e estudos dos QDs de sulfetos metálicos tem como fator primordial a possibilidade de utilização de materiais não tóxicos (por exemplo, Cd e fosfinas). Além disso, o método de síntese utilizado nesse trabalho, dispersão-decomposição, é simples e rápido, resultando em NCs com alto índice de absorção, alta estabilidade térmica e com valores adequados de  $E_g$  para aplicação em FVs, que é o foco deste trabalho. Foi possível sintetizar QDs de SnS; FeS<sub>2</sub>; CuS<sub>2</sub> e CdS.

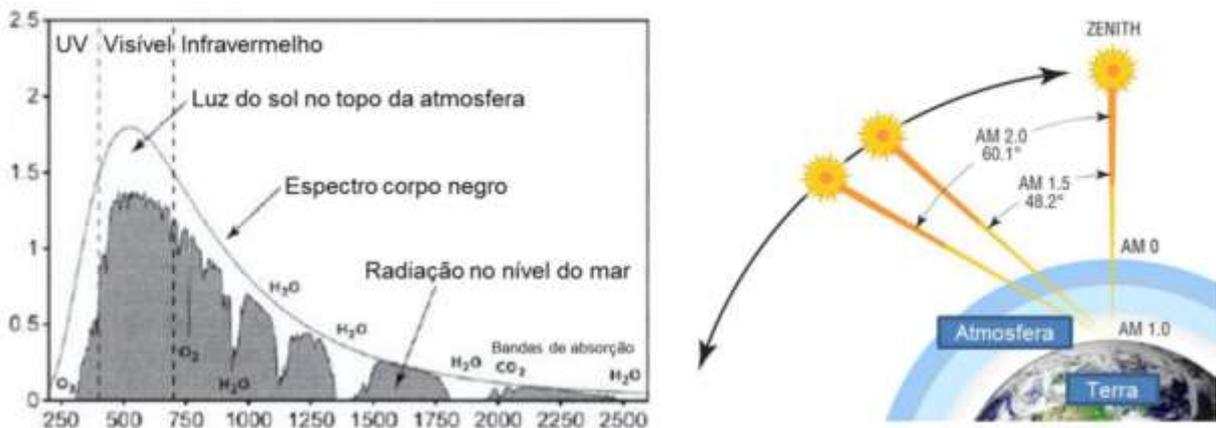
Uma importante caracterização que se pode realizar para esses materiais é a mobilidade de cargas (ou tempo de voo), assim sua aplicação pode ser enriquecida e conseqüentemente possuir resultados mais eficiente no seu emprego (o início desse estudo está apresentado na seção Apêndice).

# **Capítulo V – Montagem e Caracterização das Células Fotovoltaicas**

## V. Montagem e Caracterização das Células Fotovoltaicas

### V.1. Introdução à caracterização elétrica das células FVs

Em um dia ensolarado, a Terra recebe em média  $1000 \text{ W/m}^2$  de energia [76] e a avaliação das condições de insolação no Brasil permite concluir que o país é privilegiado em termos de radiação solar. O Plano Nacional de Energia 2030 reproduz dados do Atlas Solarimétrico do Brasil [77] e mostra que essa radiação varia de 8 a 22 MJ por metro quadrado durante o dia [78]. A radiação solar que chega a Terra apresenta diferentes intensidades de energia em relação ao comprimento de onda, sendo afetada pela absorção devido à vapor d'água e pelos gases presentes na atmosfera. A distribuição espectral também varia de acordo com a espessura da camada de ar que os raios de luz precisam atravessar para atingir a superfície da Terra. Essa relação entre caminho óptico e espessura da atmosfera é chamada de massa de ar (A.M.0). A Figura 49 apresenta o espectro de irradiância A.M.0, que é o espectro solar acima da atmosfera terrestre e A.M.1.5, que é o espectro padrão ao nível do mar [79].



**Figura 49:** A esquerda o espectro da irradiância solar e à direita ilustração da definição de massa de ar (A.M.) [79].

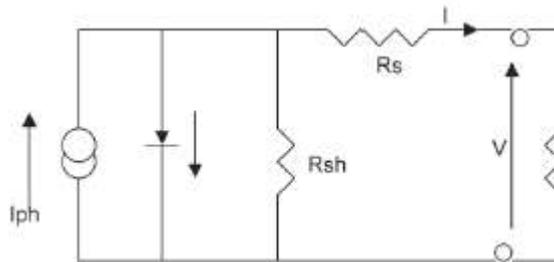
É importante que os parâmetros, massa de ar 1,5 (A.M. 1,5) e a intensidade de luz de  $1000 \text{ W/m}^2$ , sejam mantidos para assegurar os resultados das medidas feitas em simulador solar. As células construídas neste trabalho foram caracterizadas quanto ao seu comportamento e funcionalidade, pela curva IV extraídas de simulador solar.

O efeito fotovoltaico é baseado na absorção de fótons que induz a formação de pares de elétrons-buracos (éxcitons) seguido de separação das cargas. As características dessa estrutura sem a presença de luz, correspondem a um diodo

padrão. Assim, se obtém um comportamento elétrico que permite que a corrente atravessasse num sentido com muito mais facilidade do que no outro. A célula ideal segue o modelo de injeção termoiônica (Equação 8), onde,  $I_s$  é a corrente de saturação sob polarização reversa;  $q$  é a carga elementar;  $k$  é a constante de Boltzmann;  $T$  é a temperatura (K) e  $V$  é a tensão (V) [80].

$$[8] \quad I = I_s (\exp (q v / k T) - 1)$$

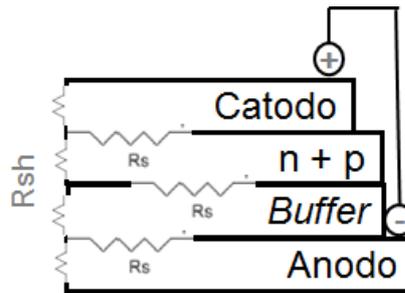
Já sob luz, a célula real é representada pelo circuito equivalente mostrado na Figura 50 e equacionado pela Equação 9. Para o caso real deve se introduzir resistência em série ( $R_s$ ) que está relacionada à resistência dos semicondutores; resistência em paralelo ( $R_{sh}$ ), relacionada ao contato de diodo não perfeito e um fator de idealidade ( $b$ ) [80].



**Figura 50:** Circuito equivalente para uma célula real na presença de luz.

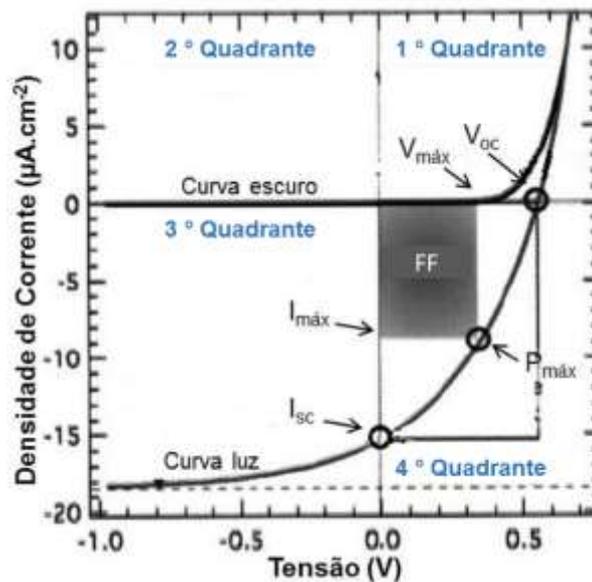
$$[9] \quad I (1 + (R_s / R_{sh}) - (V / R_{sh})) = I_s (\exp q / b k T (V - I R_s) - 1) - I_{ph}$$

Na construção dos dispositivos é possível considerar a presença da  $R_s$  na junção de cada material utilizado e da  $R_{sh}$  sendo a somatória das resistências de cada material (Figura 51). Sabendo que a junção entre as camadas é o caminho em que as cargas geradas devem percorrer, conclui se que quanto menor for a  $R_s$  maior a chance das cargas geradas fluírem pelo seu caminho ideal. A  $R_s$  pode aumentar devido a mobilidade dos portadores de carga em seu meio de transporte e a mobilidade pode ser afetada por espaço carga, armadilhas, ou pelo transporte de cargas por grandes distâncias a partir da região onde foram geradas [81] [79].



**Figura 51:** Representação das resistências  $R_s$  e  $R_{sh}$  na construção dos dispositivos.

As células são avaliadas em simulador solar medindo-se a curva IV (corrente x tensão) obtendo-se os valores de corrente máxima ( $I_{m\acute{a}x}$ ), tensão máxima ( $V_{m\acute{a}x}$ ), corrente de curto circuito ( $I_{sc}$ ), tensão em circuito aberto ( $V_{oc}$ ), ponto de potência máxima da célula ( $P_{m\acute{a}x}$ ) e fator de preenchimento (FF) (Figura 52).



**Figura 52:** Curva IV de uma célula fotovoltaica ideal, com representação na curva sem iluminação (curva escuro) e com iluminação (curva luz) e indicação dos quadrantes e as respostas obtidas em cada um deles [82].

A curva característica de um dispositivo FV consiste na representação matemática do comportamento da corrente elétrica em função da tensão, por isso, é possível avaliar a qualidade da célula através do formato da sua curva IV. A primeira ilustração da Figura 53 mostra o formato ideal da curva IV para uma célula com bom funcionamento, lembrando que para se obter um estado ideal de curva IV a  $R_s$  deve tender à zero e a  $R_{sh}$  à infinito [81]. Assim, conforme se tem uma diminuição da  $R_{sh}$  é possível observar uma distorção na curva IV, que o corre no 3º quadrante e com o

aumento da  $R_s$  tem-se uma deformidade da curva no 1º quadrante. Uma simulação feita no programa ISIS Professional-simulador *solar cell*, comprova a ocorrência das situações citadas à cima (Figura 53).



**Figura 53:** Simulação de curva IV, mostrando a interferência da  $R_s$  e  $R_{sh}$  na curva. Da esquerda para a direita tem se curva ideal; curva com distorção no 1º quadrante causada pelo aumento da  $R_s$  e com distorção no 3º quadrante causada pela diminuição da  $R_{sh}$  (Fonte: programa ISIS Professional-simulador *solar cell*).

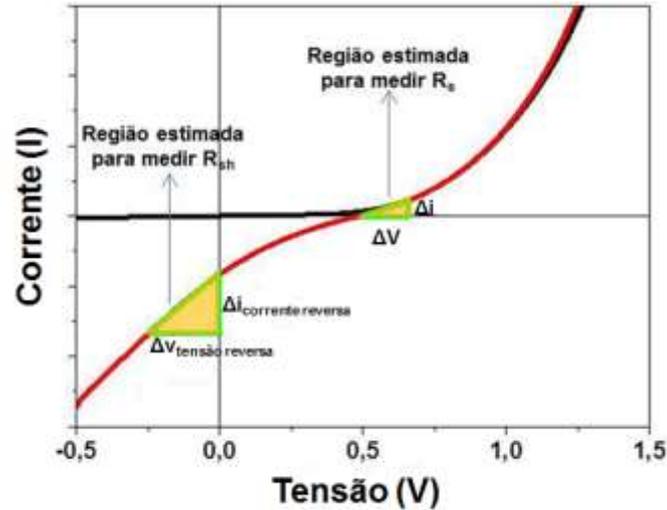
Qualquer deformação da curva IV causa diminuição no valor do FF. O FF é a relação entre a potência máxima obtida e o produto da tensão de circuito aberto e da corrente de curto-circuito (Equação 10). Este é um parâmetro fundamental na avaliação do desempenho do dispositivo.

$$[10] \quad FF = P_{\text{máx}} / (V_{\text{oc}} \cdot I_{\text{sc}}) = (V_{\text{máx}} \cdot I_{\text{máx}}) / (V_{\text{oc}} \cdot I_{\text{sc}})$$

Para calcular a eficiência de energia de conversão ( $\eta$ ) da célula FV, deve se relacionar a  $P_{\text{máx}}$  com a luz incidente (Equação 11). Onde  $P$  é a potência da luz incidente ( $W \cdot \text{cm}^2$ ) e  $A$  é a área ativa da célula.

$$[11] \quad \eta = (V_{\text{máx}} \cdot I_{\text{máx}}) / P \cdot A$$

Pode-se calcular também os valores das resistências ( $R_s$  e  $R_{sh}$ ) utilizando a curva IV para extração dos dados, onde é traçada a melhor reta possível a partir do  $V_{\text{oc}}$  e depois é desenhado um triângulo e em suas arestas é possível obter os valores de  $i_1$ - $i_2$  e  $v_1$ - $v_2$ , chegando aos valores de  $\Delta i$  e  $\Delta v$  (exemplo da extração dos valores para realização dos cálculos na Figura 54). A  $R_s$  é igual a relação entre  $\Delta v$  e  $\Delta i$  (Equação 12) e a  $R_{sh}$  utiliza se o mesmo mecanismo porem na tensão reversa (Equação 13).



**Figura 54:** Curva IV com as indicações das regiões estimadas para extração dos valores para calcular  $R_s$  e  $R_{sh}$ .

$$[12] \quad R_s = \Delta v \text{ (V)} / \Delta i \text{ (A)}$$

$$[13] \quad R_{sh} \sim \Delta v_{\text{tensão reversa}} \text{ (V)} / \Delta i_{\text{corrente inversa}} \text{ (A)}$$

## V.2.Métodos

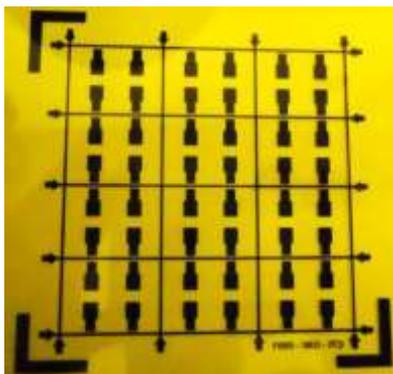
### V.2.1. Métodos de preparo dos substratos dos dispositivos

#### V.2.1.1. Gravação eletrodo de ITO

A máscara com a estrutura do dispositivo contém dimensão de 7,5 x 7,5 cm composta por 12 dispositivos com 4 células cada, um total de 48 células. Cada célula possui uma área ativa de 0,09 cm<sup>2</sup>, com contatos de ITO (eletrodo anodo), Figura 55.

As etapas para a confecção da geometria e preparo deste substrato são:

- 1- Fotolitografia das áreas ativas (onde o ITO permanece);
- 2- Corrosão do ITO (onde o ITO deve ser eliminado);
- 3- Corte e limpeza do substrato de vidro com ITO.

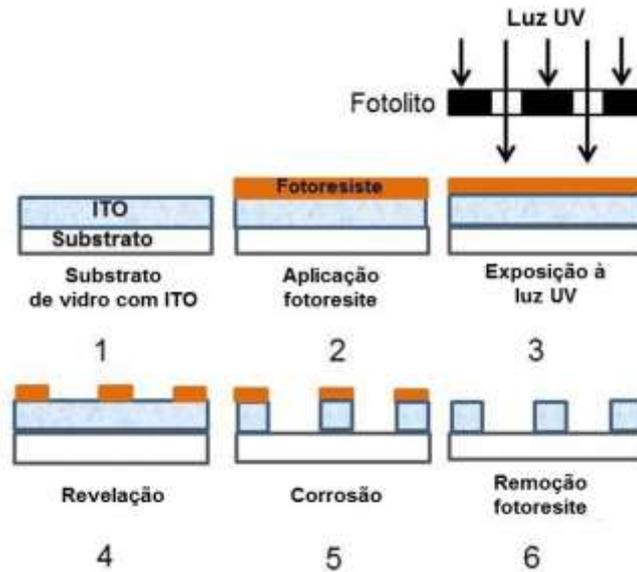


**Figura 55:** Máscara de sombra, geometria 1, contendo 12 dispositivos com 4 células cada (total de 48 células).

A etapa 1 representa o processo de fotolitografia, uma técnica realizada para a transferência de padrões geométricos de uma máscara de sombra ao substrato de vidro com ITO. Os padrões na máscara (previamente fabricada) trazem a geometria das regiões que formam os dispositivos (área ativa e contatos das células). Neste trabalho foi utilizado uma máscara de campo claro, onde a estrutura do dispositivo é escura e o restante da máscara transparente (possível observar na Figura 55). Para a realização da transferência da geometria da máscara para o substrato é necessário a utilização de um filme fotossensível chamado fotoresiste. Quando se utiliza máscara de campo claro o fotoresiste deve ser positivo, onde as regiões expostas à luz se tornam solúveis à solução de revelação e são facilmente removidos por esta. O fotoresiste utilizado neste trabalho foi o AZ111 da Microchemical. No processo, ele é depositado sobre o substrato de vidro com ITO (Figura 56-2) pelo método de *spin coating* (Specialty Coating Systems – G3P, à 3000 rpm por 30 segundos) e na sequência é feito *annealing* de 100 °C por 10 minutos. Após a cura o substrato é exposto à luz ultravioleta (UV -  $\lambda$  entre 200 e 400 nm e energia de 2,2 mW/ cm<sup>2</sup>, durante 6 minutos) através da máscara de sombra, que delimita a exposição à luz (Figura 56-3) e a seguir o substrato é imerso em solução reveladora (AZ303 Microchemical - Figura 56-4) e lavado em água deionizada (DI) corrente.

A etapa 2, corrosão (Figura 56-5), é realizada na sequência, onde o substrato fotografado, é imerso em solução de 20 % (v/v) de ácido clorídrico (HCl); 5 % (v/v) de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e 75 % de água DI, à temperatura de 55 °C, por 3 min. Neste processo, todo o ITO do substrato que não foi protegido pela máscara de sombra durante a exposição à luz UV é extraído. Logo, o substrato é enxaguado em água DI corrente e secado com ar comprimido. Para confirmação da total remoção do ITO (exposto à luz UV) a condutividade dos substratos foi verificada com o auxílio de

multímetro e as dimensões das estruturas confirmadas por análise de microscopia óptica (MO) Figura 57 (onde é possível garantir que houve preservação do ITO que permaneceu no substrato). O fotoresiste remanescente foi eliminado mergulhando a amostra em banho de acetona por 10 min (Figura 56-6).



**Figura 56:** Etapas do processo de fotogravatura e corrosão da geometria dos dispositivos utilizada no trabalho.



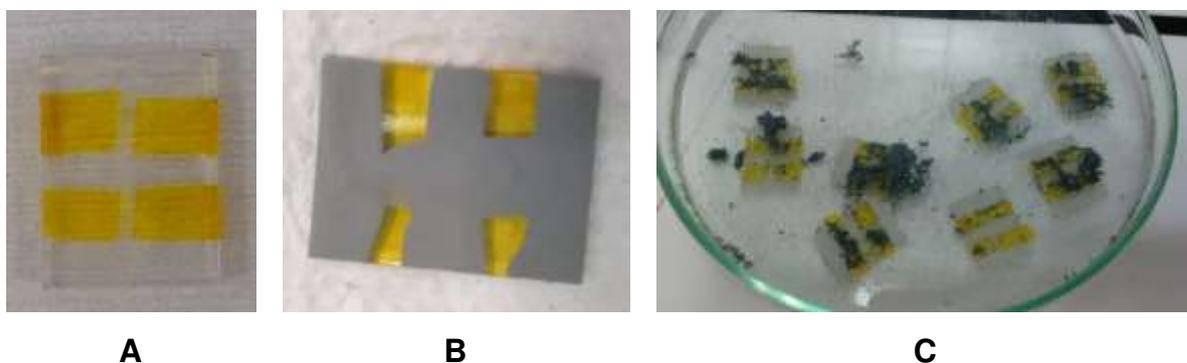
**Figura 57:** MO após corrosão do ITO, mostrando definição na estrutura da geometria da célula. Escala de 500 µm e lente de aumento de 4x.

A última etapa de preparo da amostra, etapa 3, é a de corte e limpeza dos substratos. O substrato é cortado, nas linhas de corte previamente delimitadas, para que seja possível a divisão dos 12 dispositivos (após o corte os dispositivos apresentam dimensão de 1,6 cm x 2,1 cm, cada). Na sequência as peças são lavadas em banhos (extran 5%; acetona e álcool isopropílico) sob efeito de ultrassom à 40 °C por 10 min.

#### V.2.1.2. Gravação eletrodo de FTO

Foi utilizado eletrodo de FTO para a construção e dispositivos invertidos, onde os elétrons são coletados pelo eletrodo transparente, utilizando substrato de vidro com filme condutor de óxido de estanho dopado com flúor (FTO).

A mesma metodologia utilizada para corrosão do ITO (apresentada na seção V.2.1.1. Gravação eletrodo de ITO), foi testada, porém a corrosão para o FTO não funcionou (o processo foi realizado e os resultados encontram-se no Apêndice). Logo, foi utilizado outro método, onde o substrato de vidro com FTO foi cortado nas dimensões de 21 mm x 16 mm e na sequência, para remover parte da camada condutora do FTO e formar a geometria da célula solar (processo indispensável para que não ocorra curto-circuito no dispositivo), foi realizada uma corrosão aplicando uma pasta de zinco metálico diluído em água DI sobre a parte do vidro a ser corroído (Figura 58-B). Para proteção da parte do substrato onde o FTO não deve ser removido, utilizou-se fita Kapton (Figura 58-A). O substrato foi então imerso em uma solução diluída de HCl (10 % v/v) em água DI (Figura 58-C) e lavado com água destilada corrente. Na sequência foi realizada a limpeza do substrato, assim como descrito na seção anterior.



**Figura 58:** Corrosão filme de FTO sobre vidro. (A) proteção do filme de FTO com fita Kapton; (B) substrato coberto com pasta de Zn e (C) momento da corrosão do FTO onde os substratos cobertos com pasta de Zn são mergulhados em solução diluída de HCl e H<sub>2</sub>O DI.

### V.2.2. Método de Construção dos dispositivos Fotovoltaicos

Neste trabalho foram construídas células FVs com estrutura da camada ativa em bicamada e heterojunção *bulk* (HJB). Além disso foram testados dois métodos de deposição (para alguns casos), sendo elas *spin coating* e *spray*.

Após a fotogração do ITO, que terá função de eletrodo anodo nos dispositivos, é depositado o material *buffer* (ou camada de transporte de buracos), o PEDOT. Este material possui a função de proteger a camada ativa, bloquear elétrons,

auxiliar no transporte de buracos e suavizar a rugosidade do filme do eletrodo transparente previamente gravada [83].

