



FLÁVIO SANTOS FREITAS

**ELETRODOS DE MATERIAIS INORGÂNICOS MODIFICADOS PARA CÉLULAS SOLARES
HÍBRIDAS**

CAMPINAS

2013



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

FLÁVIO SANTOS FREITAS

**ELETRODOS DE MATERIAIS INORGÂNICOS MODIFICADOS PARA CÉLULAS SOLARES
HÍBRIDAS**

ORIENTADORA: PROFA. DRA. ANA FLÁVIA NOGUEIRA

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR FLÁVIO SANTOS FREITAS, E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. ANA FLÁVIA NOGUEIRA.**

Assinatura da Orientadora

**CAMPINAS
2013**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Danielle Dantas de Sousa - CRB 8/6490

F834e Freitas, Flávio Santos, 1982-
Eletrodos de materiais inorgânicos modificados para células solares híbridas /
Flávio Santos Freitas. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Ana Flávia Nogueira.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Energia solar. 2. Célula solar. I. Nogueira, Ana Flávia. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Electrodes of modified inorganic materials for hybrid solar cells

Palavras-chave em inglês:

Solar energy

Solar cell

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Ana Flávia Nogueira [Orientador]

Koiti Araki

Lucimara Stolz Roman

Francisco das Chagas Marques

Lauro Tatsuo Kubota

Data de defesa: 11-12-2013

Programa de Pós-Graduação: Química

“Life is not easy for any of us. But what of that? We must have perseverance and, above all, confidence in ourselves. We must believe that we are gifted for something, and that this thing, at whatever cost, must be attained.”

Marie Curie

Dedico esta tese aos meus maiores incentivadores:

minha mãe Vera e
meus irmãos Bruno e Eduardo.

Agradecimentos

À Profa. Ana Flávia Nogueira, não só pela orientação, mas por todas as oportunidades únicas de trabalho, motivação e ideias afloradas, paciência e confiança na minha capacidade, e um sorriso amigável sempre presente.

To Prof. Dr. Emilio Palomares for the opportunity to work in your group at Institut Català d'Investigació Química (ICIQ) and to live in one of the most beautiful cities, Tarragona.

To Dr. John Noel Clifford for teaching me more concerning solar cells and Dr. Aurelien Viterisi for all his support with measurements.

To all ICIQ staff, Palomares' group and friends from Tarragona for the friendship and suggestions, especially Isabel, Eva, Margherita, Tony, Iván, Eugenia, Josep, Taye and Lydia.

Ao Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques e Rafael Borges Merlo pelo fornecimento de silício e ajuda no decorrer do trabalho.

Ao Prof. Dr. Edvaldo Sabadini e Herbert Barbosa pela ajuda nas medidas de ângulos de contato.

Ao Prof. Dr. André Formiga pelo suporte no uso do *Hyperchem*.

Ao Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza e Adriano Rabelo pela oportunidade em sintetizar e testar novos materiais.

Ao Dr. Mateus Cardoso pela ajuda nas medidas de SAXS.

Ao Prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado e Prof. Dr. Valdemir Velani pela produtiva iniciação à ciência.

Aos colegas e amigos do LNES e LPCR, antigos e novos, Agnaldo, Aline, Andréia, Bárbara, Bruna, Bruno, Caio, César, Daniela, Denise, Douglas, Elem, Eliane, Emanuely, Emre, Fábio, Fabrício, Felipe, Filippe, Gabriela, Garbas, Giovanni, Gustavo, Hugo, Ivo, Jilian, João Eduardo, João Paulo, Joyce, Laura, Léa, Lívia, Lucas, Luiz, Marcelo, Márcia, Marcos, Maurício, Mayara, Nicolau, Paulo, Renan, Rosângela, Ryan, Saionara, Saulo, Soraya, Thaís, Vanessa e Wanderson, pelos momentos de descontração e de discussões científicas.

Aos funcionários do IQ que possibilitaram a realização de algumas medidas.

Ao CNPEM, em especial LNNano e LNLS que possibilitaram as imagens de TEM e as medidas de SAXS, respectivamente.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A todos os meus queridos familiares, especialmente minhas avós Marina e Tina, pelo apoio incondicional em todas as etapas da minha vida.

Ao meu círculo mais amado, minha mãe Vera (meu exemplo maior!), meus irmãos Bruno e Eduardo, minhas cunhadas Patrícia e Chislene e meus sobrinhos João Bruno e José Augusto, por serem a família mais linda do mundo.

Aos meus queridos amigos que sempre estiveram presentes em etapas decisivas da minha vida.

A todos que diretamente ou indiretamente estiveram presentes.

A Deus, por proporcionar a minha vida e me apresentar sempre mais oportunidades que eu espero.

Curriculum Vitae

Flávio Santos Freitas

Nascimento: 20/09/1982 - Livramento de Nossa Senhora/BA - Brasil

Formação Acadêmica

2009 – 2013 Doutorado em Química – Área de concentração: Química Inorgânica

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil.

2007 – 2009 Mestrado em Química – Área de concentração: Química Inorgânica

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil.

2003 – 2007 Graduação em Química: Bacharelado e Licenciatura Plena.

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, Brasil.

Produção bibliográfica

Artigos

FREITAS, F. S.; GONÇALVES, A. S., DE MORAIS, A., BENEDETTI, J. E., NOGUEIRA, A. F., Graphene-like MoS₂ as a low-cost counter electrode material for dye-sensitized solar cells, *NanoGe Journal of Energy and Sustainability*, v. 1, 011002, 2013.

MAMO, M. A.; **FREITAS, F. S.**; FORBES, R. P.; BLACK, R. S.; NOGUEIRA, A. F.; VAN OTTERLO, W. A. L.; COVILLE, N. J., Synthesis of C -containing Polymers by Ring-opening Metathesis Co-polymerization of a C -cyclopentadiene Cycloadduct and -(cycloheptyl)- -norbornene-5,6-dicarboximide and their Application in a Photovoltaic Device. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, v. 21, p. 198-212, 2013.

FREITAS, F. S.; CLIFFORD, J. N.; PALOMARES, E.; NOGUEIRA, A. F., Tailoring the interface using thiophene small molecules in TiO₂/P3HT hybrid solar cells. *PCCP. Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, p. 11990-11993, 2012.

DE FREITAS, J. N.; CONTURBIA, G. C.; ALMEIDA, L. C. P.; **FREITAS, F. S.**; GONÇALVES, A. S.; NOGUEIRA, A. F., Incorporation of carbon nanotubes and inorganic nanoparticles into polymer solar cells: A review. *Global Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2, p. 157-176, 2011.

DAS, J.; **FREITAS, F. S.**; EVANS, I. R.; NOGUEIRA, A. F.; KHUSHALANI, D., A Facile Nonaqueous Route for Fabricating Titania Nanorods and their Viability in Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, p. 4425-4431, 2010.

FREITAS, F. S.; DE FREITAS, J. N.; ITO, B. I.; PAOLI, M.-A.; NOGUEIRA, A. F., Electrochemical and Structural Characterization of Polymer Gel Electrolytes Based on a PEO Copolymer and an Imidazolium-

Based Ionic Liquid for Dye-Sensitized Solar Cells. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 1, p. 2870-2877, 2009.

REIS, A. S. ; DE SOUZA, R. H. ; SALES, S. F. C. ; VIEIRA, S. L. ; FRANCHI, S. J. S. ; SOLANO, R. V. ; BANNWART, S. C. ; MENEGHETTI, E. M. ; **FREITAS, F. S.** ; GRANDO, S. R. ; LIZARRAGA, C. R. E. M. ; CAMPOS, T. M. O. ; GIOVANNI, L. ; MORENO, S. C. ; SANTOS FILHO, P. F. . A Periodicidade e a Ligação Química nos Compostos de Boro Abordadas em Nível de Pós-graduação. Revista Brasileira de Ensino de Química, v. 4, p. 1, 2009.

MACHADO, A. E. H. ; FRANÇA, M. D. ; VELANI, V. ; MAGNINO, G. A. ; VELANI, H. M. M. ; **FREITAS, F. S.** ; MULLER JR., P. S. ; SATTLER, C. ; SCHMUCKER, M. . Characterization and Evaluation of the Efficiency of TiO₂/Zinc Phthalocyanine Nanocomposites as Photocatalysts for Wastewater Treatment Using Solar Irradiation. International Journal of Photoenergy, v. 2008, ID 4823, 2008.

Capítulos de livros

ALMEIDA, L. C. P. ; DE FREITAS, J. N. ; **FREITAS, F. S.** ; NOGUEIRA, A. F. . Organic and Hybrid Solar Cells Based on Small Molecules. In: Zang, Ling. (Org.). Energy efficiency and renewable energy through nanotechnology. 1ed.London: Springer-Verlag London Limited, 2011, v. 1, p. 57-114.

DE FREITAS, J. N. ; BENEDETTI, J. E. ; **FREITAS, F. S.** ; NOGUEIRA, A. F. ; DE PAOLI, M. -A. . Polymer electrolytes for dye-sensitised solar cells. In: C. A. C. Sequeira and D. M. F. Santos. (Org.). Polymer electrolytes: fundamentals and applications. 1ed.Lisbon: Woodhead Publishing Limited, 2010, v. 1, p. 381-429.

Textos em jornais de notícias/revistas

NOGUEIRA, A. F.; **FREITAS, F. S.**; BENEDETTI, J. E.. Células solares 3G: uma proposta para baratear o custo da energia solar. CRESESB Informe, Rio de Janeiro, RJ, p. 21 - 21.x

Estágios

1. Institut Català d'Investigació Química, ICIQ, Tarragona – Espanha durante o período de 09/2010 a 12/2010.
2. Tata Institute of Fundamental Research, TIFR, Mumbai – Índia durante o mês 02/2010.
3. Programa de Estágio Docente B e C, respectivamente, nas disciplinas Química Geral (QG100, segundo semestre de 2012) e Química Inorgânica II (QI-542, primeiro semestre de 2009) do Instituto de Química/UNICAMP, para o curso de Graduação em Química.
4. Nanobrax Soluções Tecnológicas e Prestação de Serviços LTDA durante o período de 10/04/2007 a 31/07/2007 (457 horas), na área de Físico-Química.

Resumo

Este trabalho apresenta a síntese de moléculas carboxiladas e sua utilização como agentes compatibilizantes em sistemas híbridos inorgânico/orgânico. A caracterização e aplicação das interfaces destes sistemas híbridos de dióxido de titânio com poli(3-hexiltiofeno) ($\text{TiO}_2/\text{P3HT}$) e silício monocristalino com poli(3-hexiltiofeno) ($\text{Si}/\text{P3HT}$) também foram estudadas. No primeiro sistema, $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$, a modificação superficial do TiO_2 foi efetuada com três moléculas carboxiladas: ácido 2-tiofenocarboxílico (TCA), ácido 2-tiofenoacético (TAA) e ácido 2,4-tiofenodicarboxílico (TDA). Essas modificações demonstraram que a molécula TAA apresenta melhor compatibilidade na interface, evidenciada por estudos fotofísicos de Espectroscopia de Absorção Transiente (TAS) e medidas de ângulo de contato. A célula solar com TAA (configuração invertida) apresentou eficiência de 0,03%, três vezes maior que a obtida no dispositivo padrão. Com a inserção do corante N719 na superfície do TiO_2 , a eficiência alcançou valores superiores a 1%. A eficiência dos dispositivos chegou a 1,35% com a inserção na camada de P3HT de nanopartículas de TiO_2 na forma de bastão (TiO_2 NB/TAA). Essa modificação da camada polimérica mostrou que o TiO_2 NB/TAA apresentou propriedades ligeiramente superiores nos experimentos de fotoeletroquímica quando comparado com nanopartículas sintetizadas no formato esférico (TiO_2 NE). Além disso, a técnica de Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS) mostrou que as nanopartículas TiO_2 NB/TAA e TiO_2 NE encontram-se distribuídas de forma homogênea pela matriz de P3HT. No segundo sistema, as células solares de $\text{Si}/\text{P3HT}$ foram obtidas a partir de reações que modificaram a interface dos materiais. A adsorção química da molécula TAA sobre o óxido nativo ($\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{TAA}$) e a reação do grupo superficial Si-Cl com o reagente de Grignard brometo de tiofeno-magnésio ($\text{Si}/\text{Tiofeno}$) foram respectivamente caracterizadas por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) e Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS). A contribuição do P3HT para o dispositivo foi avaliada a partir da comparação com uma junção Schottky ($\text{Al}/\text{Si}/\text{Au}$). Os valores de V_{OC} obtidos nas células solares na presença de P3HT foram similares ($\sim 0,4$ V) e superiores ao obtido no dispositivo sem o polímero ($\sim 0,2$ V), evidenciando o domínio da junção $\text{Si}/\text{P3HT}$ para as propriedades fotovoltaicas. O dispositivo $\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{TAA}$ apresentou grande resistência em série, com eficiência de conversão de energia inferior a 0,5%. Porém, com a configuração $\text{Al}/\text{Si}/\text{Tiofeno}/\text{P3HT}/\text{Au}$, as células solares alcançaram valores de eficiência de 5,76%. A eficiência superior foi relacionada com a melhor adesão e compatibilidade entre o Si e o P3HT a partir de imagens de SEM.

Abstract

This work presents the synthesis of carboxylated molecules and their use as compatibilizer agents in hybrid inorganic/organic systems. Characterization and application of the interfaces of those hybrid systems comprising titanium dioxide with poly(3-hexylthiophene) ($\text{TiO}_2/\text{P3HT}$) and monocrystalline silicon with poly(3-hexylthiophene) ($\text{Si}/\text{P3HT}$) will also be described. In the former system, $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$, the TiO_2 surface was modified with three molecules: 2-thiophenecarboxylic acid (TCA), 2-thiopheneacetic acid (TAA) and 2,4-thiophenedicarboxylic acid (TDA). Transient Absorption Spectroscopy (TAS) photophysical studies and contact angle measurements demonstrated that TAA presents the best compatibility in the interface. Solar cells modified with TAA, set up in inverted configuration, showed 0.03% of overall energy conversion efficiency, which is three times larger than the one obtained from a standard device. Replacing TAA by N719 dye on TiO_2 surface increased the efficiency, achieving values higher than 1%. Inserting TiO_2 rod-shaped nanoparticles (TiO_2 NB/TAA) on P3HT layer of the latter system resulted in 1.35% overall efficiency. Photoelectrochemical experiments demonstrated that this modification using TiO_2 NB/TAA increases exciton separation rate and conductivity properties slightly enhanced compared to spherical nanoparticles (TiO_2 NE/TAA). Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) showed that TiO_2 NB/TAA and TiO_2 NE nanoparticles are homogeneously distributed in the P3HT matrix. In the $\text{Si}/\text{P3HT}$ hybrid system, the inorganic/organic interface was modified through chemical adsorption of TAA molecules on the native oxide ($\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{TAA}$) and a reaction of the surface Si-Cl groups with Grignard reagent 2-thiophene-magnesium bromide ($\text{Si}/\text{Tiofeno}$). Both reactions were characterized using Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The contribution of P3HT to the *p-n* junction formation in the photovoltaic device was evaluated from a comparison with a Schottky junction ($\text{Al}/\text{Si}/\text{Au}$). The V_{OC} values obtained with P3HT were similar among the experiments (around 0.4 V) and higher than without the polymer (around 0.2 V). This observation highlights the dominance of $\text{Si}/\text{P3HT}$ for photovoltaic properties. The $\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{TAA}$ device exhibited a high series resistance, with energy conversion efficiency lower than 0.5%. However, using $\text{Al}/\text{Si}/\text{Tiofeno}/\text{P3HT}/\text{Au}$ configuration, the solar cells reached 5.76% efficiency. The higher values might be related to a better adhesion and compatibility between Si and P3HT, which was observed from SEM images.

Sumário

Lista de abreviaturas.....	xix
Lista de tabelas.....	xxiii
Lista de figuras.....	xxv
Capítulo I - Introdução Geral	1
I.1 Energia	3
I.2 Energia solar e células solares	3
I.2.1 Blocos constituintes e funcionamento de células solares	5
I.3 Diversidade das células solares	16
I.4 Células Solares Inorgânicas	17
I.5 Células Solares Híbridas	20
I.5.1 O Polímero Poli(3-hexiltiofeno) – P3HT	26
I.6 Objetivos.....	29
Capítulo II - Células Solares de TiO₂/P3HT.....	31
II.1 Introdução.....	33
II.2 Parte experimental.....	36
II.2.1 Estudos com nanopartículas comerciais de P25 - Evonik.....	37
II.2.2 Estudos com nanopartículas comerciais de T37 - Solaronix.....	37
II.2.3 Estudos com nanopartículas de TiO ₂ com morfologia esférica e bastão em nanocompósitos.....	39
II.3 Resultados e discussão.....	41
II.3.1 Estudos com nanopartículas comerciais de P25 - Evonik.....	41
II.3.2 Estudos com nanopartículas comerciais de T37 - Solaronix.....	46
II.3.3 Estudos com nanopartículas de TiO ₂ com morfologia esférica e bastão em nanocompósitos.....	57
II.4 Conclusões	77
Capítulo III - Células Solares de Si/P3HT	79
III.1 Introdução	81
III.2 Parte experimental	87
III.3 Resultados e discussão.....	88
III.4 Conclusões.....	105
Capítulo IV - Considerações Finais.....	107
Capítulo V - Referências bibliográficas	111

Lista de abreviaturas

- [S] – concentração do supressor
- α – coeficiente de absorção
- Φ_p – função-trabalho do semiconductor tipo p
- Φ_n – função-trabalho do semiconductor tipo n
- λ – comprimento de onda
- γ_{sv} – tensão superficial do sólido
- γ_{lv} – tensão superficial do líquido
- γ_{sl} – tensão interfacial sólido/líquido
- η – eficiência
- μ – momento dipolo
- ν – frequência de onda
- A_0 – área da curva de emissão sem adição do supressor
- A_i – área da curva de emissão com adição do supressor
- AFM – microscopia de força atômica, do inglês *Atomic Force Microscopy*
- AM 1.5 – massa de ar correspondente a 1,5 atmosfera
- a-Si – silício amorfo
- a-Si:H – silício amorfo hidrogenado
- B – constante da equação de Tauc
- BC – banda de condução
- BV – banda de valência
- B_g – distância entre bandas, *band gap*
- CIS – CuInSe_2
- c-Si – silício cristalino
- DFT – teoria da densidade funcional
- DSSC – célula solar sensibilizado por corante
- DRX – difração de raios-X
- e – carga do elétron
- e^- - elétron
- E_{EE} – energia de compensação do estado excitado
- E_{EF} – energia de compensação do estado fundamental

E_F – nível de Fermi
 $E_{Ag/AgCl}$ – potencial *versus* eletrodo padrão de Ag/AgCl
 E_{HOMO} – energia do HOMO
 E_{LUMO} – energia do LUMO
 $E_{OX'}$ - potencial de oxidação em relação ao vácuo
 E_{OX} - potencial de oxidação
 E_{SHE} – potencial *versus* eletrodo padrão de hidrogênio
 E_{VAC} – potencial *versus* o vácuo
FEG-SEM – microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
FF – fator de preenchimento, do inglês *fill-factor*
FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
FTO – vidro condutor recoberto com óxido de estanho dopado com flúor
 h – constante de Planck
 h^+ - buraco
HOMO – orbital molecular ocupado de maior energia
HR-TEM – microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
 I – corrente medida externamente
 I_0 – corrente de escuro
 I_{C-C} – intensidade Raman do modo de vibração da ligação C-C no anel de tiofeno
 $I_{C=C}$ – intensidade Raman do modo de vibração da ligação C=C no anel de tiofeno
 $i_{e,ph}$ – corrente fotogerada por elétrons
 $i_{h,ph}$ – corrente fotogerada por buracos
 i_{ph} – corrente fotogerada total
 $I(q)$ – intensidade de espalhamento em SAXS
 $I_{máx}$ – corrente na potência máxima
 i_{rec} – corrente de recombinação
 I_{SC} – corrente de curto-circuito
IV – corrente-potencial
ITO – vidro condutor recoberto com óxido de estanho dopado com índio
 k – constante de Boltzmann
Ksv – constante de Stern-Volmer
LUMO – orbital molecular desocupado de menor energia

N_A – concentração de espécies aceitadoras
 N_D – concentração de espécies doadoras
 n_i – densidade de elétrons
 NREL – Laboratório Nacional de Energia Renovável dos Estados Unidos
 m – fator de idealidade para diodo
 MV – metilviologênio
 n – número de possíveis transições eletrônicas
 N719 - cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato)rutenato(II) de bis(tetrabutilamônio)
 NBS - N-Bromosuccinimida
 n_e – densidade de partículas
 N_p – espalhamento SAXS independente das partículas
 n-Si – silício tipo n
 P3HT – poli(3-hexiltiofeno)
 PCBM – [6,6]-fenil-C₆₁-butanoato de metila
 PEDOT:PSS – blenda de poli(3,4-etileno-dioxitiofeno) com poli(estirenosulfonado)
 P_t – potência teórica
 $P_{máx}$ – potência máxima
 q – carga gerada
 q – vetor espalhamento de SAXS
 R_g – raio de giro
 R_S – resistência em série
 R_{SHUNT} – resistência shunt
 SAXS – espalhamento de raios-X a baixo ângulo
 SEM – microscopia eletrônica de varredura
 SSDSSC – célula solar de estado sólido sensibilizado por corante
 Spiro-OMeTAD – 2,2',7,7'-tetrakis(N,N' -di- p -metoxifenil-amino)-9,9'-espirobisfluoreno
 T – temperatura absoluta
 TAS – Espectroscopia de absorção transiente
 TAA – ácido 2-tiofenoacético
 TCA – ácido 2-tiofenocarboxílico
 TDA – ácido 2,4-dicarboxílico

TiO₂ NB – nanobastões de TiO₂

TiO₂ NE – nanoesferas de TiO₂

V – potencial aplicado

V_b – diferença de potencial entre lado n e p

$V_{m\acute{a}x}$ – potencial na potência máxima

V_{OC} – potencial de circuito aberto

XPS – espectroscopia de fotoelétrons por raios-X

Lista de tabelas

Tabela II-1 – Parâmetros fotovoltaicos obtidos a partir de células solares invertidas de TiO ₂ /P3HT sem modificação e com TCA, TAA e TDA como modificadores interfaciais, sob iluminação de um sol AM 1.5 (100 mW cm ⁻²).....	56
Tabela II-2 – Energias de <i>band gap</i> (E _g) óptico obtidos a partir da intercepção do eixo λ na borda de absorção.....	63
Tabela II-3 - Estimativa das energias de HOMO e LUMO, E _{HOMO} e E _{LUMO} para os filmes estudados.....	67
Tabela II-4 – Parâmetros obtidos a partir da análise de AFM.....	71
Tabela II-5 – Parâmetros fotovoltaicos obtidos a partir de células solares invertidas com configuração FTO/TiO ₂ /Corante/P3HT/PEDOT:PSS/Au e o P3HT substituído pelo nanocompósito de P3HT/TiO ₂ NE/TAA e P3HT/TiO ₂ NB/TAA, sob iluminação de um sol AM 1.5 (100 mW cm ⁻²).....	76
Tabela III-1 – Energias de ligação para C e Si com H e alguns átomos eletronegativos (kJ mol ⁻¹) [103].....	83
Tabela III-2 – Intensidades das bandas observadas no espectro Raman em 1381 e 1445 cm ⁻¹ e razão entre as intensidades das mesmas.....	97
Tabela III-3 – Parâmetros fotovoltaicos obtidos a partir de células solares Si com diferentes configurações, sob iluminação de um sol AM 1.5 (100 mW cm ⁻²). O dispositivo possui estrutura Al/x/Au em que x corresponde às configurações.....	100

Lista de figuras

Figura I-1 – Padrões de distribuição do espectro de irradiância solar no espaço e na Terra. [4].	4
Figura I-2 – (a) Composição e representação de um célula solar com homojunção de c-Si, com (b) representação posterior da geração e movimento dos portadores livres quando a célula solar é iluminada. Adaptado da referência 3.	7
Figura I-3 – Estrutura da energia de bandas em uma homojunção $p-n$ no escuro: (a) semicondutores tipo- p e n antes do contato, as bandas de valência (BV) e condução (BC), o B_g e os níveis de Fermi, E_F , nos semicondutores de tipo- p e n ; e (b) uma homojunção $p-n$ depois do contato e em equilíbrio nas duas fases, mostrando a dupla camada elétrica, a região de depleção e o nível de Fermi comum, E_F . Adaptado da referência 3.	8
Figura I-4 – Diagramas de energia de banda em uma junção $p-n$ iluminada em condições de (a) curto-circuito e (b) circuito aberto.	10
Figura I-5 – Diagramas de bandas de dois materiais (AlGaAs tipo- n e GaAs tipo- p) (a) separados e (b) em contato. Adaptado da referência 1.	11
Figura I-6 – Curvas IV de junções $p-n$ sob iluminação e no escuro. Adaptado da referência 5.	12
Figura I-7 – Circuito equivalente para uma célula solar sob iluminação, onde i_{ph} é a corrente gerada pela luz, i_{rec} é a corrente de saturação, R_S é a resistência em série, R_{SHUNT} é a resistência Shunt e V é o potencial aplicado.	13
Figura I-8 – Efeito das resistências em série (R_S) e Shunt (R_{SHUNT}) nas curvas corrente-potencial (I-V) de células solares. Adaptado da referência 7.	13
Figura I-7 – Estrutura das células unitárias do (a) silício - Si e do (b) arseneto de gálio - GaAs.	18
Figura I-8 – Processo industrial do quartzo às células solares de Si monocristalino. Adaptado da referência 13.	20
Figura I-9 – Esquema de um diagrama de energia de uma célula solar formada por uma heterojunção híbrida, em que o doador é um semicondutor orgânico e o receptor é um semicondutor inorgânico. As energias ΔE_{EE} e ΔE_{EF} referem-se às energias de compensação no estado excitado e no estado fundamental, respectivamente. Adaptado da referência 21.	22
Figura I-10 – Diagrama esquemático mostrando a transferência de carga para a fotogeração no doador de elétrons e no receptor de elétrons. Adaptado da referência 21.	22

Figura I-11 – Ilustrações de topologias genéricas utilizadas na construção do modelo bidimensional, mostrando as posições relativas do semiconductor tipo- <i>n</i> (parte clara) e tipo- <i>p</i> (parte escura) em relação aos eletrodos ânodo (extremidade clara) e cátodo (extremidade escura). Cada quadrado representa uma representação discreta e virtual de cortes lamelares com unidades que totalizam 100 nm de camada ativa entre os eletrodos. Adaptação da referência 30.	23
Figura I-12 – Modificações interfaciais do nanobastões de TiO ₂ e esquema da configuração da célula solar. Adaptado da referência 38.	25
Figura I-13 – Estruturas químicas da unidade de repetição 3-hexiltiofeno, do polímero P3HT e a do arranjo regiorregular do P3HT.	27
Figura I-14 – Representação esquemática da orientação de cadeias do P3HT regiorregular [56].	28
Figura II-1 – Estruturas cristalinas de polimorfos de TiO ₂ - (a) Rutilo. (b) Anatase. (c) Broquita. As esferas vermelhas e azuis são Ti ⁴⁺ e O ²⁻ , respectivamente. As linhas amarelas representam a célula unitária []	33
Figura II-2 – Diagrama de energia do P3HT e TiO ₂ . Os dados referentes aos níveis energéticos das linhas contínuas do TiO ₂ e P3HT foram retirados das referências e , respectivamente. Os dados da linha pontilhada para o P3HT foi retirado da referência 24.	34
Figura II-3 – Esquema dos conceitos de configuração normal e invertida para células solares. As entidades ilustradas com e ⁻ e h ⁺ referem-se respectivamente ao elétron e buraco.	35
Figura II-4: Estruturas químicas dos modificadores utilizados neste trabalho. (1) Ácido 2-tiofenocarboxílico (TCA), (2) Ácido 2-tiofenoacético (TAA) e (3) Ácido tiofeno-2,4-dicarboxílico (TDA).	36
Figura II-5 – Representação da reação química entre os grupos –OH da superfície do TiO ₂ com a molécula TAA.	41
Figura II-6 - Espectros de infravermelho da molécula de TAA e da respectiva modificação na superfície do TiO ₂	42
Figura II-7: Espectros de absorção de filmes de 150 nm de espessura com TiO ₂ /P3HT na proporção 1:1 em massa depositados em lâminas de vidro, sem modificação e com TCA, TAA e TDA.	43

Figura II-8 - Espectros de emissão de filmes de 150 nm de espessura com TiO ₂ /P3HT na proporção 1:1 em massa depositados em lâminas de vidro, sem modificação e com TCA, TAA e TDA.	44
Figura II-9 - Imagens com o ângulo de contato da água em filmes com a configuração de (a) vidro/TiO ₂ ; e vidro/TiO ₂ com (b) TCA, (c) TAA e (d) TDA.....	47
Figura II-10 – Representação da estrutura química gerada pelo software Hyperchem com os respectivos valores de momento de dipolo.....	49
Figura II-11 – Esquema de diagramas de energia sem e com a molécula na interface mostrando o aumento no V _{OC} pelo parâmetro qV _{OC}	49
Figura II-12 – Configuração experimental para realização do experimento de Espectroscopia de Absorção Transiente.....	50
Figura II-13 –Espectros de absorção transiente para filmes com a configuração vidro/TiO ₂ /P3HT (preto) e vidro/TiO ₂ /modificador/P3HT, em que o modificador corresponde ao TCA (vermelho), TAA (verde) e TDA (azul). As medidas foram realizadas em condição de circuito aberto no ICIQ – Tarragona/Espanha sob a supervisão do Prof. Dr. Emilio Palomares.	51
Figura II-14 – Espectros de absorção de filmes suportados em vidro FTO com TiO ₂ /TAA, TiO ₂ /P3HT e TiO ₂ /TAA/P3HT.....	52
Figura II-15 - Espectros de emissão de filmes suportados em vidro FTO com TiO ₂ /P3HT e TiO ₂ /TAA/P3HT.	53
Figura II-16 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM) de amostras clivadas em N ₂ líquido para as configurações (a) TiO ₂ /P3HT e (b) TiO ₂ /TAA/P3HT. As imagens de FEG-SEM foram obtidas no LNNano/CNPEM em Campinas, operado pelo Dr. João E. Benedetti.	54
Figura II-17 – Curvas IV de células solares invertidas de TiO ₂ /P3HT sem modificação (preto) e com TCA (vermelho), TAA (verde) e TDA (azul) como modificadores interfaciais, sob iluminação de um sol AM 1.5 (100 mW cm ⁻²). Abaixo, um esquema e imagem da célula solar invertida. As células solares foram montadas e caracterizadas no ICIQ – Tarragona/Espanha, sob a supervisão do Prof. Dr. Emilo Palomares.	55
Figura II-18 – Estrutura química do corante N719 - cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato)rutenato(II) de bis(tetrabutilamônio) (RuL ₂ (NCS) ₂ (TBA) ₂ , onde L = 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato e TBA = tetrabutilamônio.....	58

Figura II-19 – Representação das reações químicas para hidrólise e policondensação no crescimento de partículas de TiO ₂ .	59
Figura II-20 –Difratogramas de raios-X das nanopartículas de TiO ₂ na forma (a) esférica (TiO ₂ NE) e (b) bastão (TiO ₂ NB).	59
Figura II-21 – Espectros Raman das nanopartículas de TiO ₂ na forma (a) esférica (TiO ₂ NE) e (b) bastão (TiO ₂ NB).	60
Figura II-22 – Imagens de HR-TEM das nanopartículas de TiO ₂ sintetizadas nas formas (a, b) esférica (TiO ₂ NE) e (c, d) bastão (TiO ₂ NB/TAA). As partículas estão recobertas com TAA, um ligante com cadeia curta, permitindo uma agregação maior delas. A preparação das amostras envolveu a dispersão por ultrassom das partículas em clorofórmio e posterior deposição nas grades para HR-TEM.	61
Figura II-23. Espectros de absorção de filmes de P3HT e nanocompósitos 1:1 de P3HT e nanopartículas esféricas e em bastão de TiO ₂ .	62
Figura II-24 - Difratogramas de raios-X de filmes de P3HT puro e com nanopartículas esféricas e em bastão sobre silício. No detalhe, a replicação da Figura I-14 para visualização do plano (100).	64
Figura II-25 – Voltametria cíclica de filmes de P3HT puro, P3HT/TiO ₂ em nanoesferas (NE) e nanobastões (NB/TAA) imersos em solução 0,1 mol L ⁻¹ de tetrafluorborato de tetrabutilamônio em acetonitrila, com potenciais apresentados em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl e velocidade de varredura de 30 mV s ⁻¹ . O contraeletrodo utilizado foi uma placa de platina, o eletrodo-referência foi Ag/AgCl e os eletrodos de trabalho foram os filmes de P3HT ou dos nanocompósitos (1 cm ²) imersos em uma solução de eletrólito com 0,1 mol L ⁻¹ de KCl como eletrólito suporte e 50 mmol L ⁻¹ de dicloreto de <i>N,N'</i> -dimetil-4,4'-bipiridina (MV, conhecido também por metilviologênio) como par redox. Abaixo, é apresentado um esquema da célula fotoeletroquímica utilizada.	65
Figura II-26 – Esquema dos diagramas de energia envolvendo heterojunções TiO ₂ /P3HT e TiO ₂ /P3HT/TiO ₂ NE ou P3HT/TiO ₂ NB/TAA.	67
Figura II-27 – Cronopotenciometria de filmes imediatamente imersos em solução de eletrólito em um sistema de três eletrodos. O contraeletrodo utilizado foi uma placa de platina, o eletrodo-referência foi Ag/AgCl e os eletrodos de trabalho foram os filmes de P3HT ou dos nanocompósitos (1 cm ²) imersos em uma solução de eletrólito com 0,1 mol L ⁻¹ de KCl como	

eletrólito suporte e 50 mmol L ⁻¹ de dicloreto de <i>N,N'</i> -dimetil-4,4'-bipiridina (MV, conhecido também por metilviologênio) como par redox.	68
Figura II-28 - Cronoamperometria de filmes imediatamente imersos em solução de eletrólito em um sistema de três eletrodos. O contraeletrodo utilizado foi uma placa de platina, o eletrodo-referência foi Ag/AgCl e os eletrodos de trabalho foram os filmes de P3HT ou dos nanocompósitos (1 cm ²) imersos em uma solução de eletrólito com 0,1 mol L ⁻¹ de KCl como eletrólito suporte e 50 mmol L ⁻¹ de dicloreto de <i>N,N'</i> -dimetil-4,4'-bipiridina (MV, conhecido também por metilviologênio) como par redox.	69
Figura II-29 – Representação da difusão de elétrons em nanoesferas e nanobastão de TiO ₂ [39].	70
Figura II-30 – Imagens de AFM para filmes de TiO ₂ nanoporoso recoberto com (a) P3HT, (b) P3HT/TiO ₂ NE e (c) P3HT/TiO ₂ NB/TAA.	71
Figura II-31 – Perfil de SAXS para o filme de P3HT, em que os símbolos representam o dado experimental e a linha em vermelho é o ajuste correspondente.	72
Figura II-32 – Perfil de SAXS para o TiO ₂ NE na matriz de P3HT, em que os símbolos representam dados experimentais e linhas em vermelho são os ajustes correspondentes. Ao lado, é mostrada a curva de distribuição de tamanho para as nanoesferas.	73
Figura II-33 – Perfil de SAXS para o TiO ₂ NB/TAA na matriz de P3HT, em que os símbolos representam dados experimentais e linhas em vermelho são os ajustes correspondentes. Ao lado, é mostrada a curva de distribuição de tamanho para os nanobastões.	74
Figura II-34 – Curvas IV de células solares com variações na composição da camada polimérica em uma célula com configuração FTO/TiO ₂ /Corante/P3HT/PEDOT:PSS/Au e o P3HT substituído pelo nanocompósito de P3HT/TiO ₂ NE e P3HT/TiO ₂ NB/TAA sob iluminação a 100 mW cm ⁻² . Abaixo, são apresentados um esquema e imagem da célula solar invertida. ...	75
Figura III-1 – Superfície de cristais Si(111) e Si(100). Adaptado da referência 104.	81
Figura III-2 – (a) Reação de hidrogenação a partir da reação com HF e (b) reação de halogenação a partir de precursores de Cl, ambas em uma superfície de Si(100).	82
Figura III-3 – Proposta de reação para a formação de ligação Si-C, em que R representa a cadeia carbônica, E é um eletrófilo e X é um halogênio. Adaptado da referência 103.	84
Figura III-4 – Esquema do diagrama de energia das bandas do Si(100) tipo-n com a superfície hidrogenada e metilada (-CH ₃). Na primeira imagem é observada a formação de uma borda	

que causa um campo elétrico interno reverso ao observado no dispositivo com grupos $-CH_3$ na superfície [108].	85
Figura III-5 – Estratégia sintética para inserção de grupos tiofeno na superfície do Si(111) [116].	87
Figura III-6 – Espectro de XPS do Si2p para o substrato Si(100) com superfície Si-H.	89
Figura III-7 – Espectro de XPS do Si2p para o substrato Si(100) com superfície Si/SiO _x .	90
Figura III-8 – Representações esquemática da reação química entre os grupos $-OH$ do óxido nativo na superfície de Si(100) com a molécula TAA. A representação mostrando a superfície (100) não apresenta a molécula TAA com a real configuração dos átomos.	90
Figura III-9 – Espectro de ATR-FTIR para substratos de Si(100) com óxido nativo superficial mostrando a adsorção química da molécula TAA.	91
Figura III-10 – Reações químicas realizadas para funcionalização da superfície do Si(100) com o anél de tiofeno.	92
Figura III-11 – Espectro de XPS do Si2p para o substrato Si(100) com superfície Si/Tiofeno.	92
Figura III-12 – Espectros de XPS para S2s e C1s do substrato Si(100) com tiofeno ligado à superfície.	93
Figura III-13 – Espectros de refletância difusa de Si e camadas de P3HT depositadas em diferentes rotações sobre substratos de Si, em que 1000, 1500 e 2000 rpm correspondem às espessuras aproximadas de 200, 170 e 100 nm, respectivamente.	94
Figura III-14 – Espectros de fluorescência de Si e camadas de P3HT (excitação em 500 nm) depositadas em diferentes rotações sobre substratos de Si, em que 1000, 1500 e 2000 rpm correspondem às espessuras aproximadas de 200, 170 e 100 nm, respectivamente.	95
Figura III-15 – Espectros Raman de filmes de P3HT sobre substratos de Si(100) com e sem modificação interfacial (laser de excitação = 633 nm).	96
Figura III-16 – Esquema do diagrama de energia do P3HT e Si.	97
Figura III-17 – Representação das bandas observadas em um dispositivo com configuração Schottky clássico, com camada bloqueadora de elétrons e com camada bloqueadora de elétrons e buracos, respectivamente [47].	98
Figura III-18 – Curvas IV de células solares com as seguintes configurações: Al/Si-H/Au, Al/Si-H/P3HT/Au, Al/Si/SiO _x /TAA/P3HT/Au e Al/Si/Tiofeno/P3HT/Au, sob iluminação de um sol AM 1.5 (100 mW cm ⁻²).	99

Figura III-19 – Representação de um esquema do diagrama de energia em uma junção Schottky.....	100
Figura III-20 – Representação de um diagrama de energia de bandas para uma junção Si/P3HT.....	101
Figura III-21 – Representação de um diagrama de energia de bandas para uma junção Si/P3HT com interface Si/SiO _x /TAA.....	102
Figura III-22 – Imagens de SEM da clivagem de substratos de Si (a) com superfície Si-H e (b) com superfície Si/Tiofeno recobertos com P3HT.....	104

Capítulo I - Introdução Geral

I.1 Energia

Todo o desenvolvimento da humanidade baseia-se, de alguma forma, na utilização de materiais com características e propriedades específicas. Inclusive as culturas passadas são denominadas historicamente de acordo com essas capacidades, como a Idade da Pedra e a Idade dos Metais. Isso inclui a proposta para a denominação da era atual como Idade do Silício, em que a fabricação de componentes eletrônicos para as mais diversas atividades humanas a partir deste material parece estar à frente de qualquer outro negócio [1].

Como consequência, os componentes eletrônicos implicam na obtenção de dispositivos consumidores de energia elétrica, o que remete à uma demanda energética cada vez mais crescente. Com isso, a busca por formas alternativas de obtenção de energia para atendimento das necessidades humanas mostra-se favorável à diversificação da matriz energética. Nesse caso, a independência de geração em uma situação específica de escassez, por exemplo durante o funcionamento de hidrelétricas em períodos de seca, evita o colapso causado por cortes no fornecimento de energia.

Portanto, a aposta no uso da energia solar mostra-se totalmente favorável, dada sua origem segura, renovável e limpa. Somados aos efeitos de manutenção da vida na Terra, a radiação solar ainda apresenta um potencial energético anual muito superior ao consumo mundial, caracterizando-a como uma inesgotável fonte luminosa e térmica com captação inclusive em espaços improdutivos [2,3].

I.2 Energia solar e células solares

A energia solar tem um espectro de irradiação bastante largo, que vai desde o ultravioleta até o infravermelho, conforme observado na Figura I-1. A atmosfera terrestre age como filtro, diminuindo a irradiância que chega à superfície (curva em vermelho na Figura I-1), porém mantendo mais de 40 % da radiação no espectro visível. Para caracterizações sob a luz solar, o padrão de referência adotado é normatizado pela ASTM G173, em que é considerada uma irradiância solar hemisférica com superfície inclinada a 37° em relação à linha do Equador e de frente para o Sol. Para o padrão AM 1.5, a irradiação é considerada especificamente a um ângulo de $48,2^\circ$ em relação à normal e condições atmosféricas definidas para massa absoluta

de ar (no caso 1,5, em que 1 representa a espessura da atmosfera terrestre na posição normal à superfície), turbidez, coluna de vapor de água, coluna de ozônio total, entre outros [4].

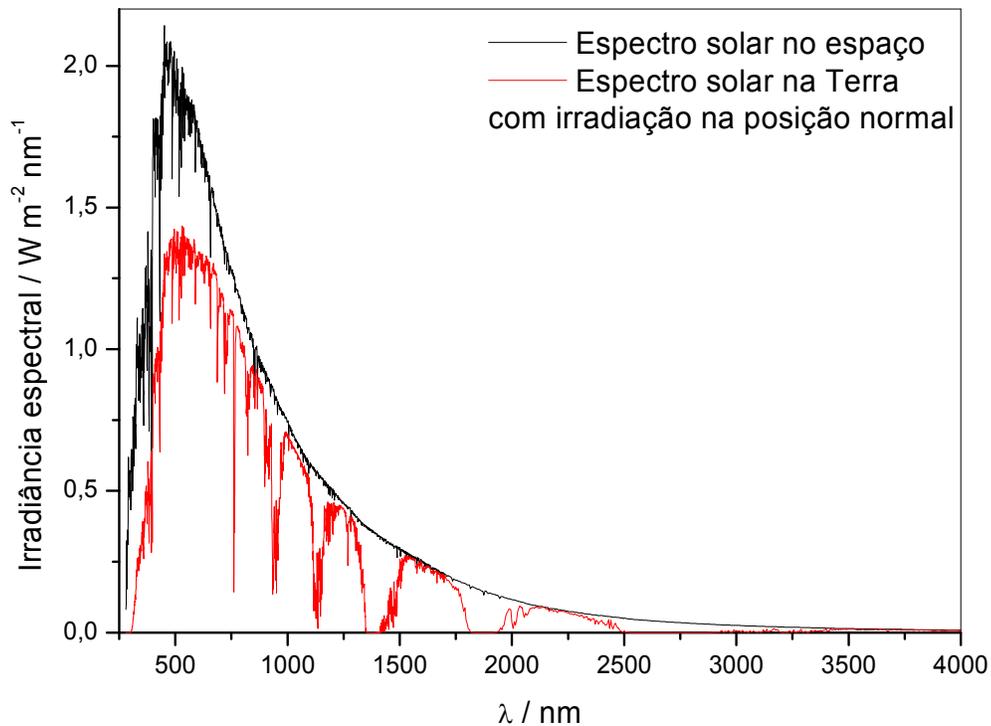


Figura I-1 – Padrões de distribuição do espectro de irradiância solar no espaço e na Terra. [4]

As células solares ou células fotovoltaicas são dispositivos que convertem a energia luminosa em energia elétrica [5], quando iluminadas por luz solar ou artificial. Com origem para finalidades de explorações espaciais na década de 1950, passaram a representar um mercado emergente e significativo a partir da década de 1970 até os dias atuais [3]. Sua versatilidade e perfil inovador permitem ao homem a capacidade de fazer coisas novas, como satélites, assim como fazer coisas antigas de forma melhor e mais eficiente, como estações que necessitariam de diesel para funcionar serem independentes de estradas por possuírem geração energética própria e no local [6].

A absorção da luz e consequente conversão em eletricidade caracterizam aos dispositivos um caráter de energia limpa, apesar da maioria dos procedimentos de fabricação requerer a geração de resíduos como qualquer outro processo industrial. Entretanto, dentro do período de vida útil, torna-se um dispositivo que utiliza um recurso isento de combustível, além de expressar como uma elegante forma de geração de eletricidade a partir da maior fonte

energética do mundo, o Sol. As células solares quando combinadas em módulos, são passíveis de suprir a escala de miliwatts para megawatts a partir da replicação de dispositivos, sendo possível sua geração a partir de lugares diversos como zonas temperadas ou tropicais, áreas urbanas ou rurais, isolado ou ligado à rede [3].

As vantagens de sua utilização podem ser listadas como a inexistência de partes móveis, a não geração de emissões, o silêncio durante a operação, a instalação fácil inclusive com integração à rede e o tempo de vida superior a 20 anos [3,6]. Já as desvantagens, podem ser listadas a intermitência e sazonalidade da luz solar ^{*}, o alto custo para fabricação da maioria dos tipos de células solares ^{**} e a ignorância gerada por concepções governamentais e industriais para uma nova tecnologia que requer alto investimento ^{***} [3].

Dessa forma, as políticas públicas devem investir na popularização das energias consideradas renováveis. Como o benefício principal irá ser sentido e acolhido pelos diversos cidadãos nas mais diversas nações, os governos configuram-se como essenciais articuladores na mudança da concepção atual de que o importante é somente o custo da energia.

1.2.1 Blocos constituintes e funcionamento de células solares

Os dispositivos fotovoltaicos são constituídos de materiais denominados semicondutores [6] que podem estar sob a forma de placas ou filmes [3]. Esses semicondutores possuem elétrons fracamente ligados localizados na banda de valência (BV), formada pela associação de orbitais atômicos ocupados com níveis contínuos devido às interações atômicas [5]. Quando a energia que chega a este semicondutor possui uma determinada energia igual ou maior que a distância energética entre as bandas, conhecida como faixa de energia proibida ou *band gap* (B_g), elétrons de valência ficam livres para mover-se em uma nova banda de energia

^{*} O método de armazenamento da energia gerada ocorre através de baterias, que possuem limitações em relação ao custo e a eficiência de estocagem. Além disso, a média anual energética é diminuída, considerando períodos noturnos e de inverno, o que dá uma baixa densidade de potência ao Sol.

^{**} O custo está associado aos processos industriais para obtenção de materiais puros, com operação complexas de controle de crescimento. A produção em larga escala diminui os custos, mas para isso seriam necessários investimentos governamentais para a criação de plantas industriais competitivas e, portanto, atraentes economicamente.

^{***} O ceticismo e a indisponibilidade em alterar uma planta energética já consolidada é a grande causa desta desvantagem. Os defensores da diversificação ou até mesmo da substituição da matriz atual são enxergados como idealistas. Felizmente, este fator têm diminuído largamente, visto que políticas públicas em países como a Dinamarca estão servindo de exemplo para atenção à energia gerada de forma limpa.

denominada banda de condução (BC) [6], deixando buracos^{*} na banda de valência (BV). Essa nova banda é capaz de conduzir os elétrons e com contatos/interfaces que guiam os elétrons para o circuito externo, conduz eletricidade e realiza trabalho [6].

Vários blocos construtivos podem fazer parte de um dispositivo semicondutor, podendo ser do tipo homojunção ou heterojunção. A existência das junções ou interfaces, seja em um mesmo material ou pela associação de materiais diferentes, possibilita a existência da força motriz, direcionadora do fluxo de elétrons. No tipo homojunção, tem-se a interface de dopagem ou mais conhecida como junção *p-n*. Já na heterojunção, a diversidade é maior e pode ser listada nas interfaces metal-semicondutor, semicondutor-semicondutor (tradicionalmente chamada somente de heterojunção), semicondutor-isolante e isolante-metal [1]. Dentre os dois tipos, ambos possuem possibilidade de apresentarem propriedades fotovoltaicas, destacando-se entre os mais utilizados as homojunções *p-n* e as heterojunções semicondutor-semicondutor e metal-semicondutor. Na homojunção *p-n*, apesar de existir um único semicondutor, existe uma interface virtual dentro do material que separa uma região tipo-*p* e outra região do tipo-*n*^{**}. A existência dessas duas regiões é possibilitada pela dopagem, em que está presente uma interface de transição abrupta ou gradual entre dopantes aceitadores para os doadores de elétrons. Já na heterojunção, um material semicondutor é crescido ou depositado sobre outro material semicondutor. Como cada material possui um B_g diferente, existe uma descontinuidade nas BV e/ou BC [1], o que gera uma interface de transição muitas vezes abrupta.

Como todas as células solares funcionam essencialmente da mesma maneira, a homojunção no silício cristalino (c-Si) será apresentada como exemplo, por tratar-se de uma estrutura de junção simples. A Figura I-2a apresenta uma representação da célula solar de c-Si, que possui aproximadamente 0,3 mm de espessura^{***}, com uma base dopada de tipo-*p* (~ 300 μm) e uma região superior com dopagem de tipo-*n* (~ 0,5 μm). Como a função-trabalho^{****} do lado *p* é maior que o lado *n*, o equilíbrio eletrônico é atingido pela transferência de elétrons do lado *n* para o lado *p* (situação de circuito aberto e no escuro) [3].

* Buracos são entidades que se caracterizam pela carga residual devido à ausência do elétron.

** Na região tipo-*p*, os portadores majoritários são os buracos, enquanto que na região tipo-*n*, são os elétrons.

*** As células de silício possuem espessuras relativamente altas em relação a outros tipos de células, em virtude do silício absorver pouca luz, uma vez que é um semicondutor de *gap* indireto.

**** Função-trabalho é a energia mínima necessária para remover um elétron do material.

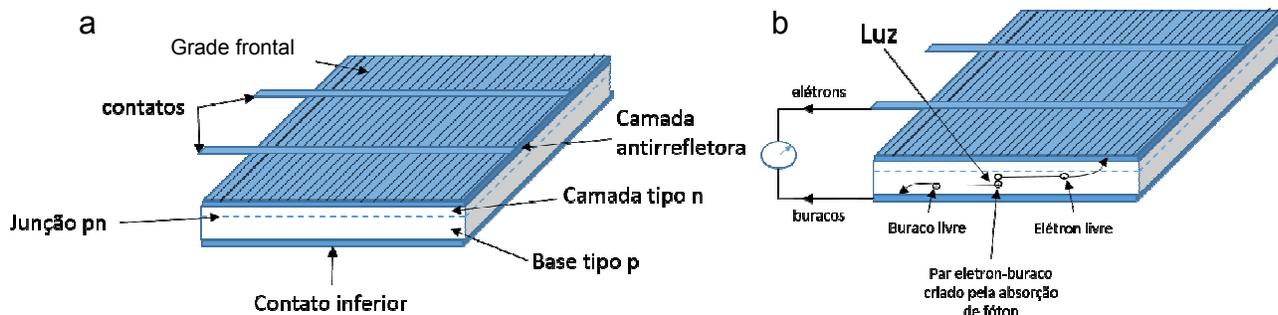


Figura I-2 – (a) Composição e representação de um célula solar com homojunção de c-Si, com (b) representação posterior da geração e movimento dos portadores livres quando a célula solar é iluminada. Adaptado da referência 3.

Em equilíbrio térmico, não existe fluxo de corrente. O que existe é uma diferença de concentração entre buracos e elétrons entre as duas regiões que se difundem para a junção *p-n*. Os elétrons difundem-se a partir do lado *n* e os buracos a partir do lado *p*, formando uma região de depleção, em que está presente uma dupla camada elétrica. Como as regiões de tipo-*p* e *n* são relativamente grossas, fora desta região de depleção existe a neutralidade de cargas, também denominada por região *quasi-neutra* [6].

Na Figura I-2b é demonstrada a iluminação da célula solar, em que a absorção de fótons com energia maior ou igual ao B_g do Si promove a formação de pares elétron-buraco, através da excitação de elétrons para a BC e vacâncias na BV. Como ocorre na maioria dos semicondutores, principalmente inorgânicos, esses pares dissociam-se rapidamente em portadores livres e movem-se independentes um do outro*. Esse movimento é então observado pela ação do campo elétrico, com elétrons movendo-se do lado *p* para o *n* e buracos do lado *n* para o *p* [3].

A diferença de potencial eletrostático entre as regiões de tipos *n* e *p* é denominada V_b e é igual à diferença das funções-trabalho do lado *p* e do lado *n*. A expressão que define o potencial V_b é dado pela Equação I-1:

$$V_b = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2} \quad \text{Equação I-1}$$

* Em alguns semicondutores, especialmente os orgânicos, o par elétron-buraco permanece ligado e é denominado como éxciton.

em que N_A e N_D são as concentrações dos aceitadores e doadores nos semicondutores tipo- p e tipo- n , respectivamente, e n_i é a densidade de cargas [1,5,6].

Os níveis de energia sofrem influência pela diferença de potencial presente na dupla camada elétrica da junção $p-n$. As fases separadas possuem as mesmas energias que a junção $p-n$, nas BC, BV e B_g . Porém, quando a junção $p-n$ é formada, as funções-trabalho Φ_p e Φ_n se igualam e o nível de Fermi* é distribuído igualmente pela junção (E_F). A Figura I-3 mostra essas diferenças observadas antes e após a formação da junção $p-n$.

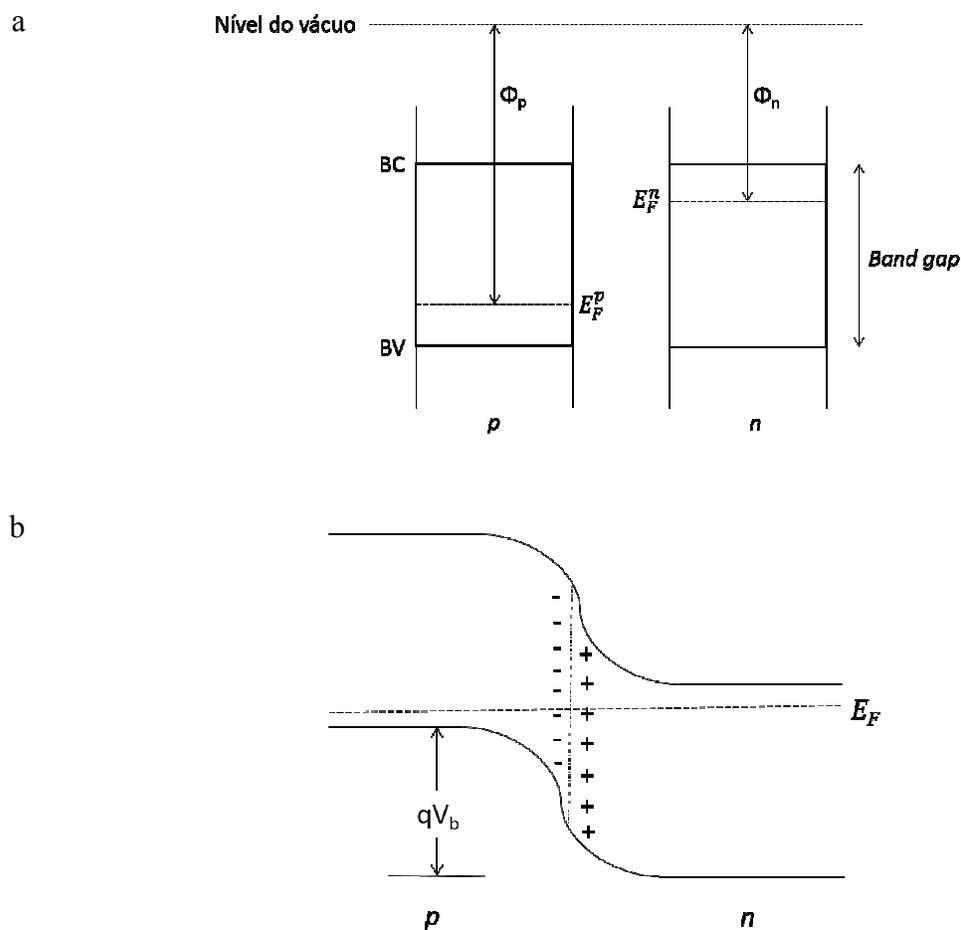


Figura I-3 – Estrutura da energia de bandas em uma homojunção $p-n$ no escuro: (a) semicondutores tipo- p e n antes do contato, as bandas de valência (BV) e condução (BC), o B_g e os níveis de Fermi, E_F , nos semicondutores de tipo- p e n ; e (b) uma homojunção $p-n$ depois do contato e em equilíbrio nas duas fases, mostrando a dupla camada elétrica, a região de depleção e o nível de Fermi comum, E_F . Adaptado da referência 3.

* Nível de Fermi é definido como o nível energético em que a probabilidade de um estado ser ocupado por um elétron é exatamente igual a $\frac{1}{2}$, ou seja, 50%.

Na junção $p-n$ em equilíbrio (Figura I-3b), os níveis de energia das BV e BC se entortam através da junção em resposta ao campo elétrico, mantendo o E_F igual em toda a extensão do dispositivo. A energia no equilíbrio é dada por qV_b , relacionado com a diferença nas funções-trabalho (Equação I-2), possuindo valor sempre menor que o *band gap*.

$$qV_b = \Phi_n - \Phi_p \quad \text{Equação I-2}$$

Sob iluminação, na junção $p-n$ formam-se pares de elétron-buraco gerados por fótons com energia igual ou maior que o B_g , proporcionais à intensidade da luz [3,5]. Essa iluminação gera uma fotocorrente e um fotopotencial, em que um excesso de portadores minoritários é criado através da região iluminada da célula solar. Esses portadores minoritários difundem das regiões *quasi*-neutras para a junção, onde eles são direcionados pelo campo elétrico. Os fluxos de portadores minoritários dão origem à fotocorrente i_{ph} (Equação I-3), que corresponde à soma das correntes fotogeradas $i_{e,ph}$ e $i_{h,ph}$, consistindo respectivamente aos elétrons fotogerados direcionados do lado p para o lado n e buracos na direção contrária [3].

$$i_{ph} = i_{e,ph} + i_{h,ph} \quad \text{Equação I-3}$$

Na Figura I-4a, é possível observar que quando os semicondutores tipo- p e n estão em curto-circuito, a corrente é chamada de corrente de curto-circuito (I_{SC}) e igual a corrente fotogerada i_{ph} se a resistência em série é igual a zero. Quando a junção está em condições de circuito aberto (Figura I-4b), o potencial é gerado pela separação dos portadores de carga. Elétrons acumulam-se no lado n e buracos no lado p , resultando em um potencial denominado potencial de circuito-aberto (V_{OC}) [5].

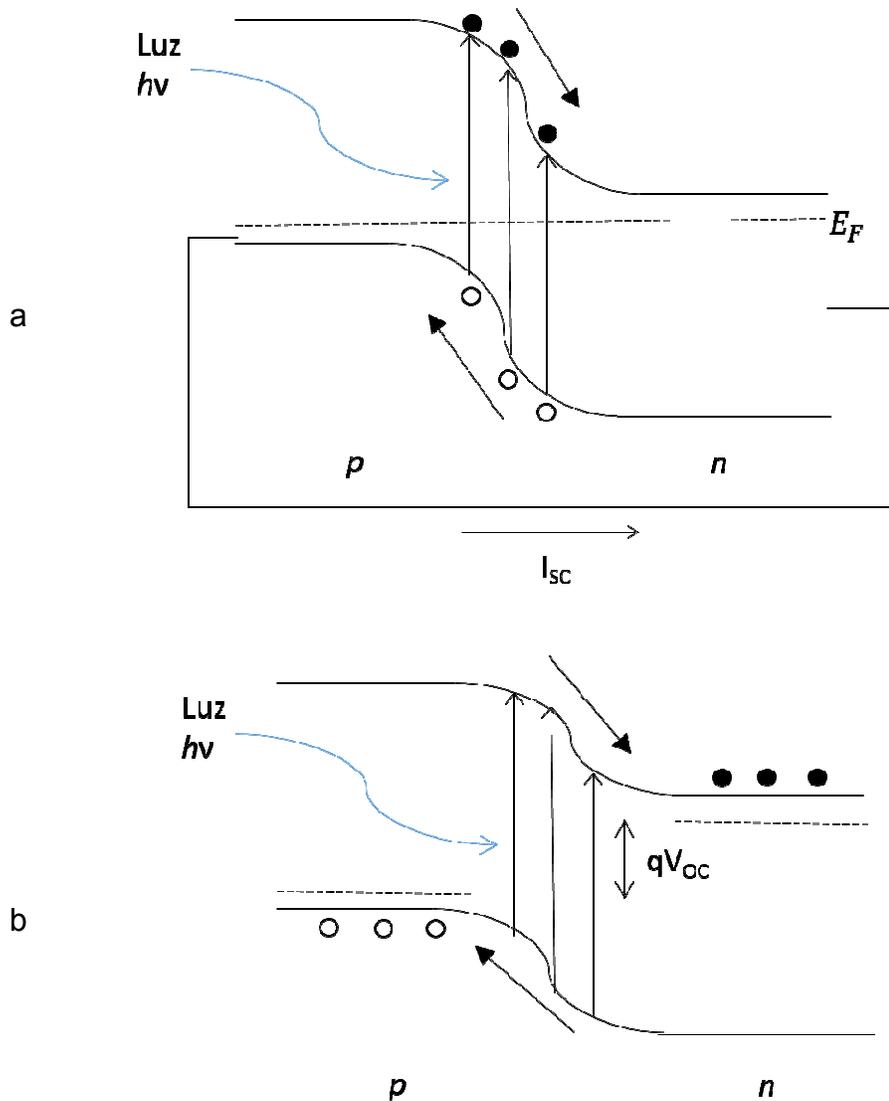


Figura I-4 –Diagramas de energia de banda em uma junção $p-n$ iluminada em condições de (a) curto-circuito e (b) circuito aberto.

As heterojunções semicondutor-semicondutor também têm suas bandas de energia alteradas quando é formada a junção $p-n$ entre os dois materiais. Nesse caso, cada material tem B_g e afinidade eletrônica diferentes, o que causa descontinuidades no diagrama devido a interface da heterojunção [1]. A Figura I-5 apresenta o exemplo da heterojunção AlGaAs tipo- n com GaAs tipo- p para os materiais separados e com suas bandas em relação ao nível comum de vácuo, e para os materiais em contato e em equilíbrio térmico, em que é verificado adaptação das bandas para alinhamento do nível de Fermi.