Antes da deposição do PEDOT foi feito tratamento de superfície dos substratos com plasma de O<sub>2</sub> e na sequência o PEDOT, previamente homogeneizado em ultrassom (Cole-Parmer 8890) por 20 minutos à temperatura ambiente, foi depositado por *spin coating* (Specialty Coating Systems – G3P) à 3000 rpm por 40 segundos (espessura de 40 nm) e foi feito *annealing*, em estufa à vácuo na temperatura de 120°C por aproximadamente 15 horas. Esse processo é realizado em sala limpa classe 10.000 e na sequência os substratos foram inseridos em *glove box*.

### V.2.2.1. Camada Ativa

Como ponto de partida para a escolha dos materiais que comporão a camada ativa das células FVs, foi estudado a equiparação dos níveis de energia dos QDs sintetizados no trabalho com os níveis energéticos dos polímeros conjugados. Esse estudo foi feito para os NCs sintetizados do tipo n, para que a camada ativa seja composta de QD (tipo n) e polímero conjugado (tipo p). A Tabela 6 mostra os valores dos níveis energéticos dos materiais sintetizados nesse trabalho (calculados por VC apresentadas no capítulo II) e dos polímeros selecionados, PCDTBT (Poly [N-9'-heptadecanyl-2, 7- carbazole - alt-5,5- (4',7'-di-2-thienyl- 2',1',3'- benzothiadiazole)], poly [[9-(1-octylnonyl)- 9H-carbazole- 2,7-diyl]- 2,5-thiophenediyl- 2,1,3-benzothiadiazole -4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]) e P3HT (Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)).

**Tabela 6:** Níveis de energia dos QDs (tipo n) sintetizados no trabalho, e os polímeros conjugados (tipo p) disponíveis para a aplicação.

Material	HOMO (eV)	LUMO (eV)
<b>Materiais tipo n (QDs sintetizados no trabalho)</b>		
CdSe (n)*	5,5	3,7
CdTe (n)**	5,8	3,9
CdS (n)	5,8	4,2
<b>Materiais tipo p (comercializados)</b>		
PCDTBT (p)	5,5	3,6
P3HT (p)	5,0	3,0

\* O QD de CdSe desta tabela foi escolhido dentre os 9 que foram sintetizados no estudo do efeito do SA. O escolhido foi o que possui nível de energia que mais se nivela com o nível de energia do polímero.

\*\* O QD de CdTe desta tabela foi escolhido dentre os 3 que foram sintetizados no estudo do efeito do SA. O escolhido foi o que possui nível de energia que mais se nivela com o nível de energia do polímero.

Os QDs sintetizados no trabalho que são do tipo p (SnS; FeS<sub>2</sub> e CuS<sub>2</sub>), foram aplicados com fulereno (materiais do tipo n) e ainda com as combinações, fulereno + QD (n) + QD (p) e QD (n) + QD (p) + polímero (p). A Tabela 7 mostra os valores dos níveis energéticos dos materiais NCs do tipo p sintetizados (calculados por VC apresentadas no capítulo II) e do fulereno, PCBM (*Phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester*).

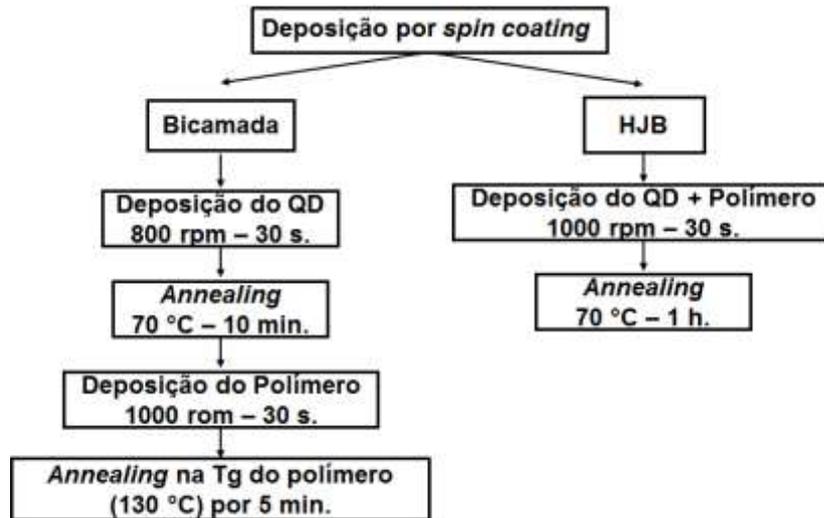
**Tabela 7:** Níveis de energia dos QDs (tipo p) sintetizados no trabalho.

<b>Material</b>	<b>HOMO (eV)</b>	<b>LUMO (eV)</b>
<b>Materiais tipo p (QDs sintetizados no trabalho)</b>		
<b>SnS (p)</b>	5,6	4,4
<b>CuS<sub>2</sub> (p)</b>	6,0	5,3
<b>FeS<sub>2</sub> (p)</b>	5,9	4,5
<b>Material tipo n (comercializado)</b>		
<b>PCBM (n)</b>	6,1	3,7

Na sequência foram construídas células utilizando os materiais sintetizados no trabalho, inicialmente usando as mesmas condições aplicadas nas células padrões e com modificações conforme necessário. Foram testados, também, dois métodos de deposição para os materiais da camada ativa das células FVs, *spin coating* e *spray* e foram utilizadas as estruturas de bicamada e HJB.

#### **V.2.2.2. Deposição camada ativa por *spin coating***

As deposições dos materiais da camada ativa das células feitas por *spin coating* foram realizadas dentro de *glove box*. Dependendo da espessura e do tipo de estrutura (bicamada ou HJB) que foi utilizada, obteve-se diferentes parâmetros de rotações (para deposição) e *annealing*. Os parâmetros aplicados para cada caso estão relatados no Figura 59 (fluxograma de deposição).



**Figura 59:** Parâmetros de deposição por *spin coating* para camada ativa de estrutura bicamada e HJB.

Para a deposição em bicamada as soluções de QD e polímero foram depositadas separadamente, nesse caso a solução de QD apresenta uma concentração de 100 mg/mL em DCB e espessura de ~200 nm e o polímero uma concentração de 20 mg/mL e espessura de ~120 nm.

Para deposição feita em HJB, foram testadas algumas concentrações, apresentadas na Tabela 8. Todas as soluções foram submetidas à banho de ultrassom à 40 °C por 1 h e filtradas com filtro de poro 0,45 µm antes de serem depositadas.

**Tabela 8:** Quantidade de QD e polímero e concentração final das soluções para deposição da camada ativa em estrutura HJB.

Material tipo-n (I) (mg/mL)	Material tipo-n (II) (mg/mL)	Material tipo-p (I) (mg/mL)	Material tipo-p (II) (mg/mL)	Concentração final da solução
CdSe 30 mg/mL		PCDTBT 20 mg/mL		7:1 %wt *
CdSe 200 mg/mL		PCDTBT 20 mg/mL		10:1 %wt
CdSe 10 mg/mL	PCBM 20 mg/mL	PCDTBT 5 mg/mL		1:2,4 vol **
CdS 20 mg/mL		PCDTBT 5 mg/mL		25 mg/mL
CdS 13 mg/mL	PCBM 10 mg/mL	PCDTBT 13 mg/mL		36 mg/mL
		SnS 30 mg/mL	PCDTBT 20 mg/mL	7:1 %wt *
PCBM 20 mg/mL		CuS <sub>2</sub> 5 mg/mL		25 mg/mL
PCBM 38,8 mg/mL		CuS <sub>2</sub> 10,3mg/mL		49,1 mg/mL
CdSe 20 mg/mL		CuS <sub>2</sub> 5 mg/mL		25 mg/mL
PCBM 20 mg/mL		FeS <sub>2</sub> 5 mg/mL		25 mg/mL
PCBM 38,8 mg/mL		FeS <sub>2</sub> 11,88 mg/mL		50,68 mg/mL
CdSe 20 mg/mL		FeS <sub>2</sub> 5 mg/mL		25 mg/mL

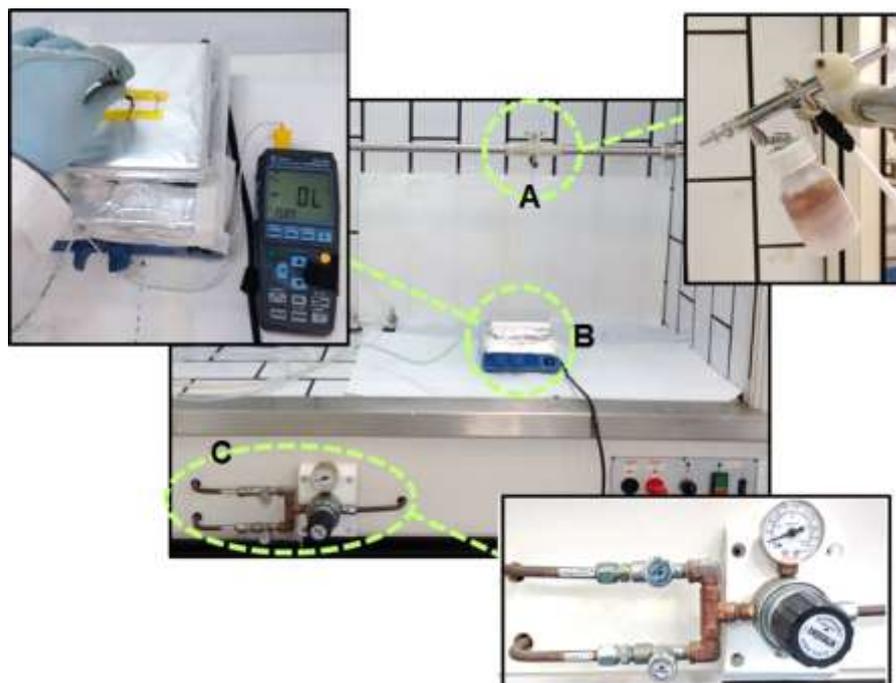
\* essa solução foi composta de 1,8 mL da solução do QD (30 mg/mL) e 0,4 mL da solução do polímero (20 mg/mL).

\*\* essa solução foi composta de 600 µL da solução do fulereno (20 mg/mL) + Polímero (5 mg/mL) e 250 µL da solução do QD (10 mg/mL).

### V.2.2.3. Deposição por spray

A deposição por *spray* foi feita somente para o QD de CdSe na estrutura de bicamada para a camada ativa. Foram preparadas duas concentrações distintas para solução de CdSe, sendo, 10 mg/mL e 14 mg/mL em DCB, que foram submetidas à banho de ultrassom por 1h à 40 ° C e posteriormente filtradas com filtro de poro 0,45 µm.

Para a deposição por spray foi montada uma estrutura onde foi utilizado, aerógrafo (Arprex alfa 4), propelido por N<sub>2</sub> à pressão de 20 psi, temperatura do substrato 150 °C e tempo de deposição 1min e 30 s, em substrato de vidro com ITO previamente fotogravado com a estrutura do dispositivo. A Figura 60 mostra a montagem da estrutura para realização da deposição por spray.



**Figura 60:** Esquema de montagem para deposição do filme de QD de CdSe por spray. Com zoom no aerógrafo A); chapa de aquecimento à 150 °C (B) e controle de vazão do gás de arraste (C).

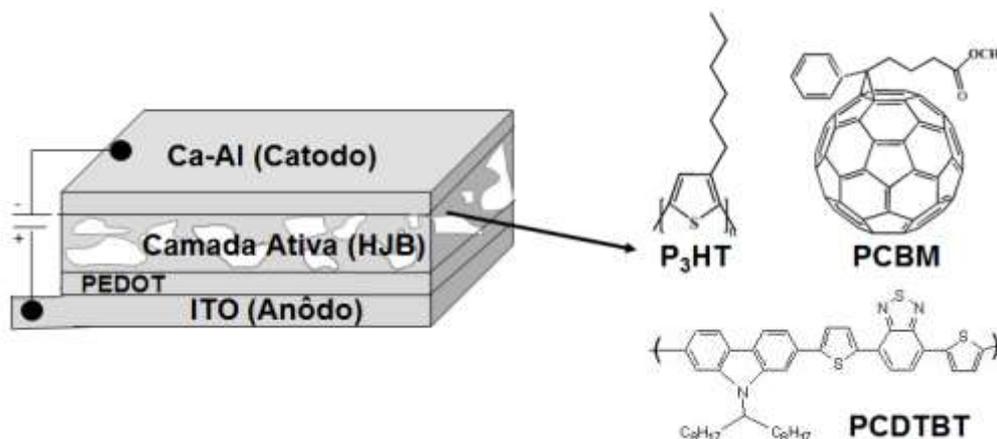
### V.2.3. Células de Referência

Foram construídos dois modelos de célula de referência, para futura comparação dos resultados obtidos com as células construídas com os materiais sintetizados no trabalho. Os materiais escolhidos para compor a camada ativa dessas células foram, o fulereno PCBM e os polímeros conjugados PCDTBT e P3HT. Esses materiais foram selecionados por serem eficientes quando aplicados em FV de terceira geração, chegando a valores de 6,1 % de eficiência [84] [85]. Dessa forma, foram construídas células com camada ativa de PCBM: PCDTBT e PCBM: P3HT e a estrutura geral das células foi: ITO/ PEDOT/ Camada Ativa/ Ca-Al (Figura 61).

- **PCBM: PCDTBT** (referência 1): foi preparada solução de PCDTBT (5 mg/mL) e PCBM (20 mg/mL) em 1 mL de DCB. A solução foi submetida a banho de ultrassom por 1h à 40 °C e filtrada com filtro 0,45  $\mu$ m. Na sequência foi depositada sobre substrato gravado com ITO e com filme de PEDOT à 1000 rpm por 30 s e exposta a cura térmica em chapa de aquecimento à 70 °C por 1h [86] [87].

- **PCBM: P3HT** (referência 2): foi preparada solução de P3HT (3 mg/mL) e PCBM (10,85 mg/mL) em 1 mL de DCB. A solução foi submetida a banho de ultrassom por 1h à 40 °C e filtrada com filtro 0,45  $\mu$ m. Na sequência foi depositada sobre

substrato gravado com ITO e com filme de PEDOT à 1000 rpm por 30 s e exposta a cura térmica em chapa de aquecimento à 130 °C por 1h [88] [89].



**Figura 61:** Estrutura das células padrão construídas no trabalho e as moléculas dos materiais utilizados na camada ativa.

Na sequência foram construídas células utilizando os materiais sintetizados no trabalho, inicialmente usando as mesmas condições aplicadas nas células de referência e realizadas modificações conforme necessário. Foram testados, também, dois métodos de deposição para os materiais da camada ativa das células FV híbridas, *spin coating* e *spray*. Além disso, foram utilizadas as estruturas de bicamada e HJB.

Com intuito de aprimorar o funcionamento dessas células, buscou-se na literatura métodos adicionais e a pesquisa bibliográfica mostrou como promissora a adição de uma camada transportadora de elétrons, de TiOx, entre a camada ativa e o eletrodo catodo e uma camada de extração de elétrons de SnOx. [90] [91]. Porém ao serem acrescentadas essas camadas, na célula de referência 1, o rendimento da célula passou a ser inferior (de 1,4 % para 0,8 % de eficiência), logo as utilizações dessas camadas adicionais foram descartadas no trabalho (os métodos e resultados desses testes encontram-se no Apêndice).

#### V.2.4. Células Invertidas (com eletrodo de FTO)

As células invertidas foram construídas na estrutura de bicamada e utilizou-se duas camadas ativas, sendo: CdSe: PCDTBT e CdSe: P3HT. Após o preparo do substrato foi depositada a camada de TiOx (preparo da solução de TiOx está descrita no Apêndice), por *spin coating* à 1000 rpm por 60 s e feito cura em chapa térmica por 10 min. à 150 °C, originando filmes com 10 nm de espessura.

Sobre o substrato de vidro com FTO recoberto com TiOx foi depositado por *spin coating* o filme do QD de CdSe (solução de 100 mg/mL em DCB) à 1000 rpm por

30 s e foi feita cura térmica de 70 °C por 1 h e na sequência foi depositado o filme do polímero conjugado. O polímero PCDTBT (20 mg/mL em DCB) foi depositado à 1500 rpm por 30 s e *annealing* de 70 °C por 1 h e para o polímero P3HT (15 mg/mL em DCB) 1000 rpm por 30 s e *annealing* de 130 °C por 1 h.

Para promover a coleta de buracos foi depositada uma camada fina (aproximadamente 40 nm de espessura) de uma solução de PEDOT com adição de Triton-X (0,5 % v/v), por *spin coating* à 3000 rpm por 60 s e como eletrodo metálico para coleta de buracos foi evaporado uma camada de 100 nm de espessura de ouro (Au) em evaporadora térmica.

### **V.2.5. Caracterização Elétrica das Células Fotovoltaicas**

A caracterização elétrica e as medidas de eficiência das células FVs construídas, foram realizadas utilizando-se um simulador solar modelo SS-1.0 KW (Sciencetech Inc.London, Canadá) com filtros AM1.5G (1000 W.m<sup>2</sup>) calibrada com uma célula FV de referência de silício modelo SRC-1000-TC-QZ (VLSI Standards, San Jose). As medidas I x V (corrente x tensão) foram obtidas usando-se um eletrômetro modelo 2410-C (Keithley) operado via computador por meio de placa GPIB-USB-HS (National Instruments) e utilizando-se o programa TRACER 2 (RERA Systems) versão 2.0 540 (Figura 62). Para o estabelecimento dos contatos elétricos das células fotovoltaicas foi construído, um porta amostra de cobre com contatos feitos em ouro.

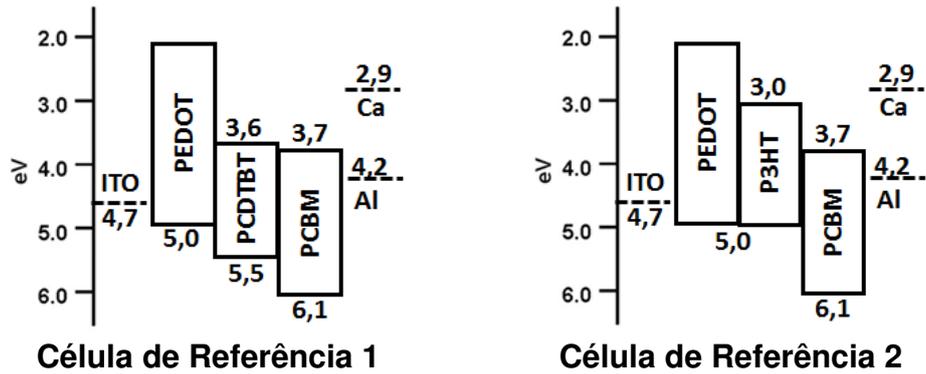


**Figura 62:** Fotos da montagem experimental mostrando o sistema de caracterização elétrica para células solares através de luz solar simulada. (A) simulador solar com filtros AM 1.5G; (B) célula solar padrão para calibração; (C) sensor de radiação solar calibrado; (D) eletrômetro Keithley e (E) computador com software para caracterização.

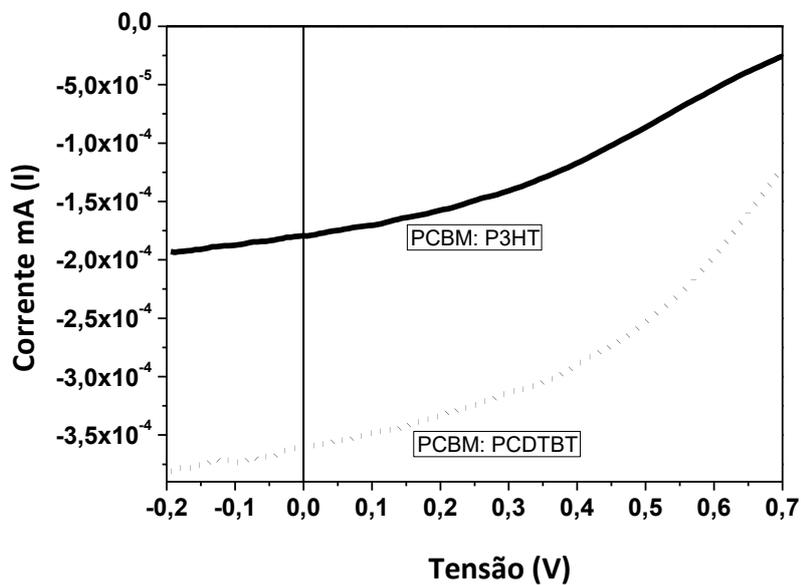
### **V.3.Resultados e Discussões**

#### **V.3.1. Células de Referência**

Inicialmente foram preparadas duas células para aplicar como padrão. Elas foram feitas para padronizar o sistema (de montagem e medida/caracterização) utilizando materiais, na camada ativa das células, que são bastante conhecidos e que possuem alto rendimento para células FV de terceira geração, alcançando valores de aproximadamente 7 % na literatura [92] [93]. Os materiais escolhidos para compor a camada ativa dessas células foram, para célula de referência 1 - PCBM: PCDTBT e para célula de referência 2 - PCBM: P3HT. A estrutura das células foi de ITO/ PEDOT/ Camada Ativa/ Ca-Al (Figura 63) . Na sequência estão as curvas IV (Figura 64) e os parâmetros fotovoltaicos (Tabela 9) dessas células.



**Figura 63:** Níveis energéticos das células de referência 1 e 2.



**Figura 64:** Curvas IV para célula de referência 1 (camada ativa PCBM: PCDTBT) e 2 (camada ativa PCBM: P3HT).

**Tabela 9:** Parâmetros fotovoltaicos extraídos da curva IV para as células de referência 1 (camada ativa PCBM: PCDTBT) e 2 (camada ativa PCBM: P3HT).

Composição Camada ativa	$J_{sc}$ (mA.cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
PCBM: PCDTBT	4	1,5	24	1,4
PCBM: P3HT	2	0,795	33	0,5

Os níveis de energia para a célula de referência 1 são mais bem pareados do que para célula de referência 2, possibilitando uma separação de cargas mais eficiente. Dessa forma este dispositivo apresentou uma eficiência de 1,4 %, valor inferior ao publicado na literatura, pode-se levar em conta para a ocorrência dessa diminuição no valor de eficiência o processo de fabricação do dispositivo, degradação durante a deposição do eletrodo catodo e também problemas de contato no momento da caracterização das células. Contudo, essa célula foi construída para se ter um

padrão de comparação com as células fabricadas utilizando os materiais sintetizados durante o trabalho.