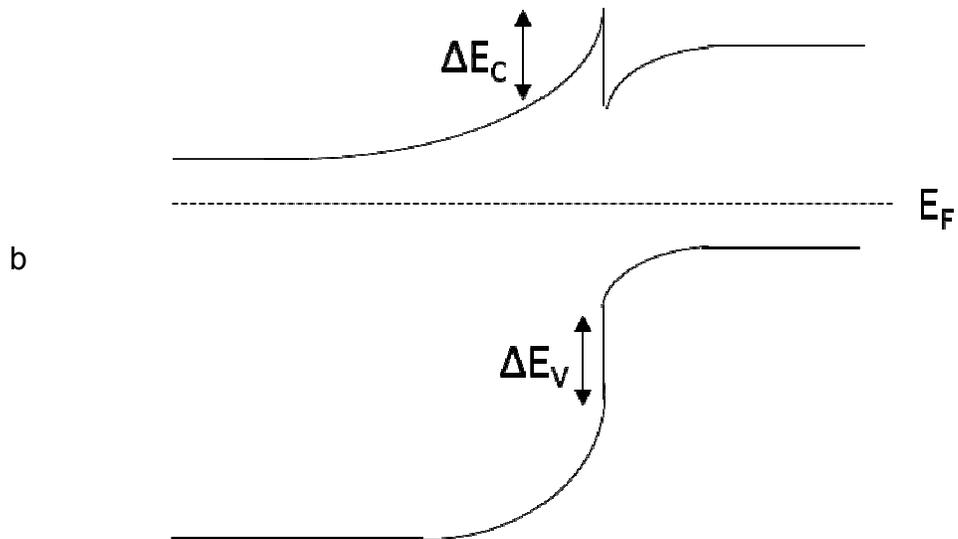
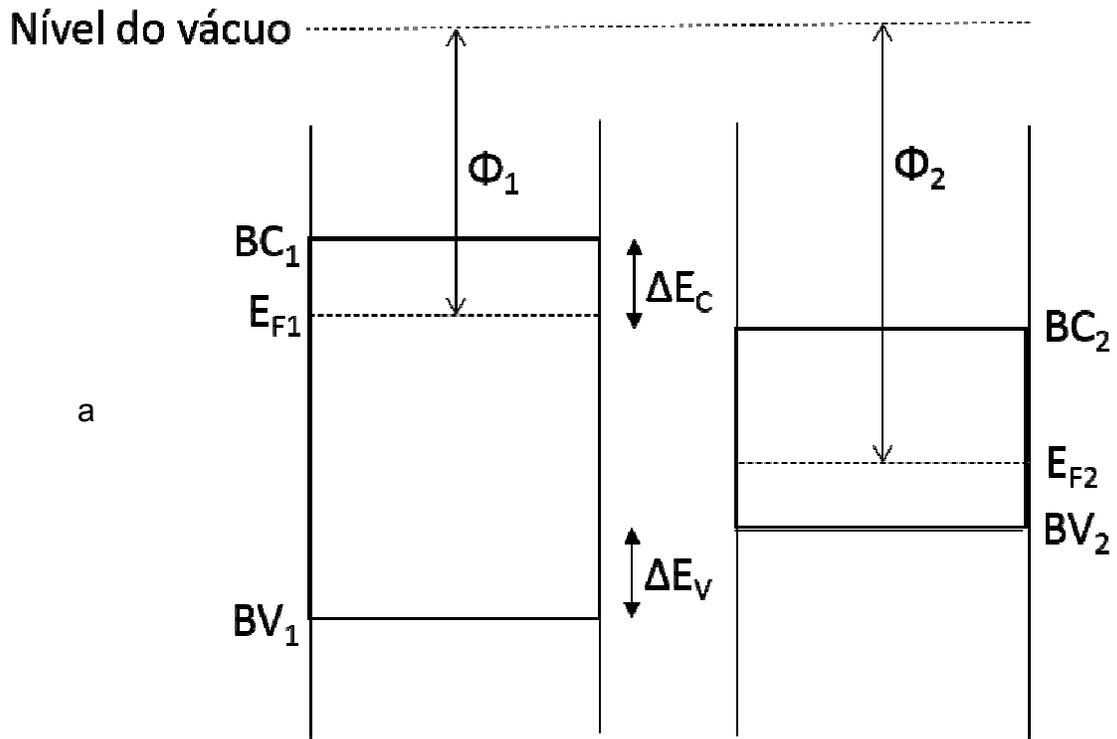


Figura I-5 – Diagramas de bandas de dois materiais (AlGaAs tipo-n e GaAs tipo-p) (a) separados e (b) em contato. Adaptado da referência 1.

As características explicitadas até o momento para a junção *p-n* podem ser avaliadas através de curvas obtidas da corrente em função do potencial (curvas de corrente-potencial ou simplesmente curvas IV), seja para uma homojunção ou heterojunção. Conforme observado na Figura I-6, as curvas obtidas para situações em escuro e sob iluminação são deslocadas uma da outra em virtude da fotocorrente e fopotencial gerados.

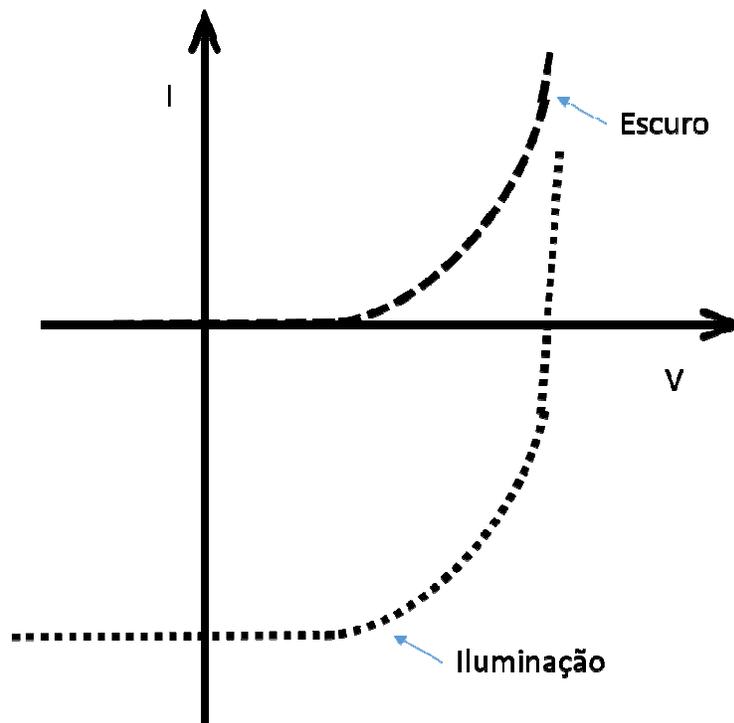


Figura I-6 – Curvas IV de junções *p-n* sob iluminação e no escuro. Adaptado da referência 5.

No funcionamento de uma célula solar sob iluminação e em condições de curto-circuito, a corrente originada no dispositivo sofre influência de dois componentes opostos: (i) a fotocorrente gerada (i_{ph}) promovida pelos portadores de carga induzidos pela luz e (ii) a corrente de saturação (i_{rec}) promovida por reações de recombinação. A diferença entre elas fornece a corrente medida externamente (I) [7], indicada na Equação I-4.

$$I = i_{ph} - i_{rec} \quad \text{Equação I-4}$$

A atribuição de um circuito-equivalente para a célula solar (Figura I-7) permite uma melhor definição da i_{rec} em função da resistência em série (R_S) e da resistência Shunt (R_{SHUNT}) [7].

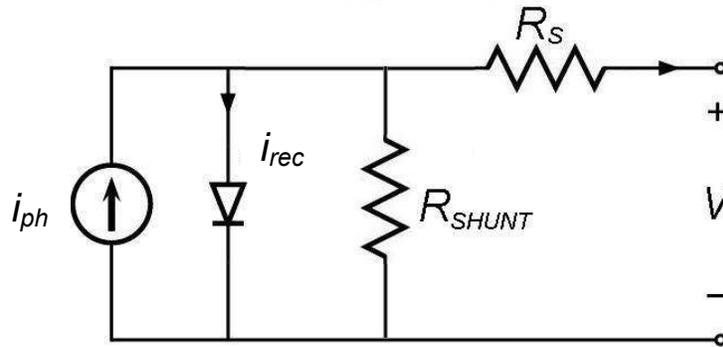


Figura I-7 – Circuito equivalente para uma célula solar sob iluminação, onde i_{ph} é a corrente gerada pela luz, i_{rec} é a corrente de saturação, R_S é a resistência em série, R_{SHUNT} é a resistência Shunt e V é o potencial aplicado.

Um aumento da R_S indica uma dificuldade maior na coleta de elétrons para o circuito externo, aumentando as perdas de corrente e, portanto, aumento da i_{rec} . De forma oposta, um aumento na R_{SHUNT} provoca diminuição da i_{rec} , pois representa um aumento na resistência relativa ao fluxo oposto das cargas geradas, direcionando a corrente elétrica para uma coleta mais eficiente. O efeito de cada uma das resistências presentes no circuito pode ser melhor visualizado na Figura I-8.

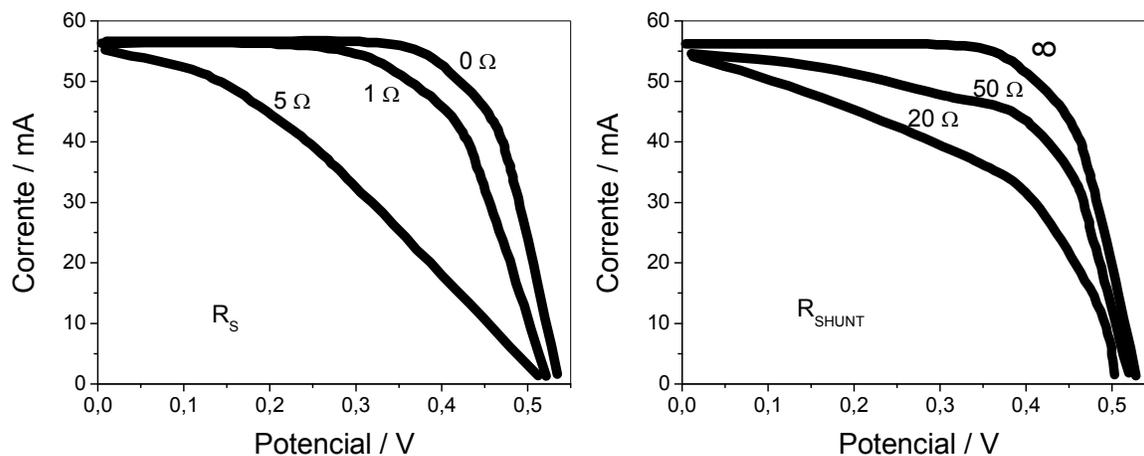


Figura I-8 – Efeito das resistências em série (R_S) e Shunt (R_{SHUNT}) nas curvas corrente-potencial (IV) de células solares. Adaptado da referência 7.

Quando considera-se a definição de I em função das resistências a que uma célula solar em operação está sujeita, é possível reescrever a Equação I-4 como:

$$I = i_{ph} - I_0 \left[\exp \frac{e(V + IR_s)}{mkT} - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_{SHUNT}} \quad \text{Equação I-5}$$

em que I_0 é a corrente de escuro, e é a carga do elétron, V é o potencial aplicado, m é um fator de não idealidade ($1 < m < 2$), k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, R_s é a resistência em série e R_{SHUNT} é a resistência *shunt*.

A análise da Equação I-5 mostra que um aumento da R_s indica uma dificuldade maior na coleta de elétrons para o circuito externo, aumentando as perdas de corrente e, portanto, aumento da i_{rec} . De forma oposta, um aumento na R_{SHUNT} provoca diminuição da i_{rec} , pois representa um aumento na resistência relativa ao fluxo oposto das cargas geradas, direcionando a corrente elétrica para uma coleta mais eficiente. Além disso, também é possível verificar que o maior valor de fotocorrente é obtido em condições de curto-circuito (I_{SC}), quando o V é igual a zero. Logo,

$$I_{SC} = I (V = 0) = i_{ph} \quad \text{Equação I-6}$$

De forma oposta, se o dispositivo for mantido em condição de circuito aberto, I é igual a zero e a maior voltagem é verificada no dispositivo. Este maior valor é o V_{OC} , definido a partir da simplificação da Equação I-5 em:

$$V_{OC} = m \frac{kT}{e} \ln \left[\frac{i_{ph}}{I_0} + 1 \right] \quad \text{Equação I-7}$$

Considerando as definições da I_{SC} e do V_{OC} apresentadas pela Equação I-6 e Equação I-7, é possível descrever uma curva corrente-potencial (IV) característica como:

$$I = I_{SC} \left[1 - \exp\left(-\frac{e(V_{OC} - V)}{mkT}\right) \right] \quad \text{Equação I-8}$$

A potência teórica (P_t) gerada pelo dispositivo é calculada através do produto da corrente de curto circuito (I_{SC}) com o potencial de circuito aberto (V_{OC}), como apresentado na Equação I-9.

$$P_t = V_{OC} \times I_{SC} \quad \text{Equação I-9}$$

Já a potência máxima ($P_{máx}$) é obtida quando a resistência externa se iguala a resistência interna da célula, sendo seu valor calculado através do maior produto entre os pares de corrente e potencial correspondentes, ou seja, o produto da corrente de ponto máximo ($I_{máx}$) pelo potencial de ponto máximo ($V_{máx}$), expresso pela Equação I-10.

$$P_{máx} = V_{máx} \times I_{máx} \quad \text{Equação I-10}$$

A relação entre a P_t e a $P_{máx}$ obtidas é descrita através de um parâmetro conhecido como fator de preenchimento (FF), mostrado na Equação I-11. O FF fornece uma medida quantitativa da forma da curva IV, sendo que quanto mais ela se aproxima da forma retangular, maior é a $P_{máx}$ e a eficiência (η).

$$FF = \frac{P_{máx}}{P_t} \quad \text{Equação I-11}$$

A definição da eficiência de conversão energética (η) para uma célula solar é definida como a relação entre a $P_{m\acute{a}x}$ e as condições utilizadas na realização das medidas, como a irradiância (potência da iluminação) e a área do dispositivo, conforme mostrado na Equação I-12.

$$\eta = \left(\frac{P_{m\acute{a}x}}{\text{Irradi\~{a}ncia} \times \text{\c{a}rea}} \right) \times 100\% \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o I-12}$$

Todos os parâmetros apresentados são obtidos de forma análoga para todos os tipos de células solares. A obtenção de curvas IV permite a análise de desempenho dos dispositivos sob diferentes condições de luminosidade.

I.3 Diversidade das células solares

As principais tecnologias existentes e exploradas no campo das células solares podem ser divididas em três gerações [8,9]. A primeira geração baseia-se nas células solares baseadas no Si monocristalino e policristalino. Já a segunda geração constitui-se de células solares de filmes finos, tendo seus principais exemplos o GaAs e o Si amorfo. Essas duas gerações representam o grupo das células solares inorgânicas e serão detalhadas na próxima seção.

A terceira geração é denominada à aplicação de materiais com possuem conceitos de geração de cargas diferentes da primeira e segunda gerações. Também classificada como células solares excitônicas [10], incluem dois tipos principais: as células solares sensibilizadas por corante (DSSC, do inglês *Dye-Sensitized Solar Cell*) e as células solares orgânicas. De modo geral, esses dispositivos apresentam eficiência inferior às outras gerações de células solares, porém apresentam vantagens relacionadas com a fabricação mais simples e barata, e aplicação de materiais com menor toxicidade [11].

A DSSC geralmente é constituída por um filme de TiO_2 nanoparticulado sensibilizado com um corante orgânico ou complexo metálico, um eletrólito usualmente com par redox I^-/I_3^- e um contraeletrodo de platina. Sob incidência de luz, o corante absorve luz e injeta elétrons na BC do TiO_2 , que os transporta para o circuito externo. O corante oxidado é reduzido pelo par redox, enquanto o par redox é regenerado no contraeletrodo de platina [12]. Já as células solares orgânicas consistem de uma junção $p-n$, formada entre um material doador (geralmente moléculas ou polímeros orgânicos conjugados) e outro receptor de elétrons (geralmente C_{60} ou seus derivados). Nesse tipo de dispositivo, a absorção de luz gera pares de elétron-buraco ligados, denominados éxcitons. A dissociação ocorre somente na região próxima à interface e ocorre de forma quase simultânea à sua formação, devido ao seu pequeno comprimento de difusão (de 10 a 20 nm). Para satisfazer essa condição primordial na formação de cargas, a melhor arquitetura aplicada é a do tipo heterojunção dispersa, em que uma rede interpenetrante é formada entre os materiais. A mistura dos componentes em escala nanométrica permite que a interface seja distribuída em todo o volume do filme, favorecendo que os éxcitons logo se dissociem em uma interface mais próxima à sua formação. Mudanças na composição de células solares da terceira geração, como a substituição do material receptor de elétrons por nanopartículas inorgânicas, dão origem às chamadas células fotovoltaicas híbridas. As características desse tipo de composição serão apresentadas na seção 1.5.

1.4 Células Solares Inorgânicas

A definição e diversidade das células solares inorgânicas, isto é, constituídas exclusivamente de compostos inorgânicos, confunde-se com a própria história e origem dos fotovoltaicos. Isso ocorre em decorrência das primeiras células solares serem baseadas nessa classe de compostos, encontrando fatores nas suas propriedades físicas e químicas que facilitam a aplicação na conversão de energia.

Sua característica mais favorável à aplicação fotovoltaica está na estrutura dos compostos inorgânicos. Sua natureza cristalina denota a esses materiais uma rede periódica regular em que os átomos estão alinhados um ao outro, acoplando propriedades atômicas (por exemplo, oxidação e redução) com a rigidez estrutural. Essa combinação dá aos semicondutores propriedades eletrônicas muito úteis, estáveis e, coincidentemente, tem em seus compostos mais eficientes uma valência média de quatro, com células unitárias de estrutura cúbica de

face-centrada (no caso do silício) e estrutura de blenda de zinco (para os semicondutores GaAs e CdTe) [6].

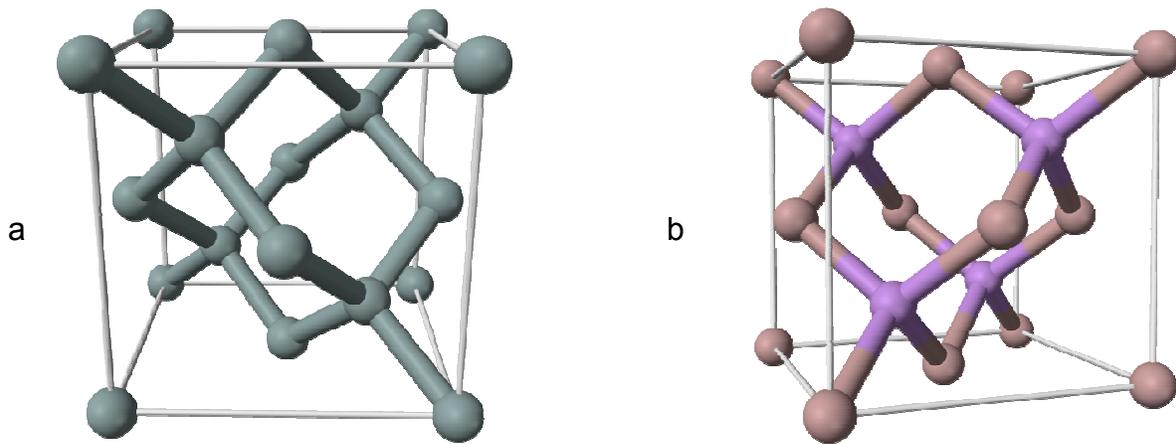


Figura I-9 – Estrutura das células unitárias do (a) silício - Si e do (b) arseneto de gálio - GaAs.

Como os materiais inorgânicos podem apresentar tal aplicação, era de esperar que a primeira observação de fenômeno fotovoltaico não tenha sido intencional. Realmente, através da observação do efeito fotogalvânico em eletrólitos líquidos [6], Becquerel reportou um comportamento fotovoltaico em que eletrodos de platina recobertos com cloreto de prata ou brometo de prata geravam fotocorrente, quando iluminados e imersos em solução aquosa [3].

Após a descoberta da fotocondutividade e fotocorrente em selênio sólido [3], o primeiro dispositivo intencional foi construído por Fritts em 1883, através de uma heterojunção metal-semicondutor com comportamento fotovoltaico baseada em selênio. A era moderna baseada no silício somente veio a tona em 1954, com a descoberta acidental de potencial e corrente em junções *p-n* de silício no laboratório Bell Labs, Estados Unidos. Em um ano, esse laboratório produziu uma célula solar com 6 % de eficiência [6]. É importante destacar que, paralelamente, outras junções eram estudadas em outros laboratórios, com destaque para alguns sulfetos, óxidos e selênio. Inclusive nos anos seguintes, grupos nos Estados Unidos publicaram resultados de heterojunção de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$, junção *p-n* com GaAs, filmes finos de CdTe, todos com eficiência de 6 %.

Como o programa aeroespacial dos Estados Unidos representou o mercado inicial para fotovoltaicos, o foco foi a produção de células solares com materiais que resistissem a radiação espacial. Com isso, foram utilizados células de Si, Si dopado com Li e heterojunções de GaAlAs/GaAs. Políticas públicas para aplicações terrestres só foram iniciadas a partir de uma

determinação do governo dos Estados Unidos em priorizar recursos renováveis a partir de 1973. Essa determinação não representava uma conscientização ambiental, pois inclusive nesse mesmo ano, um embargo de petróleo foi instituído pelos produtores do golfo pérsico [3].

A partir da década de 1980, surgiram empresas que buscavam aumentar a dimensão de células solares que tinham mais de 10 % de eficiência para pequenas áreas. O problema era que o aumento da dimensão não mantinha a eficiência antes obtida para dispositivos pequenos. A partir de 1990, algumas empresas surgiram para produção de módulos a base de c-Si, silício amorfo (a-Si) e CuInSe_2 , além de empresas que baseavam seus desenvolvimentos em concentradores solares e inversores [6].

Um avanço no mercado foi dado pelos japoneses, com módulos de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) com valores de eficiência suficiente para eletrônicos como relógios e calculadoras. Com esse tipo de material era possível conseguir placas mais finas com poucos defeitos, além de poderem ser dopados para o tipo-*n* e *p*. Apesar de terem potencial considerável, outros filmes finos sofrem com o avanço da produção em larga escala pois não são utilizados em outras aplicações, como o Si é na indústria de chips, etc. Por isso, existindo mercado para módulos em que o custo por watt é mais importante que a eficiência de watt por área, os módulos de a-Si:H perdurarão no mercado ainda por muitos anos.

Um desses materiais com grande eficiência, são as células solares a partir de CIS (CuInSe_2) e CdTe*. As células solares de CIS possuem alta absorvidade e, combinadas com CdS, apresentam valores de eficiência de ~18 %, considerando os resultados obtidos no Laboratório Nacional de Energia Renovável dos Estados Unidos (NREL). Já o CdTe, combinado também com CdS, originam células solares monocristalinas com ~16 % de eficiência e módulos de 8 a 10 % para módulos. Outro material com potencial considerável é o GaAs, valorizado pela indústria de optoeletrônicos devido às sua alta mobilidade de buracos em relação ao Si. Apesar de apresentar baixa eficiência em homojunções, valores de eficiência superiores a 15 % já foram obtidos em heterojunções do tipo-p-AlGaAs/p-GaAs/n-GaAs [3].

Embora a eficiência das células solares tenham aumentado desde a sua descoberta, a maioria da produção continua centrada nas placas de silício, nas formas monocristalinas e policristalinas. Valores de eficiência superiores a 24 % são obtidas com células de Si monocristalino texturizado – faces (111) expostas em pirâmides – e SiN_x como camada

* Células solares com homojunção de CdTe também são possíveis, entretanto as taxas de recombinação são altas, diminuindo a eficiência do dispositivo.

antirrefletora. Já as células com Si policristalino alcançam eficiência de 20,3 %. O sucesso de células de Si está na integração com a eletrônica, com um processo industrial já consolidado, como pode ser visualizado na Figura I-10. O processo apresentado também denota o seu alto custo, em que processos com elevadas temperaturas estão presentes em praticamente toda a linha de produção.

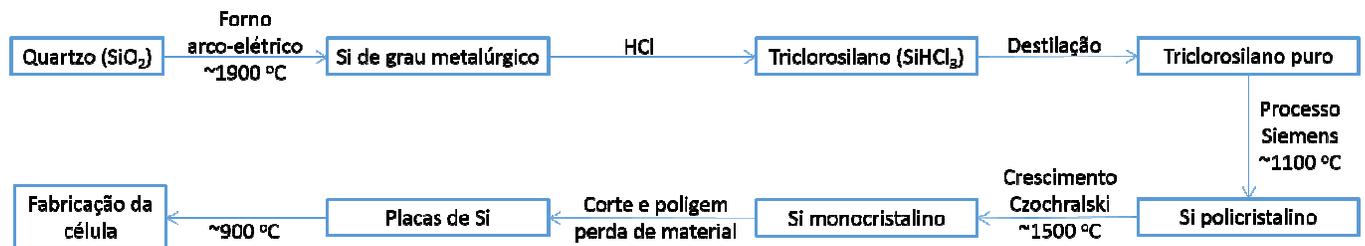


Figura I-10 – Processo industrial do quartzo às células solares de Si monocristalino. Adaptado da referência 13.

O recorde entre todas as tecnologias de células solares também é inorgânica, com a configuração chamada Tandem. Esse tipo de célula representa a associação de três junções *p-n* feitas de $Ga_xIn_{1-x}As$ ou $Ga_xIn_{1-x}P$ com diferentes composições. A eficiência desta tripla junção chega a 33,8 % a “1 Sol” e 40,8 % com concentrador de “326 Sóis” * [13].

I.5 Células Solares Híbridas

Caracterizados pela presença de uma fase orgânica e outra inorgânica, os materiais híbridos representam uma alternativa para a obtenção de novos materiais, não só para o meio acadêmico, mas inclusive para a inovação em aplicações industriais [14]. Nas células solares isto não é diferente. Nesse contexto, as estratégias buscam integrar as inúmeras possibilidades advindas da descoberta dos polímeros condutores, materiais que podem ser processados à temperatura ambiente e que possuem alta absorvidade mesmo em filmes finos [15].

As células solares híbridas combinam placas, partículas ou nanopartículas com moléculas ou polímeros orgânicos conjugados. A combinação tem a potencialidade de associar o melhor de duas classes de materiais: as propriedades semicondutoras como transporte de elétrons, síntese de materiais inorgânicos nanoparticulados/cristalinos/organizados, e os polímeros, que

* A denominação 1 Sol corresponde a irradiação de 100 mW cm^{-2} em condições já citadas no item I.2.

conjugam as propriedades ópticas e elétricas com as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais [16-19]. A vantagem das células fotovoltaicas poliméricas consiste no potencial de fluidez desses materiais, que permite a versatilidade para preenchimento de poros, além da produção de dispositivos em substratos flexíveis.

As vantagens de adição de compostos inorgânicos às células solares orgânicas estão associadas em geral à diminuição de custo na processabilidade, além serem normalmente mais estáveis que as moléculas orgânicas no ambiente [20,21]. Por terem uma estrutura mais estável e passível de ser modulada, podem diminuir a fotodegradação do dispositivo como um todo. A alteração das dimensões pode ainda modular propriedades de absorção, inclusive com confinamento quântico para seletividade espectral [22,23]. Essa característica contribui não só para a absorção de luz total e a eficiência da célula solar, mas também para mecanismos de transferência de carga mais rápidos [21-25]. Em especial, os óxidos metálicos tem a versatilidade de serem modificados em sínteses relativamente simples, para produzir nanoestruturas alinhadas e diferentes morfologias. Essas possibilidades permitem um maior controle da arquitetura do dispositivo, permitindo uma percolação eficiente para transporte de elétrons e um contato mais efetivo com as moléculas orgânicas. Essas vantagens podem ser agregadas inclusive com a manutenção da processabilidade em solução [21].

Nos semicondutores orgânicos, a absorção de fótons com energia igual ou maior que o B_g do semicondutor gera pares elétron-buraco ligados, denominados éxcitons, que são dissociados somente na região próxima à interface entre o semicondutor tipo-*p* e tipo-*n* [26-28]. A força necessária para superar a energia de ligação no éxciton é dada pela compensação do nível de energia do orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*) do doador e a borda da BC do material receptor. Quando o par elétron-buraco é gerado no receptor, a força para dissociação vem da compensação do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO, do inglês *highest occupied molecular orbital*) do doador e a borda da BV do receptor. A dissociação do éxciton ocorre na interface entre as fases inorgânica e orgânica. Assim, o arranjo dos dois materiais possui uma função crucial para o sucesso da separação de cargas no dispositivo [21]. Um esquema de diagrama de energia é apresentado na Figura I-11 para exemplificar estes processos.

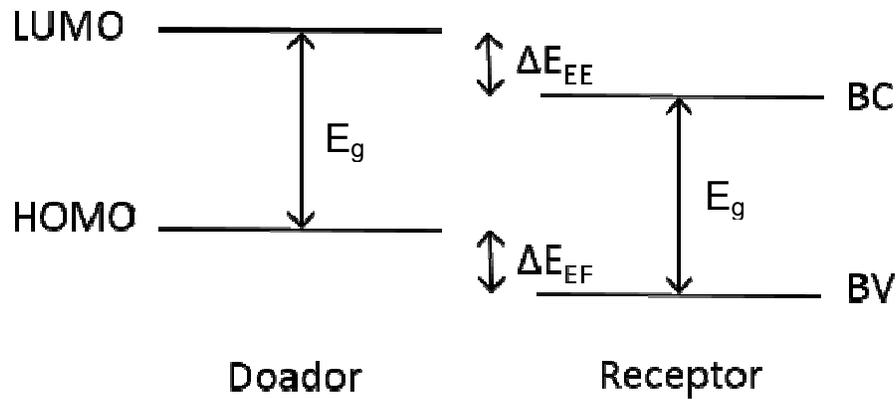


Figura I-11 – Esquema de um diagrama de energia de uma célula solar formada por uma heterojunção híbrida, em que o doador é um semicondutor orgânico e o receptor é um semicondutor inorgânico. As energias ΔE_{EE} e ΔE_{EF} referem-se às energias de compensação no estado excitado e no estado fundamental, respectivamente. Adaptado da referência 21.

Após a dissociação do éxciton na interface, a principal geração de cargas no dispositivo é dada pelo elétron transferido para o receptor, que por ação do campo elétrico é transportado para o cátodo. Ao mesmo tempo, o buraco produzido no doador é transportado pelo polímero para ser recolhido no ânodo. Entretanto, o material receptor também pode contribuir para a geração de cargas e, nesse caso, o buraco é transferido para o doador na interface enquanto o elétron é coletado no cátodo [21]. Os dois processos são exemplificados na Figura I-12.

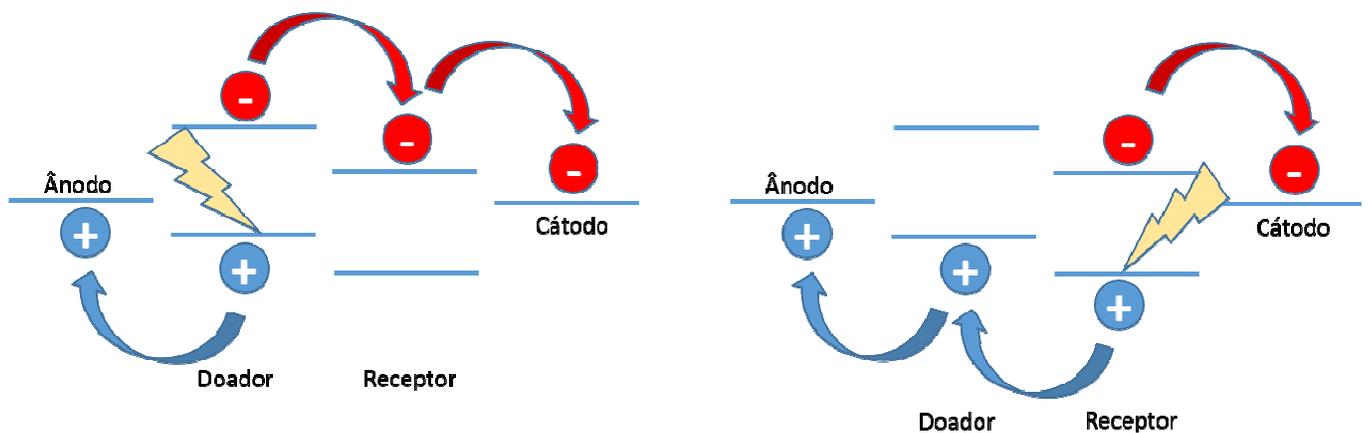


Figura I-12 – Diagrama esquemático mostrando a transferência de carga para a fotogeração no doador de elétrons e no receptor de elétrons. Adaptado da referência 21.

A maioria das células solares híbridas são planares ou bem próximas dessa configuração. Entretanto, devido ao pequeno comprimento de difusão do éxciton em polímeros conjugados,

estruturas bicamadas mostram-se limitadas [21,29], pois apresentam somente uma interface. Essa diferença entre os mecanismos de dissociação gera particularidades únicas, que devem ser consideradas na associação dos dois materiais.

Diversas arquiteturas na associação de materiais para a obtenção de células solares são possíveis e, se tratando de compostos inorgânicos que possuem estrutura rígida, deve-se considerar as possibilidades do arranjo entre esses dois materiais para que a eficiência de geração de cargas seja máxima. Entre as configurações possíveis podem ser listadas as estruturas bicamada, colunar, randômica, alternada e em xadrez, todas exemplificadas na Figura I-13.

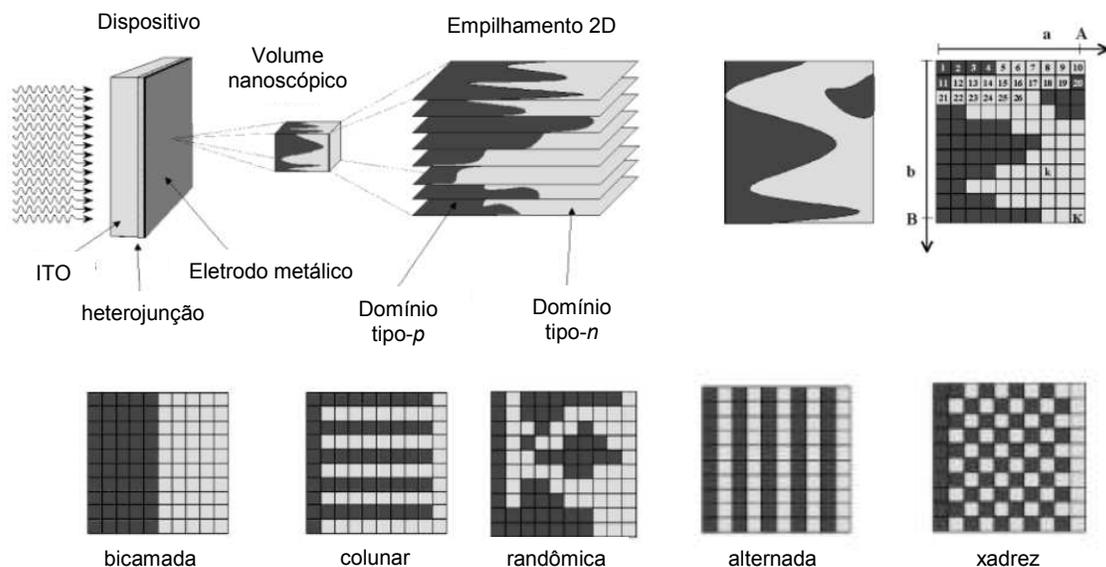


Figura I-13 – Ilustrações de topologias genéricas utilizadas na construção do modelo bidimensional, mostrando as posições relativas do semiconductor tipo-*n* (parte clara) e tipo-*p* (parte escura) em relação aos eletrodos ânodo (extremidade clara) e cátodo (extremidade escura). Cada quadrado representa uma representação discreta e virtual de cortes lamelares com unidades que totalizam 100 nm de camada ativa entre os eletrodos. Adaptação da referência 30.

Um modelo de geração e transporte de carga bem condizente com as diversas arquiteturas foi apresentado no trabalho de Sylvester-Hvid *et al.* [30]. Apesar de considerar camadas bidimensionais que não interagem entre si, o modelo corrobora para a ideia de uma rede de percolação eficiente. A corrente calculada para os diversos modelos apresenta valores maiores para topologias em que a área interfacial é maximizada, no caso, para a estrutura colunar – com colunas interpenetrantes – e em xadrez – com uma percolação pontual nos vértices. A extensão desses modelos para arquiteturas reais de materiais inorgânicos permitem

algumas predições. Extrapolando para um filme nanoestruturado poroso, por exemplo, os modelos podem ser combinados. O contato interpartículas presente na morfologia porosa representaria um caminho colunar a curtas distâncias e um caminho em xadrez, considerando distâncias maiores (aqui se diferenciando do modelo randômico pelo fato da existência do contato efetivo entre partículas). Assim, essa estruturação torna-se um sistema eficiente com alta área interfacial para geração e coleta de carga, que pode ser alcançado a partir de células solares híbridas, constituídas por uma heterojunção inorgânica/orgânica.

Embora existam múltiplas vantagens, principalmente teóricas, associadas com o uso de receptores de elétrons de origem inorgânica, as eficiências atualmente são menores que as apresentadas em dispositivos puramente inorgânicos ou orgânicos. Muitos fatores são responsáveis por essa inferioridade, mas são em geral relacionadas com a química de superfície e a nanomorfologia apresentada nas fases [21].

O primeiro dispositivo fotovoltaico híbrido de sucesso foi proposto em 1991 por O'Reagan e Grätzel baseado em uma camada de dióxido de titânio (TiO_2) nanoestruturado sensibilizado com um corante em contato com um eletrólito contendo par redox, a DSSC [12]. Atualmente esse conceito de célula solar excede 12 % de eficiência [31,32]. E, apesar de situar uma considerável eficiência de conversão entre as células solares de terceira geração, apresenta problemas de volatilidade quanto à presença do eletrólito líquido. Como alternativa, a célula solar de estado sólido sensibilizada por corante (SSDSSC, do inglês *Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell*) mostra a versatilidade desse conceito, em que o eletrólito líquido é substituído por semicondutores orgânicos sólidos como o 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N'*-di-*p*-metoxifenil-amino)-9,9'-espirobisfluoreno (spiro-OMeTAD) e polímeros condutores [33]. Os processos envolvidos podem ser resumidos na fotoexcitação do sensibilizador e a injeção eletrônica. A regeneração do corante ocorre através da transferência de buracos para o semicondutor orgânico. Com esse condutor de buracos associado com $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ em substituição ao corante, o conceito de SSDSSC já alcançou 15% de eficiência [34].

Dentre os materiais utilizados em SSDSSC, nanopartículas de CdSe, PbSe, ZnO e TiO_2 têm sido aplicadas com resultados promissores [35-37]. Dentre eles, o uso de TiO_2 como receptor de elétrons é uma vantagem devido a sua baixa toxicidade, alta mobilidade eletrônica, fácil fabricação e elevada estabilidade física e química. Combinado com poli-3-hexiltiofeno (P3HT) e uma monocamada do corante N3 sob o TiO_2 , células solares com arquitetura de

heterojunção dispersa mostram eficiência de 2,2 % [38]. A Figura I-14 mostra a configuração da célula solar utilizada.

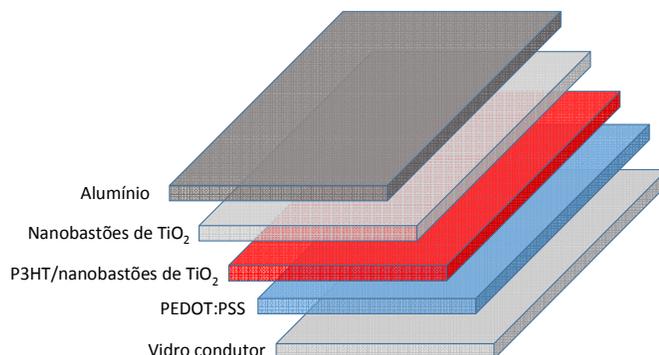


Figura I-14 – Esquema da configuração da célula solar. Adaptado da referência 38.

Entretanto, no início, os valores de eficiência eram menores que 1 %, sendo possível seu incremento em eficiência a partir do aumento na separação de carga, da compatibilidade dos materiais, da minimização de recombinação e do aumento da mobilidade de buracos como uma consequência da orientação do polímero induzida pelo material inorgânico [39-41].

A otimização da interface TiO₂/polímero é, portanto, uma peça-chave na obtenção de maiores valores de eficiência nesse tipo de dispositivo. Essa interface pode representar melhora na separação de éxcitons a qual pode ser inibida devido às naturezas hidrofóbica do polímero e hidrofílica do TiO₂ [18]. Modificações inorgânicas já mostram melhora na interface, com células solares de 5% de eficiência [42]. Entretanto, o Sb₂S₃ utilizado nesse dispositivo tem a função de absorção de luz e não melhorar o contato com o P3HT. Além disso, a utilização de nanocompósitos mostra que misturas organizadas de forma favorável melhoram o balanço entre as probabilidades de percolação para o transporte de elétrons e buracos [39], abrindo campo para sistema multicomponentes, adicional à combinação em camadas puras de TiO₂/P3HT. Conceitos desse tipo, como a inserção de derivados de fulereno, mostram valores de eficiência superiores a 4% [43].

Outro conceito híbrido bastante explorado nos últimos anos é a associação de Si com semicondutores orgânicos. A vantagem principal de utilização desse sistema pode ser associada com a diminuição da massa necessária na obtenção de placas de silício cristalino. Isso porque, apesar de ser um material extremamente abundante, conforme já mencionado, o processamento para atingir a desejada pureza despende muita energia. Como as células

solares convencionais de silício são construídas com quantidades relativamente grandes de Si para absorverem eficientemente a luz solar incidente, isso é refletido no elevado custo de seus dispositivos fotovoltaicos [44,45]. Através da construção de dispositivos híbridos, o elevado coeficiente de absorção e o alinhamento dos níveis de energia do P3HT podem contribuir para a absorção de luz na faixa do espectro visível [46], diminuindo a massa de Si em uma placa. Além disso, dispositivos que combinam placas de silício com P3HT isentam o custo de produção do tratamento térmico obrigatório para formação da junção *p-n* [47].

Como já demonstrado por Riedle e colaboradores [48], a dissociação de éxcitons deslocalizados no P3HT para o Si ocorre de forma satisfatória, pela utilização de nanocristais e filmes policristalinos de Si. Outro trabalho apresenta a aplicação de Si cristalino como receptor de elétrons [49], denotando que a corrente é limitada pelos saltos entre estados localizados na interface Si/P3HT. Além disso, comprovou-se que a interface Si/P3HT domina as características IV, desprezando as outras interfaces no dispositivo (como as interfaces com os metais e P3HT/ITO – ITO, do inglês *tin doped indium oxide*) [50]. Entretanto, as propriedades de superfície (como já exposto para o TiO₂) mostram grande influência na junção entre semicondutores, denotando a importância de alterar as características hidrofóbicas e/ou hidrofílicas do silício.

I.5.1 O Polímero Poli(3-hexiltiofeno) – P3HT

O polímero poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) é a macromolécula mais aplicada e estudada em pesquisas envolvendo células solares orgânicas. Sua unidade, fórmula estrutural do polímero e o arranjo regiorregular, mostrados na Figura I-15, denotam que as destacadas propriedades condutoras e morfológicas do P3HT têm relação direta com as duplas ligações alternadas existentes em toda a extensão da cadeia principal [51,52]. Especialmente para aplicações optoeletrônicas, o arranjo ordenado das unidades ao longo da cadeia (Figura I-15) apresenta propriedades físico-químicas otimizadas quando existe um alto grau de regiorregularidade. Essa configuração permite que o polímero tenha uma automontagem tridimensional que facilita a densidade de corrente e a mobilidade de buracos (de 10^{-2} até 10^{-1} cm² V⁻¹ s⁻¹ [53]), envolvidas no transporte de cargas dentro do dispositivo [54].

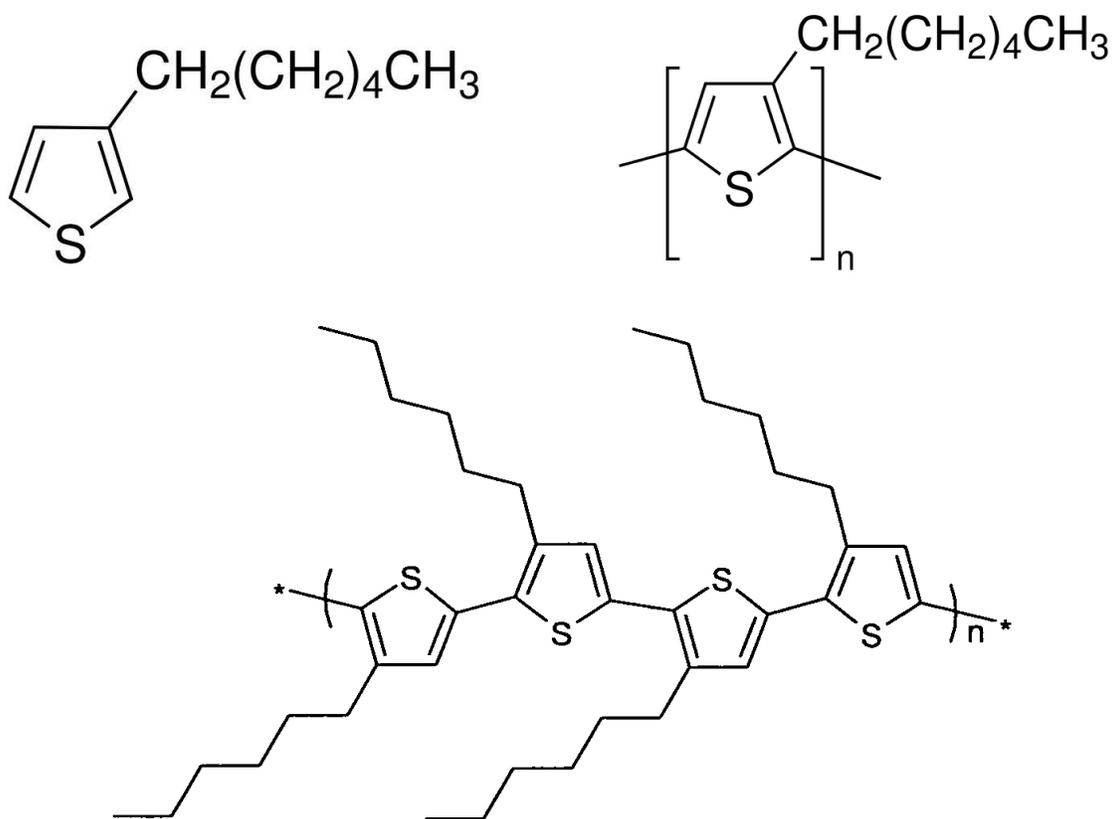


Figura I-15 – Estruturas químicas da unidade de repetição 3-hexiltiofeno, do polímero P3HT e a do arranjo regiorregular do P3HT.

Além das propriedades eletrônicas conferidas ao P3HT pelas duplas ligações alternadas em toda a extensão da cadeia principal, a processabilidade do polímero tem um caráter igualmente importante em sua aplicação. Sem as cadeias laterais, o polímero torna-se insolúvel e nem mesmo pode ser fundido, o que inviabiliza sua aplicação em dispositivos eletrônicos. No caso do P3HT, a cadeia alquílica de seis carbonos transforma-o em um polímero solúvel em solventes orgânicos como clorofórmio, clorobenzeno, etc. e, ainda mais, permite que ocorra uma auto-organização controlada através do arranjo dessas cadeias laterais [55]. Na formação do filme, esse direcionamento ocorre através de interações π - π entre as unidades de tiofeno presentes em cadeias adjacentes, cristalizando-o na direção (010). A Figura I-16 mostra que essa estruturação também ocorre em outras direções, como uma camada formada pelas cadeias laterais e consequente alinhamento das cadeias principais adjacentes na direção (100) [55,56].

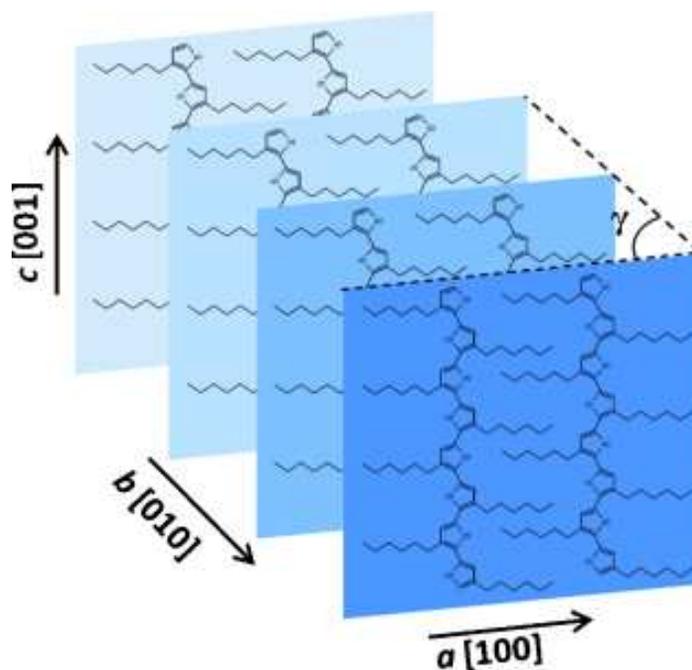


Figura I-16 – Representação esquemática da orientação de cadeias do P3HT regiorregular [56].

Quando considera-se o substrato, o empacotamento pode adotar duas diferentes orientações. Dependendo da regiorregularidade, massa molecular e condições de processamento, o P3HT cristaliza-se com os anéis de tiofeno em paralelo ou em posição perpendicular em relação ao substrato [57-60]. Usualmente os trabalhos referem-se a essas duas configurações como *face-on* e *edge-on*, respectivamente [55].

Além de determinar parâmetros de transporte de cargas, a regiorregularidade e a massa molar também influencia no controle do *band gap* no P3HT. Em um polímero regiorregular, o aumento da conjugação efetiva ao longo da cadeia principal promove um deslocamento do máximo de absorção para o vermelho. Essa alteração caracteriza que as transições eletrônicas tornaram-se mais fáceis e de menor energia. Com o aumento da massa molecular, observa-se que a banda relacionada com a estrutura vibrônica fica melhor resolvida, com populações de extensão de conjugação mais discretas [54].

I.6 Objetivos

O objetivo principal do presente trabalho consistiu no desenvolvimento de células solares híbridas contendo o polímero poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) com nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) modificadas com moléculas carboxiladas derivadas do tiofeno e placas de silício monocristalino (100) tipo-*n* modificadas com molécula carboxilada ancorada no óxido superficial e tiofeno ligado covalentemente ao Si a partir de reagente de Grignard.

Como objetivos específicos são listados:

- Modificação e caracterização da superfície de TiO_2 com moléculas carboxiladas derivadas do tiofeno.
- Montagem e caracterização de células solares de TiO_2 /P3HT com modificação da interface.
- Síntese, modificação e caracterização de nanopartículas de TiO_2 em diferentes formas.
- Caracterização de misturas do TiO_2 sintetizado com o polímero P3HT.
- Montagem e caracterização de células solares de TiO_2 /P3HT com inclusão de corante e nanopartículas de TiO_2 na camada de P3HT.
- Modificação e caracterização da superfície de Si com moléculas derivadas do tiofeno.
- Montagem e caracterização de células solares de Si/P3HT com superfície modificada.

Capítulo II - Células Solares de TiO₂/P3HT

II.1 Introdução

O dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor de *band gap* largo com aplicações comerciais bem difundidas em pigmentação, cosméticos, sensores químicos, fotocatalise e células solares. Os três polimorfos naturais do TiO_2 são a anatase, o rutilo e a broquita. Dentre as três formas, a broquita (grupo espacial $Pbca$) apresenta ocorrência natural reduzida, o rutilo (grupo espacial $P4_2/mnm$) é considerado o polimorfo mais estável e a anatase (grupo espacial $I4_1/amd$) apresenta a maior fotoatividade dos três [61]. A Figura II-1 mostra as estruturas cristalinas dos três polimorfos do TiO_2 .

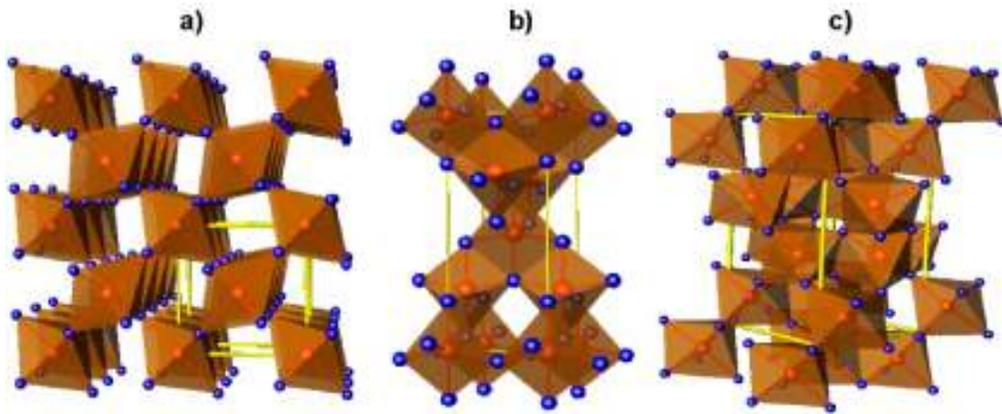


Figura II-1 – Estruturas cristalinas de polimorfos de TiO_2 - (a) Rutilo. (b) Anatase. (c) Broquita. As esferas vermelhas e azuis são Ti^{4+} e O^{2-} , respectivamente. As linhas amarelas representam a célula unitária [62].

Todos os três polimorfos apresentam unidades octaédricas de TiO_6 distocidas conectadas e diferindo no arranjo da várias interconexões. Todos os átomos de oxigênio são rodeados por três íons de Ti (OTi_3). Os dois principais polimorfos tem similar B_g (3,0 eV para rutilo e 3,2 eV para anatase) e se diferem em termos da orientação cristalina na superfície, que é (110) no caso do rutilo e (101) para a anatase. Embora pareça que exista pouca diferença entre os dois, seus comportamentos são distintos, visto que a atividade fotocatalítica na anatase é maior [63]. Quando considera-se a aplicação em células solares híbridas, essa fotoatividade superior da fase anatase também é destacada. Apesar de existirem aplicações de fases rutilo e anatase [64], essa última configura-se como o mais atraente entre os polimorfos de TiO_2 .

Além dessa característica cristalina, o TiO_2 na fase anatase possui todas as vantagens referente a um material receptor, como: formar nanoestruturas controladas e alinhadas,

fornecer eficientes caminhos de percolação para o elétron, possibilitar estruturas ordenadas para a maximização da interface com o material doador. Todas as características favorecem o aumento da mobilidade eletrônica através de uma maior eficácia na dissociação de pares elétron-buraco, além da diminuição do número de saltos entre defeitos ou armadilhas para o elétron.

O conceito mais amplamente utilizado na aplicação de conversão de energia com o TiO_2 é em DSSC, em que o óxido mostra-se imbatível e sempre presente nos recordes de eficiência para esse tipo de célula solar. Nesse caso, a principal característica que colabora para a hegemonia do TiO_2 em DSSC é a sua alta área superficial, além de propriedades de adsorção e alinhamento das bandas. Entretanto, para aplicações fotovoltaicas sem eletrólito, a estrutura eletrônica do TiO_2 não mostra-se tão favorável para um material receptor de elétrons. O B_g é largo, o que exclui a contribuição do óxido para absorção no espectro visível [21].

Apesar dessa limitação, as bandas BV e BC mostram um alinhamento favorável à combinação com P3HT, em que o HOMO e LUMO do polímero encontram-se em níveis de energia acima da BC e BV do TiO_2 , respectivamente. Uma representação esquemática dessa associação é mostrada na Figura II-2.

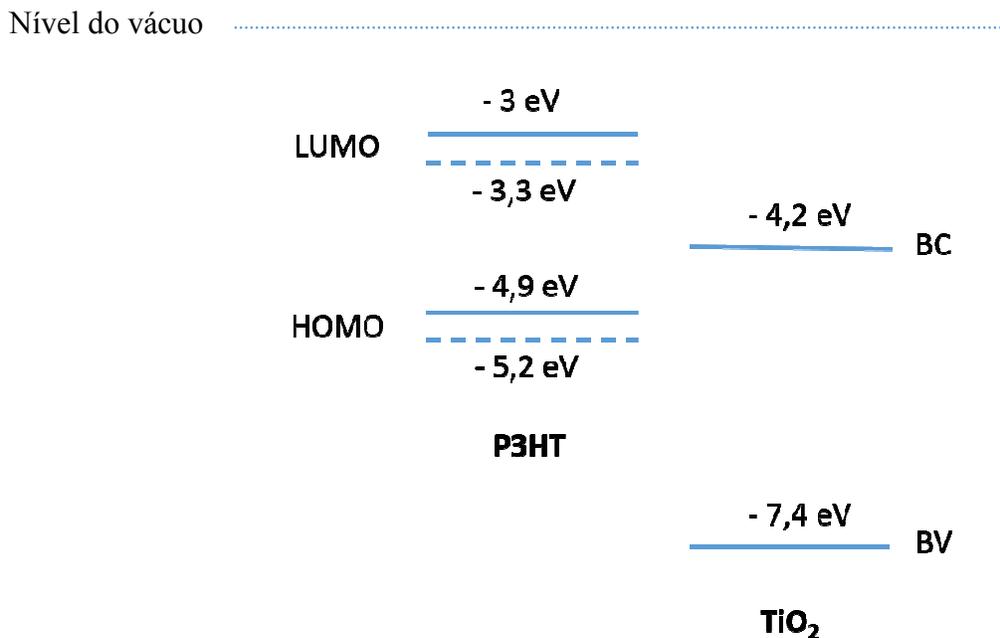


Figura II-2 – Diagrama de energia do P3HT e TiO_2 . Os dados referentes aos níveis energéticos das linhas contínuas do TiO_2 e P3HT foram retirados das referências 65 e 66 , respectivamente. Os dados da linha pontilhada para o P3HT foi retirado da referência 24.

O alinhamento de bandas fornece indícios de V_{OC} similar aos observados em DSSC e células orgânicas, tanto que duas configurações diferentes, normal e invertida, apresentam valores próximos de 0,6 V [43,67]. Um esquema que mostra as diferenças entre as duas configurações é apresentado na Figura II-3. A nomenclatura invertida refere-se à comparação com células solares orgânicas que apresentam a configuração “normal”. P. Yang *et al.* [43] apresentou células solares na configuração normal com adição de nanofios de TiO_2 em uma heterojunção dispersa de P3HT:PCBM*, chegando a um valor de eficiência de 4,1%. Com a configuração invertida, o mesmo sistema apresentado por Mor *et al.* [67] mostrou células solares de nanotubos de TiO_2 infiltrados com a mistura P3HT:PCBM com o mesmo valor de eficiência de 4,1 %. Nestes casos, é importante destacar que os sistemas mostram uma dupla heterojunção, P3HT:PCBM e P3HT: TiO_2 , em que ambas podem separar carga e otimizar a célula solar.

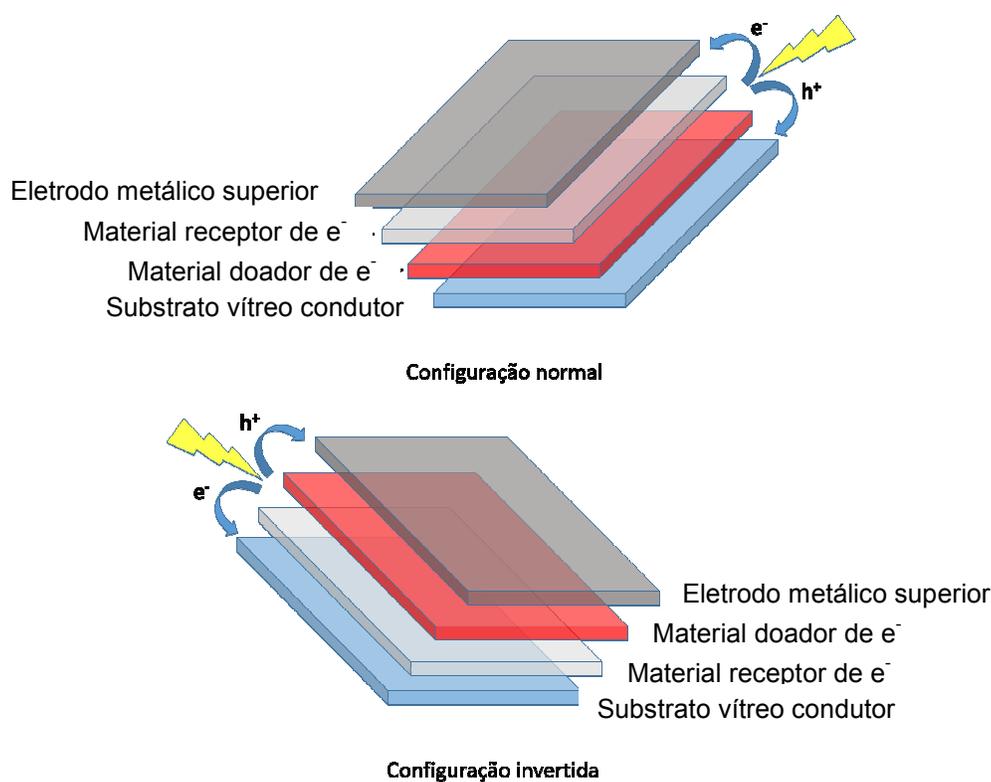


Figura II-3 – Esquema dos conceitos de configuração normal e invertida para células solares. As entidades ilustradas com e^- e h^+ referem-se respectivamente ao elétron e buraco.

* PCBM é a abreviação para [6,6]-fenil- C_{61} -butanoato de metila (do inglês [6,6]-Phenyl- C_{61} -Butyric acid Methyl ester) e corresponde ao receptor de elétrons usualmente utilizado em células solares orgânicas.

Em relação à compatibilidade inorgânica/orgânica, existem restrições que alteram o desempenho de junções híbridas. A superfície do TiO_2 possui caráter polar, enquanto que o P3HT é apolar. Essa característica na interface gera um tipo de incompatibilidade entre os materiais que altera significativamente a molhabilidade do óxido com a solução polimérica depositada. Entende-se por molhabilidade a capacidade do polímero condutor de buracos infiltrar-se na estrutura do material inorgânico.

Considerando nanopartículas de TiO_2 , por exemplo, o P3HT deve penetrar em toda a superfície do óxido para um bom desempenho fotovoltaico. Portanto, redes inorgânicas com alta área superficial causam dois tipos de dificuldades para um bom dispositivo, a baixa infiltração do polímero e o arranjo randômico das cadeias poliméricas entre as partículas do óxido. Somente esses dois fatores causam uma diminuição na taxa de separação de éxcitons gerados no polímero e na mobilidade de buracos, alterando drasticamente o desempenho da célula solar [21,67]. Foong *et al.* [68] observaram que não somente o uso de nanoestruturas para aumento da área interfacial era necessário. Além da gravidade e capilaridade, deve-se também investir em outras alternativas para melhora da compatibilidade entre os materiais. Portanto, uma melhor compreensão acerca da orientação e molhabilidade do polímero na superfície do óxido é crucial para melhora do desempenho das células solares híbridas.

II.2 Parte experimental

Para o sistema TiO_2 /P3HT, o trabalho se concentrou em etapas a partir modificação da superfície de TiO_2 com as moléculas ácido 2-tiofenocarboxílico (TCA, $\geq 98,0\%$), ácido 2-tiofenoacético (TAA, $\geq 98,0\%$) e tiofeno-2,4-dicarboxílico (TDA, 99%), todas da marca Aldrich, com estruturas químicas apresentadas na Figura II-4.

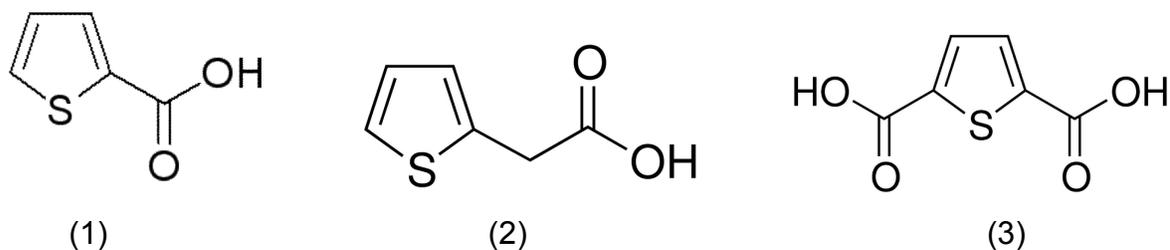


Figura II-4: Estruturas químicas dos modificadores utilizados neste trabalho. (1) Ácido 2-tiofenocarboxílico (TCA), (2) Ácido 2-tiofenoacético (TAA) e (3) Ácido tiofeno-2,4-dicarboxílico (TDA).