Como referência para comparação dos resultados das células construídas com os QDs sintetizados neste trabalho, serão utilizados os valores obtidos da caracterização elétrica feita para a célula de referência 1.

### V.3.2. Células Fotovoltaicas

A maior eficiência obtida para as células FV construídas com os QDs sintetizados no trabalho foi de 0,004 %. O valor não é satisfatório, uma vez que foi estudada toda a morfologia dos materiais sintetizados e as melhores combinações de materiais para a camada ativa dos dispositivos.

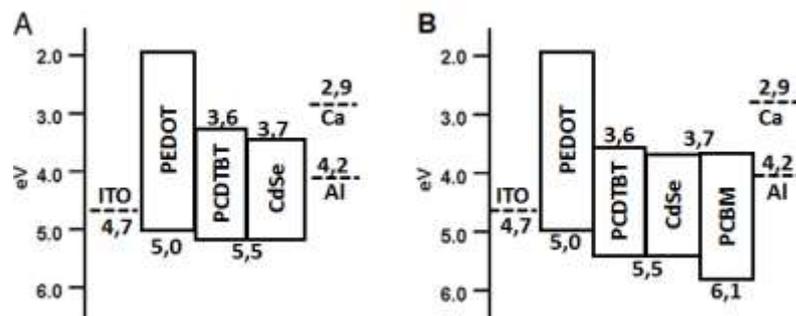
Foi realizada duplicata para cada modelo de célula e levando em conta que cada dispositivo possui 4 células, foram feitos um total de 32 dispositivos e 128 células.

Na sequência serão apresentados os melhores resultados para cada modelo de célula construída.

#### V.3.2.1. Células com camada ativa de estrutura HJB

##### V.3.2.1.1. Camada ativa utilizando QD de CdSe

A primeira célula construída utilizando um NC sintetizado no trabalho foi a de camada ativa utilizando o QD CdSe. A composição das células e os níveis de energia dos materiais utilizados, estão apresentados na Figura 65. Foram testadas duas diferentes condições para a camada ativa, que estão apresentadas na Tabela 10.



**Figura 65:** Níveis de energia para a célula com camada ativa composta de CdSe: PCDTBT (A) e para CdSe: PCBM: PCDTBT (B).

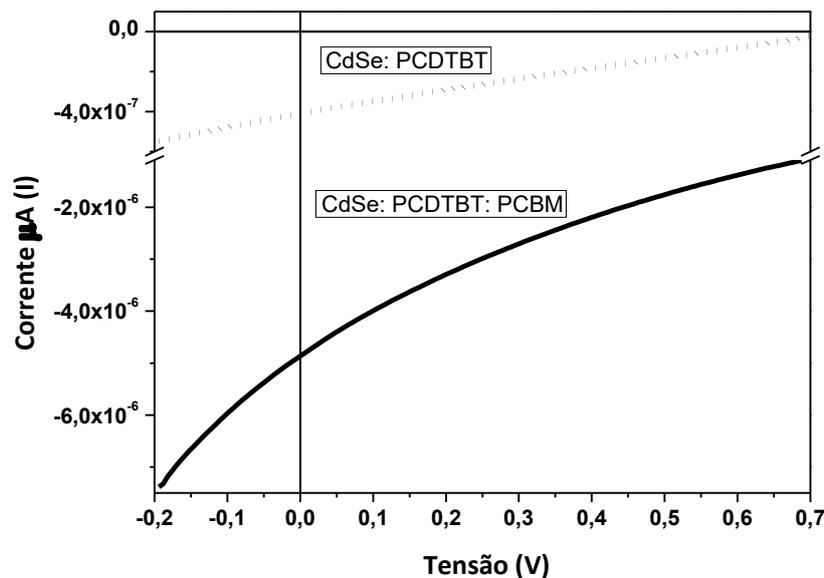
**Tabela 10:** Concentrações das soluções e parâmetros de deposição para as camadas ativas com CdSe.

N°	Material tipo-n (I)	Material tipo-n (II)	Material tipo-p (I)	Jun.	Rotação deposição (rpm-seg.)	Cura térmica	Concentração final da solução
1	CdSe 30 mg/mL		PCDTBT 20 mg/mL	HJB	1000 - 30''	70 °C	7:1 %wt*
2	CdSe 10 mg/mL	PCBM 20 mg/mL	PCDTBT 5 mg/mL	HJB	1000 - 30''	70 °C	1:2,4 vol**

\* essa solução foi composta de 1,8 mL da solução do QD (30 mg/mL) e 0,4 mL da solução do polímero (20 mg/mL).

\*\* essa solução foi composta de 600 µL da solução do fulereno (20 mg/mL) + Polímero (5 mg/mL) e 250 µL da solução do QD (10 mg/mL).

A Figura 66 mostra as curvas IV para os melhores resultados obtidos para essas células e a Tabela 11 traz os parâmetros FVs extraídos da caracterização elétrica.



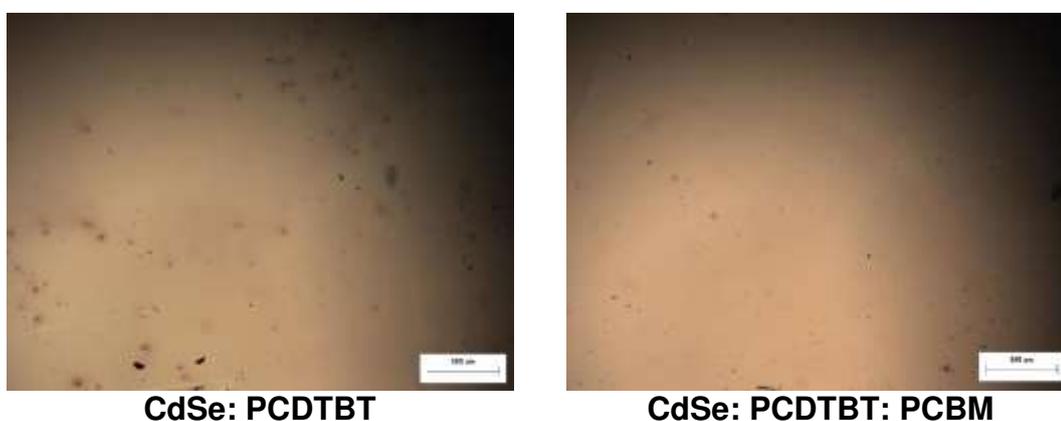
**Figura 66:** Curvas IV para célula ITO/ PEDOT/ CdSe: PCDTBT/ Ca-Al (n° 1 da tabela 10 – curva em pontilhado) e para a estrutura ITO/ PEDOT/ CdSe: PCDTBT: PCBM/ Ca-Al (n° 2 da tabela 10 – curva contínua).

**Tabela 11:** Parâmetros fotovoltaicos extraídos da curva IV para as células de camada ativa, CdSe: PCDTBT e CdSe: PCDTBT: PCBM.

Composição Camada ativa	$J_{sc}$ ( $\mu A.cm^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	FF (%)	$\eta$ (%)	$R_{sh}$ ( $\Omega$ )	$R_s$ ( $\Omega$ )
CdSe: PCDTBT	4,5	745	24	0,0008	$1,2 \times 10^3$	$2 \times 10^{-6}$
CdSe: PCDTBT: PCBM	54	758	24	0,004	1,3	-

De modo geral, as células preparadas com o QD de CdSe apresentaram um desempenho ruim, com baixos valores de corrente ( $J_{sc} \sim 4,5$  e  $54 \mu A \cdot cm^{-2}$ ) e  $FF < 25 \%$ . Qualquer deformação da curva IV causa diminuição no valor do  $FF$ , levando em conta desde o material, a técnica de fabricação, condições do filmes, a morfologia e as resistências da célula [94].

Imagens de MO dos filmes para os dispositivos de camada ativa contendo CdSe foram obtidas e estão apresentadas na Figura 67. Referindo-se a qualidade de deposição das camadas desses dispositivos, pode-se dizer que são boas de modo geral, porém para o sistema ternário (CdSe: PCDTBT: PCBM) o filme é mais uniforme, não apresenta aglomerados e defeitos, isso comprova que a solubilidade dos materiais é melhor para essa composição da camada ativa.

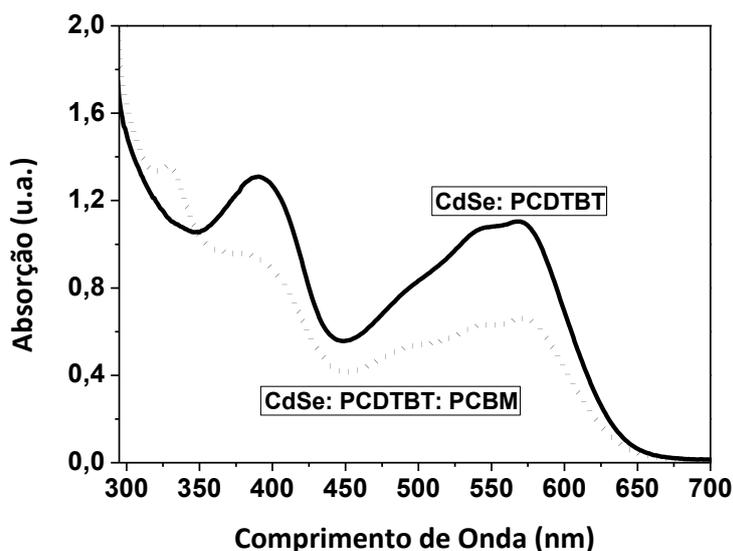


**Figura 67:** MO das células construídas contendo CdSe na camada ativa (escala  $500 \mu m$ ).

Os valores das resistências estão dentro do esperado, uma vez que a  $R_{sh}$  deve apresentar valores bastante elevados enquanto a  $R_s$  deve ser próxima de zero.

No caso do sistema binário (CdSe: PCDTBT) o QD é utilizado, como material acceptor de elétron na célula solar híbrida. Sua longa cadeia de ligante SA aumenta a distância de salto dos elétrons [95], o que pode contribuir ao fato de ser um centro de recombinação de elétrons [96]. Outro ponto inerente ao sistema de nanopartícula/ polímeros, é a separação de fases e as fracas propriedades de dispersão dos NCs no solvente [97].

Para a célula de sistema ternário (CdSe: PCDTBT: PCBM) obteve-se melhores resultados, isso pode ter ocorrido pelo fato de o PCBM atuar como material acceptor de elétrons enquanto o QD de CdSe funcionada como foto-absorvedor adicional que consequentemente gera portadores de carga (a Figura 68 mostra o espectro de absorção das camadas ativas).

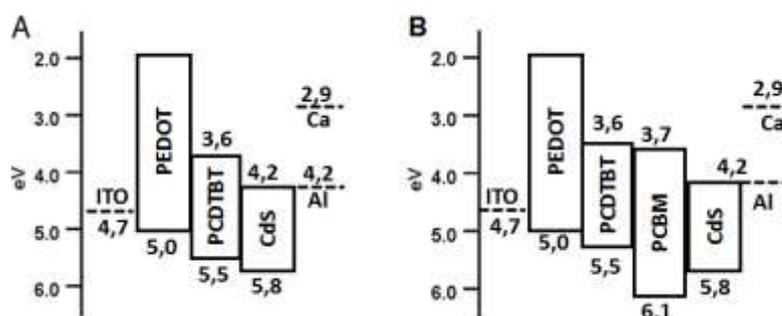


**Figura 68:** Absorção para as camadas ativas contendo CdSe em sua composição.

O aumento no valor de Voc (745 mV para 758 mV), apesar de baixo, provavelmente atribui-se ao aumento da separação de carga, que é melhorada pelo pareamento dos níveis de energia dessa célula, uma vez que o máximo Voc é determinado pela diferença entre as funções de trabalho dos eletrodos, bem como entre o LUMO do fulereno e o HOMO do polímero [98].

#### V.3.2.1.2. Camada ativa utilizando QD de CdS

Para as células híbridas utilizando o QD de CdS (tipo n) foram aplicadas duas diferentes composições para a camada ativa, um sistema binário de mistura CdS: PCDTBT (tipo p) e um sistema ternário de CdS: PCDTBT: PCBM. Os níveis de energia dos materiais são mostrados na Figura 69 e as concentrações das soluções e os parâmetros de deposição são apresentados na Tabela 12.

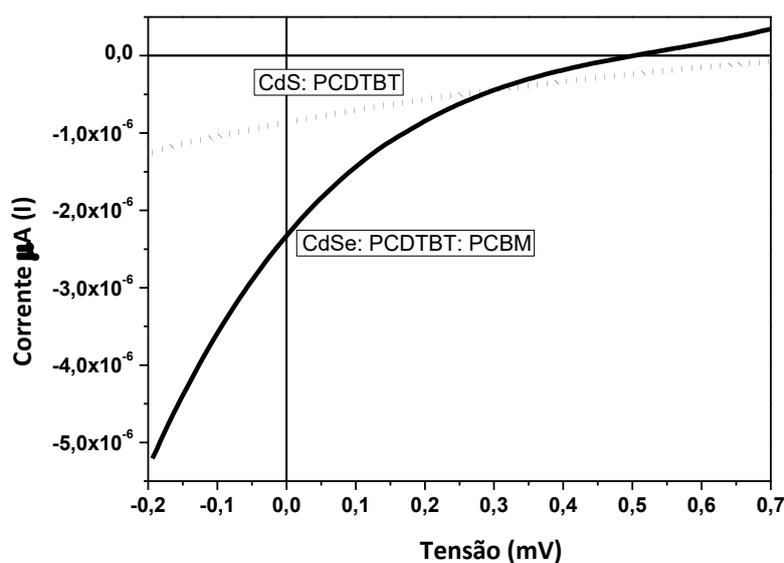


**Figura 69:** Níveis de energia para as células com camada ativa composta de CdS: PCDTBT (A) e para CdS: PCTDBT: PCBM (B).

**Tabela 12:** Concentrações das soluções e parâmetros de deposição para as camadas ativas contendo CdS.

Nº	Material tipo-n (I)	Material tipo-n (II)	Material tipo-p (I)	Jun.	Rotação deposição (rpm-seg.)	Cura térmica	Concentração final da solução
3	CdS 20 mg/mL		PCDTBT 5 mg/mL	HJB	1000-30"	70 °C	25 mg/mL
4	CdS 13 mg/mL	PCBM 10 mg/mL	PCDTBT 13 mg/mL	HJB	1000-30"	70 °C	36 g/mL

A Figura 70 mostra as curvas IV para os melhores resultados obtidos para as células com QD CdS na composição da camada ativa e a Tabela 13 apresenta os parâmetros FVs extraídos das curvas IV dessas células.



**Figura 70:** Curvas IV para célula ITO/ PEDOT/ CdS: PCDTBT/ Ca-Al (nº 3 da Tabela 12 – curva pontilhada) e para célula ITO/ PEDOT/ CdS: PCDTBT: PCBM/ Ca-Al (nº 4 da Tabela 12 – curva contínua)

**Tabela 13:** Parâmetros fotovoltaicos extraídos da curva IV para as células de camada ativa, CdS: PCDTBT e CdS: PCDTBT: PCBM.

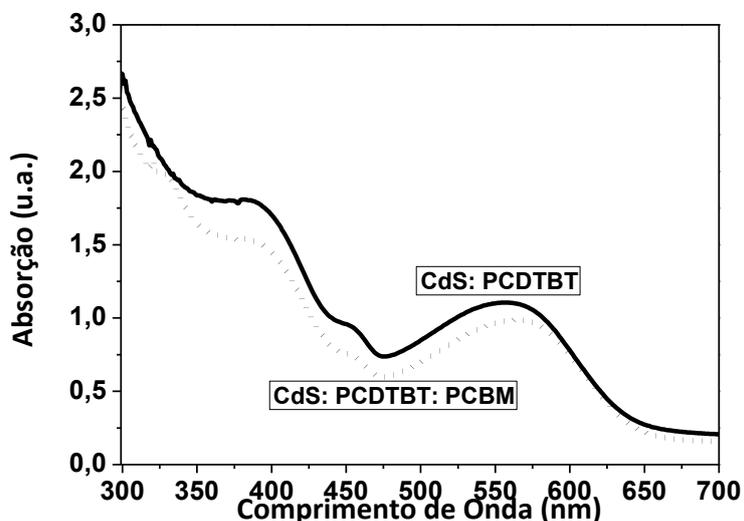
<b>Composição Camada ativa</b>	<b>J<sub>sc</sub> (<math>\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2</math>)</b>	<b>V<sub>oc</sub> (mV)</b>	<b>FF (%)</b>	<b><math>\eta</math> (%)</b>	<b>R<sub>sh</sub> (<math>\Omega</math>)</b>	<b>R<sub>s</sub> (<math>\Omega</math>)</b>
CdS: PCDTBT	9,6	796	20	0,001	$1,5 \times 10^6$	-
CdS: PCDTBT: PCBM	26	510	14	0,002	925	$5 \times 10^{-8}$

Os resultados das células contendo CdS na camada ativa foram baixos, obtendo-se valores de corrente na faixa de microampère. Contudo, para o caso do sistema binário (CdS: PCDTBT), sabe-se que para a obtenção de uma boa transferência de carga o deslocamento de LUMO (LUMO do polímero dador e LUMO do aceitador) deve ser maior do que a energia de ligação de éxciton no polímero dador [99]. Através dos níveis de energia (Figura 69-A) observa-se que a banda de valência do QD de CdS é menor do que o LUMO do PCDTBT, enquanto que o HOMO do polímero é menos negativo que a banda de valência do CdS [100], sendo o deslocamento do LUMO 0,6 eV, valor mais elevado do que a energia de ligação de éxciton do PCDTBT (0,2 eV).

Nesse sistema a luz é absorvida tanto pelo CdS como pelo polímero, e os éxcitons são gerados. Na sequência as cargas geradas são separadas na interface p-n e os elétrons são transferidos do nível LUMO do polímero para o nível LUMO do QD e depois rapidamente transferidos para o eletrodo cátodo Al. De acordo com o modo estrutural-funcional do dispositivo, pelo CdS ser um alto aceitador de elétrons, devido suas propriedades transportadoras [101] [102] e pelo valor de eficiência desse sistema, já relatado por Rende, S. [103] de 4,1%, tudo está alinhado para que se obtenha bons resultados para essa célula. Entretanto os parâmetros FVs (Tabela 13) estão abaixo do esperado. Isso, provavelmente, se deve a problemas com a morfologia da camada ativa, levando em conta solubilidade dos materiais, solvente escolhido e espessura da camada. Para aperfeiçoamento é necessário um trabalho de parametrização o qual não foi possível devido ao tempo que se deve dedicar a este estudo.

No sistema ternário (CdS:PCDTBT: PCBM) o CdS funciona como um foto-absorvedor adicional (Figura 71 mostra o espectro de absorção para as camadas ativas), uma vez que a diferença entre o nível de energia do CdS: PCDTBT é maior do que a do PCBM: PCDTBT, tornando a taxa de transferência de elétron entre o polímero e o fulereno mais rápida, sendo assim, prevalecida [104]. O valor de

eficiência dessa célula foi dobrado ( $\eta = 0,002 \%$ ) comparando-o com a de sistema binário ( $\eta = 0,001 \%$ ).



**Figura 71:** Absorção para as camadas ativas contendo CdS em sua composição.

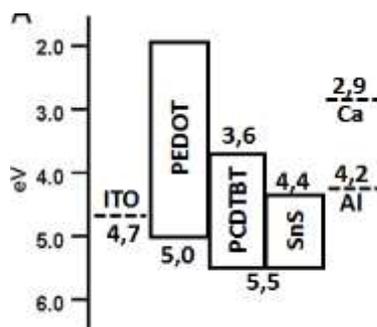
#### V.3.2.1.3. Camada ativa utilizando QD de SnS

Para a célula híbrida utilizando o QD de SnS, foi aplicada como composição da camada ativa SnS: PCDTBT (estrutura da célula: ITO/ PEDOT/ camada ativa/ Ca-Al), os níveis de energia dos materiais são mostrados na Figura 72 e a concentração da solução e os parâmetros de deposição são apresentados na

Tabela 14.

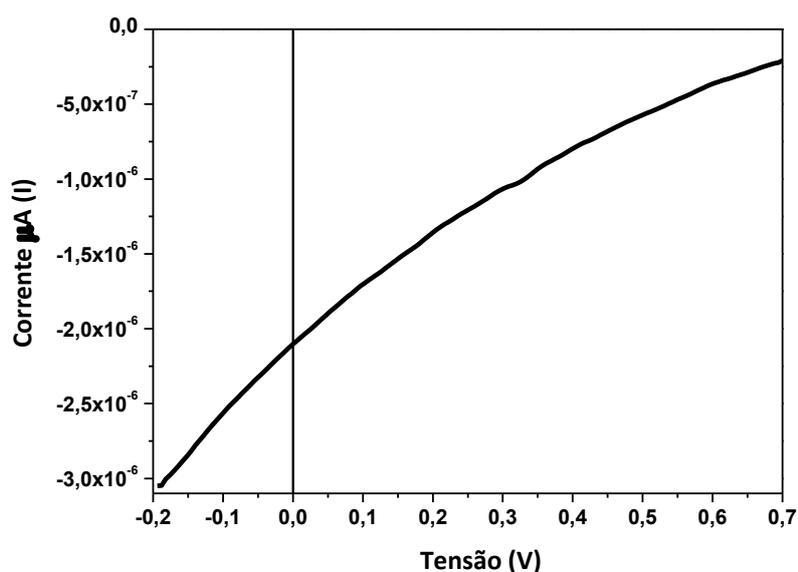
**Tabela 14:** Concentrações da solução e parâmetros de deposição da camada ativa contendo SnS.

Nº	Material tipo-p (I)	Material tipo-p (II)	Material tipo-n (I)	Jun.	Rotação deposição (rpm-seg.)	Cura térmica	Concentração final da solução
5	SnS 30 mg/mL	PCDTBT 20 mg/mL		HJB	1000-30"	70 °C	7:1 %wt



**Figura 72:** Níveis de energia para os materiais da célula de camada ativa composta por SnS: PCDTBT.

A Figura 73 mostra a curva IV para o melhor resultado obtido para esta célula, os valores extraídos da caracterização elétrica e os níveis de energia são mostrados na Tabela 15.