II.2.1 Estudos com nanopartículas comerciais de P25 - Evonik

A modificação da superfície do TiO_2 foi realizada através da dispersão de aproximadamente 0,2 g do material (P25 Evonik, tamanho da partícula de ~25 nm) em 25 mL de uma solução $4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ dos modificadores TCA, TAA e TDA em clorofórmio (Vetec PA). Os materiais modificados (TiO_2 com TCA, TAA ou TDA) foram analisados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) em um espectrofotômetro FTIR-Bomem MB-Series, modelo B-100, em pastilhas de KBr, enquanto que os estudos fotofísicos dos materiais foram efetuados em um espectrofotômetro *Hewlett Packard 8452A* (absorção) e um espectrofluorímetro *ISS-PCI* (emissão). Os filmes de TiO_2 com TCA, TAA ou TDA misturados ao P3HT (~150 nm de espessura) foram depositados em lâminas de vidro por *spin-coating* a 2000 rpm em um *spin-coater* da marca Headway Research Inc., modelo PWM 32, a partir de uma solução de 5 mg (massa total de P3HT + TiO_2 /TCA, TAA ou TDA) em 300 μL de clorobenzeno.

II.2.2 Estudos com nanopartículas comerciais de T37 - Solaronix

Substratos condutores de FTO (óxido de estanho dopado com flúor – do inglês, *fluorine-doped tin oxide*, marca Hartford – resistividade $\sim 10 \Omega \square$) previamente limpos, secos e tratados com ozônio (lâmpada UV e O_2) por 30 minutos (NOVASCAN, modelo *PSD Pro Series*) foram cortados em pedaços de 2,5 cm \times 2,5 cm e as extremidades do recobrimento condutor foram quimicamente retiradas através da reação com zinco metálico (Aldrich) e solução 1:1 de ácido clorídrico (Vetec) em água (conforme Figura no Anexo 2). Uma camada compacta de TiO_2 (50 – 80 nm de espessura) a partir de solução de isopropóxido de titânio (Across), etanol (Aldrich) e acetilacetona (Aldrich) foi depositada por *spin-coating*, seguido de aquecimento a 450 °C por 20 minutos em um forno EDG3P – S da EDG. Uma segunda camada de TiO_2 poroso (~500 nm de espessura) consistindo de uma suspensão comercial (marca Solaronix T37, tamanho da partícula de ~37 nm) em etanol (1:1) foi depositada por *spin-coating* e posteriormente aquecido a 450 °C por 40 minutos. Os eletrodos foram imersos em uma solução com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ dos modificadores TCA, TAA ou TDA em etanol por 16 horas. Para medição dos ângulos de contato, uma pequena alíquota de água foi depositada sobre os filmes de TiO_2 modificados ou

não com TCA, TAA e TDA, e fotografias foram feitas após 5 minutos com um equipamento *Theta Optical Tensiometer* (Attension).

Para as células solares, a partir dessa etapa, todos os passos foram efetuados em câmara seca. Já com a modificação, os filmes de TiO₂ foram mergulhados por 30 minutos em solução diluída de P3HT (3 mg mL⁻¹ em clorobenzeno). Duas camadas adicionais de P3HT foram depositadas utilizando uma solução concentrada (16 mg mL⁻¹ em clorobenzeno) por *spin-coating* (~100 nm). Uma camada de uma blenda com poli(3,4-etileno-dioxitiofeno) e poli(estirenosulfonado) (PEDOT:PSS) modificada com a adição de 1% em massa de um surfactante (Zonyl FS300 - Baytron) também foi depositada por *spin-coating* (~30 nm). Posteriormente o ouro (80 nm) foi depositado por evaporação em alto vácuo (~10⁻⁶ mbar). As medidas das curvas IV foram efetuadas em um simulador solar ABET 150 W com lâmpada de Xe equipado com uma combinação de filtros para um espectro solar de AM 1.5G.

A propriedade de transferência de carga foi avaliada por espectroscopia de absorção transiente (TAS) utilizando uma configuração experimental em que a excitação a 550 nm e uma sonda em 980 nm foram geradas por um laser de corante bombeado por nitrogênio com um pulso de ~1 Hz e uma lâmpada de tungstênio, respectivamente. Os dados foram recolhidos pela média de 100–1000 pulsos de laser. Todas as etapas descritas nessa seção até este momento foram realizadas durante um estágio no *Institut Català d'Investigació Química* (ICIQ) sob a supervisão do Prof. Dr. Emílio Palomares.

Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro *Hewlett Packard 8452A*. As imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM) foram obtidas em um equipamento *JEOL JSM 6340 F* operando com 5 kV de tensão e 12 µA de corrente, a partir da clivagem de amostras mergulhadas previamente em N₂ líquido e recobertas com carbono. As amostras foram analisadas em um porta-amostra metálico coberto com carbono em um Bal-Tec MD 020 no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). A modelagem molecular foi obtida usando um pacote *Hyperchem* (versão 7.52 para Windows) utilizando o método DFT com base de orbitais 6-311G** e funcional de troca e correlação B3-LYP.

II.2.3 Estudos com nanopartículas de TiO₂ com morfologia esférica e bastão em nanocompósitos

II.2.3.1 Síntese e caracterização de nanobastões e nanoesferas de TiO₂

Os nanobastões (TiO₂ NB) foram sintetizados segundo metodologia desenvolvida por Cozzoli *et al.* [69]. Em um balão de três bocas sob atmosfera de N₂, forte agitação e banho de óleo, 60,0 g de ácido oléico (Aldrich) foi aquecido sob agitação a 100 °C. Isopropóxido de titânio (Across) foi adicionado utilizando uma seringa e mantido sob agitação por 5 min. Em seguida, 8,5 mL de uma solução aquosa com 17 mmol de N-óxido de trimetilamina diidratada (Aldrich) foi injetada rapidamente. Para a síntese de nanoesferas (TiO₂ NE), após a adição de isopropóxido de titânio, foram injetados rapidamente 50 mmol de etilenoglicol e 4 mmol de N-óxido de trimetilamina diidratada (Aldrich). A reação foi mantida por 72 horas para total hidrólise e cristalização do TiO₂. Após a síntese, a solução foi lavada, precipitada e centrifugada com metanol por 10 vezes repetidamente até a remoção máxima do ácido oléico.

Os materiais após secos foram caracterizados por difração de raios-X em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000 com radiação Cu K α de comprimento de onda (λ) de 0,154 nm, por Espectroscopia Raman em um espectrômetro T64000 Jobin Yvon Horiba utilizando laser de excitação de 633 nm e por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM-JEM 3010 URP), operando em 300kV com resolução pontual de 0,17 nm no LNNano - CNPEM. Os experimentos de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS, do inglês *Small Angle X-ray Scattering*) foram realizados na linha SAXS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) que também compõe o CNPEM. Filmes espessos de P3HT e dos nanocompósitos foram depositados sobre uma fita de Kapton e, após secos, os mesmos foram cobertos com outra fita Kapton para fixação no porta-amostra. O feixe incidente utilizado foi de $\lambda = 1,488$ nm a uma distância de 1472 mm entre a amostra e o detector. O pó de behenato de prata (AgC₂₂H₄₃O₂) foi usado como padrão para calibração da distância amostra-detector, a inclinação do detector e a posição direta do feixe. As correções de transmissão, efeitos de escuro e das fitas de Kapton foram corrigidas nas imagens 2D. As análises dos dados foram efetuadas utilizando o pacote do *software* Igor Pro com Irena.

II.2.3.2 Modificação da superfície das nanoesferas e nanobastões de TiO₂ e preparação/caracterização do nanocompósito com P3HT e dos dispositivos fotovoltaicos

A modificação da superfície do TiO₂ NB e NE foi efetuada utilizando-se aproximadamente 1 g de cada material sintetizado disperso em 100 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de TAA em clorofórmio e refluxo por 48 horas, indicado como TiO₂ NB/TAA e TiO₂ NE/TAA. Para obtenção do nanocompósito TiO₂/P3HT foram preparadas soluções de concentração 15 mg mL⁻¹ em clorobenzeno, considerando-se uma proporção de 1:1 em massa entre P3HT e TiO₂ NB/TAA ou NE.

Para as medidas fotoeletroquímicas foi utilizado um sistema de três eletrodos, com eletrodo de trabalho de 1 cm² (depositado por *spin-coating* a 1500 rpm em vidros de FTO), contraeletrodo de platina (1 cm²) e eletrodo-referência de Ag/AgCl. O sistema de três eletrodos foi imerso em uma solução de eletrólito com 0,1 mol L⁻¹ de KCl como eletrólito suporte e 50 x 10⁻³ mol L⁻¹ de dicloreto de *N,N'*-dimetil-4,4'-bipiridina (metilviologênio, MV) como par redox, intercalando-se a medida de corrente e potencial em intervalos de claro (100 mW cm⁻², AM 1.5G simulado através de um banco óptico) e escuro em cela eletroquímica de volume 3,5 mL e distância de 0,5 cm entre eletrodo de trabalho e contraeletrodo.

Para as células solares, os mesmos procedimentos do item II.2.2 até a deposição da camada de TiO₂ compacta. A segunda camada porosa de TiO₂ foi depositada a partir de uma suspensão comercial (Ti Nanoxide T, Solaronix, tamanho da partícula de ~20 nm) em etanol (1:1 e 1:2 resultando em espessuras de aproximadamente 200 e 150 nm, respectivamente) por *spin-coating* e levada ao forno a 450 °C. A condição ótima para a espessura do filme de TiO₂ utilizada para as células com os nanocompósitos foi de 200 nm.

Após o tratamento térmico, os filmes de TiO₂ foram imersos em uma solução 1,5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato)rutenato(II) de bis(tetrabutilamônio) (RuL₂(NCS)₂(TBA)₂, onde L = 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato - Solaronix) em etanol durante 18 horas. Posteriormente, duas deposições com a solução do nanocompósito P3HT/TiO₂ foram efetuadas. Para as otimizações (somente com P3HT) utilizou-se rotações a 700 (~220 nm), 1000 (~200 nm), 1500 (~170 nm) e 2000 rpm (~100 nm). Sendo 1500 rpm por 60 segundos a condição ótima. Imediatamente após as deposições, os filmes foram colocados em uma câmara seca MBraun com umidade relativa menor que 1 ppm sob atmosfera de nitrogênio para um tratamento térmico a 120 °C. Após o resfriamento, os filmes

foram retirados da câmara seca para deposição da camada de PEDOT:PSS (~ 30 nm). Novamente os filmes foram transferidos para a câmara seca, efetuando-se mais um tratamento térmico a 120 °C por 20 minutos, seguida da deposição da camada superior de ouro que foi evaporado termicamente em alto vácuo ($\sim 10^{-6}$ mbar), resultando em um filme de aproximadamente 100 nm.

II.3 Resultados e discussão

II.3.1 Estudos com nanopartículas comerciais de P25 - Evonik

A caracterização do tipo de interação entre os modificadores pode ser demonstrada através de FTIR. A presença do grupo carboxila nos modificadores possibilita a formação de uma ligação do tipo éster com o íon Ti^{4+} da superfície, através da abstração de água pela reação entre o grupo hidroxila do TiO_2 e o grupo carboxílico [70], de acordo com a Figura II-5.

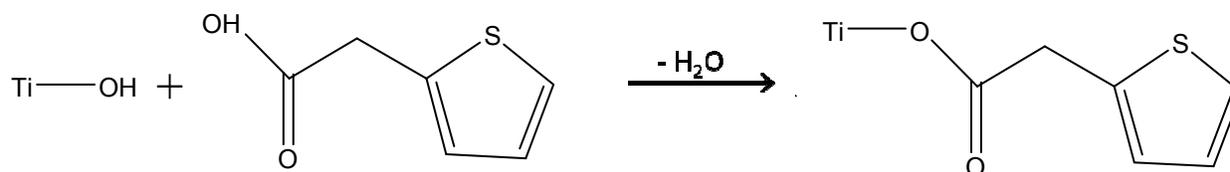


Figura II-5 – Representação da reação química entre os grupos -OH da superfície do TiO_2 com a molécula TAA.

A Figura II-6 mostra os espectros de infravermelho para o composto TAA juntamente com o TiO_2 modificado com a respectiva molécula. A modificação da superfície pode ser comprovada pelo deslocamento da banda em 1700 cm^{-1} (atribuído à carbonila) para menores valores de número de onda, sugerindo uma ordem de ligação mais próxima do valor 1 (ligação simples, C-O, ao invés de ligação dupla, C=O). Também é possível verificar que os perfis das bandas que representam modos vibracionais de grupos carbonílicos ligados a metais em 1537 e 1430 cm^{-1} [71] estão presentes nas nanopartículas modificadas com maior intensidade. A formação da ligação na superfície do óxido também pode ser observada pela menor razão entre as bandas centradas nas regiões de 1700 e as bandas entre $1400\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$,

ocasionando em uma característica maior de ligação simples. Os espectros relativos aos compostos TCA e TDA encontram-se no Anexo 1.

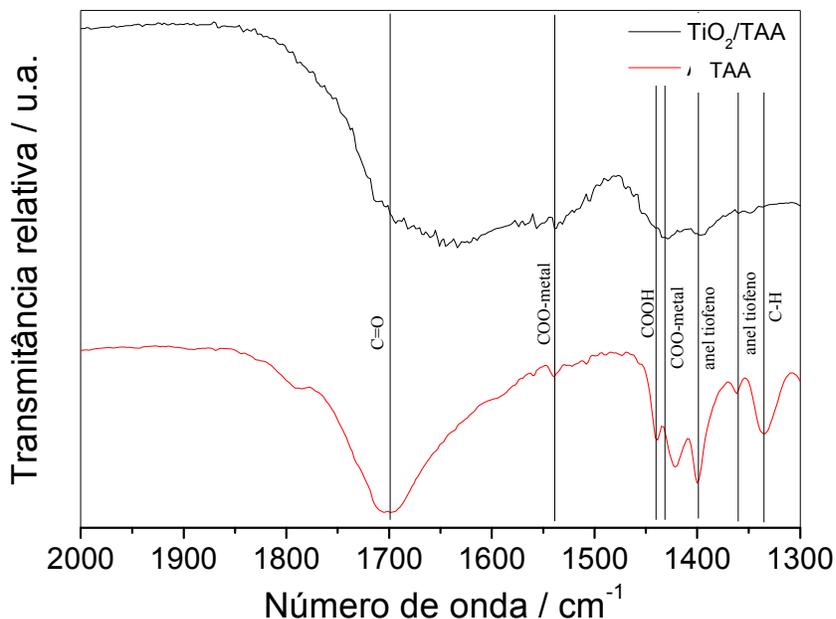


Figura II-6 - Espectros de infravermelho da molécula de TAA e da respectiva modificação na superfície do TiO_2 .

Com a inserção do polímero P3HT na proporção 1:1 em massa (mistura de TiO_2 com P3HT sobre vidro), pode-se avaliar as propriedades de absorção de luz dos sistemas. Conforme pode ser observado na Figura II-7, os espectros normalizados pelo máximo de absorção/emissão de filmes depositados em lâmina de vidro mostram que as bandas de absorção possuem perfis similares, com diferenças aparentes para o filme com TiO_2 modificado com TDA. Para todos os filmes a absorção do P3HT está localizada na faixa espectral entre 350 e 700 nm com máximo de absorção aproximadamente em 550 nm devido às transições $\pi - \pi^*$ no polímero. Um ombro acima de 600 nm também é observado, relacionado com a existência de uma estrutura organizada, com empilhamento de segmentos de cadeia a partir de interações intermoleculares do tipo $\pi - \pi$, principalmente para o polímero puro e na presença de TiO_2 sem modificação e com a molécula TDA. Mesmo que sutis, essas diferenças mostram que a presença de nanopartículas com superfície mais higroscópica modifica as propriedades eletrônicas do P3HT, mostrando inclusive efeitos na sua fluorescência, discutidos a seguir.

As diferenças na absorção dos filmes com TiO_2 , em relação ao P3HT puro, só foram observadas em comprimentos de onda inferiores a 500 nm e superiores a 650 nm, relacionadas à absorção do TiO_2 e aos efeitos de espalhamento de luz provocados pela natureza nanoparticulada do filme, respectivamente. Resultados similares foram observados para outros polímeros, em que a presença de TiO_2 alterou a forma e deslocamento da banda de absorção para a transição $\pi - \pi^*$ [72,73]. Nesses sistemas, as mudanças foram relacionadas com o aumento da morfologia randômica do polímero (domínios cristalinos mais espalhados pela matriz) e também agregações diferentes na presença de TiO_2 [73].

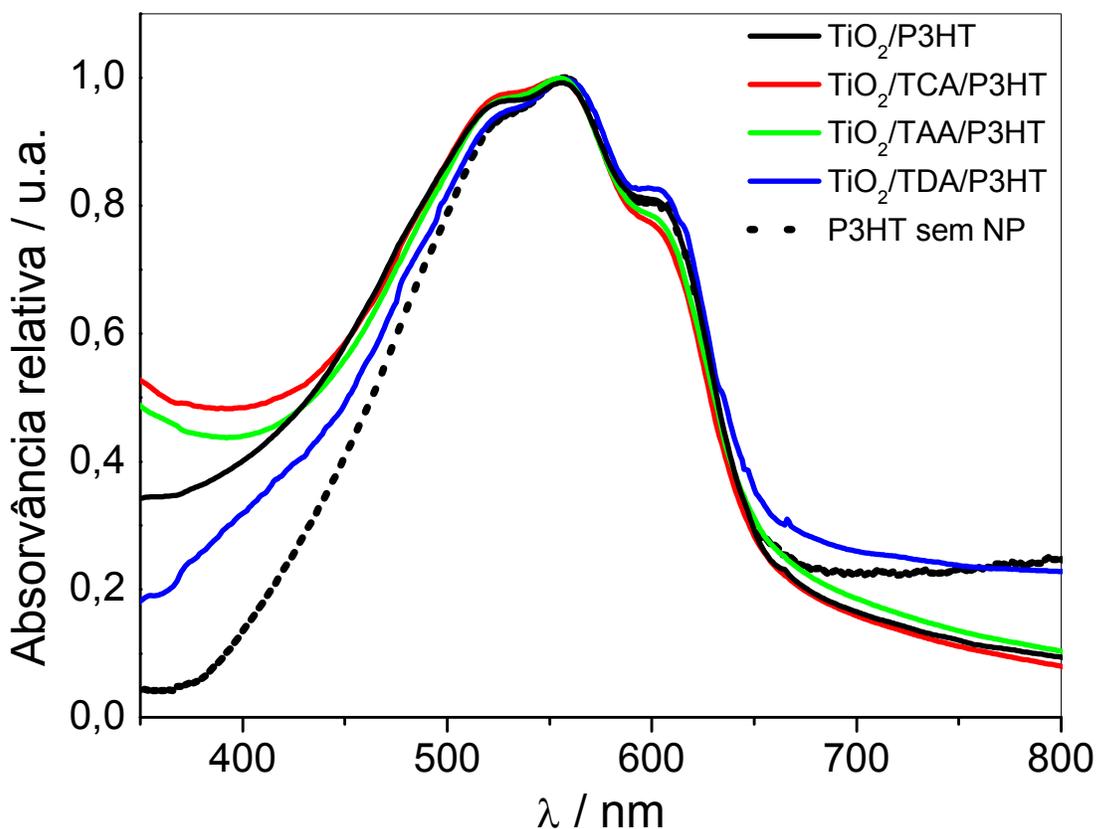


Figura II-7: Espectros de absorção de filmes de 150 nm de espessura com $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ na proporção 1:1 em massa depositados em lâminas de vidro, sem modificação e com TCA, TAA e TDA.

As mudanças na estruturação e nas propriedades eletrônicas do P3HT na presença de TiO_2 também causam alterações na fluorescência, conforme observado na Figura II-8.

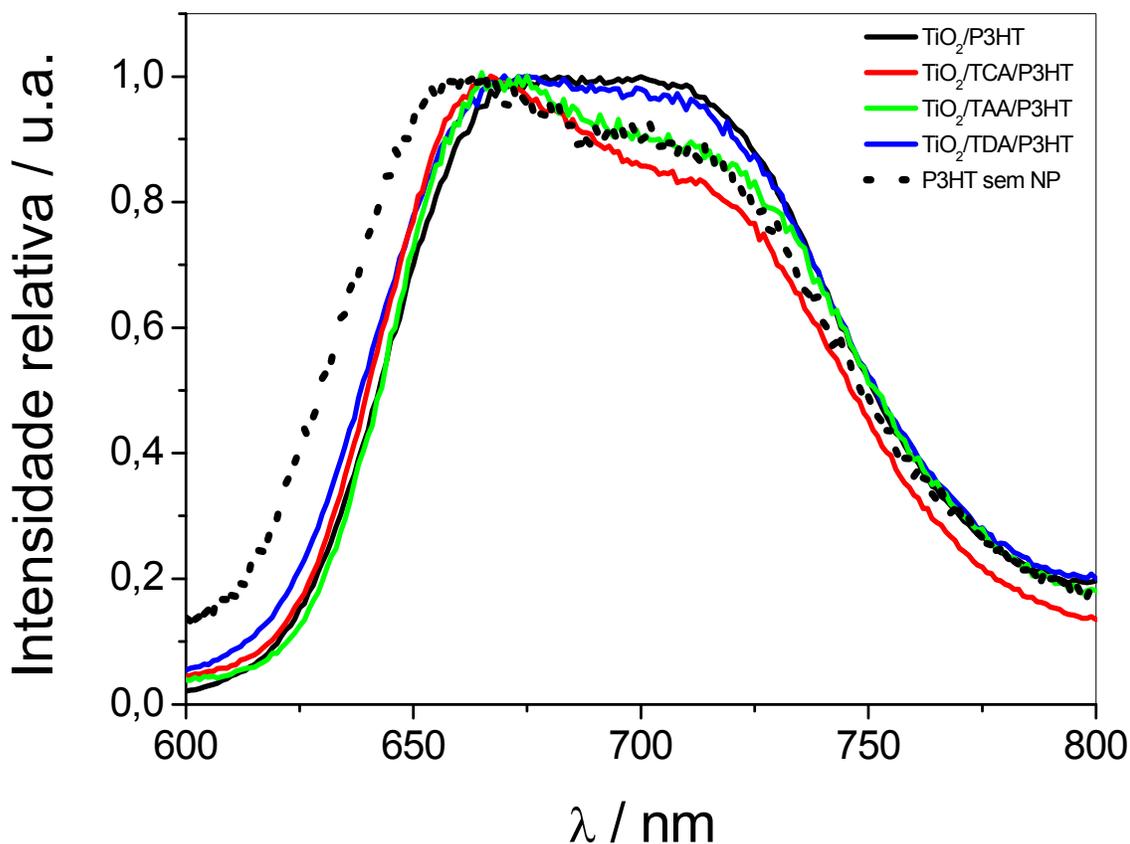


Figura II-8 - Espectros de emissão de filmes de 150 nm de espessura com $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ na proporção 1:1 em massa depositados em lâminas de vidro, sem modificação e com TCA, TAA e TDA.

Como proposto por Birks [74], o retorno ao estado eletrônico fundamental pode ocorrer, além do processo radiativo, por processos de relaxação para estados menos energéticos através da ativação de fônons. No caso das amostras investigadas, a partir da excitação no máximo de absorção em 550 nm, é possível notar que tanto a presença de TiO_2 quanto a natureza da modificação interfacial parece influenciar nos mecanismos de desativação do estado excitado. Essas influências são demonstradas pela natureza de perfis distintos nas bandas de emissão. Assim, para o P3HT puro é observada uma banda larga deslocada para comprimentos de maior energia (emissão deslocada para $\lambda < 650$ nm). Além disso, o polímero apresenta um ombro acima de 700 nm, o que indica que a distribuição nos comprimentos de conjugação no polímero é ampla.

Na presença de TiO_2 (linha preta na Figura II-8) é observado um deslocamento da emissão do P3HT para comprimentos de menor energia. Isso é um indicativo que a estruturação diferente pode ser relacionada com uma extensão maior nos segmentos de conjugação e uma maior agregação nos sistemas híbridos [72,73]. Diferenças marcantes na emissão do polímero também são observadas quando se compara a presença de TiO_2 com superfícies mais higroscópicas e mais hidrofóbicas (linhas verde, azul e vermelha na Figura II-8). Ao considerar que a superfície do TiO_2 possui grupos hidroxila e que, devido a fatores estéricos, a ligação da molécula TDA é monodentada (somente um dos grupos carboxílicos liga-se à superfície de TiO_2), presume-se que esses dois sistemas apresentam características mais polares do que as modificações com TCA e TAA. Essa interface polar provoca alterações estruturais que alargam a banda, aumentando a banda observada como ombro no polímero puro. Em outras palavras, a repulsão entre a superfície higroscópica e as cadeias do P3HT, aumentam a diversidade de grupos com extensão da conjugação diferentes, alargando a banda de emissão em toda a região espectral que o P3HT mostra o decaimento radiativo.

Quando a superfície é passivada com as moléculas TCA e TAA, as interfaces apresentam-se mais hidrofóbicas. Com isso, o ombro é observado novamente, mostrando que segmentos conjugados similares aos observados no polímero puro estão presentes. A diferença para o P3HT sem nanopartículas estaria somente no deslocamento da banda para o azul ($\lambda < 650 \text{ nm}$). Entretanto, em virtude de existir uma variedade de fatores que podem acarretar na supressão da fluorescência de uma substância, tais comportamentos evidenciam mecanismos diferentes na supressão de fluorescência para as diferentes modificações das nanopartículas e serão elucidados em discussões posteriores.

A atividade fotovoltaica desses filmes também foi avaliada em células solares de heterojunção dispersa, com eletrodos posicionados na configuração normal. A adição crescente de nanopartículas mostrou que o TiO_2 poderia ser um bom supressor e, portanto, um receptor para os elétrons excitados no P3HT. Entretanto, as eficiências obtidas nesses dispositivos foram baixas, destacando problemas que podem estar relacionados à configuração utilizada. Além disso, não é possível desconsiderar a natureza química do TiO_2 utilizado, que possui na sua composição mais de 70 % do polimorfo anatase, cerca de 15 % de rutilo e o restante como fase amorfa [75]. Os resultados dessas avaliações encontram-se no Anexo 2.

II.3.2 Estudos com nanopartículas comerciais de T37 - Solaronix

A aplicação de TiO₂ P25 Degussa (modificado ou não com TCA, TAA e TDA) misturado ao P3HT para formação de uma heterojunção dispersa não forneceu células solares híbridas com eficiências comparáveis aos dispositivos encontrados na literatura. Assim, uma nova configuração de célula solar invertida foi apresentada em estágio realizado no *Institut Català d'Investigació Química* (ICIQ) sob a supervisão do Prof. Dr. Emílio Palomares. Os detalhes deste tipo de configuração foram abordados no item II.1 e resume-se pela coleta de elétrons no substrato de FTO pelo contato com as camadas compacta e porosa de TiO₂ e de buracos no eletrodo superior metálico de ouro pelo contato com a blenda PEDOT:PSS e o P3HT.

Para a avaliação de uma melhor interface entre materiais, no caso do TiO₂ poroso e o P3HT em uma célula solar invertida, foi escolhido o parâmetro de molhabilidade do filme de TiO₂ formado na presença de uma monocamada dos modificadores TCA, TAA e TDA. Essas informações foram retiradas de medidas de ângulo de contato e analisadas pela equação de Young (Equação II-1). A expressão define um ângulo de contato (θ) de uma gota macroscópica e estática de líquido depositada sobre um sólido liso, plano e homogêneo, em que o ângulo θ é dependente da atuação de três efeitos competitivos: a tensão superficial do sólido (γ_{sv}), a tensão superficial do líquido (γ_{lv}) e a tensão interfacial sólido/líquido (γ_{sl}).

$$\cos \theta = \left(\frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \right) \quad \text{Equação II-1}$$

Dependendo do equilíbrio entre essas forças, podem-se ter situações de molhabilidade total, molhabilidade parcial ou de não molhabilidade. Para $\theta = 0$, a gota se espalhará totalmente sobre o substrato, fenômeno conhecido como molhabilidade total. Para $0 < \theta < \pi/2$, ocorre molhabilidade parcial e para $\pi/2 < \theta < \pi$, observa-se uma situação em que o líquido não molha o sólido.

No caso dos filmes estudados neste trabalho, os mesmos apresentaram molhabilidade parcial, com diferentes ângulos dependentes da hidrofobicidade da superfície. A Figura II-9 mostra as imagens do ângulo de contato para diferentes modificações com TCA, TAA e TDA de filmes com a configuração FTO/TiO₂.

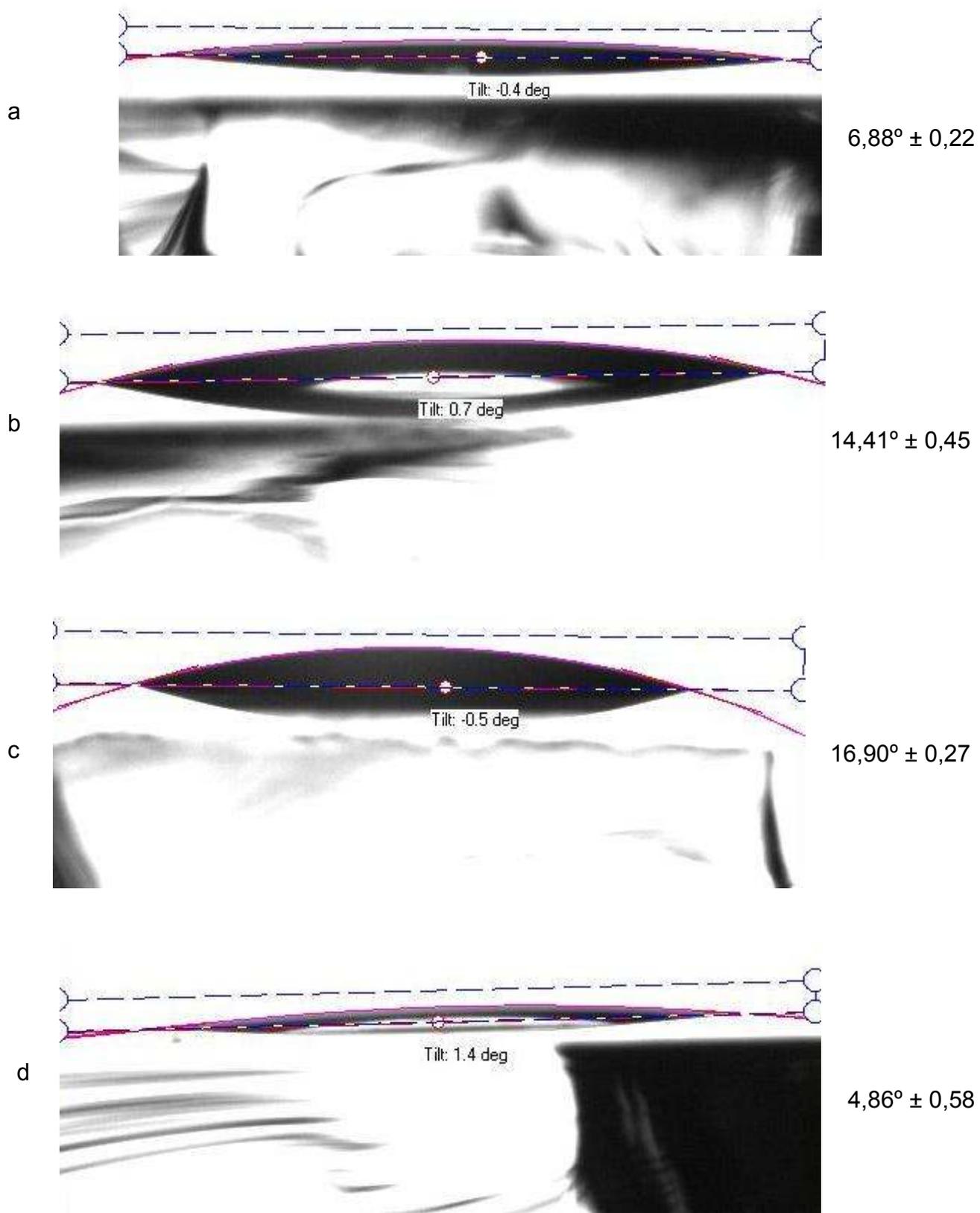


Figura II-9 - Imagens com o ângulo de contato da água em filmes com a configuração de (a) vidro/TiO₂; e vidro/TiO₂ com (b) TCA, (c) TAA e (d) TDA.