**Figura 73:** Curvas IV para célula ITO/ PEDOT/ SnS: PCDTBT/ Ca-Al.

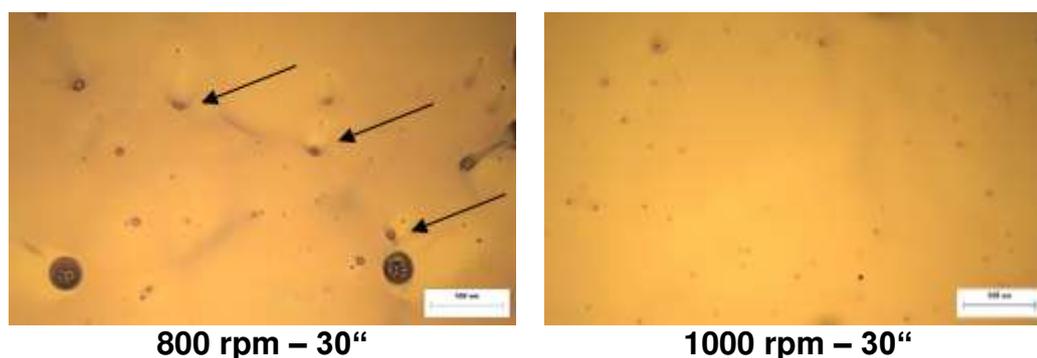
**Tabela 15:** Parâmetros fotovoltaicos extraídos da curva IV para as células de camada ativa, SnS: PCDTBT.

Composição Camada ativa	$J_{sc}$ ( $\mu A \cdot cm^{-2}$ )	$V_{oc}$ (mV)	FF (%)	$\eta$ (%)	$R_{sh}$ ( $\Omega$ )	$R_s$ ( $\Omega$ )
SnS: PCDTBT	23	827	19	0,003	1,9	-

A adição do polímero faz com que a absorção da solução seja aumentada, o que resulta em um aumento na eficiência de geração de éxcitons. O valor máximo de corrente obtido para essa célula foi de  $23 \mu A \cdot cm^{-2}$  e FF de 19 %, esses valores estão abaixo do esperado. Wang, Z. [105] mostra em seu trabalho que a adição de SnS em solução com o polímero pode alterar a morfologia do polímero e inibir o

transporte de cargas no sistema binário SnS: Polímero. Por este fato, deve-se investigar e ajustar a proporção dos materiais da camada ativa para se aproveitar ao máximo a eficiência de geração de cargas dessa mistura.

A Figura 74 mostra, através de MO, que apenas com variação na rotação de deposição é possível obter filmes de diferentes qualidades, onde a deposição feita à 800 rpm á 30" apresentou defeitos (cometas – indicados com setas pretas) e para 1000 rpm por 30" o filme ficou mais homogêneo e com diminuição de defeitos.



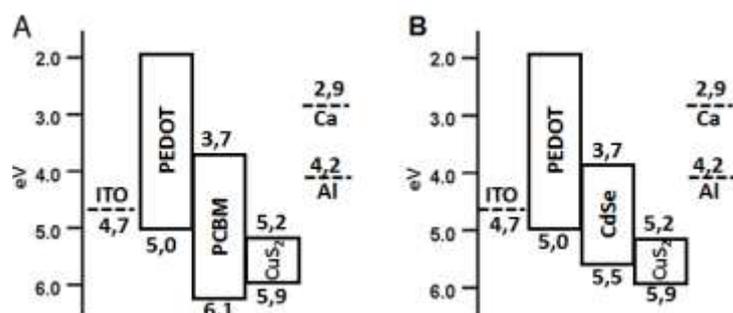
**Figura 74:** MO para duas diferentes rotações de deposição para a camada ativa SnS: PCDTBT (escala 500 µm).

Outro ponto importante é que o QD de SnS, que é do tipo p, teria melhor funcionalidade quando dispersos com um material do tipo n (PCBM; CdSe; CdS, por exemplo) para a solução da camada ativa, essa mistura seria feita, porém apesar de estudos comprovarem que NCs de SnS com diâmetro de até 5 nm apresentam melhor solubilidade em solvente clorados [105], isso não ocorreu com os QDs sintetizados nesse trabalho (que apresentam diâmetro de ~4 nm, pelo método de síntese dispersão-decomposição) e devido à dificuldade para solubilizar o material não se deu sequência à montagem das células com a referida configuração. Na imagem de MO (Figura 74, 1000 rpm - 30 ") observa-se pontos pretos, sugerindo aglomerados do NC.

#### V.3.2.1.4. Camada ativa utilizando QD de CuS<sub>2</sub>

Para as células híbridas utilizando o QD de CuS<sub>2</sub> (tipo p) foram aplicadas duas composições para a camada ativa, uma mistura de CuS<sub>2</sub> e PCBM (tipo n) em duas diferentes concentrações (25 mg/mL e 41,9 mg/mL) e CuS<sub>2</sub> e CdSe (tipo n) (estrutura da célula: ITO/ PEDOT/ camada ativa/ Ca-Al), os níveis de energia dos materiais são mostrados na Figura 75, a curva IV das células na Figura 76, as concentrações das

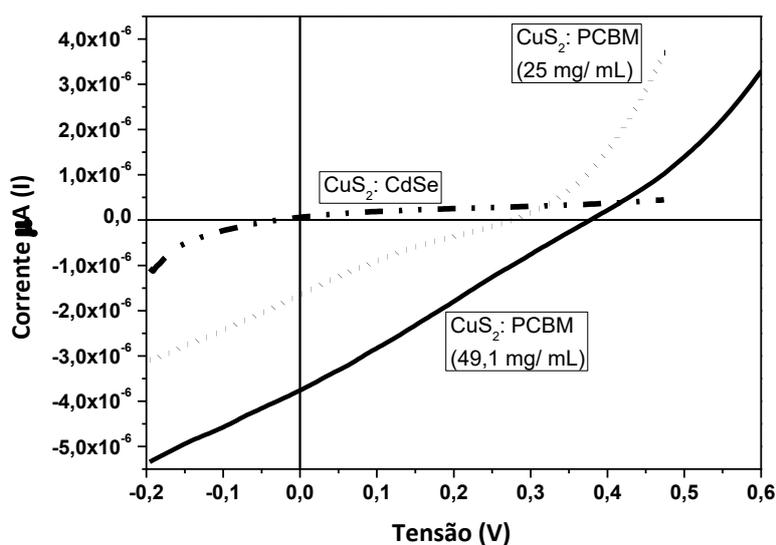
soluções na Tabela 16 e os parâmetros de deposição são apresentados na Tabela 17.



**Figura 75:** Níveis de energia para as células com camada ativa composta de  $\text{CuS}_2$ :PCBM (A) e  $\text{CuS}_2$ :CdSe (B).

**Tabela 16:** Concentrações das soluções e parâmetros de deposição para as camadas ativas com  $\text{CuS}_2$ .

N°	Material tipo-n (I)	Material tipo-p (I)	Jun.	Rotação deposição (rpm-seg.)	Cura térmica	Concentração final da solução
6	PCBM 20 mg/mL	$\text{CuS}_2$ 5 mg/mL	HJB	1000-30"	70 °C	25 mg/mL
7	PCBM 38,8 mg/mL	$\text{CuS}_2$ 10,3mg/mL	HJB	1000-30"	70 °C	49,1 mg/mL
8	CdSe 20 mg/mL	$\text{CuS}_2$ 5 mg/mL	HJB	1000-30"	70 °C	25 mg/mL



**Figura 76:** Curvas IV para célula ITO/ PEDOT/  $\text{CuS}_2$ :PCBM/ Ca-Al, n° 6 da tabela 11 – curva pontilhada; para n° 7 da Tabela 16 – curva contínua e para célula ITO/ PEDOT/  $\text{CuS}_2$ :CdSe/ Ca-Al (n° 8 Tabela 16 – curva traço e pontos).

**Tabela 17:** Parâmetros fotovoltaicos extraídos das curvas IV para as células contendo CuS<sub>2</sub> na camada ativa.

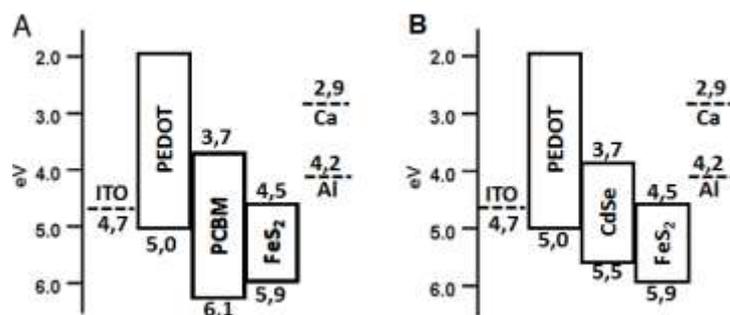
<b>Composição Camada ativa</b>	<b>J<sub>sc</sub> (μA.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>V<sub>oc</sub> (mV)</b>	<b>FF (%)</b>	<b>η (%)</b>	<b>R<sub>sh</sub> (Ω)</b>	<b>R<sub>s</sub> (Ω)</b>
CuS <sub>2</sub> : PCBM (nº6 Tabela 16)	2	428	21	0,002	2 x 10 <sup>6</sup>	2 x 10 <sup>7</sup>
CuS <sub>2</sub> : PCBM (nº7 Tabela 16)	3,7	377	26	0,003	1 x10 <sup>6</sup>	2 x10 <sup>7</sup>
CuS <sub>2</sub> : CdSe (nº8 Tabela 16)	78	27	16	3,6x10 <sup>-6</sup>	2x10 <sup>6</sup>	6,4x10 <sup>5</sup>

Através do levantamento bibliográfico realizado, encontrou-se métodos de síntese e caracterização dos NCs de CuS<sub>2</sub>, porém a sua aplicação em dispositivos FVs é uma inovação.

Os melhores resultados, para as células construídas, foram para a mistura do QD com fulereno. Pelas curvas IV extraídas das células com mistura do CuS<sub>2</sub> com PCBM (nºs 6 e 7 da Tabela 16) observa-se que o formato da curva no quadrante 1 possui característica de diodo e os valores da R<sub>sh</sub> são bons, uma vez que apresentam valores bastante elevados (R<sub>s</sub> = 2x10<sup>6</sup> Ω, para as duas células), o que indica que a construção entre as camadas da célula está adequada. Por outro lado, os valores das R<sub>s</sub> estão elevados (R<sub>s</sub> = 2x10<sup>7</sup> Ω e 6,4x10<sup>5</sup> Ω), o que indica problema de resistência na(s) camada(s) do dispositivo, o que faz também com que o valor de FF seja diminuído devido a distorção da curva IV, causado pela resistência.

#### **V.3.2.1.5. Camada ativa utilizando QD de FeS<sub>2</sub>**

Para a célula híbrida utilizando o QD de FeS<sub>2</sub> (tipo p) foram aplicadas duas composições para a camada ativa, uma mistura de FeS<sub>2</sub>: PCBM (tipo n) e FeS<sub>2</sub>: CdSe (tipo n) (estrutura da célula: ITO/ PEDOT/ camada ativa/ Ca-Al), os níveis de energia dos materiais são mostrados na Figura 77 e as concentrações das soluções e os parâmetros de deposição são apresentados na Tabela 18.

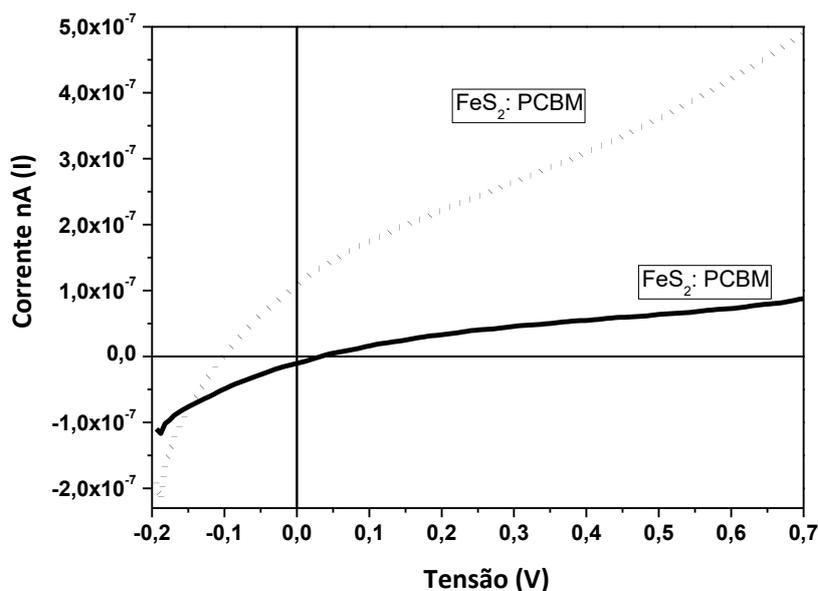


**Figura 77:** Níveis de energia para as células com camada ativa composta de FeS<sub>2</sub>: PCBM (A) e para FeS<sub>2</sub>: CdSe (B).

**Tabela 18:** Concentrações das soluções e parâmetros de deposição para as camadas ativas contendo FeS<sub>2</sub>.

Nº	Material tipo-n (l)	Material tipo-p (l)	Jun.	Rotação deposição (rpm-seg.)	Cura térmica	Concentração final da solução
9	PCBM 20 mg/mL	FeS <sub>2</sub> 5 mg/mL	HJB	1000-30"	70 °C	25 mg/mL
10	CdSe 20 mg/mL	FeS <sub>2</sub> 5 mg/mL	HJB	1000-30"	70 °C	25 mg/mL

A Figura 78 mostra as curvas IV para os melhores resultados obtidos para o modelo de célula n° 9 e 10 da Tabela 18 e os parâmetros FVs extraídos da caracterização elétrica estão descritos na Tabela 19.



**Figura 78:** Curvas IV para, célula n° 9 Tabela 18 (curva pontilhada) e para célula n° 10 Tabela 18 (curva contínua).

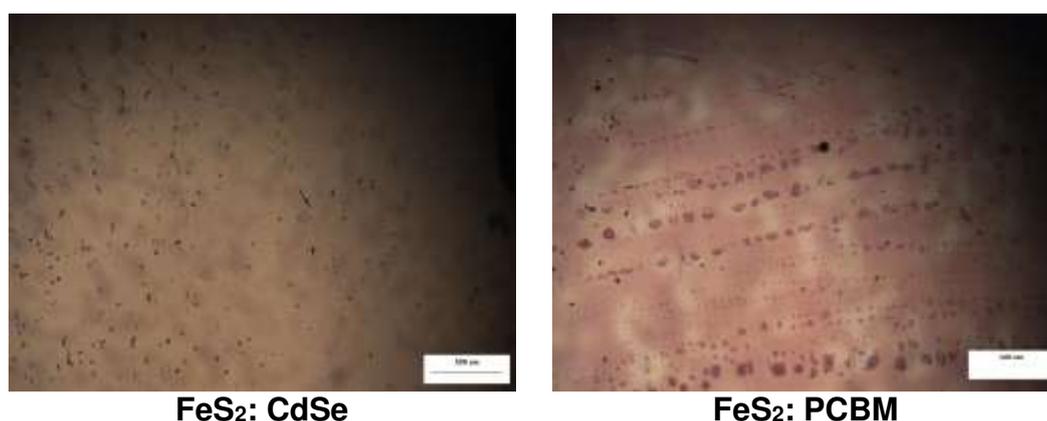
**Tabela 19:** Parâmetros fotovoltaicos extraídos das curvas IV para as células com camada ativa contendo FeS<sub>2</sub>.

<b>Composição Camada ativa</b>	<b>J<sub>sc</sub> (nA.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>V<sub>oc</sub> (mV)</b>	<b>FF (%)</b>	<b>η (%)</b>	<b>R<sub>sh</sub> (Ω)</b>	<b>R<sub>s</sub> (Ω)</b>
FeS <sub>2</sub> : PCBM (n°9 Tabela 18)	-	-	-	-	-	-
FeS <sub>2</sub> : CdSe (n°10 Tabela 18)	12	32	26	0,001	1,2 x10 <sup>7</sup>	5,1 x10 <sup>7</sup>

A célula de camada ativa FeS<sub>2</sub>: PCBM não obteve resposta e a célula de camada ativa FeS<sub>2</sub>: CdSe obteve valor de eficiência de conversão de 0,001 % e valor de corrente bastante baixa, na casa de nanoampère. O valor da R<sub>s</sub> está alta o que ocasionou uma distorção da curva IV no 1° quadrante, prejudicando também a resposta de FF da célula.

Uma das poucas publicações de células com FeS<sub>2</sub> na camada ativa, mostra que a eficiência de dispositivos FVs baseados em pirita de ferro têm sido prejudicadas por problemas de desempenho e a ciência por trás de seu baixo desempenho ainda não é bem compreendida, entretanto foi identificado que as várias fases do FeS<sub>2</sub> produzem defeitos perto da superfície do filme fino e grãos que limitam a tensão de circuito aberto dos dispositivos FVs [71] .

Imagens de MO das células construídas no trabalho mostram defeitos nos filmes como aglomerados e grãos na superfície (Figura 79).



**Figura 79:** MO para das células com camada ativa contendo FeS<sub>2</sub> (escala 500 μm).

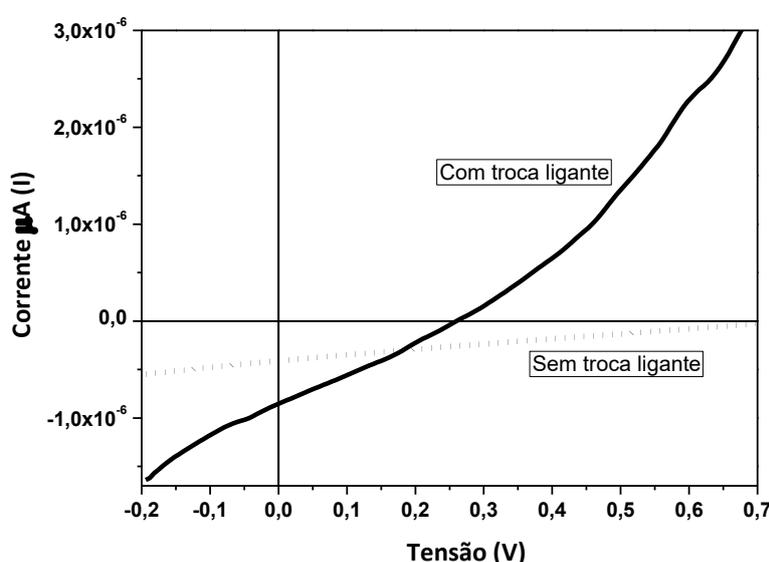
### V.3.2.2. Células com camada ativa em estrutura de Bicamada

As células em bicamada foram preparadas com camada ativa de CdSe e PCDTBT, foi aplicada a estrutura de bicamada principalmente pelo fato de realizar a troca de ligante no filme do QD de CdSe. Foram testadas modificações no modo de

deposição das camadas, na espessura, concentração da solução e tratamento térmico dos filmes.

Primeiramente foi depositada solução de CdSe 200 mg/mL por *spin coating* e cura térmica de 70 °C por 30 minutos, em um dispositivo foi feita a troca do ligante e em outro não. Na sequência foi depositado o PCDTBT 20 mg/mL (por *spinner*) e feito annealing de 130 °C (Tg polímero<sup>4\*</sup>) por 5 minutos [106] [107] [108].

A Figura 80 apresenta as caracterizações elétricas (curva IV) das células com e sem troca do ligante e a Tabela 20 os parâmetros fotovoltaicos dessas curvas.



**Figura 80:** Curvas IV para célula sem troca de ligante (curva pontilhada) e com troca de ligante (curva contínua).

**Tabela 20:** Parâmetros fotovoltaicos extraídos das curvas IV para células feitas sem troca de ligante e com troca de ligante, em estrutura de bicamada.

Composição Camada ativa	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	FF (%)	$\eta$ (%)	$R_{sh}$ ( $\Omega$ )	$R_s$ ( $\Omega$ )
Sem troca de ligante	4,5	747	24	0,0008	1.227	-
Com troca de ligante	9,5	260	27	0,0006	225	241

Esperava-se um aumento no valor de eficiência da célula após a troca do ligante, porém, analisando as curvas IV (com e sem troca do ligante), não se tem melhora no valor de eficiência da célula. Contudo é visto um aumento na corrente

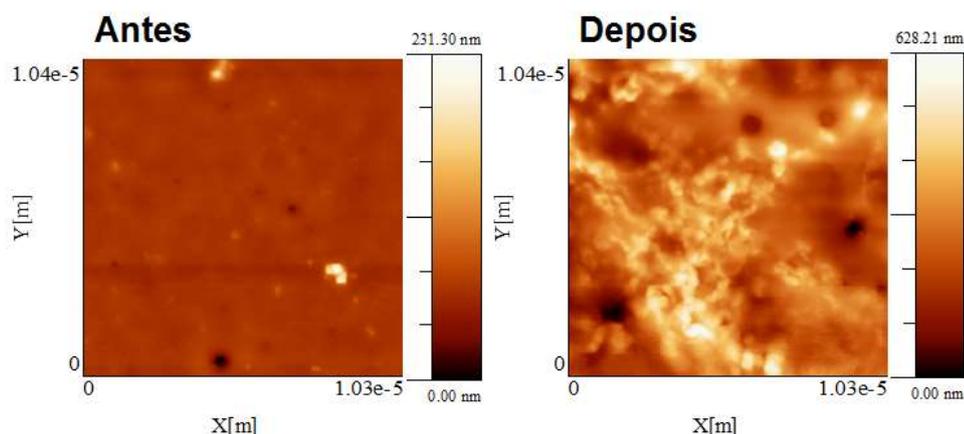
<sup>4\*</sup>Tg polímero: valor médio da faixa de temperatura, durante o aquecimento de um material polimérico, que permite que as cadeias da fase amorfa adquiram mobilidade de ordem das dimensões das cadeias.

máxima e uma queda na tensão em circuito aberto para a célula com troca de ligante em relação à célula sem troca de ligante. Além disso a célula sem troca de ligante apresenta um comportamento bastante ôhmico (formato de reta) o que indica que a célula está com alta resistência e essa resistência foi diminuída após a troca do ligante (de 1227  $\Omega$  para 225  $\Omega$  no caso da Rsh).

A alta concentração da solução de CdSe (200 mg/mL) foi utilizada devido a necessidade de se obter uma espessura do filme de aproximadamente 250 nm. Porém foi identificada uma significativa dificuldade em trabalhar com essa solução, principalmente para sua solubilização e filtragem. Desse modo, para contornar esta dificuldade, foi realizada a deposição do filme de CdSe por *spray*.

O método de deposição por *spray* tem sido usado para depositar a camada ativa de dispositivos FVs baseados em materiais orgânicos [109] [110] e nanocristais inorgânicos [111]. Em 2004 Ishikawa, T. [112] desenvolveu um sistema baseado em método de deposição por *spray* para construção de FVs orgânicos utilizando camada ativa de PCBM e MEH-PPV e alcançou 0,63 % de eficiência. Alguns anos depois Vak, D. alcançou uma eficiência de 2,83 % para camada ativa de PCBM: P3HT depositada por *spray* manual também como camada ativa de FV orgânico [113]. O método também tem sido utilizado por vários grupos para a deposição em pequenas e grandes áreas de HJB para células solares orgânicas, alcançando eficiências de até 4% [114] [100], ainda, a técnica possibilita a produção de filmes utilizando menos quantidade de material em solução diluída e com espessura controlada [115].

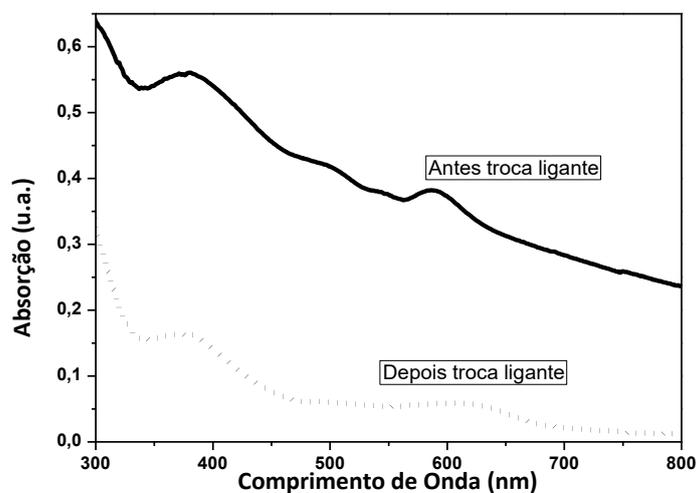
Desse modo, foi possível a utilização de uma solução bastante diluída e a deposição de n camadas do CdSe, chegou-se a espessura de 250 nm sem a necessidade de aumentar a concentração da solução (a espessura foi confirmada por análise de perfilometria). Primeiramente foi depositada solução de CdSe 15 mg/mL por *spray* e *annealing* de 70 °C por 30 minutos. Em um dispositivo foi feita a troca do ligante e em outro não. Na sequência foi depositado o PCDTBT 20 mg/mL (por *spinner*) e feita *annealing* de 130 °C (T<sup>o</sup>g) por 5 minutos. As caracterizações para análise morfológica (AFM – Figura 81) e elétrica (curva IV – Figura 83) estão apresentadas a seguir. A Tabela 21 mostra os parâmetros FVs extraídos dessas células.



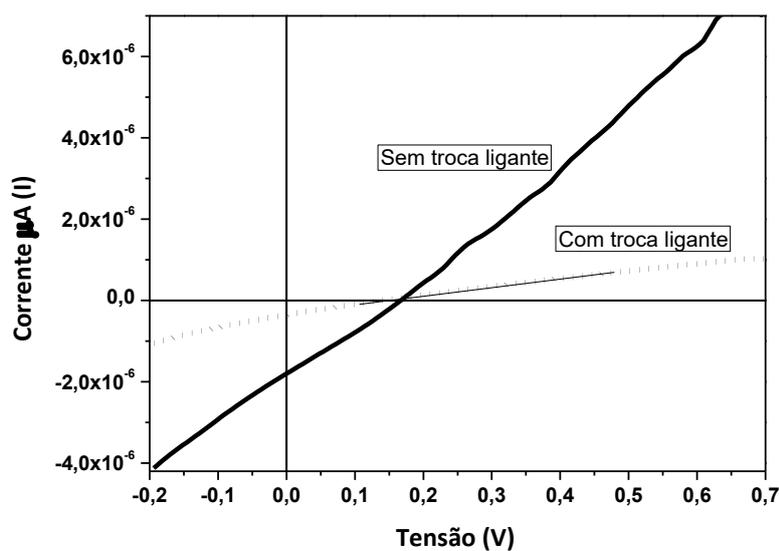
**Figura 81:** AFM do filme do QD de CdSe depositado por spray, antes e depois da troca de ligante.

Apesar dos bons resultados já publicados para a técnica, as eficiências de conversão desses dispositivos permaneceram bem abaixo do desempenho das células depositadas por outros métodos. As baixas eficiências podem estar associadas à falha do revestimento por pulverização, ou seja, a uma não formação homogênea do filme [116]. Pelas imagens de AFM foi observado que após a troca do ligante se obteve uma degradação do filme e ainda o filme teve sua rugosidade rms, em áreas de  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ , aumentada de 155 nm para 431 nm, provavelmente devido a resíduos da solução utilizada para troca do ligante.

A Figura 82 mostra os espectros de absorção do QD, antes (curva contínua) e depois (curva pontilhada) da troca do ligante. A característica óptica do filme de CdSe depositado por *spray* após a troca do ligante apresentou um leve deslocamento no pico excitônico.



**Figura 82:** Espectro de absorção para antes (curva contínua) e depois (curva pontilhada) da troca de ligante.



**Figura 83:** Curva IV para a célula sem troca de ligante (curva contínua) e com troca de ligante (curva pontilhada).

**Tabela 21:** Parâmetros fotovoltaicos extraídos das curvas IV para células feitas sem troca de ligante e com troca de ligante, em estrutura de bicamada.

Composição Camada ativa	$J_{sc}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	FF (%)	$\eta$ (%)	$R_{sh}$ ( $\Omega$ )	$R_s$ ( $\Omega$ )
Sem troca de ligante	205	166	26	0,001	784	767
Com troca de ligante	4	139	23	0,0001	393	$5 \times 10^3$

De modo geral os valores extraídos da curva IV mostram uma piora após a troca do ligante, provavelmente ligada à problemas com a morfologia do filme, uma vez que problemas na morfologia podem causar a existência de armadilhas na forma de caminhos incompletos da rede de percolação e as cargas de diferentes materiais podem se recombinar com cargas opostas antes de atingir o eletrodo [117].

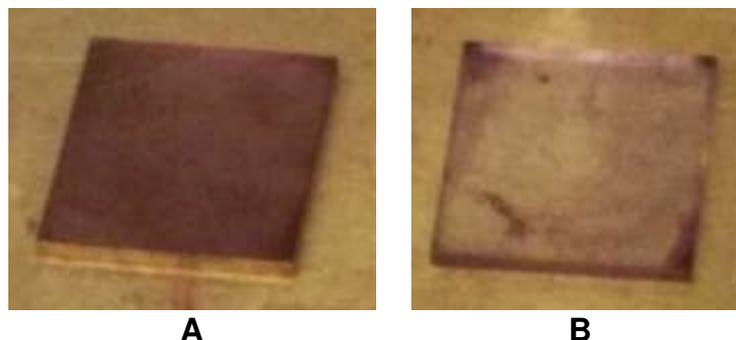
Sabe-se que alguns parâmetros devem ser levados em conta para se obter um bom filme depositado por *spray*, sendo eles, distância entre a amostra e o aerógrafo, ângulo de inclinação da amostra e temperatura do substrato [118]. Além desses fatores Abdellah, A. publicou em 2010 a importância da escolha do solvente para a deposição realizada por *spray*, sendo que solventes com baixo ponto de ebulição apresentam uma sensibilidade mais elevada aos parâmetros do processo e variações da condição ambiente podendo sofrer de baixa reprodutibilidade, enquanto uma baixa taxa de evaporação para solventes com ponto de ebulição elevado torna o processo de deposição menos sensível e mais controlável [119]. O solvente escolhido neste trabalho foi o DCB que possui alto ponto de ebulição, 180 °C.

Outro problema, pode estar associado, ao alto valor de resistência (Tabela 21) que além de calculadas podem ser notadas pelo formato de reta da curva IV, alterada pela  $R_{sh}$  no 3° quadrante e pela  $R_s$  no 1° quadrante, visando resistências da própria camada e na interface entre as camadas, respectivamente.

Levado em conta que a rugosidade do filme está relacionada com a espessura e o tempo de deposição [120] conclui-se que os parâmetros de deposição realizados por *spray* devem ser estudados e otimizados, para obtenção de filmes mais uniformes e com baixo valor de rugosidade, podendo assim chegar a melhores valores de eficiência de conversão.

Todos os ajustes de parâmetros citados anteriormente, são de extrema importância para que a célula FV obtenha um bom desempenho, apesar disso, uma dificuldade na construção do dispositivo foi encontrada, a sequência de deposição dos filmes da camada ativa. O que acontece é que a deposição das camadas seguiu uma sequência de ITO/ PEDOT/ QD/ POLÍMERO/ Al e levando em conta que o material ITO é coletor de buracos, a sequência de deposição deveria ser, ITO/ PEDOT/ POLÍMERO/ QD/ Al, uma vez que o material doador de buracos é o polímero. Porém essa sequência de deposição, não foi possível, pois ao ser depositada a camada de QD sobre a de polímero, o filme de polímero é totalmente disperso (Figura 84), devido

a polaridade do solvente ser a mesma para os dois materiais e o polímero ser bastante solúvel.



**Figura 84:** Filme do polímero PCDTBT depositados sobre substrato de vidro com ITO, à esquerda e o mesmo substrato após a deposição da camada de QD sobre o polímero, à direita.

Por esse fato, foi testada a construção de uma célula invertida, onde o eletrodo transparente é coletor de elétrons. Os testes estão demonstrados na seção seguinte (V.3.3. Células Invertidas – com eletrodo de FTO).

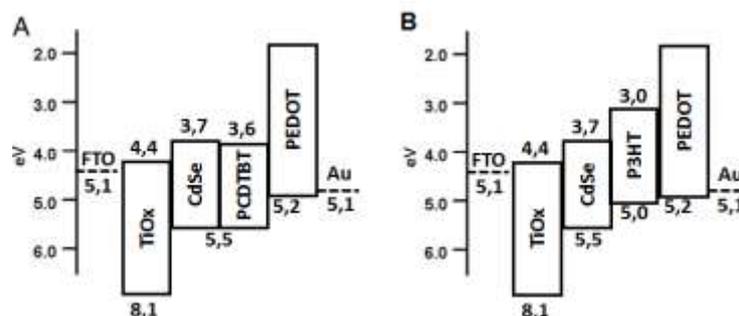
### V.3.3. Células Invertidas (com eletrodo de FTO)

Para que as camadas do dispositivo ficassem orientadas em relação ao transporte e coletas das cargas em seus respectivos eletrodos, foram realizadas algumas alterações na montagem do dispositivo e nos materiais utilizados.

Desta forma, inicialmente foi modificado o eletrodo ITO, coletor de buracos, para o eletrodo FTO, que funciona como coletor de elétrons, de maneira que o transporte de cargas se torna favorecido realizando a deposição do QD antes da camada de polímero.

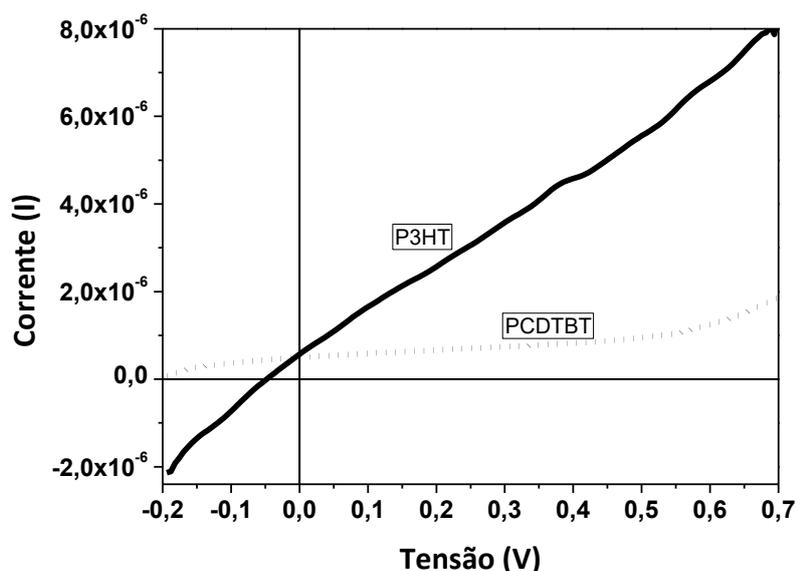
Para se obter uma célula mais funcional, a estrutura da célula foi ajustada para FTO/ TiOx/ QD/ POLÍMERO/ PEDOT:Triton/ Au (Figura 85). A camada de TiOx é usada para aumentar a função trabalho do eletrodo FTO, facilitando a injeção de elétrons, o FTO tem como função trabalho 4.4 eV e o TiOx 3.3 eV. Sobre a camada de TiOx foram depositados, por *spin coating*, os materiais da camada ativa (bicamada), o QD de CdSe (material doador de elétrons) e polímero conjugado PCDTBT (aceptor de elétrons). Para promover a coleta de buracos foi aplicado o material PEDOT, que nesse caso teve uma adição do material surfactante, Triton-X (0,5 %v/v), que faz com que a solução de PEDOT passe a ter função hidrofóbica, para

que seja possível a sua deposição sobre o filme de polímero [121]. Finalizando a montagem do dispositivo, o eletrodo para coleta de buracos, o metal ouro (Au), foi evaporado termicamente sobre a camada de PEDOT.



**Figura 85:** Níveis de energia dos materiais que compõe a célula solar de estrutura invertida.

As células invertidas não obtiveram resultado quanto a eficiência (Figura 86). Como já dito nas discussões anteriores a morfologia do filme é um dos aspectos de mais importância para se obter um bom rendimento final dos dispositivos FVs, [122] levando em conta espessura, continuidade, composição e rugosidade [120]. É possível confirmar essa afirmação pelos valores de rugosidade dos filmes das células construídas no trabalho (Tabela 22), onde os valores de rugosidade rms variam conforme a troca de materiais, porém comparando os valores de rugosidade para as diferentes células construídas nesse trabalho é possível observar que a rugosidade da célula invertida é bem mais alta, chegando a ter um aumento de 70 vezes comparada as outras. Alto valor de rugosidade pode agir como um centro de recombinação em torno da camada de depleção durante a formação da interface dos materiais p e n, reduzindo a eficiência da célula solar [123] ou até propiciar o surgimento de curto-circuito entre as camadas do dispositivo [124].



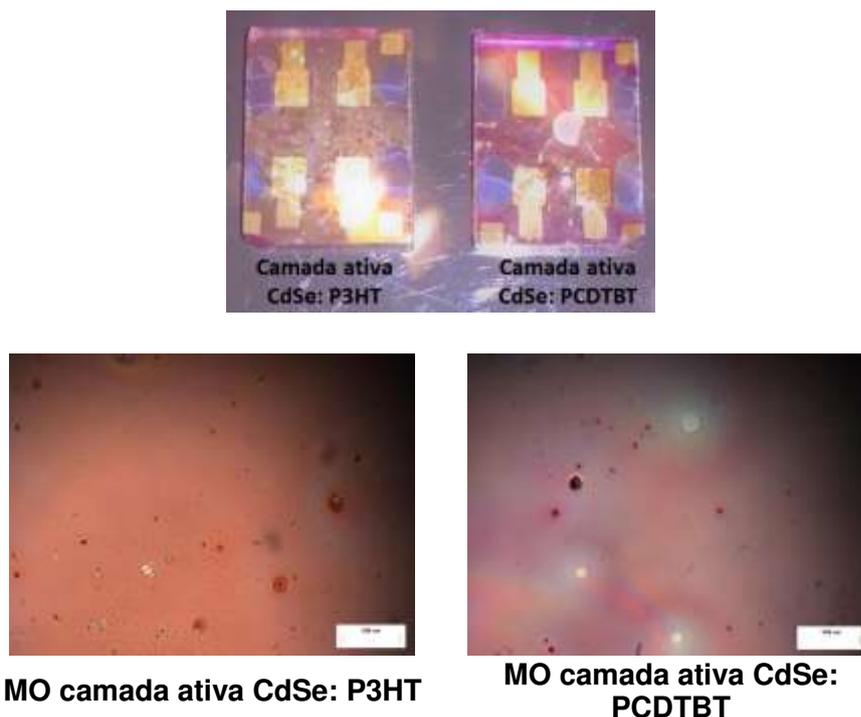
**Figura 86:** Curvas IV para as células invertidas de camada ativa CdSe: P3HT (curva contínua) e CdSe: PCDTBT (curva pontilhada).

**Tabela 22:** Valores de rugosidade rms das células construídas no trabalho.

Material célula	Rugosidade rms (nm)
CdSe: PCDTBT	1,5
CdS: PCDTBT	2,25
SnS: PCDTBT	4,53
CuS <sub>2</sub> : PCBM	9,49
FeS <sub>2</sub> : PCBM	12,14
CdSe: P3HT (célula invertida)	74,67
CdSe: PCDTBT (célula invertida)	31,07

A Figura 87 mostra imagens a olho nu e de MO das células invertidas e vê-se defeitos do filme, mesmo a olho nu, principalmente para a célula contendo P3HT.

Outro ponto importante, sugerido por Yamamoto [125] em sua publicação, é que tratamentos feitos no PEDOT:PSS podem causar segregação do PSS e resultar no aumento do tamanho de grão de domínios de PEDOT e conseqüentemente resultar no aumento da rugosidade do filme, por isso, o tratamento realizado no PEDOT com Triton-X (para torna-lo hidrofóbico), deve ser otimizado, separadamente, para ser aplicado em células solares e garantir uma boa funcionalidade de suas camadas.



**Figura 87:** Imagens das células invertidas a olho nu e de MO, para as duas camadas ativas utilizadas (CdSe: P3HT e CdSe: PCDTBT).

Infelizmente não se teve tempo hábil para realizar os ajustes dos parâmetros de deposição das camadas para as células invertidas, por isso os resultados obtidos estão tão abaixo do esperado.

#### V.3.4. Conclusões

- A finalidade deste capítulo era avaliar a aplicação promissora e principalmente a funcionalidade dos QDs sintetizados neste trabalho como materiais que compõem a camada ativa de dispositivos FVs. As aplicações foram realizadas e apesar de não apresentarem valores satisfatórios de conversão de energia, se mostraram funcionais como materiais fotossensíveis;

- Para as células contendo na camada ativa o QD de CdSe, o melhor resultando alcançado foi de 0,004 % de eficiência, para a estrutura ternária CdSe: PCDTBT: PCBM. O mesmo ocorreu para as células contendo CdS, no sistema ternário, chegando a eficiência máxima de 0,002 %;

- Foi obtida dificuldade para solubilizar o QD de SnS, por este fato não se deu sequência à montagem das células com esse material, apesar disso foi possível obter eficiência de 0,003 %;

- Para as células com estrutura de bicamada por *spray* o melhor resultado obtido foi de 0,001 % de eficiência. Para obtenção de filmes mais uniformes e com baixo valor de rugosidade e conseqüentemente melhores resultados é necessário a realização de ajustes nos parâmetros de deposição e da morfologia da camada depositada por *spray*. Outro importante ponto é a mudança estrutural dessa célula, por isso foi testada uma célula invertida, onde o eletrodo de ITO foi trocado por FTO. A célula invertida foi construída e infelizmente não se teve tempo hábil para realizar os ajustes dos parâmetros de deposição das camadas para essa estrutura e por isso não se obteve eficiência para esses dispositivos;

- No geral, devido aos baixos valores de corrente e eficiência das células construídas, conclui-se que critérios devem ser parametrizados para que sejam melhorados os parâmetros FVs desses dispositivos, levando em conta, os ajustes das soluções (solvente e concentração), gravação da geometria do dispositivo, e ajustes de deposição de cada camada da célula. Este trabalho de parametrização é longo e requer dedicação exclusiva, podendo assim, ser indicativo como um trabalho futuro.

# **Capítulo VI – Considerações Finais e Perspectivas**

Esta Tese de Doutorado teve como objetivo principal o desenvolvimento de células fotovoltaicas de terceira geração, através do estudo baseado em modelos de síntese de Quantum dots (QD) de CdSe, CdTe, SnS, CdS, CuS<sub>2</sub> e FeS<sub>2</sub>.

Para alcançar esse objetivo, inicialmente partiu-se do estudo do efeito do ácido esteárico (SA) sobre a síntese coloidal dos QDs de CdSe e CdTe. Através dessa etapa do trabalho foi possível ter conhecimento da importância do SA para o crescimento e formação, controlados, desses QDs, onde foram obtidos QDs na faixa de tamanho de 2,7 nm até 6,5 nm e picos máximos de absorção em comprimentos de onda de 594 nm à 647 nm, o que possibilitou uma gama de emissão desses materiais do verde ao vermelho. Além disso, esses materiais apresentaram uma grande variação em seus valores energéticos, levando em conta os níveis de energia (HOMO e LUMO) e sua energia de *gap*.

Para o QD de CdSe foi realizada a troca do ligante esteárico (ligante da síntese) para ligante de enxofre. A troca foi realizada em filme, possibilitando, assim, apenas a montagem do dispositivo na estrutura de bicamada. O efeito da troca do ligante nos valores energéticos desse QD, foi estudado analisando os valores de  $E_g$ , HOMO e LUMO do material e por meio dos resultados das análises de VC e absorção foi possível comprovar que após a troca do ligante os valores energéticos do material se mantêm, o que também ocorre para suas características ópticas.

Buscando novos materiais e um método eficaz de síntese, foram estudados os QDs de sulfetos metálicos. Esses materiais foram escolhidos pois representam um tipo importante de semicondutores, pela facilidade de síntese, porque o *band gap* desses materiais abrange toda a região próxima ao infravermelho e ainda é possível a manipulação do valor de *band gap* através do controle, com precisão, do tamanho e da forma dos QDs durante a síntese. O método de síntese escolhido foi o de dispersão-decomposição e foi possível a obtenção de QDs de SnS, CdS, CuS<sub>2</sub> e FeS<sub>2</sub>, sem a utilização de materiais tóxicos (por exemplo, fosfinas), de modo simples e rápido resultando em QDs com alto índice de absorção, alta estabilidade térmica e com valores adequados de  $E_g$  para aplicação em FVs. É importante salientar que, de modo geral, a síntese desses QDs não é trivial, sendo raro encontrar procedimentos na literatura.