É esperado que pequenas moléculas orgânicas possam orientar o grupo carboxílico para o TiO_2 , através da formação de uma ligação do tipo éster (demonstrada na Figura II-5), enquanto os anéis de tiofeno estão direcionados na direção contrária. De fato, as imagens demonstram que a modificação interfacial orgânica muda o caráter da superfície e, conseqüentemente, as interações dela com a gota de água, indicando uma variação na hidrofobicidade da superfície do TiO_2 . Para as modificações com TCA e TAA, os ângulos de contato foram $14,41^\circ \pm 0,45$ e $16,90^\circ \pm 0,27$, respectivamente. No caso do TAA, o grupo adicional $-\text{CH}_2$ na molécula pode ser responsável pela maior caráter hidrofóbico na interface. Além disso, é possível inferir que TAA e TCA são os melhores modificadores para a interface $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$, e também que o pior modificador é o TDA, confirmado pelo menor ângulo de contato com a água ($4,86^\circ \pm 0,58$). Esse resultado demonstra ainda que a modificação com TDA aumenta a hidrofiliabilidade da superfície, proporcionando uma superfície menos compatível com o P3HT. Essas diferenças corroboram com os resultados de emissão de fluorescência diferentes para as superfícies mais polares.

Entretanto, além da interface ser mais hidrofóbica, é necessário que o potencial da formação do dipolo interfacial seja avaliado. Para isso, foram realizados cálculos de otimização de estrutura para as duas moléculas modificadoras que apresentaram os maiores ângulos de contato com água. As otimizações foram efetuadas utilizando o método DFT (do inglês *density functional theory*) com base de orbitais 6-311G** e funcional de troca e correlação B3-LYP, fornecendo valores de momento de dipolo de 8,39 e 4,86 D para as moléculas de TCA e TAA, respectivamente. Esses valores positivos fornecem indícios que o dipolo formado na superfície do TiO_2 está orientado na direção oposta da nanopartícula, mostrando favorecimento no aumento do potencial de circuito aberto das células solares. A Figura II-10 mostra as estruturas obtidas e o momento de dipolo calculado.

É importante destacar que o indicativo de mudanças na função-trabalho aparente do semicondutor pode ser obtido através de modificações na superfície, inclusive já caracterizado para uma classe de ácidos benzóicos *para*-substituídos [76,77]. Nesse caso, as modificações que resultaram em moléculas com a carga negativa próximo ao TiO_2 e a carga positiva próxima ao P3HT foram responsáveis por um aumento no V_{OC} dos dispositivos [78]. Expandindo para as moléculas estudadas nesse trabalho, pode-se concluir que o maior dipolo para o TCA causaria um maior aumento no V_{OC} apresentado pelo dispositivo. Na presença da molécula

TAA, o V_{OC} observado seria menor que o obtido com a molécula TCA, porém maior que a célula solar padrão sem modificação interfacial.

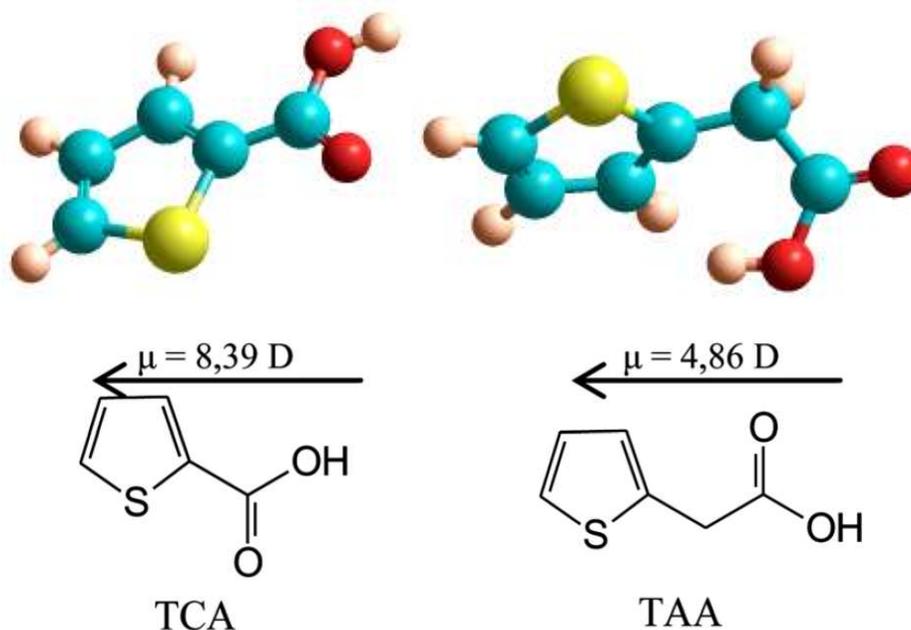


Figura II-10 – Representação da estrutura química gerada pelo software Hyperchem com os respectivos valores de momento de dipolo.

De fato, tal característica é comprovada na aplicação em células solares com a configuração invertida e será mostrada posteriormente. Esse aumento no V_{OC} promovido por uma molécula com a direção de dipolo verificada na simulação é mostrado esquematicamente na Figura II-11.

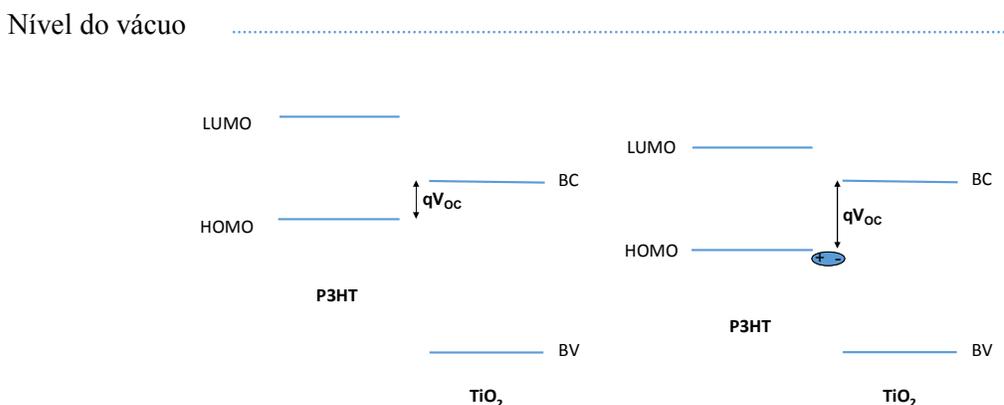


Figura II-11 – Esquema de diagramas de energia sem e com a molécula na interface mostrando o aumento no V_{OC} pelo parâmetro qV_{OC} .

As propriedades ópticas do sistema também fornecem características importantes para a sua atuação em dispositivos que necessitam da absorção de luz para funcionar. Para isso, os filmes foram investigados a partir de espectroscopia de absorção transiente (TAS), uma técnica que possibilita o monitoramento em função do tempo de pólarons (espécies no estado excitado) presentes no material absorvedor de luz, nesse caso o polímero. A escala temporal avaliada foi de 10^{-5} a 10^{-1} segundos e permitiu avaliar a geração de sítios catiônicos no polímero, a partir da excitação no máximo de absorção do P3HT (550 nm) e o monitoramento da absorção dos pólarons formados a 980 nm. Em outras palavras, a técnica de TAS possibilita o monitoramento da taxa de recombinação entre os elétrons do TiO_2 e as espécies oxidadas do doador [79-83]. Um esquema da configuração experimental de TAS é apresentado na Figura II-12. As avaliações das diferentes modificações foram efetuadas em filmes porosos de TiO_2 (~500 nm) depositados sobre vidro, seguida da adsorção dos modificadores TCA, TAA ou TDA e da deposição de P3HT.

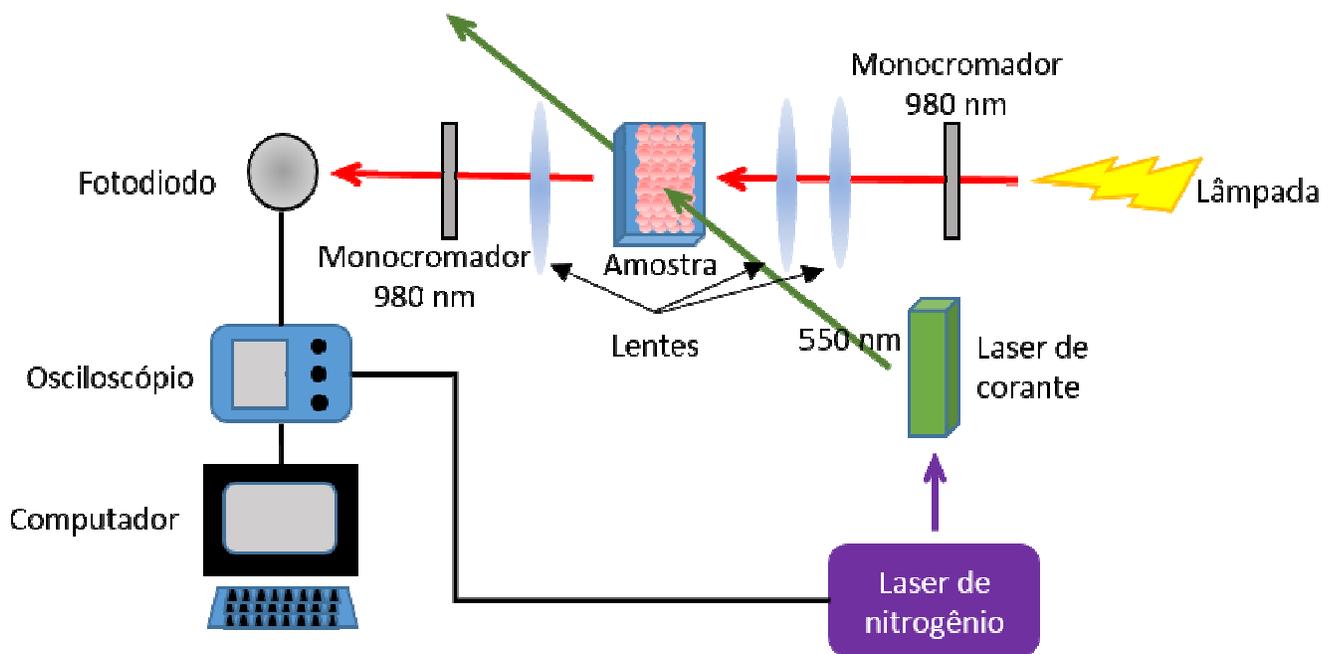


Figura II-12 – Configuração experimental para realização do experimento de Espectroscopia de Absorção Transiente.

Conforme observado na Figura II-13, os dados indicam que os modificadores TCA e TAA apresentam as maiores amplitudes de densidade óptica no conjunto de amostras. Nessas medidas os decaimentos foram associados com a recombinação entre elétrons na banda de

condução do TiO_2 com os pólarons de P3HT ao invés dos estados tripletos no polímero [83]. O maior sinal observado nas medidas de TAS para as modificações com TCA e TAA em comparação com o TDA e o TiO_2 sem modificação revela uma melhor separação de carga e um aumento na geração de pólarons. Esse é um indicativo de que a modificação da superfície com essas duas moléculas (TCA e TAA) melhora a interface TiO_2 /polímero e também a separação de éxcitons. Nesse caso, a maior amplitude inicial para a modificação com TCA pode ser entendida como um efeito da medida em condições de circuito aberto, em que a recombinação dos pólarons gerados mostra ser maior para o TAA. Tais suposições corroboram com as medidas subsequentes de dispositivos fotovoltaicos, mostrando que a recombinação de portadores gerados é maior para o TAA.

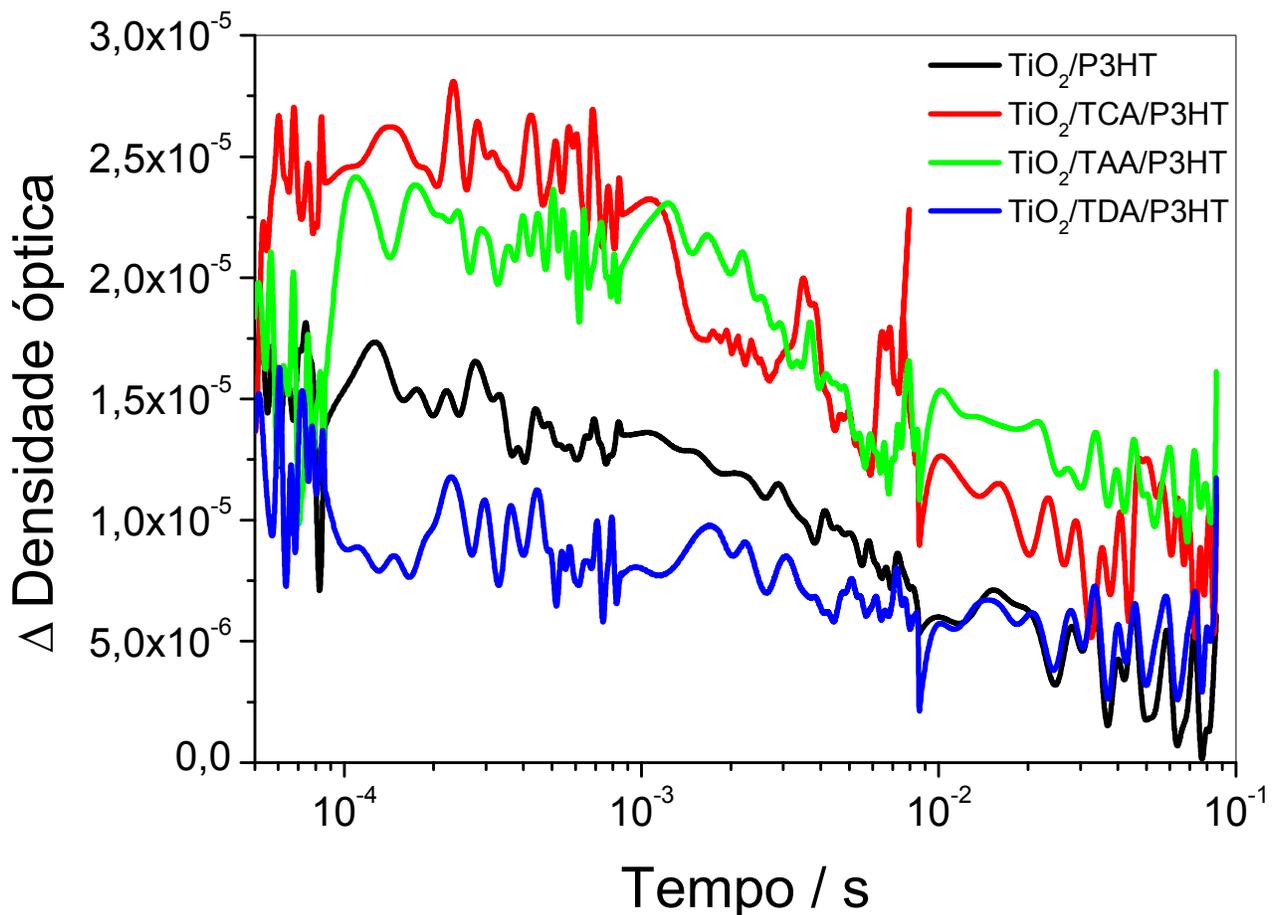


Figura II-13 –Espectros de absorção transiente para filmes com a configuração vidro/ TiO_2 /P3HT (preto) e vidro/ TiO_2 /modificador/P3HT, em que o modificador corresponde ao TCA (vermelho), TAA (verde) e TDA (azul). As medidas foram realizadas em condição de circuito aberto no ICIQ – Tarragona/Espanha sob a supervisão do Prof. Dr. Emilio Palomares.

Na Figura II-14 é possível observar que a geração de mais pólarons não está relacionada com a maior absorção de luz pelo filme, visto que os filmes de TiO_2 (com e sem TAA) tem perfis semelhantes de absorção. Portanto, as diferenças de absorção de luz em decorrência desse fenômeno podem ser desprezadas. Nesse caso, somente uma pequena diferença aparece na presença de P3HT abaixo de 400 nm. O espectro não apresenta deslocamento da banda de absorção, representando uma sobreposição dos espectros do P3HT e do TiO_2 e uma diferença discreta no ombro observado acima de 590 nm. Essas informações demonstram que a pequena concentração interfacial do modificador TAA não afeta as propriedades de absorção de luz.

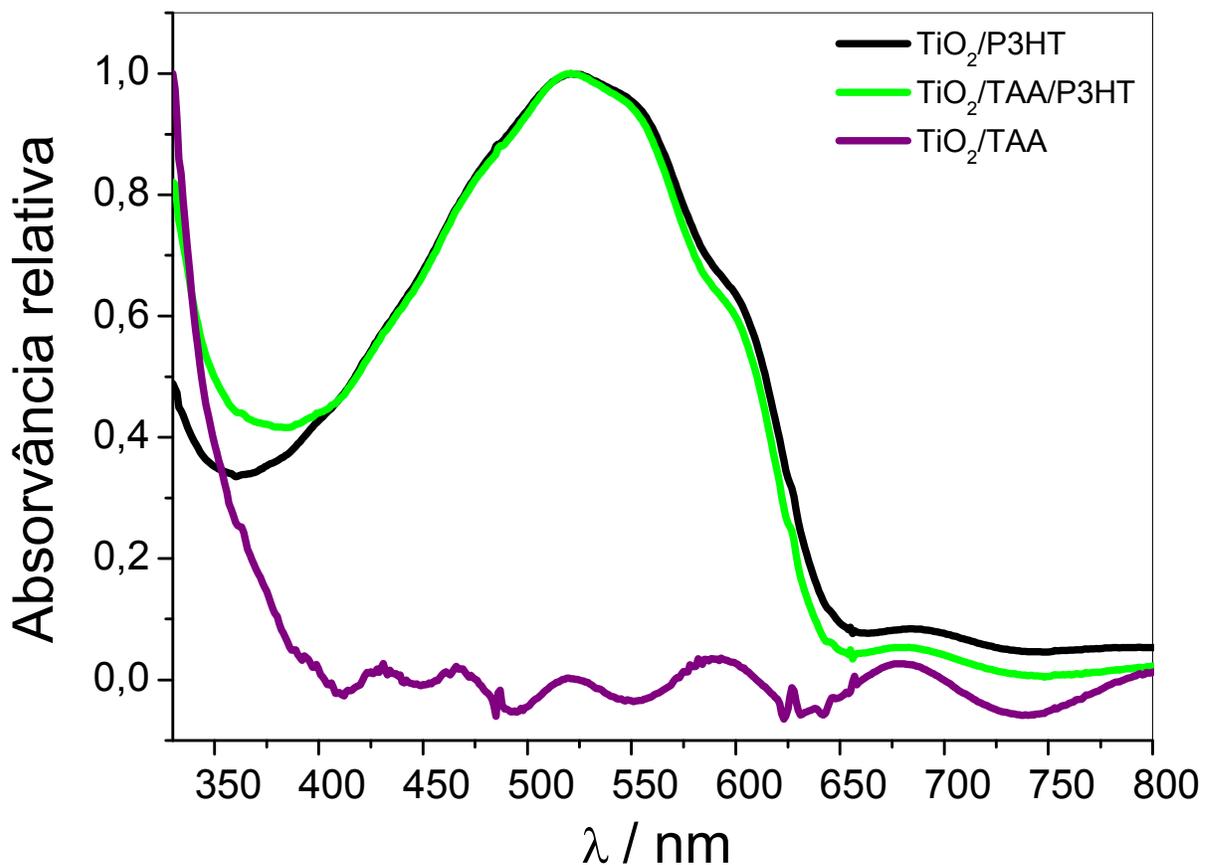


Figura II-14 – Espectros de absorção de filmes suportados em vidro FTO com TiO_2/TAA , $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ e $\text{TiO}_2/\text{TAA}/\text{P3HT}$.

Medidas de emissão a partir da excitação dos mesmos filmes a 550 nm também foram efetuadas (Figura II-15), mostrando diferentes perfis para o filme modificado, na configuração

TiO₂/TAA/P3HT. O comprimento de onda máximo de emissão sofre um deslocamento para o azul (menores comprimentos de onda), indicando uma diminuição do comprimento da conjugação no polímero.

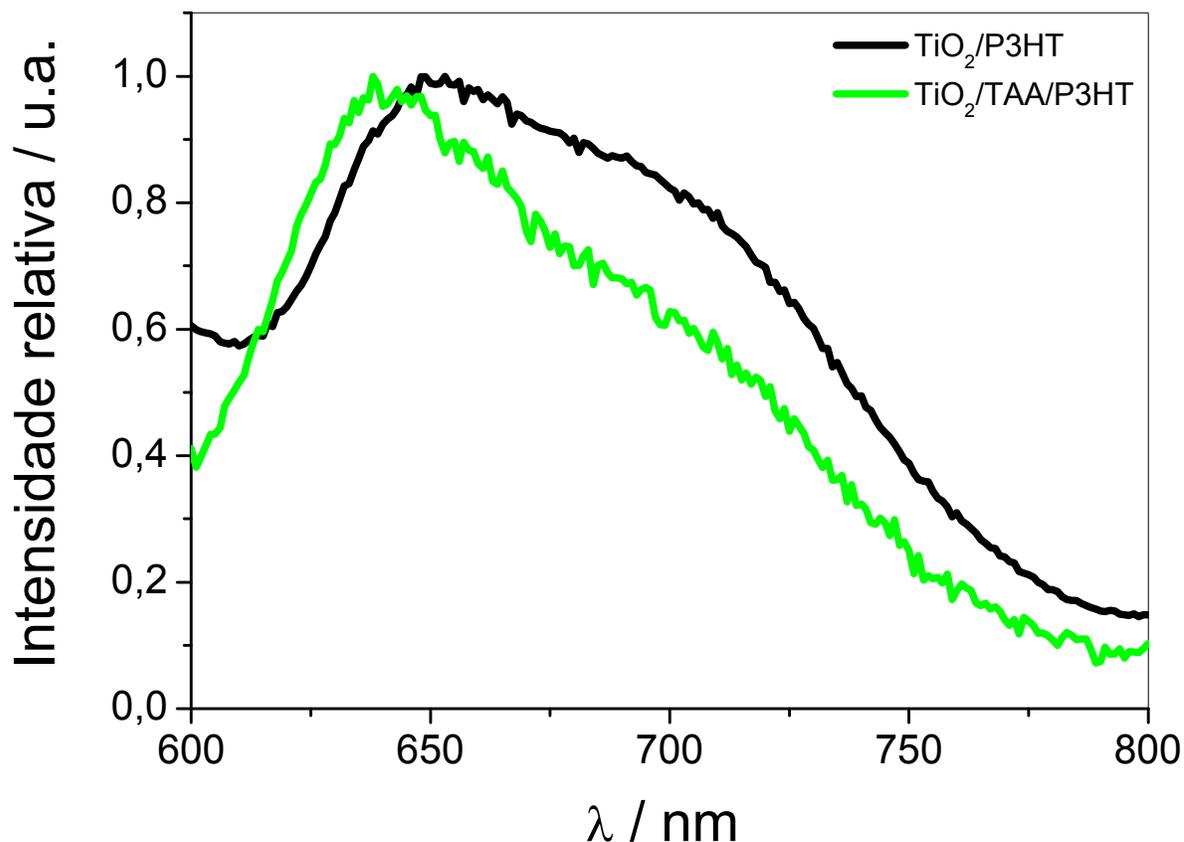
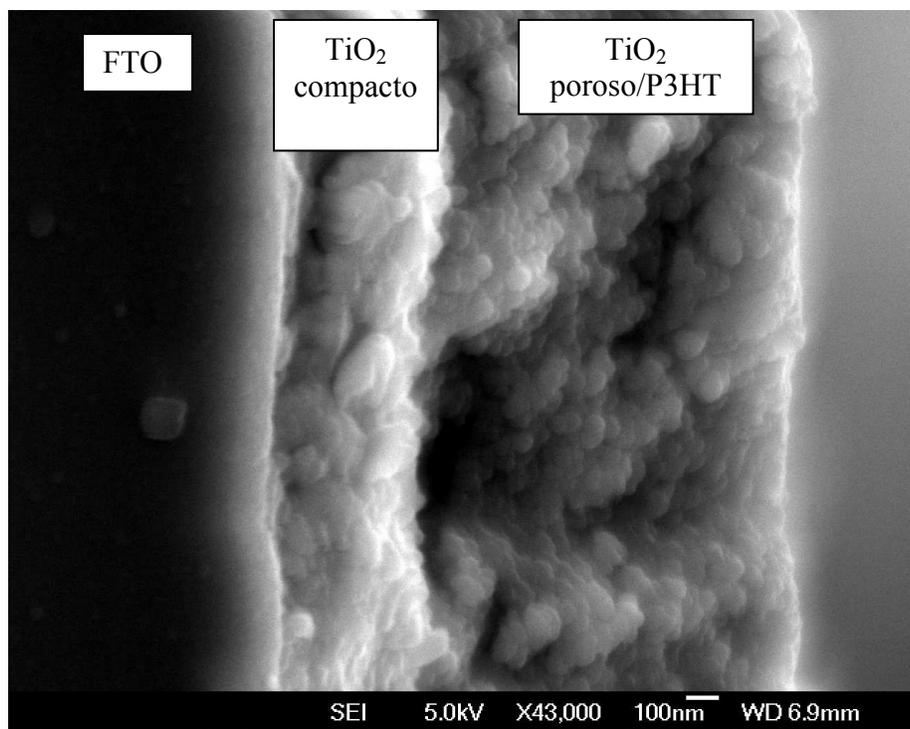


Figura II-15 - Espectros de emissão de filmes suportados em vidro FTO com TiO₂/P3HT e TiO₂/TAA/P3HT.

Este resultado permite a consideração de que para os filmes modificados as interações $\pi - \pi$ entre as cadeias poliméricas é desfavorecida, explicado pelo contato mais íntimo com a superfície da nanopartícula. Este contato mais íntimo provocaria distorções na cadeia polimérica, diminuindo a planaridade e, portanto, diminuindo a ocorrência de uma acomodação mais efetiva das cadeias. Embora as imagens de FEG-SEM não mostre diferenças de contraste entre o TiO₂ e o P3HT nas amostras sem modificação e modificada (Figura II-16), pode-se considerar tal suposição em virtude da análise dos dados já discutidos anteriormente.

a



b

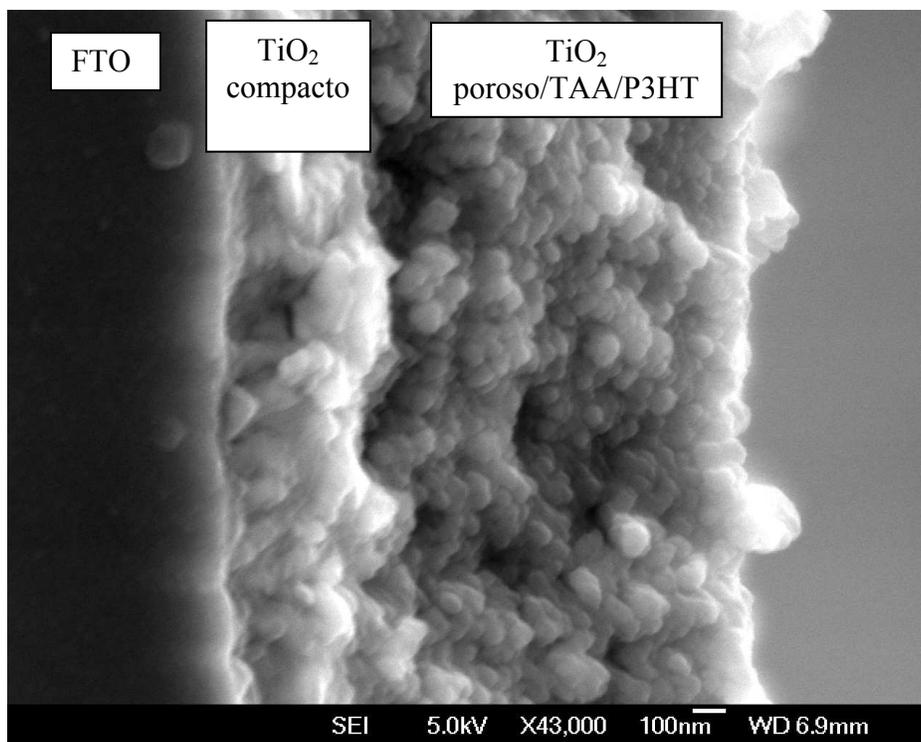


Figura II-16 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM) de amostras clivadas em N_2 líquido para as configurações (a) $TiO_2/P3HT$ e (b) $TiO_2/TAA/P3HT$. As imagens de FEG-SEM foram obtidas no LNNano/CNPEM em Campinas, operado pelo Dr. João E. Benedetti.

As propriedades fotovoltaicas foram avaliadas em curvas corrente-potencial (IV) de dispositivos montados com filmes de TiO_2 /polímero sem e com modificação interfacial com TCA, TAA e TDA, como apresentado na Figura II-17. As células solares possuem configuração invertida, composto por vidro FTO, TiO_2 compacto, TiO_2 poroso com ou sem adsorção da moléculas TCA, TAA e TDA, P3HT infiltrado no filme poroso, PEDOT:PSS e ouro evaporado termicamente.

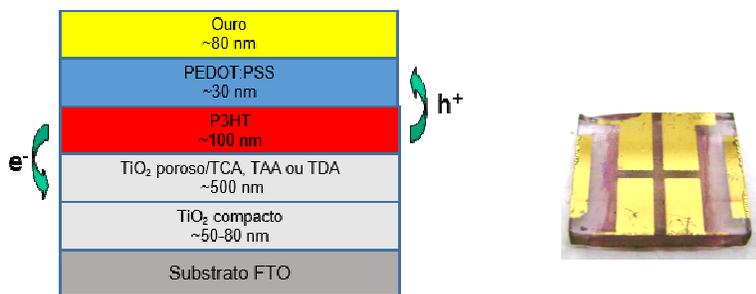
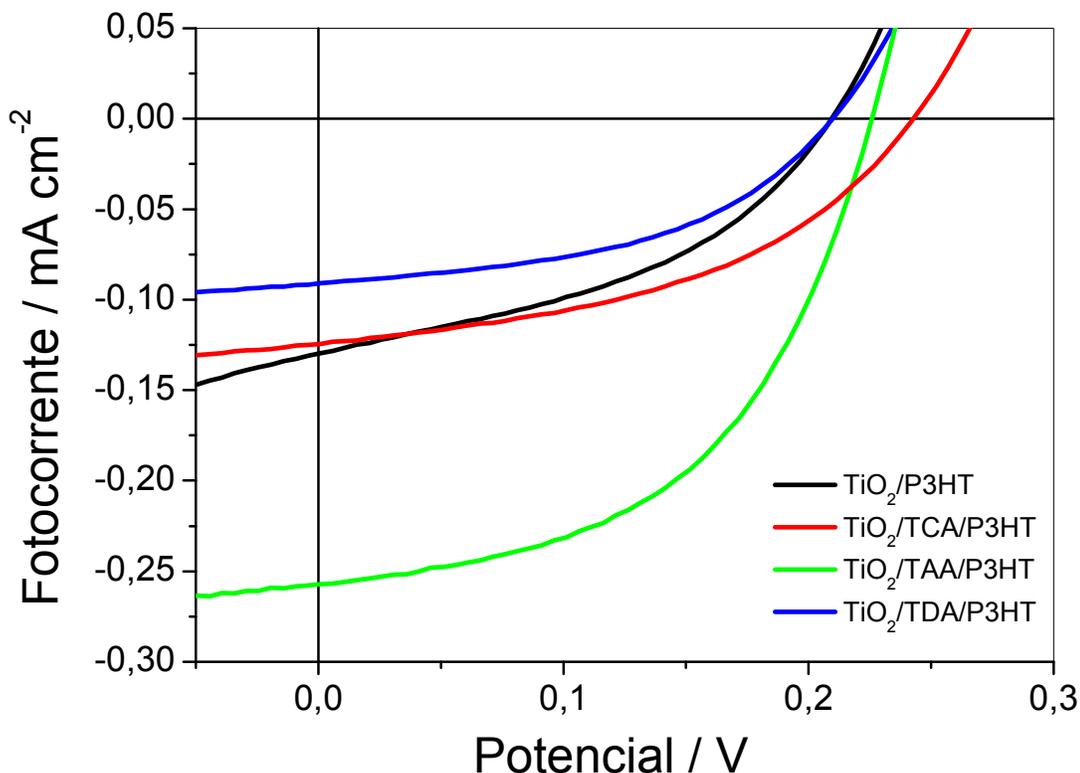


Figura II-17 – Curvas IV de células solares invertidas de $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ sem modificação (preto) e com TCA (vermelho), TAA (verde) e TDA (azul) como modificadores interfaciais, sob iluminação de um sol AM 1.5 (100 mW cm^{-2}). Abaixo, um esquema e imagem da célula solar invertida. As células solares foram montadas e caracterizadas no ICIQ – Tarragona/Espanha, sob a supervisão do Prof. Dr. Emilo Palomares.

A partir da análise dos parâmetros obtidos na Tabela II-1, é possível observar que o dispositivo de controle sem modificação mostrou o menor V_{OC} , provavelmente pela alta taxa de recombinação. Esse resultado é consistente com outros estudos reportados [64,84,85], em que dispositivos de $TiO_2/P3HT$ também apresentaram baixos valores de V_{OC} . A inserção de moléculas de TDA como modificador levou a um desempenho inferior na geração de fotocorrente, relacionado diretamente com a menor separação de carga na interface e o pior contato (caráter hidrofílico da superfície). Essas conclusões são suportadas pelas medidas de ângulo de contato com água e TAS apresentadas anteriormente, em que o filme de TiO_2 sem modificação apresentou ângulo de contato com água de $6,88^\circ$ (menor hidrofobicidade) e baixa intensidade no TAS para o monitoramento de pólarons no P3HT (menor número de polárons gerados).

Tabela II-1 – Parâmetros fotovoltaicos obtidos a partir de células solares invertidas de $TiO_2/P3HT$ sem modificação e com TCA, TAA e TDA como modificadores interfaciais, sob iluminação de um sol AM 1.5 (100 mW cm^{-2}).

	$I_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{OC} / V	FF	$\eta / \%$
$TiO_2/P3HT$	$0,13 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,001$	$0,41 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,03$
$TiO_2/TCA/P3HT$	$0,12 \pm 0,03$	$0,24 \pm 0,003$	$0,47 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,004$
$TiO_2/TAA/P3HT$	$0,26 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,001$	$0,51 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,003$
$TiO_2/TDA/P3HT$	$0,09 \pm 0,002$	$0,21 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,003$

As modificações de interface com moléculas de TCA e TAA levam a um aumento na eficiência das células solares quando comparadas com o $TiO_2/P3HT$. Nesses dispositivos, o aumento no V_{OC} após a modificação interfacial pode ser atribuída à recombinação reduzida de portadores de carga [86], condizente com as conclusões obtidas com os valores de dipolo obtidos para as moléculas TCA e TAA, 8,39 e 4,86 D respectivamente. Os dois dipolos possuem o mesmo sentido, em que o grupo carboxílico está apontado para a superfície do óxido e o anel de tiofeno para o P3HT. Microscopicamente, esse ambiente cria um ambiente em que o aumento do V_{OC} é favorecido em virtude da direção e sentido de dipolo. Esse efeito torna-se mais expressivo quando o TCA é usado, e o V_{OC} aumenta de 200 mV para 240 mV, promovendo um aumento na eficiência do dispositivo de 0,01% para 0,03% comparado com a célula solar sem modificação.

Além disso, utilizando TAA como modificador foi observado o dobro do valor de fotocorrente em comparação à superfície não modificada. Em relação ao TCA, o menor dipolo apresentado pela molécula TAA poderia ter relação direta com a diferença de I_{SC} obtida nos dispositivos. Entretanto, como o efetivo dipolo da molécula na interface também depende do ângulo de inclinação em relação à superfície de TiO_2 e a densidade de moléculas ligadas [78], acredita-se que a ângulo do TAA ligado favoreça a separação de éxcitons no polímero pela maior proximidade entre os materiais. Além disso, não pode-se ignorar que o grupo $-CH_2-$ presente a mais na molécula TAA, representa um aumento na resistência presente na interface, tendo seu efeito mais expressivo na R_{SHUNT} (Equação I-5) que é desejável para redução da recombinação entre os elétrons injetados no TiO_2 e os buracos residuais no P3HT.

Correlacionando o resultado das células solares com a análise das imagens na Figura II-16 é possível inferir que os efeitos fotofísicos e fotovoltaicos observados com a modificação são de natureza interfacial. Isso porque é possível observar que não há diferenças no intumescimento dos filmes e na penetração dos poros pelo polímero P3HT, sendo a molécula TAA responsável por uma melhor compatibilidade dos materiais e, conseqüentemente, uma melhor eficiência na transferência de carga do P3HT para o TiO_2 .

II.3.3 Estudos com nanopartículas de TiO_2 com morfologia esférica e bastão em nanocompósitos

Os resultados mostrados até aqui garantiram uma melhora na interface $TiO_2/P3HT$, entretanto não foi suficiente para obter dispositivos com valores de eficiência comparáveis a outros trabalhos reportados [16,76]. Para isso, foi inserido o modificador e corante N719, com estrutura química na Figura II-18, usualmente aplicado em DSSC. Além disso, foram efetuadas otimizações das células solares com o corante. Os resultados mostraram que as espessuras ótimas para o a camada porosa de TiO_2 e P3HT foram 200 e 170 nm, respectivamente. Os detalhes desse estudo encontram-se no Anexo 3.

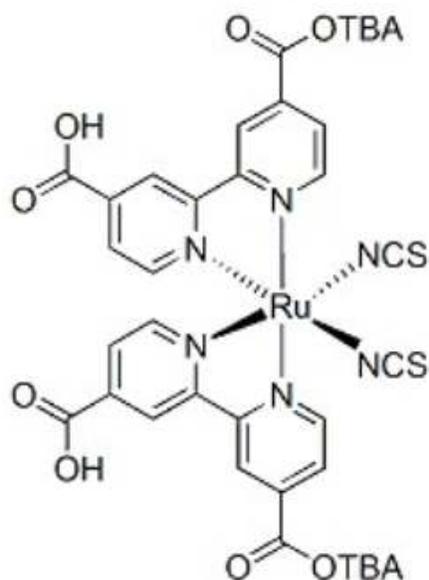


Figura II-18 – Estrutura química do corante N719 - cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato)rutenato(II) de bis(tetrabutílamônio) ($\text{RuL}_2(\text{NCS})_2(\text{TBA})_2$, onde L = 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato e TBA = tetrabutílamônio).

A partir das considerações de que o caminho rígido promovido pelo filme nanoparticulado de TiO_2 permite uma percolação efetiva para o transporte de elétrons, torna-se também primordial a melhoria do transporte de buracos no polímero. Trabalhos relatam que a inserção de materiais coletores de elétrons melhora no transporte desses portadores por meio de uma dissociação efetiva do éxciton *in situ*, sem necessidade da migração até a interface do material [87,88]. Baseado em tais dados experimentais, a inserção de nanopartículas de TiO_2 na camada de P3HT foi proposta para investigação dos efeitos do material tanto na forma esférica como em bastões.

A rota sintética escolhida para a síntese de partículas de TiO_2 foi a desenvolvida por Cozzoli *et al.* [69], em que o crescimento da rede Ti-O-Ti ocorre pela hidrólise e a reação de policondensação. Na primeira etapa de hidrólise um hidroxialcóxido instável é produzido – $\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{OR})_{4-x}$ – com a ocorrência da segunda etapa de policondensação e eliminação de água ou álcool, representadas na Figura II-19.

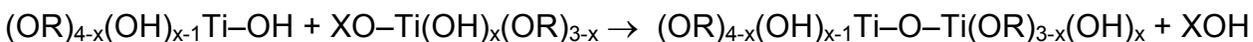


Figura II-19 – Representação das reações químicas para hidrólise e policondensação no crescimento de partículas de TiO₂.

Na síntese realizada, a hidrólise do precursor com ácido oléico é lenta. Essa característica permite somente que grupos –OR mais expostos possam ser hidrolizados. Essa reatividade seletiva favorece o crescimento anisotrópico, garantindo um crescimento unidirecional das partículas. Já a hidrólise lenta gerada pela esterificação do ácido oléico com o etileno glicol permite a formação de nanoesferas.

Os difratogramas das nanopartículas de TiO₂ sintetizadas encontram-se na Figura II-20. A partir da análise comparativa, é possível identificar picos em 25,3°, 37,8° e 48,0° atribuídos à estrutura anatase do TiO₂, conforme ficha JCPDS, respectivamente para os planos (101), (004) e (200). Para a partícula esférica, os picos mostram-se alargados devido à pequena dimensão da nanopartícula esférica sintetizada, enquanto para a forma em bastão os picos são bem definidos em decorrência da razão de aspecto dessas partículas.

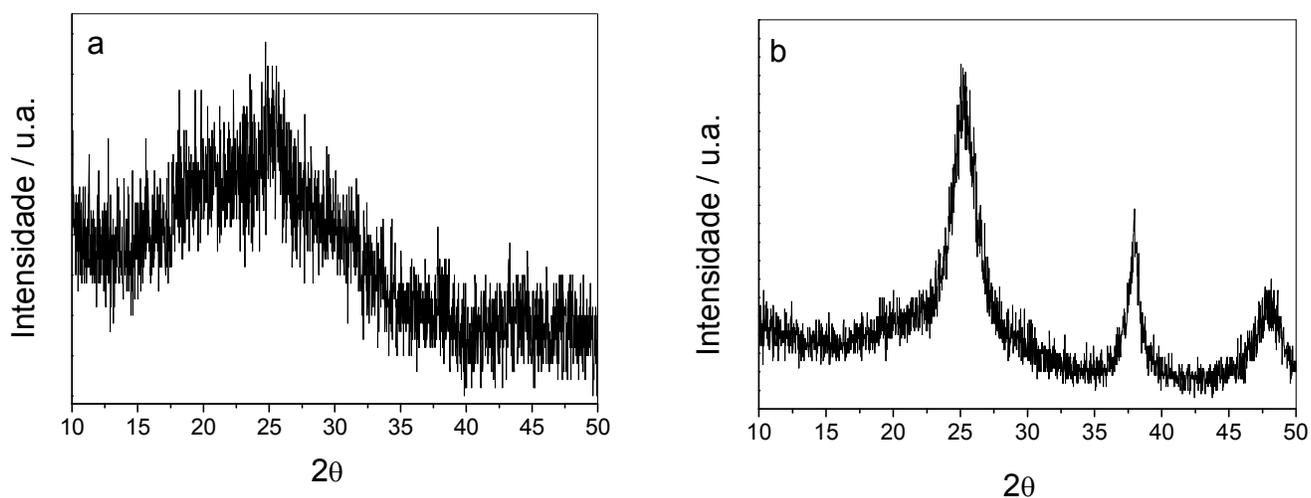


Figura II-20 –Difratogramas de raios-X das nanopartículas de TiO₂ na forma (a) esférica (TiO₂ NE) e (b) bastão (TiO₂ NB).

Medidas de espectroscopia Raman também confirmaram os modos vibracionais referente à fase anatase do TiO_2 presente em ambas amostras. A fase anatase possui seis modos ativos no Raman (A_{1g} , 2 B_{1g} e 3 E_g) [89], dos quais quatro foram identificados, principalmente para a amostra com nanobastões. Os seis modos permitidos aparecem em 144 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}), 519 cm^{-1} (B_{1g}) e 639 cm^{-1} (E_g), entretanto somente os modos E_g em 197 cm^{-1} e B_{1g} em 519 cm^{-1} não aparecem no espectro da amostra. Para a amostra com nanoesferas, somente o modo E_g em 144 cm^{-1} pode ser atribuído. A ausência das bandas nas amostras pode ser reflexo de suas baixas dimensões, pois as intensidades dos sinais diminuem com o decréscimo do tamanho das partículas.

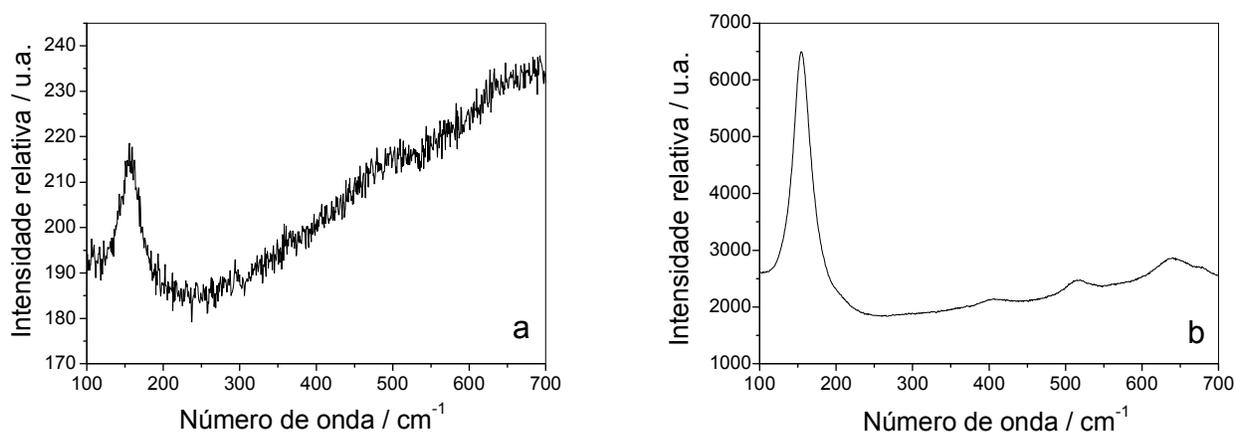


Figura II-21 – Espectros Raman das nanopartículas de TiO_2 na forma (a) esférica (TiO_2 NE) e (b) bastão (TiO_2 NB).

A partir da síntese e caracterização das partículas de TiO_2 nas duas morfologias, as mesmas tiveram seus ligantes de ácido oleico trocados pela molécula TAA. Na Figura II-22 são mostradas imagens de HR-TEM das nanopartículas sintetizadas e com o ligante TAA na superfície. O TiO_2 NE (a, b) e NB (c, d) possuem uma estrutura com defeitos e muito agregada, sendo difícil a observação isolada delas. Também, essas partículas tiveram o ligante ácido oleico trocado pela molécula TAA, que é menor e portanto permite uma maior agregação do material. Porém, as imagens apresentadas mostram partículas cristalinas e diferenciadas quanto às morfologias sintetizadas, sendo as suas dimensões determinadas somente em experimentos de SAXS apresentados posteriormente.

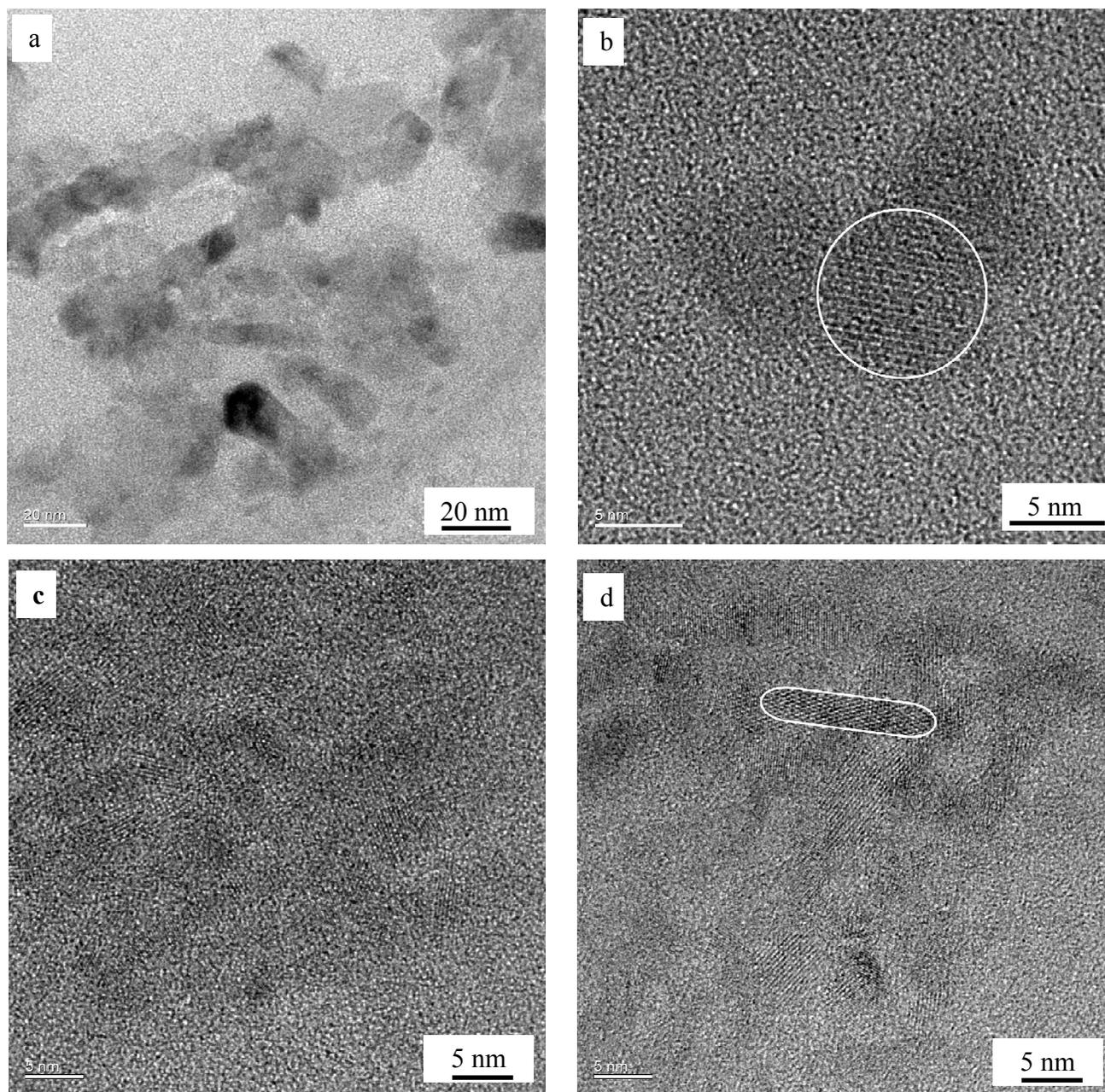


Figura II-22 – Imagens de HR-TEM das nanopartículas de TiO_2 sintetizadas nas formas (a, b) esférica (TiO_2 NE) e (c, d) bastão (TiO_2 NB/TAA). As partículas estão recobertas com TAA, um ligante com cadeia curta, permitindo uma agregação maior delas. A preparação das amostras envolveu a dispersão por ultrassom das partículas em clorofórmio e posterior deposição nas grades para HR-TEM.

Após a troca de ligante para a molécula TAA, o TiO_2 nas formas esférica e em bastão foram inseridas em filmes de heterojunção dispersa com P3HT para avaliação das suas propriedades. A absorção desses filmes com TiO_2 NE/TAA ou TiO_2 NB/TAA e P3HT são apresentadas na Figura II-23. No caso dos filmes estudados sobre o vidro condutor ITO, o máximo de absorção foi em 517 nm para o P3HT puro, ocorrendo deslocamento desse máximo

de absorção para menor energia, a 526 nm, para os filmes com 50 % em massa de TiO₂. O deslocamento foi observado para as duas morfologias, mostrando que a modificação facilita o empacotamento das cadeias poliméricas. O maior empacotamento resulta em transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de menor energia, resultando em dois máximos de absorção para o P3HT. Para esses filmes, o espectro de absorção não mostrou distinção após o tratamento térmico, mostrando que a interface modificada já proporciona maiores interações entre as cadeias. Uma maior extensão da conjugação também pode ser inferida desses dados, com maior número de elétrons π deslocalizados e uma menor energia entre os orbitais π e π^* [90,91]. Portanto o deslocamento observado para uma região espectral de menor energia é indicativo de que as cadeias de P3HT se tornaram mais planas, com extensão da conjugação efetiva [92]. Estudos teóricos indicam que a interface é capaz de induzir a cristalinidade do P3HT [39], em concordância com os resultados observados.

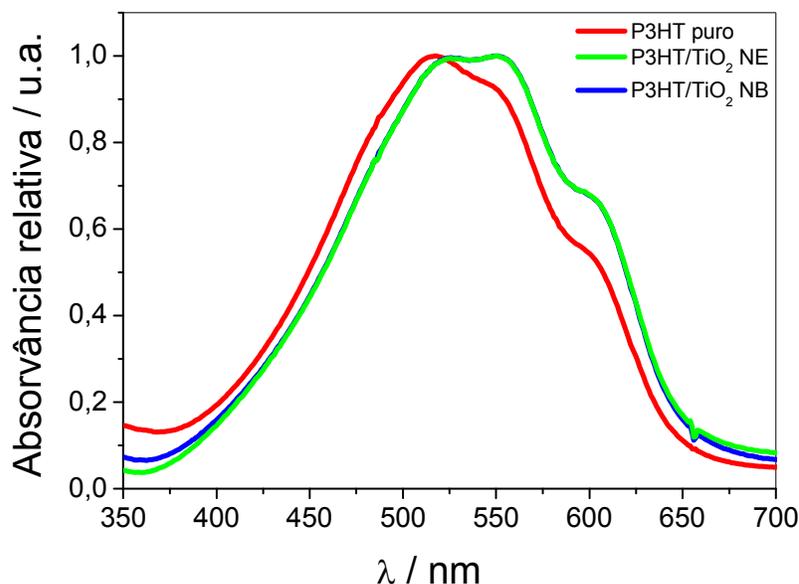


Figura II-23. Espectros de absorção de filmes de P3HT e nanocompósitos 1:1 de P3HT e nanopartículas esféricas e em bastão de TiO₂.

Outro dado retirado a partir dos espectros de absorção dos filmes é a estimativa do B_g . A energia que corresponde ao *band gap* (E_g) pode ser estimado a partir do rearranjo da Equação de Tauc e extrapolada para uma equação do tipo primeiro grau [11]:

$$\alpha = B (h\nu - E_g)^n / h\nu$$

Equação II-2

$$(\alpha h\nu)^n = B (h\nu - E_g)$$

Equação II-3

em que α é o coeficiente de absorção, B é uma constante, h é a constante de Planck, ν é a frequência de onda e n é o número de possíveis transições eletrônicas. Assim, quando $(\alpha h\nu)^n$ é igual a zero, $h\nu$ será igual à E_g . Essa estimativa corresponde a intercepção no eixo λ da borda da banda de absorção. Outra maneira fácil e prática, é a obtenção da E_g em eV a partir da relação a seguir:

$$E_g = 1240 / \lambda$$

Equação II-4

Com isso, os valores de E_g para o P3HT e os nanocompósitos com P3HT e TiO_2 NE ou TiO_2 NB/TAA são os demonstrados na Tabela II-2. A observação dos dados mostra que, apesar da inserção deslocar a banda de absorção para o vermelho, essa alteração não é suficiente para modificar o valor de E_g do P3HT.

Tabela II-2 – Energias de *band gap* (E_g) óptico obtidos a partir da intercepção do eixo λ na borda de absorção.

	λ / nm	E_g / eV
P3HT	719	1,7
P3HT/ TiO_2 NE	725	1,7
P3HT/ TiO_2 NB/TAA	725	1,7

Adicionalmente, análises de DRX dos nanocompósitos (Figura II-24) mostraram diferenças na cristalinidade do P3HT. Uma reflexão de primeira ordem (100) em $2\theta = 5^\circ$ é observada com alta intensidade no filme P3HT puro, relacionada com os planos lamelares formados pelo empilhamento $\pi - \pi$ [91,93]. O polímero também apresentou uma reflexão de segunda ordem (200) em $2\theta = \sim 13^\circ$, representando distâncias interplanares menores dentro das lamelas de P3HT [94]. Com a adição do TiO_2 é observado que a largura a meia-altura do pico (100) é diminuída com a inserção das nanopartículas enquanto que a do pico (200)

aumenta, com maior proporção para os nanobastões. Isso é um indicativo que o número de cristalitos no P3HT na direção (100) está diminuindo, em relação ao empilhamento entre cadeias adjacentes (detalhe na Figura II-24). Entretanto a intensidade relacionada a reflexões de segunda ordem no plano (200) aumenta com o TiO_2 . Este fato remete à interpretação de que a organização a curto alcance está aumentando, indicando que as cadeias interagem mais uma com as outras em curtas distâncias sem formar grandes agregados cristalinos. Para evitar erros, o plano (010) que representa o plano de cristalitos formados pelo empilhamento $\pi - \pi$ não foi utilizado para interpretação, visto que há sobreposição com o plano (101) do TiO_2 .

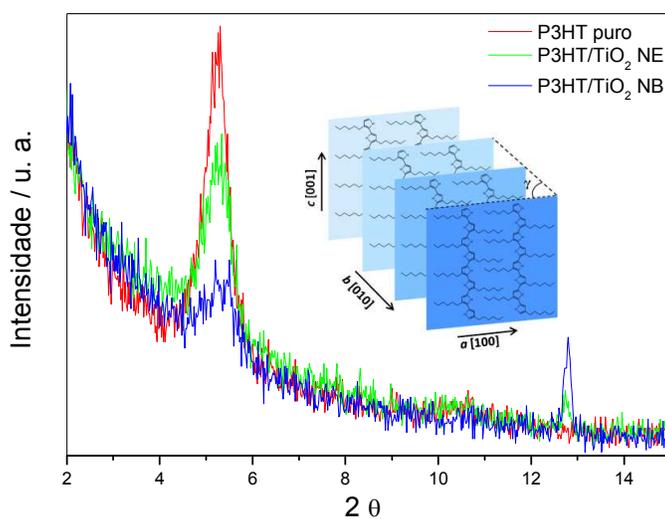


Figura II-24 - Difratogramas de raios-X de filmes de P3HT puro e com nanopartículas esféricas e em bastão sobre silício. No detalhe, a replicação da Figura I-16 para visualização do plano (100).

As propriedades fotoeletroquímicas dos componentes também foram avaliadas em medidas de voltametria cíclica, potenciometria e amperometria em claro e/ou escuro. A técnica de voltametria cíclica é recomendada para estimar os valores dos níveis de energia para polímero conjugados [95] e, neste trabalho, será estendido para os nanocompósitos. A Figura II-25 mostra a voltametria cíclica de filmes de P3HT puro e dos nanocompósitos com TiO_2 NE/TAA e TiO_2 NB/TAA. É importante destacar que a área geométrica dos filmes de P3HT puro e de TiO_2 com P3HT são iguais à área do contraeletrodo. Porém, como a superfície do polímero é rugosa, a área superficial dos filmes podem ser diferentes entre si, além de serem maiores que a área do contraeletrodo. Também, é possível observar nos voltamogramas que as áreas correspondentes aos filmes de TiO_2/TAA e P3HT (tanto NE e NB) mostram

densidades de correntes maiores, o que pode ser indicativo de uma melhor dissociação de éxcitons no polímero pelo mecanismo proposto na Figura II-25.

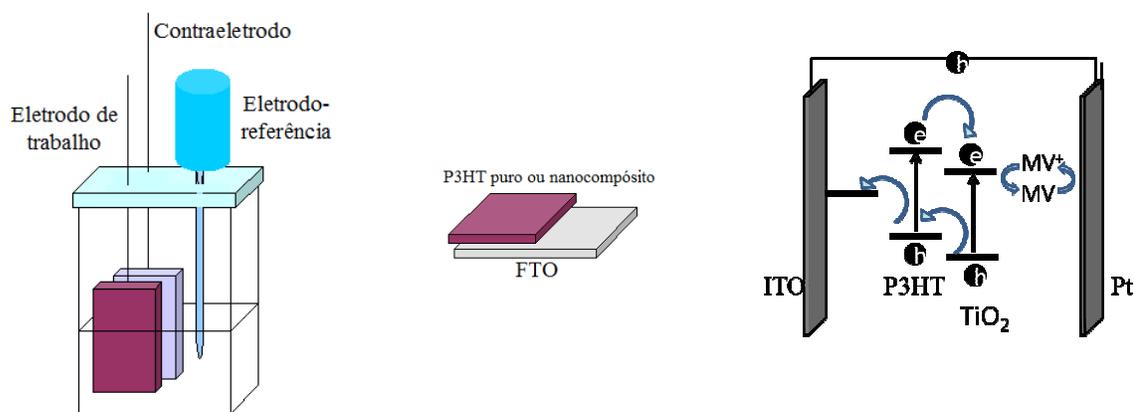
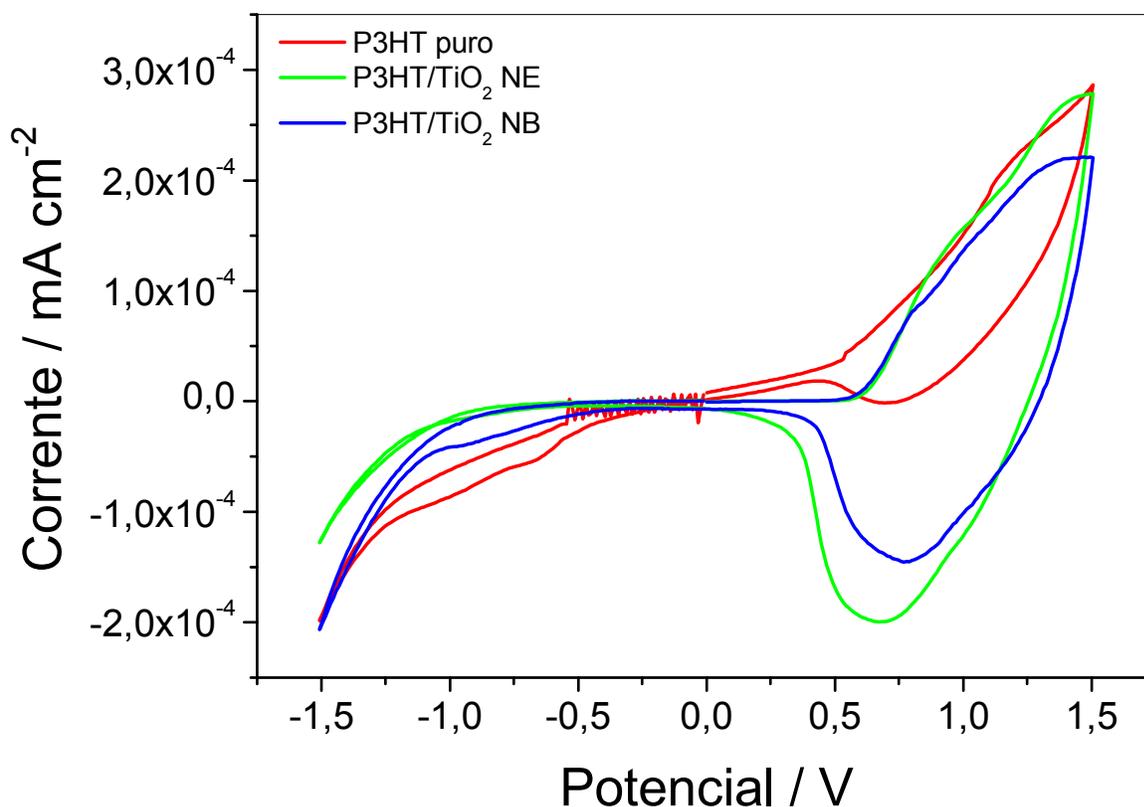


Figura II-25 – Voltametria cíclica de filmes de P3HT puro, P3HT/TiO₂ em nanoesferas (NE) e nanobastões (NB/TAA) imersos em solução 0,1 mol L⁻¹ de tetrafluorborato de tetrabutilamônio em acetonitrila, com potenciais apresentados em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl e velocidade de varredura de 30 mV s⁻¹. O contraeletrodo utilizado foi uma placa de platina, o eletrodo-referência foi Ag/AgCl e os eletrodos de trabalho foram os filmes de P3HT ou dos nanocompósitos (1 cm²) imersos em uma solução de eletrólito com 0,1 mol L⁻¹ de KCl como eletrólito suporte e 50 mmol L⁻¹ de dicloreto de *N,N'*-dimetil-4,4'-bipiridina (MV, conhecido também por metilviologênio) como par redox. Abaixo, é apresentado um esquema da célula fotoeletroquímica utilizada.