Na sequência foram construídas células solares fotovoltaicas de terceira geração, utilizando na camada ativa desses dispositivos os QDs sintetizados no trabalho. Foram realizadas misturas, para a camada ativa dos dispositivos, de QD do

tipo n (CdSe e CdS) com polímeros conjugados (material do tipo p) e QDs do tipo p (SnS, CuS<sub>2</sub> e FeS<sub>2</sub>) com fulereno (PCBM, material tipo n), resultando em células solares híbridas. Outra mistura aplicada para a camada ativa foi a de QDs do tipo n com QDs do tipo p e também a mistura dos três materiais, QD, polímero e fulereno, que recebe o nome de sistema ternário.

Essas soluções de camadas ativa foram preparadas, ajustadas e os dispositivos foram construídos, tendo como eletrodo catodo o material ITO (eletrodo transparente) e como eletrodo anodo o metal alumínio.

Os melhores resultados de eficiência obtidos no trabalho foram para as células construídas com camada ativa de sistema ternário, isso se explica ao fato de o QD, nesse caso, ter função de material absorvedor enquanto o polímero é o transportador de buracos e o PCBM é o transportador de elétrons, gerando assim maior quantidade de portadores de carga gerados.

Com essa abordagem, usando os materiais sintetizados/caracterizados, a eficiência de conversão de energia máxima obtida nesse trabalho foi de 0,004 %. Apesar dos baixos valores de eficiência, todos os materiais se mostram funcionais para esta aplicação. Entende-se, para esses baixos valores, que são necessárias parametrizações para que sejam melhorados a resposta final desses dispositivos, levando em conta, os ajustes das soluções (solvente e concentração), gravação da geometria do dispositivo, e ajustes de deposição de cada camada da célula.

Acredita-se que, de modo geral, este trabalho cumpriu os principais objetivos propostos de forma satisfatória, tanto na síntese e caracterização de QDs inovadores, como no desenvolvimento da síntese dos QDs de sulfetos metálicos. Os resultados obtidos, além de promissores e em alguns aspectos inovadores, originam uma série de contribuições futuras, tanto para a melhoria dos resultados obtidos no trabalho, através dos ajustes de cada etapa de construção do dispositivo, como ideias para possíveis continuações nesta linha de pesquisa.

## Bibliografia

- [1] J. KELMAN, "Atlas de energia elétrica do Brasil. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL. (Org)," 2008.
- [2] A. E. Becquerel, "Memoires sur les effets electriques produits sous l'influence des rayons.," *Comptes Rendus*, vol. 9, pp. 561-567, 1839.
- [3] W. G. A. e. R. E. DAY., "The Action of Light on Selenium.," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London.*, vol. 167, pp. 313-349, 1877.
- [4] A. M. VALLÊRA, "Meio Século de História Fotovoltaica.," *Gazeta de Física.*, pp. 10-15, 2006.
- [5] S.-S. SUN e N. S. SARICIFTCI, *Organic Photovoltaics Mechanisms, Materials and Devices.*, Virginia, USA: Taylor & Francis\_CRC, 2004.
- [6] S. JUCÁ e P. CARVALHO, *Métodos de Dimensionamento de Sistemas Fotovoltaicos: Aplicações em Dessalinização.*, Duque de Caxias: Espaço Científico Livre Projetos Editoriais, 2013.
- [7] M. YOUNG, *Óptica e Lasers.*, São Paulo: Universidade de São Paulo (edusp), 1998.
- [8] W. SHOCKLEY, "The Theory of p-n Junctions in Semiconductor and p-n Junction Transistors.," *Bell System Technical Journal.*, vol. 28, nº 3, pp. 435-489., 1949.
- [9] F. S. J. ELY, "Energia Solar Fotovoltaica de Terceira Geração.," *O Setor Elétrico*, nº 105, pp. 138-139, 2014.
- [10] M. PFEIFFER, K. LEO, X. ZHOU, J. S. HUANG, M. HOFMANN, A. WERNER e J. BLOCHWITZ-NIMOTH, "Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes.," *J. Org. Elec.*, vol. 4, pp. 89-103, 2003.
- [11] C. W. TANG, "Two-layers organic photovoltaic cell.," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, pp. 183-185, 1986.
- [12] S. M. e. A. Z. Abdullah, "The Impact of Thermal Annealing to the Efficiency and Stability of Organic Solar Cells based on PCDTBT:PC71BM," *Procedia - Social and Behavioral Sciences* , vol. 195, p. 2135 – 2142 , 2015.

- [13] G. Li e R. e. Y. Y. Zhu, "Polymer solar cells," *Nature Photonics*, vol. 6, p. 153–161, 2012.
- [14] M. A. GREEN, *Third Generation Photovoltaics - Advanced Solar Energy Conversion.*, Sydney-Austrália: Springer, 2003.
- [15] T. KIETZE, "Recent Advances in Organic Solar Cells.," *Hindawi Publishing Corporation*, pp. 1-15, 2007.
- [16] S. e. B. H. BARTH, "Intrinsic Photoconduction in PPV Type Conjugated Polymers.," *Physical Review Letters*, vol. 79, p. 4445–4448, 1997.
- [17] H. e. D. V. DEROUICHE, "Impact of the energy difference in LUMO and HOMO of the bulk heterojunctions components on the efficiency of organic solar cells.," *Solar Energy Materials & Solar Cells.*, vol. 91, pp. 1163-1167, 2007.
- [18] C. HOTH, S. CHOULIS e P. e. B. C. SCHILINSKY, "High Photovoltaic Performance of Inkjet Printed Polymer:Fullerene Blends.," *Advanced Materials*, vol. 19, pp. 3973-3978, 2007.
- [19] G. DENNLER e M. e. B. C. SCHARBER, "Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells.," *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 1323-1338, 2009.
- [20] G. LI, V. SHROTRIYA, J. HUANG, Y. YAO, T. MORIARTY e K. e. Y. Y. EMERY, "High-Efficiency Solution Processable Polymer Photovoltaic Cells by Self-Organization of Polymer Blends.," *Nature Materials*, vol. 4, pp. 864-868, 2005.
- [21] N. SARICIFTCI, L. SMILOWITZ e A. e. W. F. HEEGER, "Photoinduced Electron Transfer to Buckminsterfullerene.," *Science*, vol. 258, pp. 1474-1476, 1992.
- [22] J. J. M. HALLS, K. PICHLER, R. H. FRIEND e S. C. e. H. A. B. MORATTI, "Exciton Diffusion and Dissociation in a Poly(p-phenylenevinylene)/C60 Heterojunction Photovoltaic Cell.," *Appl. Phys. Lett.*, Vols. %1 de %268., p. 3120, 1996.
- [23] L. A. A. PETTERSSON e L. S. e. I. O. ROMAN, "Modeling Photocurrent Action Spectra of Photovoltaic Devices Based on Organic Thin Films," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, p. 487, 1999.
- [24] G. YU, J. GAO, J. C. HUMMELEN e F. e. H. A. J. WUDL, "Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions," *Science*, vol. 270, p. 1789, 1995.

- [25] M. T. RISPENS, A. MEETSMA, R. RITTBERGER, C. J. BRABEC e N. S. e. H. J. C. SARICIFTCIB, "Influence of the Solvent on the Crystal Structure of PCBM and the Efficiency of MDMO-PPV:PCBM 'Plastic' Solar Cells.," *Chem. Commun.*, pp. 2116-2118, 2003.
- [26] W. W. YU, L. QU e W. e. P. X. GUO, "Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe and CdS Nanocrystals," *Chem. Mater.*, vol. 15, pp. 2854-2860, 2003.
- [27] E. M. TEIXEIRA, "Refinamento de Tamanho de Partículas e Microdeformação de Amostras Policristalinas através de Perfis de Difração de Raio-X Utilizando as Teorias Cinemática e Dinâmica," Universidade Federal do Ceará - Centro de Ciências - Departamento de Física, Fortaleza-Ceará, 2013.
- [28] C. CARDONA, W. LI, A. KAIFER e D. e. B. G. STOCKDALE, "Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications," vol. 23, p. 2367–2371, 2011.
- [29] A. Wheeler, *Quantum Dot 187 Most Asked Questions - What You Need to Know*, Canadá: Emero Publishing, 2014.
- [30] V. I. KLIMOV, "Nanocrystal Quantum Dots From fundamental photophysics to multicolor lasing," *Los Alamos Scienc*, vol. 28, 2003.
- [31] D. BERA, L. QIAN, T.-K. TSENG e P. H. HOLLOWAY, "Quantum Dots and Their Multimodal Applications," *A Review. Materials*, vol. 3, pp. 2260-2345, 2010.
- [32] M. C. M. P. Mendonça, *Síntese e Caracterização de Quantum Dots de CdTe*, Porto, 2008.
- [33] Z. Alfassi e D. e. H. A. Bahnemann, "Photochemistry of colloidal metal sulfides. Photoelectron emission from cadmium sulfide and cadmium sulfide-zinc sulfide cocolloids," *J. Phys. Chem.*, vol. 86, p. 4656–4657, 1982.
- [34] L. Brus, "Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory," *J. Phys. Chem.*, vol. 90, p. 2555–2560, 1986.
- [35] L. E. Brus, *Appl. Phys. A*, vol. 53, p. 465. , 1991.
- [36] C. B. Murray e D. e. B. M. G. Norris, "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, p. 8706–8715, 1993.

- [37] Z. e. P. X. G. Peng, "Formation of High-Quality CdTe, CdSe and CdS Nanocrystals Using CdO," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, p. 1389, 2001.
- [38] V. KLOPER, R. OSOVSKY, J. KOLNY-OLESIK e A. e. L. E. SASHCHUK, "The Growth of Colloidal Cadmium Telluride Nanocrystal Quantum Dots in the Presence of Cd<sup>0</sup> Nanoparticles," *J. Phys. Chem.*, vol. 111, pp. 1036-10341, 2007.
- [39] A. Nag, M. V. Kovalenko, J.-S. Lee, W. Liu e B. e. T. D. V. Spokoyny, "Metal-free Inorganic Ligands for Colloidal Nanocrystals: S<sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup>, Se<sup>2-</sup>, Hse<sup>-</sup>, Te<sup>2-</sup>, HTe<sup>-</sup>, TeS<sub>3</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup> and NH<sub>2</sub><sup>-</sup> as Surface Ligands," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 10612-10620, 2011.
- [40] A. Panniello, C. Ingrosso, P. Coupillaud, M. Tamborra, E. Binetti, M. L. Curri, A. Agostiano e D. e. S. M. Taton, "Nanocomposites Based on Luminescent Colloidal Nanocrystals and Polymeric Ionic Liquids towards Optoelectronic Applications," *Materials*, vol. 7, pp. 591-610, 2014.
- [41] R. Comparellia, F. Zezzaa, M. Striccolib, M. L. Currib e R. e. A. A. Tommasic, "Improved Optical properties of CdS quantum Dots by Ligand Exchange," *Materials Science and Engineering*, vol. 23, p. 1083–1086, 2003.
- [42] J. Liu, W. Yang, Y. Li, L. Fana e Y. e Li, "Electrochemical studies of the effects of the size, ligand and composition on the band structures of CdSe, CdTe and their alloy nanocrystals," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 4778--4788, 2014.
- [43] C. BULLEN, J. EMBDEN, J. JASIENIAK, J. E. COSGRIFF, R. J. MULDER, E. RIZZARDO e M. e. R. C. L. GU, "High Activity Phosphine-Free Selenium Precursor Solution for Semiconductor Nanocrystal Growth," *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 4135-4143, 2010.
- [44] H. ZHANG, B. HU, L. SUN, R. HOVDEN, F. W. WISE e R. D. MULLER D. A. e ROBINSON, "Surfactant Ligand Removal and Rational Fabrication of Inorganically Connected Quantum Dots," *Nano Lett.*, vol. 11, p. 5356–5361, 2011.
- [45] W. YU e X. PENG, "Formation of High-Quality CdS and Other II–VI Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers," *Angew. Chem.*, vol. 41, pp. 2368-2371, 2002.

- [46] L. e. P. X. QU, "Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, p. 2049–2055, 2002.
- [47] L. QU e Z. A. e. P. X. PENG, "Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals," *Nano Letters*, vol. 1, p. 333–337, 2001.
- [48] F. Dubois, B. Mahler, B. Dubertret e E. e. M. C. Doris, "A Versatile Strategy for Quantum Dot Ligand Exchange," *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 129, pp. 482-483, 2007.
- [49] T. Sugimoto, "Preparation of Monidispersed Colloidal Particules," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 28, pp. 65-108 , 1987.
- [50] S. N. Inamdar e P. P. e. H. S. K. Ingole, "Determination of Band Structure Parameters and the Quasi-Particle Gap of CdSe Quantum Dots by Cyclic Voltammetry," *ChemPhysChem*, vol. 9, pp. 2574-2579, 2008.
- [51] S. Impellizzeri, S. Monaco, I. Yildiz, M. Amelia e A. e. R. F. M. Credi, "Structural Implications on the Electrochemical and Spectroscopic Signature of CdSe-ZnS Core-Shell Quantum Dots," *J. Phys. Chem. C*, vol. 15, p. 7007–7013, 2010.
- [52] J. Jasieniak e M. e. W. S. E. Califano, "Size-dependent valence and conduction band-edge energies of semiconductor nanocrystals," *ACS Nano*, pp. 5888-902, 2011.
- [53] F. Dubois, B. Mahler, B. Dubertret e E. e. M. C. Doris, "A Versatile Strategy for Quantum Dot Ligand Exchange," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, p. 482–483, 2007.
- [54] D. L. Pavia e G. M. e. K. G. S. Lampman, *Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry (Saunders Golden Sunburst Series)*, Pub. Reno: Harcourt, 1996, p. Capítulo 2.
- [55] A. P. Alivisatos, "Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots," *Science*, vol. 271, pp. 933-937, 1996.
- [56] D. V. Talapin, J.-S. Lee e M. V. e. S. E. V. Kovalenko, "Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications," *Chem. Rev.*, vol. 110, p. 389–458, 2010.
- [57] Y. Li, E. C. Y. Liu, N. Pickett, P. J. Skabara, S. S. Cummins, S. Ryley e A. J. e. O. P. Sutherland, "Synthesis and characterization of CdS quantum dots in polystyrene microbeads," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, pp. 1238-1243, 2005.

- [58] Z. Zhuang, X. Lu e Q. e. L. Y. Peng, "A Facile "Dispersion-Decomposition" Route to Metal Sulfide Nanocrystals," *Chem. Eur. J.*, vol. 17, pp. 10445-1-452, 2011.
- [59] G. S. e. A. P. Paul, "Evolution of SnS nanostructures e Their structural, thermal and transport studies," *Materials Chemistry and Physics* , vol. 136, p. 673e679, 2012.
- [60] J. Ning, K. Men, G. Xiao, L. Wang, Q. Dai, B. Zou e B. e. Z. G. Liu, "Facile synthesis of IV–VI SnS nanocrystals with shape and size control: Nanoparticles, nanoflowers and amorphous nanosheets," *Nanoscale*., vol. 2, pp. 1699-1703, 2010.
- [61] J. B. Johnsondag, H. Jonesdag, B. S. Lathamdag, J. D. Parkerdag e R. D. e. B. C. Engelkenddag, "Optimization of photoconductivity in vacuum-evaporated tin sulfide thin films," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 14, p. 501, 1999.
- [62] C. Prastania, M. Nanub, D. E. Nanub e J. K. e. S. R. E. I. Ratha, "Synthesis and conductivity mapping of SnS quantum dots for photovoltaic applications," *Materials Science and Engineering*, vol. 178, p. 656– 659, 2013.
- [63] S. K. Panda e S. e. C. S. Gorai, "Shape Selective Solvothermal Synthesis of SnS: Role of Ethylenediamine–Water Solvent System," *Materials Science and Engineering: B* , vol. 129, pp. 265-269, 2006.
- [64] S. Suresh, "Wet Chemical Synthesis of Tin Sulfide Nanoparticles and its Characterization.," *Int. J. Phys. Sci.*, vol. 9, pp. 380-385, 2014.
- [65] V. Steinmann, R. Jaramillo, K. Hartman, R. Chakraborty, R. E. Brandt, J. R. Poindexter, Y. S. Lee, L. Sun, A. Polizzotti, H. H. Park e R. G. e. B. T. Gordon, "3.88% Efficient Tin Sulfi de Solar Cells using Congruent Thermal Evaporation," *Adv. Mater.*, pp. 1-5, 2014.
- [66] "Hydrothermal Synthesis and LPG Sensing Ability of SnS Nanomaterial," *Indian Journal of Chemistry*, vol. 54A, pp. 155-160, 2015.
- [67] "Facile Phase and Composition Tuned Synthesis of Tin Chalcogenide Nanocrystals," *RSC Adv.*, vol. 3, pp. 10349-10354, 2013.
- [68] K. G. e. N. J. Deepa, "Growth and Photovoltaic Performance of SnS Quantum Dots," *Materials Science and Engineering B*, vol. 177, pp. 1023-1028, 2012.

- [69] A. Malike e K. e. R. K. Ramasamy, "Nanomaterials for Solar Energy," *Nanoscience*, vol. 1, pp. 29-59, 2013.
- [70] C. M. Teixeira, R. I. e O. e. G. A. C. Garcia-Júnior, "Aplicação de Técnicas Eletroquímicas no Estudo da Dissolução Oxidativa da Covelita (CuS) por *Thiobacillus Ferrooxidans*," *Química Nova*, vol. 25, pp. 20-26, 2002.
- [71] S. Middya, A. Layek e A. e. R. P. P. Dey, "Synthesis of Nanocrystalline FeS<sub>2</sub> with Increased Band Gap for Solar Energy Harvesting," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 30, pp. 770-775, 2014.
- [72] J. Puthusseray, S. Seefeld, N. Berry e M. e. L. M. Gibbs, "Colloidal Iron Pyrite (FeS<sub>2</sub>) Nanocrystal Inks for Thin-Film Photovoltaics," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, p. 716–719, 2011.
- [73] J. B. Silveira, *Preparação e caracterização de resina epóxi transparente dopada com nanoestruturas semicondutoras de CdS*, Ilha Solteira – SP: Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista – UNESP, - Departamento de Física e Química, 2009.
- [74] A. Phuruangrat, T. Thongtem e S. Thongtem, " Effects of ethylenediamine to water ratios on cadmium sulfide nanorods and nanoparticles produced by a solvothermal method," *Materials Letters*, vol. 63, p. 1538–1541, 2009.
- [75] O. M. Morales, *Construção e caracterização de células solares de filmes finos de CdS e CdTe*, Ilha Solteira – SP : Dissertação apresentada a Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Faculdade de Engenharia, 2011.
- [76] S. Aldous, "howstuffworks\_como tudo funciona," [Online]. Available: <http://ambiente.hsw.uol.com.br/celulas-solares.htm>. [Acesso em 08 novembro 2016].
- [77] T. e. a. Chigueru, *Atlas Solarimétrico do Brasil : banco de dados*, Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2000.
- [78] J. KELMAN, "Atlas de energia elétrica do Brasil. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL," 2008.
- [79] M. Pagliaro e R. e. P. G. Ciriminna, "Flexible Solar Cells," *ChemSusChem*, vol. 1, pp. 880-891, 2008.
- [80] J. C. Bernède, "ORGANIC PHOTOVOLTAIC CELLS: HISTORY, PRINCIPLE AND TECHNIQUES," *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 53, pp. 1549-1564, 2008.

- [81] K. Petritsch, "Organic Solar Cell Architectures," Cambridge and Graz, 2000.
- [82] C. e. D. V. DEIBEL, "Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells," *Reports on Progress in Physics*, vol. 73, p. 39, 2010.
- [83] O. Akinola, "Slides Share - Developments in organic solar cells," Oak Ridge National Laboratory, 13 dezembro 2013. [Online]. Available: <http://pt.slideshare.net/akinolaoyedele/developments-in-organic-solar-cells?smtNoRedir=1>. [Acesso em 08 novembro 2016].
- [84] S. Yan e L. F. e. H. Y. B. Lv, "Influence of Annealing of PCDTBT:PC70BM on the Performance of Polymer Solar Cells," *Applied Mechanics and Materials*, vol. 748, pp. 45-48,, 2015.
- [85] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc e K. e. H. A. J. Lee, "Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%," *Nature Photonics* , vol. 3, pp. 297-302, 2009.
- [86] O. Synooka, K.-R. Eberhardt, C. R. Singh, F. Hermann, G. Ecke, B. Echer, E. Hauff e G. e. H. H. Gosch, "Influence oh Thermal Annealing on PCDTBT:PCBM Composition Profiles," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, p. 1300981, 2014.
- [87] S.-P. Yang, W.-G. Kong, B.-Y. Liu, W.-Y. Zheng, B.-M. Li e X.-H. e. F. G.-S. Liu, "Highly Efficient PCDTBT:PC71BM Mased Photovoltaic Devices without Thermal Annealing Treatment," *Chin. Phys. Lett.*, vol. 28, p. 128401, 2011.
- [88] T. Heumueller, W. R. Mateker, T. Sachs-Quintana, K. Vandewal, J. A. Bartelt, T. M. Burke, T. Ameri e C. J. e. M. M. D. Brabec, "Reducing burn-in voltage loss in polymer solar cells by increasing the polymer crystallinity," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, p. 2974–2980, 2014.
- [89] S.-C. Chang e Y.-J. e. L. T.-S. Hsiao, "Selecting Annealing Temperature of P3HT/PCBM Incorporated with Nano-diamonds Using Thermal Desorption Spectroscopy," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, pp. 1658 - 1668, 2015 .
- [90] A. Hadipour e R. e. H. P. Müller, "Room temperature solution-processed electron transport layer for organic solar cells," *Organic Electronics* , vol. 14, p. 2379–2386, 2013.
- [91] S. Trost, K. Zilberberg e A. e. R. T. Behrendt, "Room-temperature solution processed SnOx as an electron extraction layer for inverted organic solar cells with superior thermal stability," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, p. 16224–16229, 2012.

- [92] C. J. Brabec, J. J. M. Halls e D. L. S. e. W. S. P. Jia, "Polymer-Fullerene Bulk-Heterijunction Solar Cells," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 3839-3856, 2010.
- [93] G. Namkoonga, J. Kongb, M. Samsona e I.-W. e. L. K. Hwangd, "Active layer thickness effect on the recombination process of PCDTBT:PC71BM organic solar cells," *Organic Electronics*, vol. 14, p. 74–79, 2013.
- [94] A. L. C. Carvalho, "Metodologia para análise, caracterização e simulação de células fotovoltaicas," Dissertação Mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG., 2014.
- [95] S. A. e. J. M. Jotterand, "Characterization of P3HT:PCBM:CdSe hybrid solar cells," *Energy Procedia*, vol. 31, p. 117 – 123, 2012.
- [96] H. Fu, M. Choi, W. Luan e Y.-S. e. T. S.-T. Kim, "Hybrid solar cells with an inverted structure: Nanodots incorporated ternary system," *Solid-State Electronics*, vol. 69, p. 50–54, 2012.
- [97] J. N. Freitas, I. R. Grova, L. C. Akcelrud, E. Arici e S. e. N. A. F. Sariciftic, "The effects of CdSe incorporation into bulk heterojunction solar cells," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, p. 4845–4853, 2010.
- [98] Q. PANG, L. J. ZHAO, J. HE, C. J. LIANG e A. M. e. W. J. N. QIN, "Preparation and Characteristics of Nanotetrapods CdSe-Polymer Hybrid Solar Cells," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 36, p. 1161–1164, 2013.
- [99] X.-J. Gong, X.-C. Xing e X.-L. e. N. T. Wei, "Direct measurement of weak depletion force between two surfaces," *Chinese Journal of Polymer Science*, vol. 29, p. 1–11, 2011.
- [100] N. e. D. V. Kumar, "Fabrication of polymer/cadmium sulfide hybrid solar cells [P3HT:CdS and PCPDTBT:CdS] by spray deposition," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 434, p. 181–187, 2014.
- [101] H.-C. Liao e S.-Y. e. L. D.-M. Chen, "In-Situ Growing CdS Single-Crystal Nanorods via P3HT Polymer as a Soft Template for Enhancing Photovoltaic Performance," *Macromolecules*, vol. 42, p. 6558–6563, 2009.
- [102] J. Kim, H. Choi, C. Nahm, J. Moon, C. Kim, S. Nam e D.-R. e. P. B. Jung, "The effect of a blocking layer on the photovoltaic performance in CdS quantum-dot-sensitized solar cells," *Journal of Power Sources*, vol. 196, p. 10526–10531, 2011.

- [103] S. Ren, L.-Y. Chang, S.-K. Lim, J. Zhao, M. Smith, N. Zhao, V. Bulovics e M. e. G. S. Bawendi, "Inorganic–Organic Hybrid Solar Cell: Bridging Quantum Dots to Conjugated Polymer Nanowires," *Nano Lett.*, vol. 11, p. 3998–4002, 2011.
- [104] D. Grynko, O. M. Fedoryak, P. S. Smertenko, N. A. Ogurtsov, A. A. Pud e Y. V. e. D. O. P. Noskov, "Hybrid solar cells based on CdS nanowire arrays," *Advanced Materials Research*, vol. 854, pp. 75-82, 2013.
- [105] Z. Wanga, S. Qua, X. Zenga, J. Liub, C. Zhanga, F. Tan e L. e. W. Z. Jin, "The application of SnS nanoparticles to bulk heterojunction solar cells," *Journal of Alloys and Compounds* , vol. 482, p. 203–207, 2009.
- [106] S. Cho, J. H. Seo, S. H. Park, S. Beaupre´ e M. e. H. A. J. Leclerc, "A Thermally Stable Semiconducting Polymer," *Adv. Mater.* , vol. 22, p. 1253–1257, 2010.
- [107] B. P. e. P. H. RAND, *Organic Solar Cells Fundamentals, Devices, and Upscaling*, NW: PAN STANFORD, 2014, pp. CAP. 7 - p. 340.
- [108] T. Wang, A. J. Pearson, A. D. F. Dunbar, P. A. Staniec, D. C. Watters, D. Coles, H. Yi, A. Iraqi e D. G. e. J. R. A. L. Lidzey, "Competition Between Substrate-Mediated  $\pi$ - $\pi$  Stacking and Surface-Mediated Tg Depression in Ultrathin Conjugated Polymer Films," *Eur. Phys. J. E* , vol. 35, pp. 129-134, 2012.
- [109] S. Gianpaolo, L. Salamandra, T. M. Brown, A. Carlo, F. Brunetti e A. Reale, "Airbrush spray-coating of polymer bulk-heterojunction solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, p. 1775–1778, 2011.
- [110] H.-Y. Park, K. Kim, D. Y. Kim, S.-K. Choi e S. M. e. J. S.-Y. Jo, "Facile external treatment for efficient nanoscale morphology control of polymer solar cells using a gas-assisted spray method," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp. 4457-4464, 2011.
- [111] M. A. M. Khana e S. e. A. M. S. Kumarb, "Synthesis and characteristics of spray deposited CuInS<sub>2</sub> nanocrystals thin films for photovoltaic applications," *Materials Research Bulletin*, vol. 48, p. 4277–4282, 2013.
- [112] T. Ishikawa, M. Nakamura e K. e. T. T. Fujita, "Preparation of organic bulk heterojunction photovoltaic cells by evaporative spray deposition from ultradilute solution," *Applied Physics Letters*, vol. 84, p. 2424, 2004.
- [113] D. Vak, S.-S. Kim, J. Jo, S.-H. Oh, S.-I. Na e J. e. K. D.-Y. Kim, "Fabrication of organic bulk heterojunction solar cells by a spray deposition method for low-cost power generation," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 081102, 2007.

- [114] G. Girotto, B. P. Randa e J. e. H. P. Genoea, "Exploring spray coating as a deposition technique for the fabrication of solution-processed solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, p. 454–458, 2009.
- [115] R. Green, A. Morfa, A. J. Ferguson, N. Kopidakis e G. e. S. S. E. Rumbles, "Performance of bulk heterojunction photovoltaic devices prepared by airbrush spray deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 033301, 2008 .
- [116] I. J. Kramer, J. C. Minor, C. Moreno-Bautista, L. Rollny, P. Kanjanaboos, D. Kopilovic, S. M. Thon, G. H. Carey, K. W. Chou, D. Zhitomirsky e A. e. S. E. H. Amassian, "Efficient Spray-Coated Colloidal Quantum Dot Solar Cells," *Adv. Mater.* , vol. 27, p. 116–121, 2015.
- [117] E. e. S. S. Arici, "Hybrid Solar Cells," *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 3, pp. 929-944, 2005.
- [118] F. Ely, A. Matsumoto, B. Zoetebier, V. S. Peressinoto, M. K. Hirata e D. A. e. M.-F. R. Sousa, "Handheld and automated ultrasonic spray deposition of conductive PEDOT:PSS films and their application in AC EL devices," *Organic Electronics*, vol. 15, p. 1062–1070, 2014.
- [119] A. Abdellah, B. Fabel e P. e. S. G. Lugli, "Spray deposition of organic semiconducting thin-films: Towards the fabrication of arbitrary shaped organic electronic devices," *Organic Electronics*, vol. 11, p. 1031–1038, 2010.
- [120] M.-Q. J. A. S. FERNANDES, "Análise Comparativa dos Processos CBD E CSS de Crescimento de Filmes Finos de CdS para Fabricação de Células Solares de CdS/CdTe," Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2009.
- [121] F. J. Lim, K. Ananthanarayanan e J. e. H. G. W. Lutherbc, "Influence of a novel fluorosurfactant modified PEDOT:PSS hole transport layer on the performance of inverted organic solar cells," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 25057-25064, 2012.
- [122] I. R. B. Ribeiro, "Estudo da Rugosidade de Filmes Finos de Telureto de Cádmio Crescidos por Epitaxia de Paredes Quentes," Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2008.
- [123] C. D. Canesstraro, "DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS: ESTUDO DE CAMADAS ATIVAS E ELETRODOS," Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, 2010.

- [124] A. J. M. Trindade, "Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: Fabrico e Caracterização Física," Universidade de Aveiro, Aveiro, PA, 2010.
- [125] N. A. D. Yamamoto, "Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume," Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2014.
- [126] S. Sze, "Physics of Semiconductor Devices," *John Wiley & Sons*, pp. 839-852, 1981.
- [127] H. e. Nalwa, Handbook of Advanced Electronic and Phtotonic Materials and Devices, Academic Press, 10 edition, 2001, pp. Cap. 1 -p. 15.
- [128] D. e. S. H. H. B. U. Hertel, "Charge carrier transport in conjugated polymers.," *J. Chem. Phys.*, vol. 110, p. 10509, 1999.
- [129] L. Lin, R. Young, M. Mason e S. e. B. P. Jenekhe, "Transient photocurrent across organic-organic interfaces," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, p. 864, 1998.
- [130] K. Herzfeld, "The influence of surface conditions and space charges on the conductivity of poor conductors.," *Phys. Rev.*, vol. 34, p. 791, 1929.
- [131] N. Tohge e T. e. M. T. Yonesaki, "Time-of-flight study of chalcogenide glasses chemically modified by bismuth.," *J. Appl. Phys.*, vol. 58, p. 4225, 1985..
- [132] M. Abkowitz, "Space charge spectroscopic studies of localized states in glassy semiconductors.," *J. Non Crist. Solids*, vol. 1163, pp. 97-98, 1987.
- [133] S. SHAHEEN, C. BRABEC, N. SARICIFTCI, F. PADINGER e T. e. H. J. FROMHERZ, "2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells.," *Applied Physics Letters*, vol. 78, p. 841, 2001.
- [134] I. GUR, N. FROMER, C. CHEN e A. e. A. A. KANARAS, "Hybrid Solar Cells with Prescribed Nanoscale Morphologies Based on Hyperbranched Semiconductor Nanocrystals.," *Nano Letters*, vol. 7 (2), pp. 409-414, 2007.
- [135] S. REN, L.-Y. CHANG, S.-K. LIM, J. ZHAO, M. SMITH, N. ZHAO, V. CULOVIC e M. e. G. S. BAWENDI, "Inorganic-Organic Hibridy Solar Cell: Bridging Quantum Dots to Conjugated Polymer Nanowires.," *Nano Letters*, vol. 11, pp. 3998-4002, 2011.

- [136] S. ABDULLAH e Z. e. S. K. AHMAD, "The Impact of Thermal Annealing to the Efficiency and Stability of Organic Solar Cells based on PCDTBT:PC71BM.," *Social and Behavioral Sciences*, vol. 195, p. 2135 – 2142, 2015.
- [137] E. BUNDGAARD, O. HAGEMANN, M. MANCEAU e M. e. K. F. JORGENSEN, "Low Band Gap Polymers for Roll-to-Roll Coated Polymer Solar Cells.," *Macromolecules*, vol. 43, pp. 8115-8120, 2010.
- [138] F. KREBS, M. JORGENSEN, K. NORRMAN, O. HAGEMANN, J. ALSTRUP, T. D. NIELSEN, J. FYENBO e K. e. K. J. LARSEN, "A Complete Process for Production of Flexible Large Area Polymer Solar Cells Entirely Using Screen Printing-First Public Demonstration.," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, pp. 422-441, 2009.
- [139] F. C. KREBS, "Fabrication and Processing of Polymer Solar Cells: a Review of Printing and Coating Techniques.," *Solar Energy Materials & Solar Cells.*, vol. 93, pp. 394-412, 2009.
- [140] M. MANCEAU, D. ANGMO e M. e. K. F. JORGENSEN, "ITO-Free Flexible Polymer Solar Cells: From Small Model Devices to Roll-to-Roll Processed Large Modules.," *Organic Electronics*, vol. 12, pp. 566-574, 2011.
- [141] "Fabrication of OPVs by Introducing a Conductivity-Enhanced Hybrid Buffer Layer.," *Solar Energy Materials & Solar Cells.*, vol. 101, pp. 295-302, 2012.
- [142] S. ANANTHAKUMAR e J. e. B. S. RAMKUMAR, "Synthesis of Thiol Modified CdSe Nanoparticles/ P3HT Blends for Hybrid Solar Cell Structures.," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 22, pp. 44-49, 2014.
- [143] N. C. GREENHAM e X. e. A. A. PENG, "Charge Separation and Transport in Conjugated- Polymer/ Semiconductor- Nanocrystal Composites Studied by Photoluminescence Quenching and Photoconductivity.," *Physics Reviw*, vol. 54, pp. 17628-17637, 1996.
- [144] R. Lessmann, *Medindo Mobilidade de Portadores em Materiais Orgânicos*, Curitiba: Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, 2005.
- [145] A. A. Tapponnier e I. B. M. e. G. P. Koehler, "Integrated pulse photoconductivity of organic light emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, p. 5473, 2003.

# Apêndices

## A.I. Troca Ligante em Solução

### Parte experimental

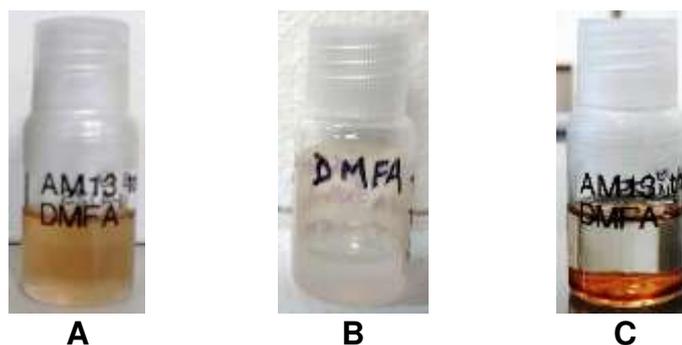
A troca de ligante em solução foi realizada visando a aplicação dos QDs na camada ativa do dispositivo em HJB com um polímero conjugado. Sendo que desse modo os dois materiais (tipo p e tipo n) são adicionados juntamente em uma solução que será posteriormente depositada e terá função de camada ativa no dispositivo FV híbrido.

Para a troca de ligante em solução foi utilizado um método, modificado, de Nag, [39], onde a troca de ligante é realizada por um ligante inorgânico livre de metais. Estes ligantes são simples, baratos e menores (cadeia pequena), favorecendo a aplicação dos NCs coloidal em dispositivos.

Foram preparadas duas soluções A e B. A solução A foi composta pelo QD de CdSe solubilizado em DCB (2 mg/mL). A solução B composta por 1  $\mu$ L de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  em 1 mL de dimetilformamida. Após, uma solução de A+B foi feita, juntando 1 mL da solução A com 1 mL da solução B. As soluções A e B são imiscíveis, devido a diferença de polaridade entre elas, a solução A apresenta cor avermelhada enquanto a solução B é incolor. Na sequência a solução é submetida a agitação em *vortex* por 10 minutos. A transferência de fase é facilmente monitorada pela precipitação de sólido vermelho e solvente com coloração incolor. A fase em que encontra-se os QDs (dimetilformamida) foi lavada com tolueno para remoção de quaisquer espécies orgânicas apolares remanescentes e foi precipitada em acetonitrila.

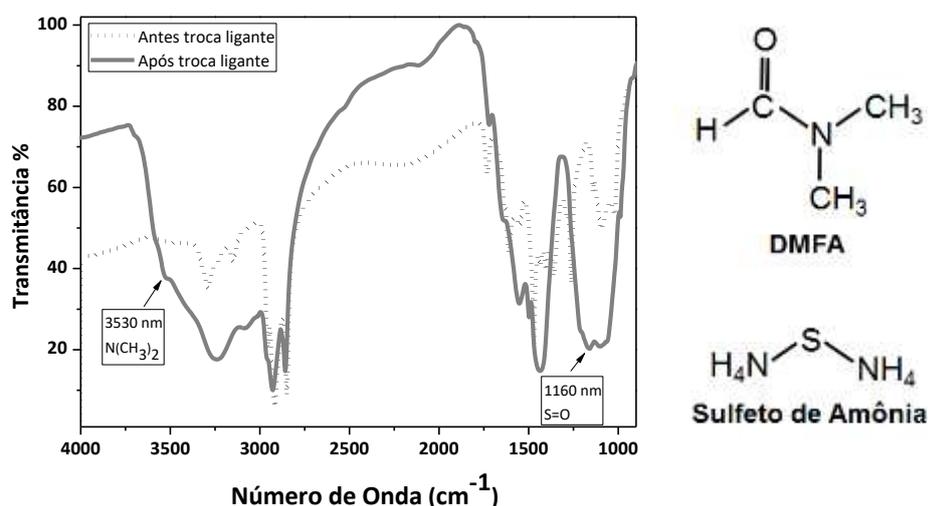
### Resultados

A troca de ligante em solução é facilmente monitorada pela coloração e separação de fase, devida a diferença de polaridade das duas soluções. Inicialmente o QD de CdSe foi sintetizado com ligante esteárico e amina de cadeia longa, o que possibilita sua dispersão em solventes apolares (Figura A1-A). Foi utilizado para a troca de ligante, enxofre, a partir de solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , que foi disperso no solvente polar DMFA (Figura A1-B). Ao juntar-se as duas soluções e submeter à agitação é possível observar a separação de fases, onde ocorre um precipitado, de cor vermelha, o QD de CdSe (Figura A1-C). Isso ocorre pois após a troca, o novo ligante inorgânico, se liga a superfície do NC proporcionando estabilidade eletrostática para dispersão deste em solventes polares [39].



**Figura A1:** Troca de ligante para o QD de CdSe realizada em solução. (A) solução de CdSe em DCB; (B) solução de DMFA e  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  e (C) NCs de CdSe (precipitado vermelho) após a troca do ligante.

Foi realizada análise de FTIR para a confirmação da troca do ligante em solução (Figura A2).



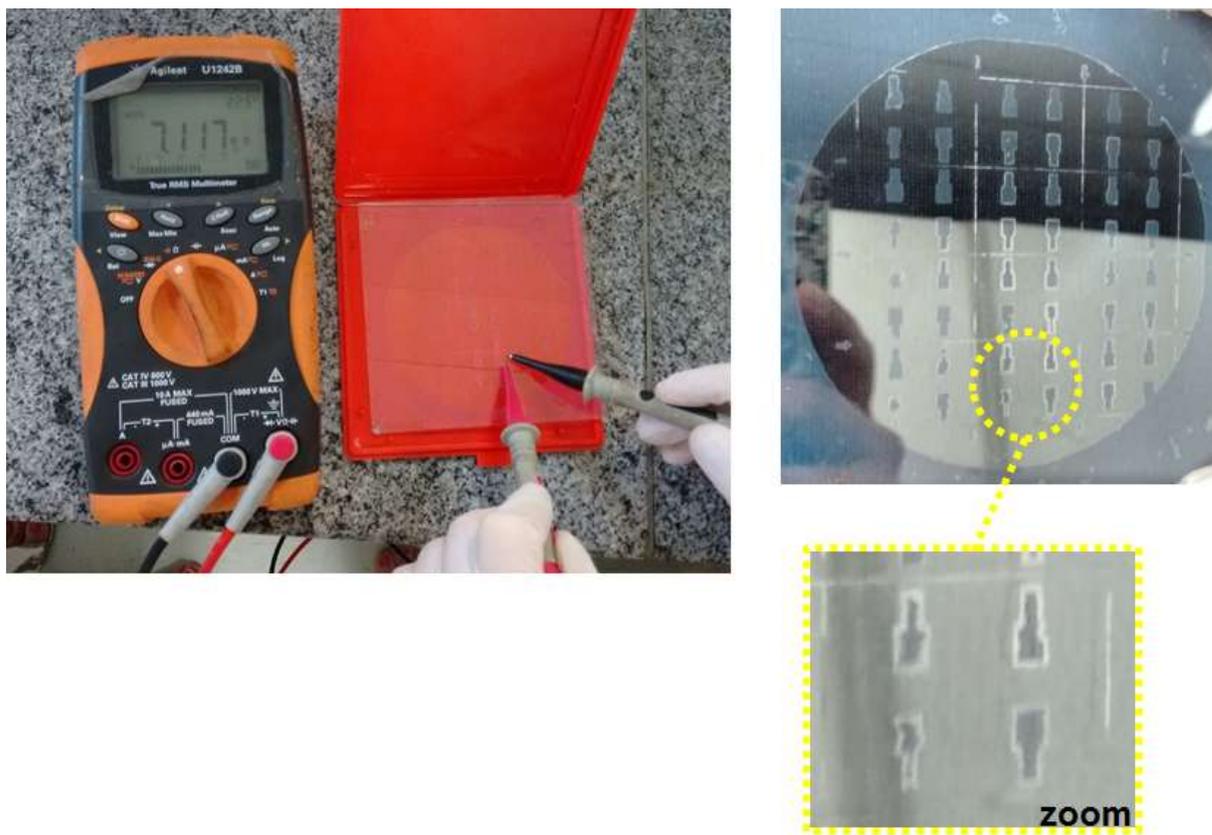
**Figura A2:** FTIR antes (curva pontilhada) e depois (curva contínua) da troca. À direita a fórmula molecular do DMFA e do sulfeto de amônia.

O ligante inicial, esteárico, tem como principais bandas de referência, O-H de ácido carboxílico em  $\sim 3500$  nm, COOH em  $\sim 2950$  nm e C=O de ácido em  $\sim 1700$  nm. Essas bandas não foram removidas com o procedimento aplicado para a troca de ligante, o que indica a remoção do ligante esteárico não ocorreu. Porém, surge uma banda suave em  $\sim 3530$   $\text{cm}^{-1}$  referente à  $\text{NCH}_3$  e uma forte vibração em  $1160$   $\text{cm}^{-1}$  que pode ser considerada como alongamento S=O dos materiais utilizados na troca do ligante (DMFA e  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ) [40] [54].

Pelo fato de a troca total de ligante não ter ocorrido para o método realizado em solução, não se deu a sequência a utilização e aplicação deste procedimento ao longo do trabalho.

## **A.II. Corrosão FTO**

Foi testada a gravação do eletrodo de FTO utilizando a mesma metodologia aplicada para a gravação do ITO (descrita na seção V.2.1.1. Gravação eletrodo ITO), porém não foi possível aplicar a mesma metodologia, uma vez que o filme de FTO é mais espesso e necessita de um tempo de corrosão maior do que o filme de ITO. Devido ao aumento no tempo de corrosão a película de fotoresiste aplicada sobre o FTO, para proteção das áreas que não deveriam ser removidas durante a corrosão, não aguentou ao ataque da solução ácida. Na Figura A3 é possível observar que parte do FTO foi removida, devido ao contraste de cor, entretanto medindo-se a resistência do substrato, pode-se confirmar a presença de FTO remanescente. Além disso, à olho nu, nota-se falta de uniformidade nas definições da geometria da célula (zoom da Figura A3). Por esses motivos, o método de corrosão previamente utilizado no substrato de vidro com ITO, não pode ser aplicado para o substrato de vidro com FTO.



**Figura A3:** Substrato de vidro com FTO após corrosão parcial do FTO.

### A.III. Adição e aplicação das camadas de TiO<sub>x</sub> e de SnO<sub>x</sub>

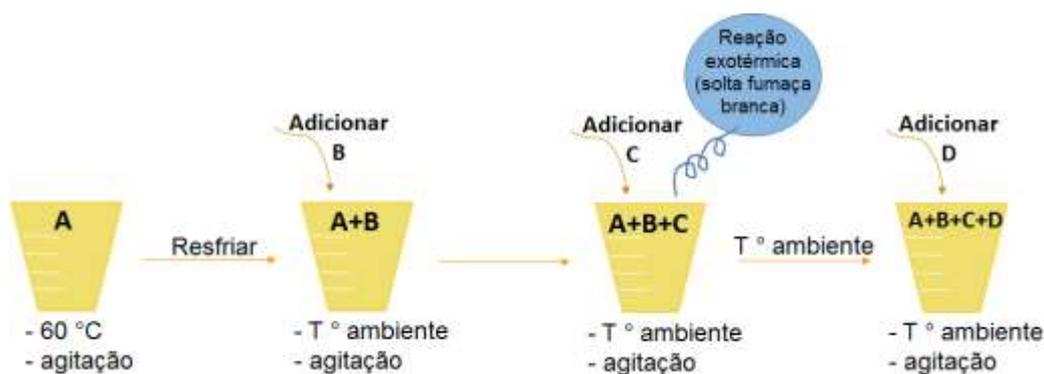
#### Experimental

#### Síntese e deposição buffer TiO<sub>x</sub>

O material transportador de elétrons óxido de titânio (TiO<sub>x</sub>) foi preparado de acordo com Hadipour [90], a partir de:

- D-sorbitol (12 mg) e etanol absoluto (4 mg) – solução de 3 mg/mL;
- Mistura de 2:1 v/v de ácido acético glacial e H<sub>2</sub>O DI – total de 800 µL;
- Etanol amina (2 mL);
- Isopropóxido de titânio (IV) (2 mL).

O fluxograma (Figura A4) a seguir mostra as etapas de síntese do TiO<sub>x</sub>.



**Figura A4:** Fluxograma de síntese do TiOx.

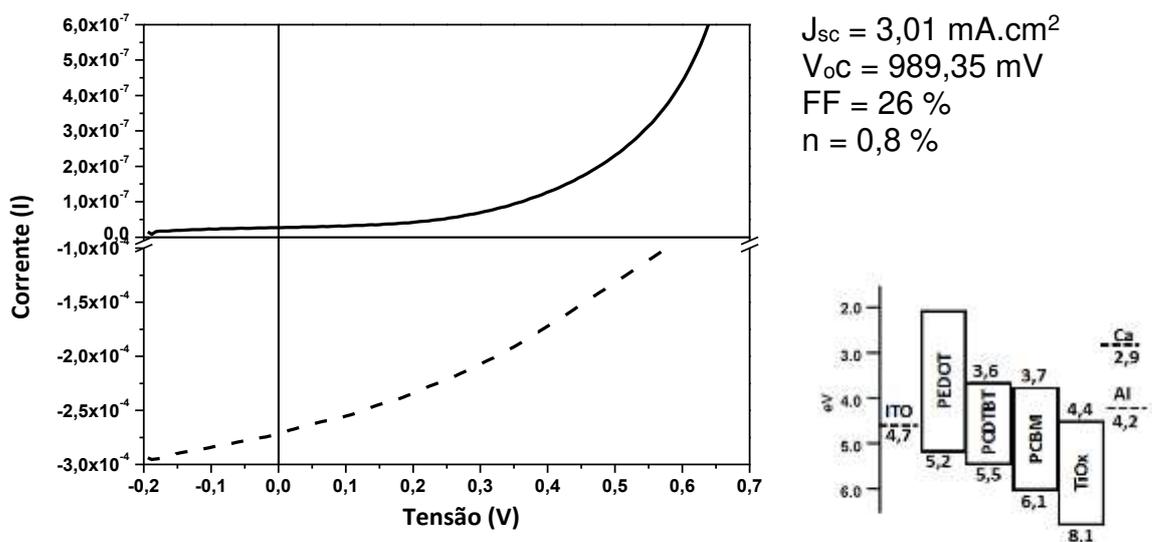
Para deposição, o TiOx deve ser diluído em etanol PA (0,8 % vol – 20 mL de etanol PA para 160  $\mu$ L do TiOx sintetizado) resultando em solução translúcida. Posteriormente é depositado por *spin coating* à 1000 rpm por 60 s (10 nm de espessura). O TiOx pode ser depositado dentro ou fora da *glove box* e não necessita de pré/pós tratamento térmico.

### Síntese e deposição SnOx

O óxido de estanho (SnOx) foi preparado segundo Trost, S., *et al* [91]. Para seu preparo basta realizar a mistura de *tetrakis-(dimethylamino) tin* (TDMASn, 1 mL) em isopropanol (58 mL), obtendo solução final de 1:58 vol e deixar em ar ambiente para hidrolisar. A rotação para deposição, realizada em *spin coating*, foi de 5000 rpm por 30 segundos, resultando em espessura aproximada de 90 nm. O filme é posto em ar ambiente por 1 hora para hidrolisar.

### Resultados

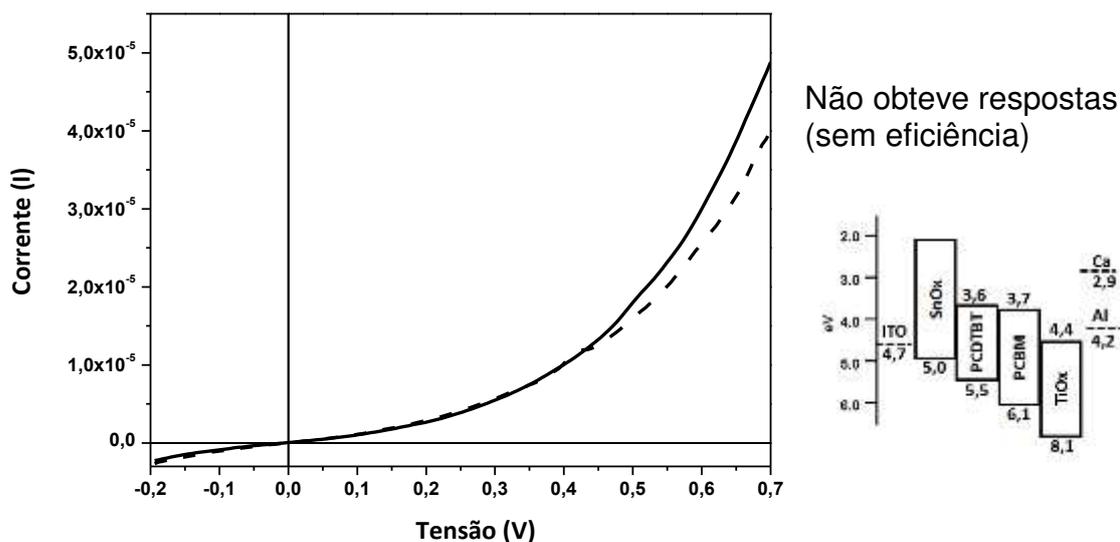
Com intuito de aprimorar o funcionamento da célula FV, buscou se na literatura métodos adicionais. A pesquisa bibliográfica mostrou que a adição de uma camada transportadora de elétrons, de TiOx, entre a camada ativa e o eletrodo catodo, é de grande importância para um bom funcionamento das células, pois ajuda a proteger a camada ativa de oxidação e pode ainda aumentar a eficiência e até 29 % [90]. Porém ao ser acrescentada essa camada, na célula de referência 1, o rendimento da célula passou a ser inferior (de 1,4 % para 0,8 % de eficiência). A curva IV e os valores medidos estão são apresentados na Figura A5.



**Figura A5:** Curvas IV para célula de referência 1 com adição de camada transportadora de elétrons (TiOx). Curvas sólidas representam as curvas medidas no escuro e em tracejado as curvas medida sob iluminação. Ao lado direito superior, valores de resposta da curva iluminada e inferior níveis de energia da célula construída.

Outra opção que a literatura oferece para um bom desempenho da célula é a utilização de SnOx como camada de extração de elétrons, devido serem mais estáveis em altas temperaturas e à presença de umidade

Essa aplicação foi feita e o desempenho (Figura A6) passou a ser ainda mais inferior do que da célula de referência 1 de partida.



**Figura A6:** Curvas IV para célula de referência 1 com adição das camadas de TiOx (transportadora de elétrons) e da substituição do PEDOT por SnOx (transportadora de buracos). Curvas sólidas representam as curvas medidas no escuro e em tracejado as curvas medida sob iluminação. Ao lado direito superior, valores de resposta da curva iluminada e inferior níveis de energia da célula construída.

A utilização da camada transportadora de elétrons (TiOx) e da camada de extração de elétrons (SnOx) foram descartadas devidos a piora a eficiência final das células na qual foram realizadas.

#### A.IV. Mobilidade de Cargas (Tempo de Voo – TOF)

##### Introdução

Devido aos baixos valores de eficiência das células construídas com os NCs sintetizados no trabalho, resolveu se investigar as características de mobilidade de carga desses materiais.

A mobilidade de cargas é a razão entre a velocidade dos portadores e o campo elétrico aplicado. E por isso esta é uma característica física muito importante dos materiais. As células construídas nesse trabalho são híbridas, ou seja, possuem materiais orgânicos e inorgânicos. A mobilidade de cargas para materiais orgânicos, em comparação com semicondutores inorgânicos normalmente é baixa [126], isso se deve a grande quantidade de deformidades estruturais e impurezas encontradas em

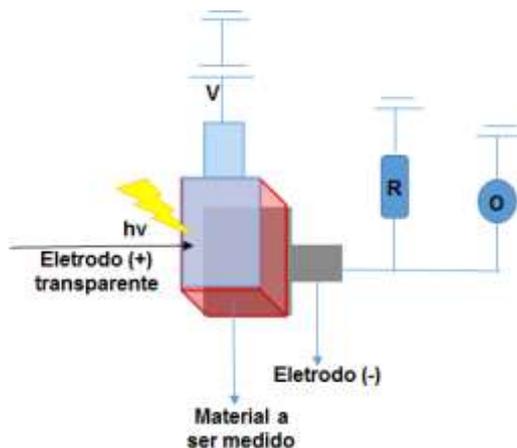
materiais orgânicos que cria muitas armadilhas de carga e estas armadilhas podem ocasionar o aprisionamento dos portadores de cargas [127].

Existem diversas técnicas para realização da medida de mobilidade de cargas relatadas na literatura, algumas delas são: Tempo de Voo (TOF, do inglês Time of Flight), Eletroquímico, Efeito de Campo (FET), Efeito Hall, Microondas (Time Resolved Microwave Radiolysis - TRMPR), Pulso Elétrico, entre outros.

Para o nosso trabalho escolhemos realizar as medidas pelo método TOF, devido ser o método que chega mais próximo da realidade aplicada nos FVs construídos neste trabalho. Recentemente, esta técnica tem sido utilizada para caracterização de materiais e de dispositivos compostos por várias camadas, como FVs e OLEDs [128] [129], para determinar a influência das interfaces entre semicondutores sobre o transporte de cargas.

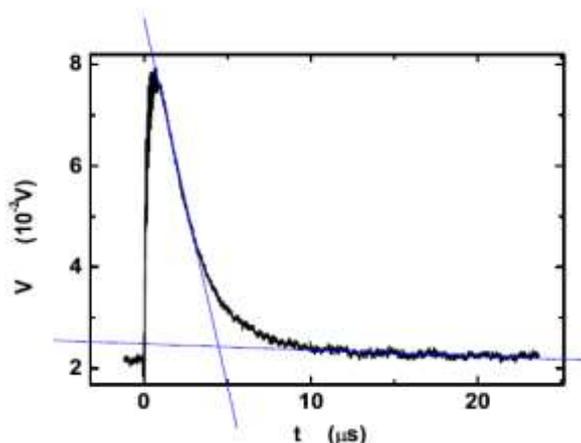
Em 1929 Herzfeld [130] iniciou os estudos sobre a injeção de portadores e da interface, em relação às funções trabalho do metal e do cloreto de sódio. Alguns anos depois em 1954, Biondi e Chanin [33] pesquisaram a respeito da mobilidade iônica e eletrônica em gases, dando início as medidas TOF. A técnica foi aplicada na década de 80 para medida da mobilidade de cargas em calcogenídeos [131] [132].

O método TOF consiste em criar um pacote localizado de um certo tipo de portador de carga perto da interface e analisar seu transporte através da camada do material a ser analisado até uma outra interface. Para isso, é construído um dispositivo de camadas empilhadas ou 'sanduiche', onde o material a ser medido fica entre dois eletrodos (eletrodo (+) transparente / material estudado/ eletrodo (-)) e os portadores de carga são criado por um pulso curto de luz, que quanto mais próximo do comprimento de onda de absorção do material melhor é, pelo fato de gerar um pacote de cargas mais próximo a interface. O transporte de cargas é provocado por um campo aplicado externamente e o tempo médio de trânsito das cargas é determinado pela análise do sinal de corrente ou respectiva tensão sobre um resistor terminador (R1). A curva típica, extraída da medida de TOF, é dada pela corrente em função do tempo, onde o tempo é medido a partir da geração dos portadores de carga. A Figura A7 mostra o diagrama esquemático para a medida do transporte de cargas.



**Figura A7:** Diagrama esquemático para medida de mobilidade de cargas por TOF, onde V é a tensão aplicada; R é a resistor e O é o osciloscópio (imagem modificada de [129]).

O tempo de trânsito é estimado como sendo o tempo onde ocorre uma mudança brusca na fotocorrente. A Figura A8 exemplifica o ajuste de duas retas, feito para calcular o tempo médio de trânsito, estimado pela intersecção dessas retas.



**Figura A8:** Exemplo da determinação do tempo de trânsito para o sinal de TOF.

Uma vez obtido o tempo de trânsito ( $t$ ) e sabendo a distância entre os eletrodos ( $d$  – dada pela espessura do filme do material que será medido) e o campo ( $F$ ), a mobilidade ( $M$ ) pode ser calculada por:

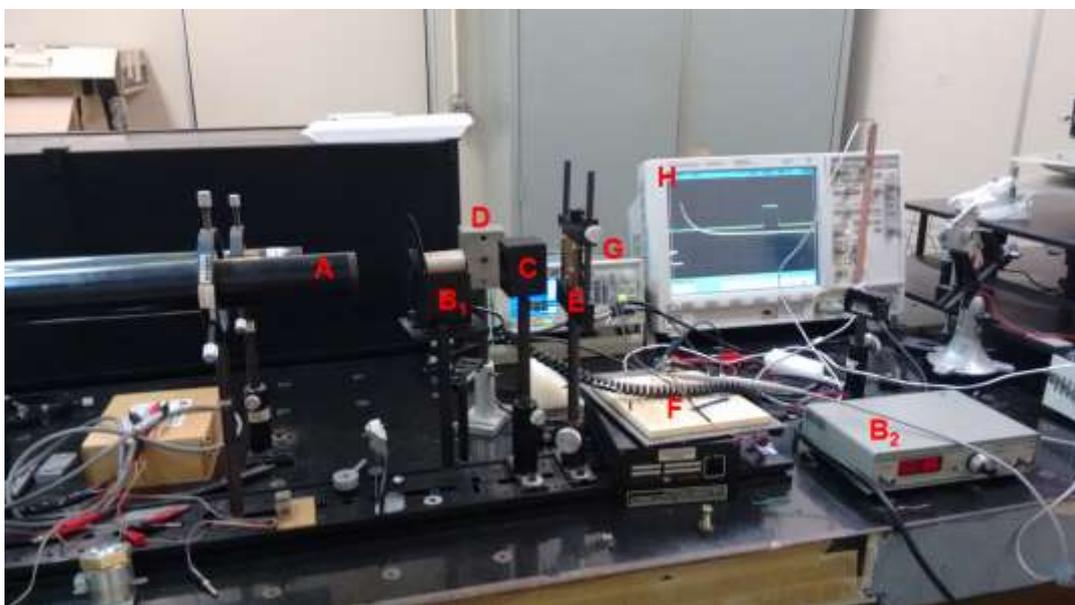
$$[A1] \quad M = d / (t.F)$$

E o campo aplicado é dado por:

$$[A2] \quad F = V/d$$

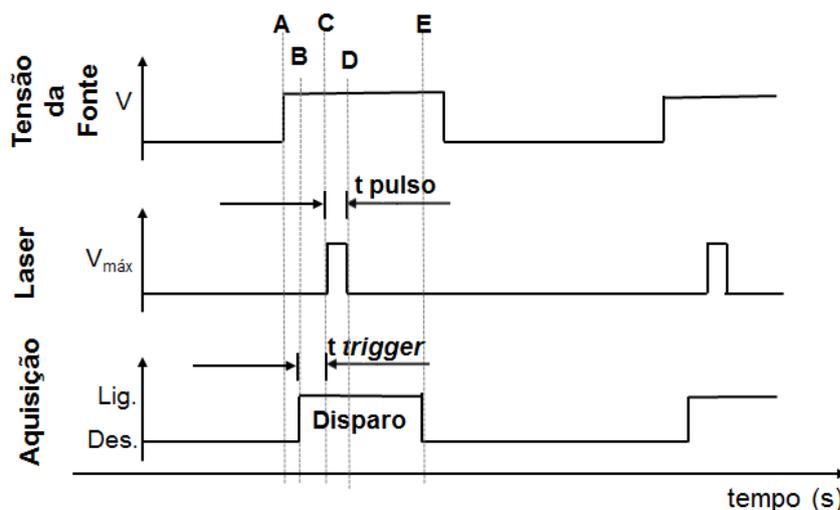
### Desenvolvimento Experimental

Para a realização das medidas foi feita uma montagem experimental (Figura A9), no laboratório de eletrônica da Divisão de Mostradores da Informação (DMI) do Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer (CTI). O sistema foi composto por: A - laser (Radiations\_Uniphase – vermelho\_532 nm); B1 – chopper (frequência de 18 Hz, ajustada pelo controlador B2, Stanford Research Systems, Inc. – modelo SR 540); C – beam splitter (50 %); D – detector laser; E – amostra; F – resistor (33 K); G – gerador de tensão (Tektronik AFG2021 - pulso de 10 Hz e tensão de 1V) e H – osciloscópio (duas saídas).



**Figura A9:** Montagem esquemática para medida da mobilidade de cargas pelo método TOF (montagem realizada nas dependências do CTI, na divisão DMI).

Para que o sistema funcione perfeitamente os sinais de acionamento dos equipamentos (fonte; laser e aquisição) devem ser controlado, seguindo a sequência mostrada no diagrama da Figura A10. Onde, a fonte deve ser acionada em A e em C o laser deve ser disparado. O zero do sinal lido no osciloscópio é o sinal de disparo obtido pelo fotodiodo interno do laser e comanda diretamente o disparo do osciloscópio (o osciloscópio possui um trigger, que mostra parte do sinal antes do disparo). Dessa forma o pulso de laser deve estar entre C e D e o disparo de aquisição entre B e E.



**Figura A10:** Diagrama de sinais (fonte; laser e aquisição) para a medida de TOF.

O nosso sistema empregado nesse trabalho utiliza como modulador do laser o chopper. Porém à frequência mínima que é possível de ser aplicada é de 18 Hz, o que permite um pulso de 55,55 ms. Esse tempo para o pulso de laser é muito grande causando carregamento das cargas geradas no material e conseqüentemente se perde a precisão da medida. O tempo ideal para o pulso do laser é de aproximadamente 5 ns [133]. Para que o tempo do pulso do laser seja ajustado e as medidas precisas (seguindo o diagrama da Figura A10), está sendo preparado um modulador na faixa de nanosegundos.

## A.V. Conclusões

- A troca de ligante pelo método realizado em solução, não foi totalmente eficiente, uma vez que após o processo de troca ainda se tem resíduos do ligante esteárico, inicial e pouco do ligante enxofre adicionado. Além de remanescer resíduos dos solventes utilizados durante a metodologia, o que não é favorável na aplicação das NPs no processo de montagem das células FVs. Por isso não se deu sequência à utilização e aplicação deste procedimento.
- Devido o filme de FTO ser bastante espesso, o fotoresiste aplicado para proteger as regiões onde a corrosão não deve ocorrer, não suporta ao ataque do ácido (da solução de corrosão). Dessa forma se perde definição da geometria da célula e se tem defeitos no filme de FTO. Por esses motivos, o método de corrosão

utilizado para o processo feito em substrato de vidro com ITO, não pode ser aplicado para o substrato de FTO.

- A utilização da camada transportadora de elétrons (TiOx) e da camada de extração de elétrons (SnOx) foram descartadas, para o processo de montagem das células FVs, devido a piora significativa que se obteve com a adição dessas camadas.
- Não foi possível dar continuidade nos testes de mobilidade de cargas (TOF) pois o sistema de caracterização não está completo, sendo que é necessário um modulador de laser na faixa de nanosegundos para que o material não seja carregado (devido ao grande tempo de exposição à luz que se tem sem o modulador). Levando em conta que essa caracterização é de extrema importância para o entendimento do comportamento das NPs quanto a sua eficiência em mover as cargas geradas (na presença de luz) e para se ter conhecimento da velocidade e tempo da mobilidade (ou tempo de voo), parâmetros que podem auxiliar para se obter melhores resultados na eficiência final dos dispositivos FVs, a caracterização fica de sugestão para trabalho futuro.