A estimativa de energia do HOMO é feita a partir do potencial de oxidação (E_{OX}) dos voltamogramas expresso em relação ao vácuo (E_{VAC}). Para isso, primeiro converte-se o potencial de oxidação ($E_{Ag/AgCl}$) com as equações abaixo, utilizando a intermediação do eletrodo padrão de hidrogênio (E_{SHE}).

$$E_{SHE} = E_{VAC} + 4,6 \quad \text{Equação II-5}$$

$$E_{Ag/AgCl} \approx E_{SHE} - 0,2 \quad \text{Equação II-6}$$

$$E_{Ag/AgCl} \approx E_{VAC} + 4,4 \quad \text{Equação II-7}$$

Com o E_{OX} , pode-se então determinar o potencial de oxidação em relação ao vácuo (E_{OX}') com a seguinte Equação II-8

$$E_{OX}' = E_{OX} + E_{Ag/AgCl} = E_{OX} + E_{VAC} + 4,4 \quad \text{Equação II-8}$$

Assumindo que $E_{VAC} = 0$, a energia do HOMO (E_{HOMO}) em Volts é dada pela Equação II-9, em que q é a carga elementar do elétron.

$$E_{HOMO} = E_{OX}' \times q \quad \text{Equação II-9}$$

Assim, a E_{HOMO} em elétron-volt (eV) pode ser expressa por:

$$E_{HOMO} = E_{OX}' = E_{OX} + 4,4 \quad \text{Equação II-10}$$

Tabela II-3 - Estimativa das energias de HOMO e LUMO, E_{HOMO} e E_{LUMO} para os filmes estudados.

	E_g / eV	$E_{\text{OX}} / \text{V}^*$	$E_{\text{HOMO}} / \text{eV}$	$E_{\text{LUMO}} / \text{eV}$
P3HT	1,7	0,35	4,8	3,1
P3HT/TiO ₂ NE	1,7	0,59	5,0	3,3
P3HT/TiO ₂ NB/TAA	1,7	0,59	5,0	3,3

* O potencial obtido para E_{OX} é *versus* Ag/AgCl e corresponde a extrapolação de uma reta tangente à curva referente ao início da oxidação do material.

A análise da Tabela II-3 mostra que apesar das amostras possuírem valores de E_g iguais, os valores de energia para os níveis do HOMO e LUMO se diferenciam em 0,2 eV para os nanocompósitos com TiO₂ NE/TAA e TiO₂ NB/TAA. Esse abaixamento das bandas poderia favorecer uma melhor transferência de carga, considerando que o HOMO e o LUMO ficam mais alinhados com a BV e BC do TiO₂. Uma proposta para o alinhamento das bandas na heterojunção é apresentada na Figura II-26.

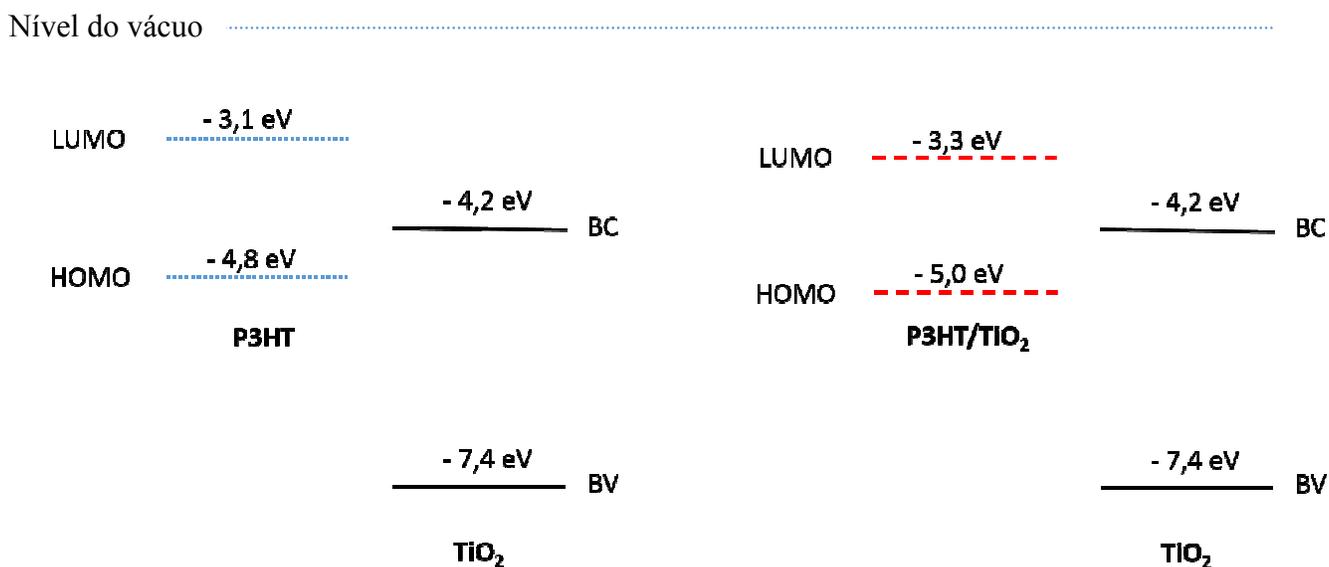


Figura II-26 – Esquema dos diagramas de energia envolvendo heterojunções TiO₂/P3HT e TiO₂/P3HT/TiO₂ NE ou P3HT/TiO₂ NB/TAA.

Na Figura II-27 são apresentadas medidas de cronopotenciometria com a variação do V_{OC} para os filmes em função do tempo. As medidas foram realizadas a partir da imersão dos mesmos na solução do eletrólito, seguida por dois intervalos de exposição à irradiação (100 mW cm⁻²).

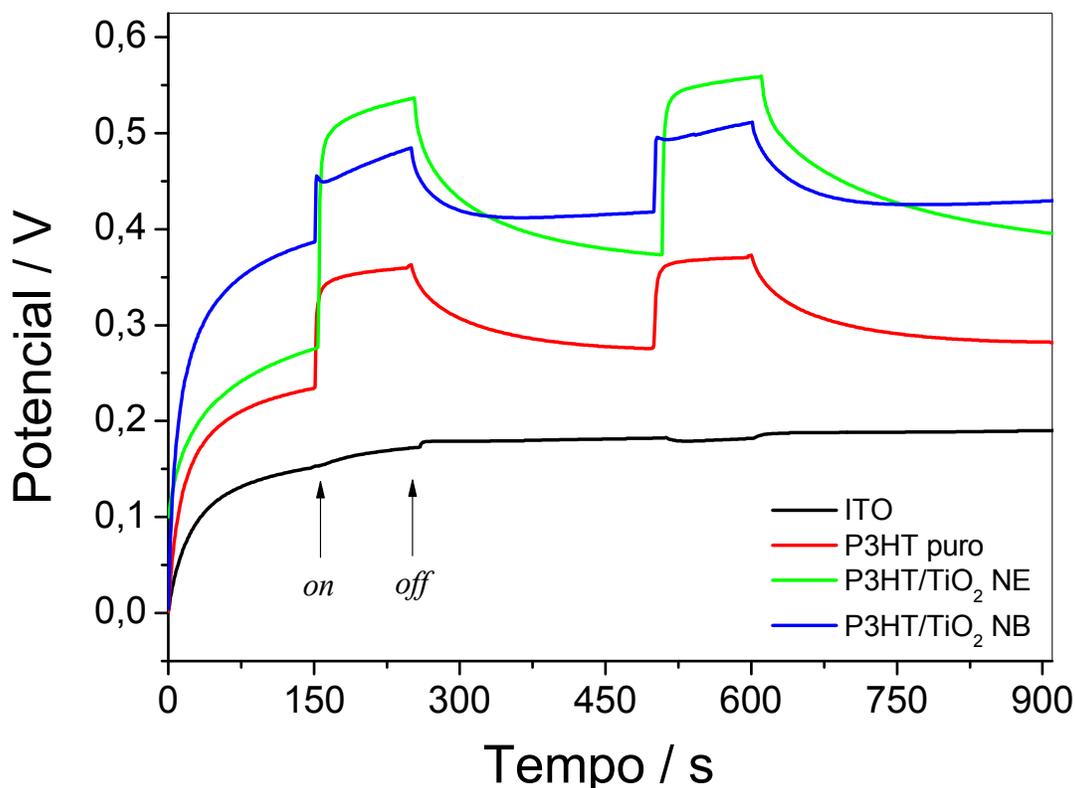


Figura II-27 – Cronopotenciometria de filmes imediatamente imersos em solução de eletrólito em um sistema de três eletrodos. O contraeletrodo utilizado foi uma placa de platina, o eletrodo-referência foi Ag/AgCl e os eletrodos de trabalho foram os filmes de P3HT ou dos nanocompósitos (1 cm²) imersos em uma solução de eletrólito com 0,1 mol L⁻¹ de KCl como eletrólito suporte e 50 mmol L⁻¹ de dicloreto de *N,N'*-dimetil-4,4'-bipiridina (MV, conhecido também por metilviologênio) como par redox.

As medidas revelaram que os valores de potencial no escuro e no claro se mantiveram estáveis. A medida com ITO somente mostrou que o vidro condutor gera um baixo valor de V_{OC} quando comparado com os filmes de P3HT, além de não apresentar fotoatividade. Os maiores valores de V_{OC} foram observados para os filmes de P3HT/TiO₂, tanto para situações de claro e escuro, com valores maiores para o sistema com TiO₂ NE/TAA. O tempo de resposta após a imersão dos eletrodos na solução foi relativamente lento, maior que 200 segundos. Possivelmente, isso se deve a heterogeneidade dos filmes poliméricos devido à distribuição das fases orgânica e inorgânica, o que causa diferenças nas cinéticas para o equilíbrio entre a superfície do filme e a solução.

Em geral, sob iluminação a 100 mW cm⁻², os filmes de P3HT e dos nanocompósitos apresentaram uma cinética rápida de resposta à irradiação. Como os filmes possuem valores de espessura (~ 170 nm) e absorvidade próximas, acredita-se que a presença tanto de TiO₂

NE/TAA ou TiO₂ NB/TAA aumenta a fotoatividade do polímero, visto que somente o P3HT tem absorção no espectro visível. Para todos os filmes com TiO₂, a irradiação resultou em valores mais positivos de V_{OC}, sugerindo a ocorrência de uma separação de cargas mais efetiva. Entretanto, apesar da presença de um semiconductor tipo-*n* (TiO₂), os nanocompósitos mostraram propriedades semicondutoras do tipo-*p* semelhantes ao filme com P3HT. Também, os dois ciclos testados tiveram o tempo de resposta e fotopotencial gerado reproduzíveis, com uma cinética lenta quando os filmes são retirados da iluminação. Essa característica foi mais evidente para os filmes de P3HT puro e P3HT/TiO₂ NE/TAA.

A confirmação do aumento da atividade semicondutora do tipo-*p* fica mais evidente quando as medidas de cronoamperometria são analisadas em intervalos de claro e escuro, apresentadas na Figura II-28.

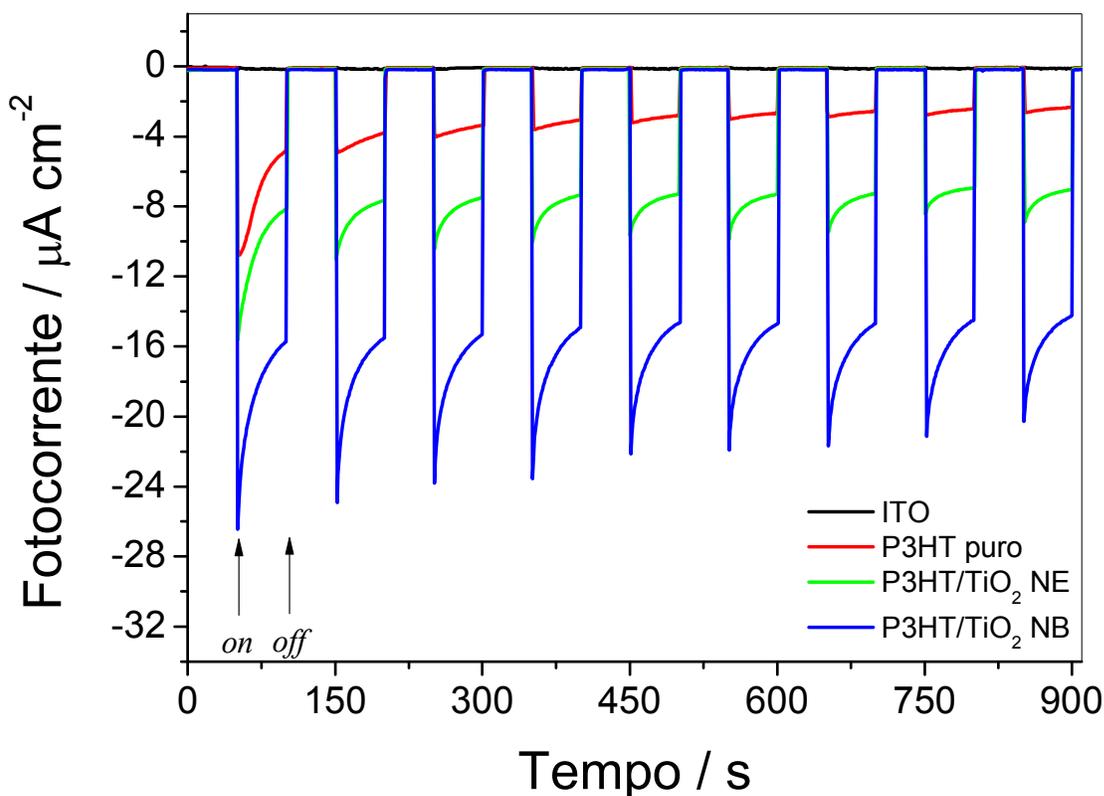


Figura II-28 - Cronoamperometria de filmes imediatamente imersos em solução de eletrólito em um sistema de três eletrodos. O contraeletrodo utilizado foi uma placa de platina, o eletrodo-referência foi Ag/AgCl e os eletrodos de trabalho foram os filmes de P3HT ou dos nanocompósitos (1 cm²) imersos em uma solução de eletrólito com 0,1 mol L⁻¹ de KCl como eletrólito suporte e 50 mmol L⁻¹ de dicloreto de *N,N'*-dimetil-4,4'-bipiridina (MV, conhecido também por metilviologênio) como par redox.

Para os filmes fotoativos de P3HT puro e nanocompósitos observa-se uma fotocorrente catódica transiente com um valor máximo e um decaimento exponencial, até a sua estabilização. Nos próximos ciclos são observadas fotocorrentes transientes menores seguida de estabilização até um valor constante, mostrando a ausência de fotodegradação nessas condições experimentais. Esse comportamento é associado à ocorrência de recombinação de portadores foto gerados causados por armadilhas/defeitos na cadeia polimérica [96]. Para as amostras com TiO_2 , a fotocorrente gerada representou uma amplificação da medida com o P3HT, demonstrando um aumento nas propriedades semicondutoras do tipo- p para os filmes híbridos, correlacionado fortemente com a interação interfacial entre os materiais [39]. As nanopartículas TiO_2 NE/TAA e TiO_2 NB/TAA mostraram-se como centros dissociadores de éxcitons.

Além disso, as correntes medidas sob iluminação mostraram relativa reprodutibilidade em todo o intervalo testado. Comparando-se as diferentes morfologias de TiO_2 , acredita-se que a maior razão de aspecto dos nanobastões (anisotropia estrutural intrínseca) favorece uma maior rugosidade da superfície e portanto uma maior área de contato entre o filme e a solução. Além disso, não pode-se descartar que existe uma combinação entre capacidade de dissociação do éxciton, taxas de separação de carga e mobilidade de portadores, como mostrado por Lee *et al.* [39]. Neste trabalho são mostrados que misturas de esferas com polímero devem ter maior dissociação e separação de cargas, entretanto com menores mobilidades de carga, levando a uma confluência de fatores para o bom desempenho (comparando-se diâmetros similares de esfera e bastão). Dessa forma, por um efeito maior da necessidade de um número reduzido de saltos de elétrons entre partículas, o filme de P3HT/ TiO_2 NB/TAA gerou maiores valores de fotocorrente. A Figura II-29 mostra uma imagem demonstrando o número de saltos para uma mesma distância, considerando nanoesferas e nanobastões.

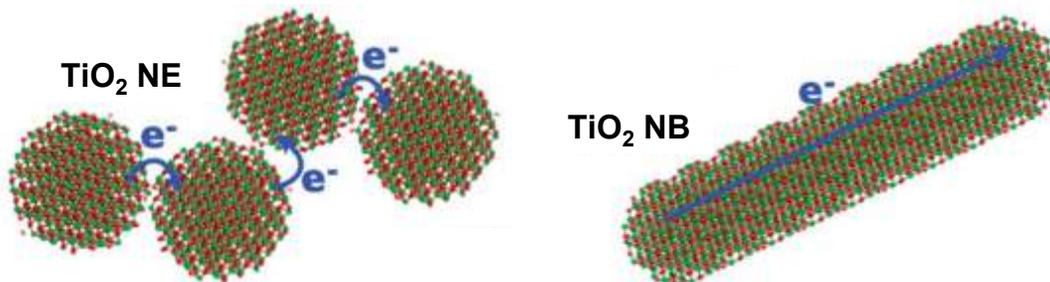


Figura II-29 – Representação da difusão de elétrons em nanoesferas e nanobastão de TiO_2 [39].

Para investigar a morfologia dos filmes foram obtidas imagens de microscopia de força atômica (AFM), apresentadas na Figura II-30. As imagens mostram que a rugosidade é alta em todas as amostras (Tabela II-4), demonstrando que a rugosidade apresentada pelo filme nanoporoso é dominante nas superfícies final apresentada pelo dispositivo. Essa característica torna esse sistema com alturas superficiais heterogêneas para a disposição final do eletrodo superior de ouro. Assim, quando aplicados em células solares, esses eletrodos acabavam por levar, frequentemente, à obtenção de dispositivos em curto-circuito.

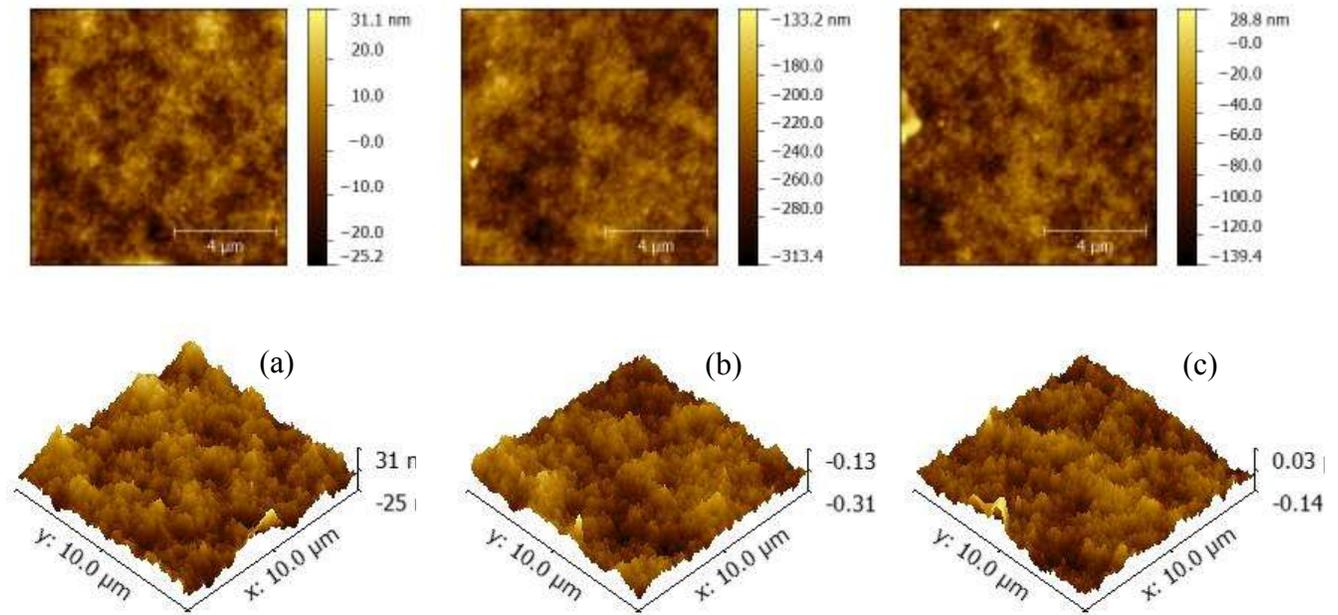


Figura II-30 – Imagens de AFM para filmes de TiO₂ nanoporoso recoberto com (a) P3HT, (b) P3HT/TiO₂ NE e (c) P3HT/TiO₂ NB/TAA.

Além da rugosidade, os valores na Tabela II-4 obtidos para área superficial mostra valores próximos, sem indicativo de diferenças no preenchimento dos poros no filme de TiO₂.

Tabela II-4 – Parâmetros obtidos a partir da análise de AFM.

	Rugosidade superficial média (Ra) / nm	Rugosidade media quadrática (Rms) / nm	Área superficial / μm ²
P3HT	53,4	60,9	100,548
P3HT/TiO ₂ NE/TAA	58,4	69,0	101,424
P3HT/TiO ₂ NB/TAA	34,6	44,8	101,658

A técnica de Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) também foi utilizada no modo transmissão para investigação morfológica dos filmes depositados sobre *Kapton* pelo método de *casting*. Os filmes apresentaram aparência uniforme e foram analisados na linha SAXS1 do LNILS. A técnica de SAXS permite obter informações estruturais sobre dos sistemas, assim como o raio de giro e forma dos centros espalhadores. Na Figura II-31 é apresentada a curva de espalhamento para o filme de P3HT puro, em que é possível observar dois regimes estruturais diferentes. O parâmetro estrutural obtido foi o raio de giro (R_g) obtido de uma região da curva de espalhamento em que os valores de q são muito pequenos. Nessa região de decaimento exponencial, a aproximação de Guinier é válida, podendo-se extrair o tamanho da partícula através da Lei de Guinier que depende do R_g . A Equação II-11 mostra essa relação [97].

$$I(q) = N_p n_e^2 \exp(-q^2(R_g^2/3))$$

Equação II-11

em que I é a intensidade de espalhamento, N_p é o espalhamento independente das partículas, n_e é a densidade das partículas, q é o vetor de espalhamento e R_g é o raio de giro.

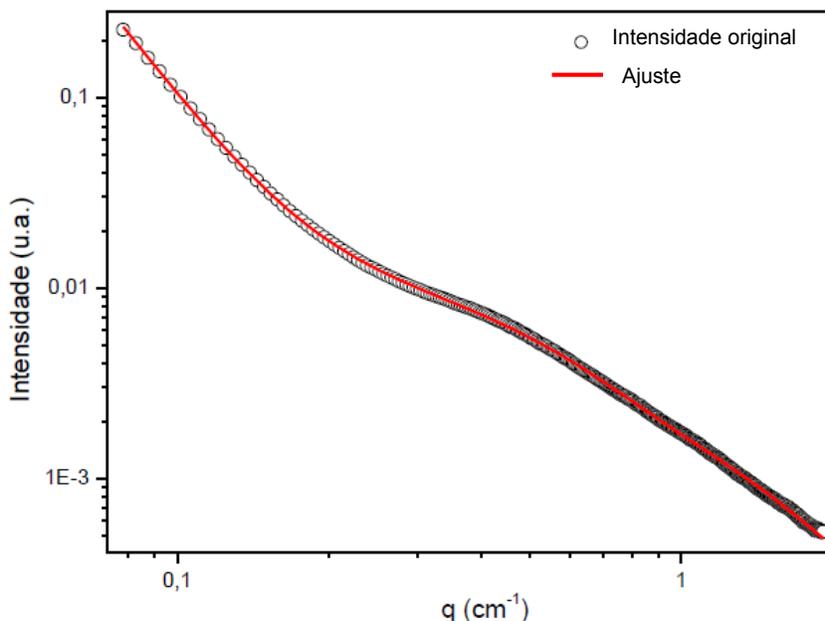


Figura II-31 – Perfil de SAXS para o filme de P3HT, em que os símbolos representam o dado experimental e a linha em vermelho é o ajuste correspondente.

Para o primeiro nível, o R_g obtido foi de 3,18 nm. Esse valor representa uma média no raio de giro das cadeias poliméricas do P3HT. A curva decai em $\sim q^{-2}$, o que está relacionado à ramificação/conectividade da estrutura do polímero. A informação do segundo nível está relacionada com organizações de estruturas maiores, podendo ser atribuída à superfície do filme de P3HT, que é rugosa.

Para a curva de espalhamento do filme com TiO_2 NE (Figura II-32), também foram observados dois níveis. O primeiro nível apresentou R_g de 1,38 nm e o segundo nível com R_g de 25,6 nm. Esses parâmetros estruturais obtidos sugerem a presença de uma estrutura bem definida com superfície lisa, sugerindo a presença de nanoesferas com diâmetro médio de 3,3 nm. Comparando o resultado obtido com a imagem por HR-TEM (Figura II-22b), é possível verificar que a partícula na imagem não corresponde à distribuição de tamanhos obtida por SAXS. Essa discrepância pode estar relacionada com a agregação observada na imagem obtida com baixa magnitude (Figura II-22a) e a dificuldade em encontrar partículas isoladas para obter as imagens de HR-TEM. Entretanto, os dados de SAXS mostram que a incorporação de TiO_2 NE na matriz de P3HT é mais homogênea, com centros espalhadores de dimensão nanométrica, sem grande agregados.

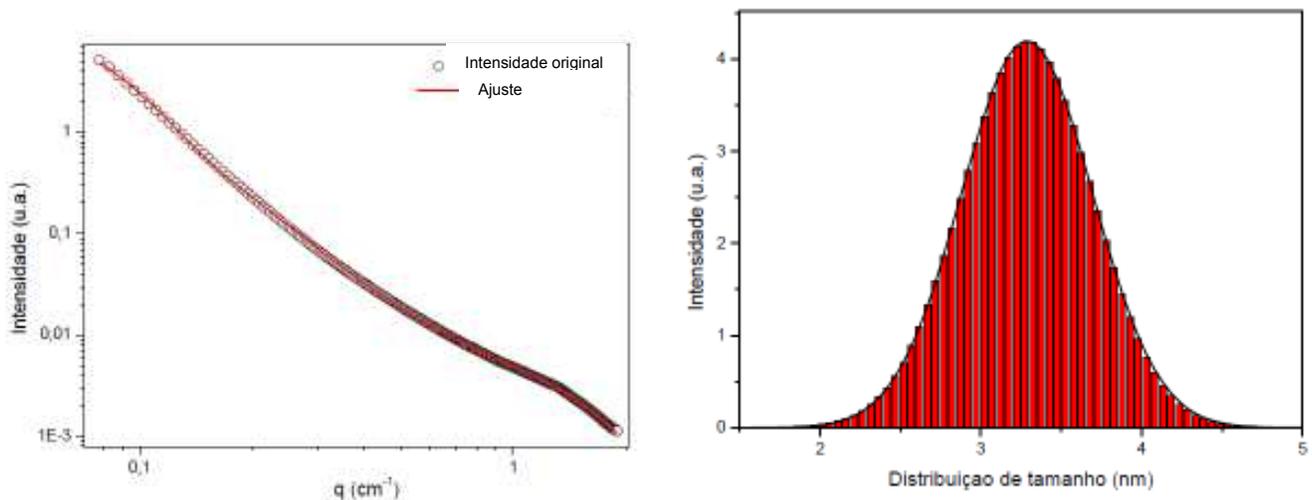


Figura II-32 – Perfil de SAXS para o TiO_2 NE na matriz de P3HT, em que os símbolos representam dados experimentais e linhas em vermelho são os ajustes correspondentes. Ao lado, é mostrada a curva de distribuição de tamanho para as nanoesferas.

A Figura II-33 mostra a curva de SAXS para o filme de P3HT com incorporação de TiO₂ NB/TAA. Os dados mostram que a curva apresenta três regimes distintos, com Rg de 1,4 nm para o primeiro nível, 4,66 nm para o segundo nível. O decaimento em q^{-1} traz a informação que a partícula espalhadora tem formato de bastão e, segundo a distribuição de tamanhos calculada, os mesmos apresentam 3,3 nm de diâmetro e 9,8 nm de comprimento. De fato, essas dimensões são da mesma ordem que as observadas na imagem de HR-TEM para o TiO₂ NB/TAA (Figura II-22). Além disso, os centros espalhadores encontrados na distribuição de tamanhos concordam com as dimensões das partículas presentes, assim como para TiO₂ NE. Esses dados indicam que as partículas de TiO₂ NB/TAA também encontram-se dispersas em toda a matriz de P3HT, permitindo a obtenção do perfil de SAXS encontrado.

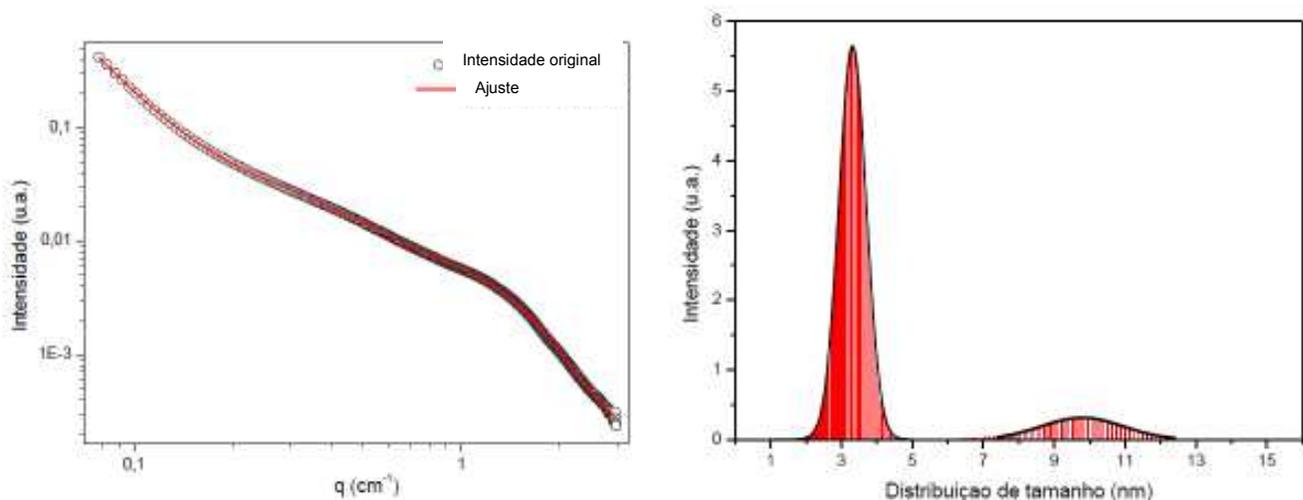


Figura II-33 – Perfil de SAXS para o TiO₂ NB/TAA na matriz de P3HT, em que os símbolos representam dados experimentais e linhas em vermelho são os ajustes correspondentes. Ao lado, é mostrada a curva de distribuição de tamanho para os nanobastões.

A partir da verificação de melhora nas propriedades semicondutoras do tipo-*p* para os filmes de P3HT/TiO₂ com partículas esféricas e em bastões, aplicou-se os mesmos em células solares invertidas. A diferença em relação ao dispositivo apresentado anteriormente no item II.3.2 trata-se da inserção de uma monocamada do corante N719 no TiO₂ poroso, em substituição às moléculas TCA, TAA e TDA anteriormente empregadas. Também, a camada de P3HT foi modificada com a inserção de TiO₂ NE/TAA ou TiO₂ NB/TAA, formando um nanocompósito com proporção 1:1 em massa. Na Figura II-34 estão apresentadas as curvas IV dessas células solares com configuração invertida: FTO, TiO₂ compacto, TiO₂ poroso com

corante N719 adsorvido, P3HT com ou sem TiO₂ NE/TAA e TiO₂ NB/TAA, seguido de PEDOT:PSS e ouro evaporado. Um esquema da configuração e uma foto do dispositivo também são apresentados.

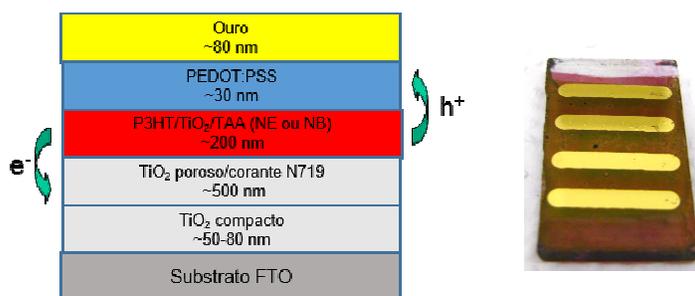
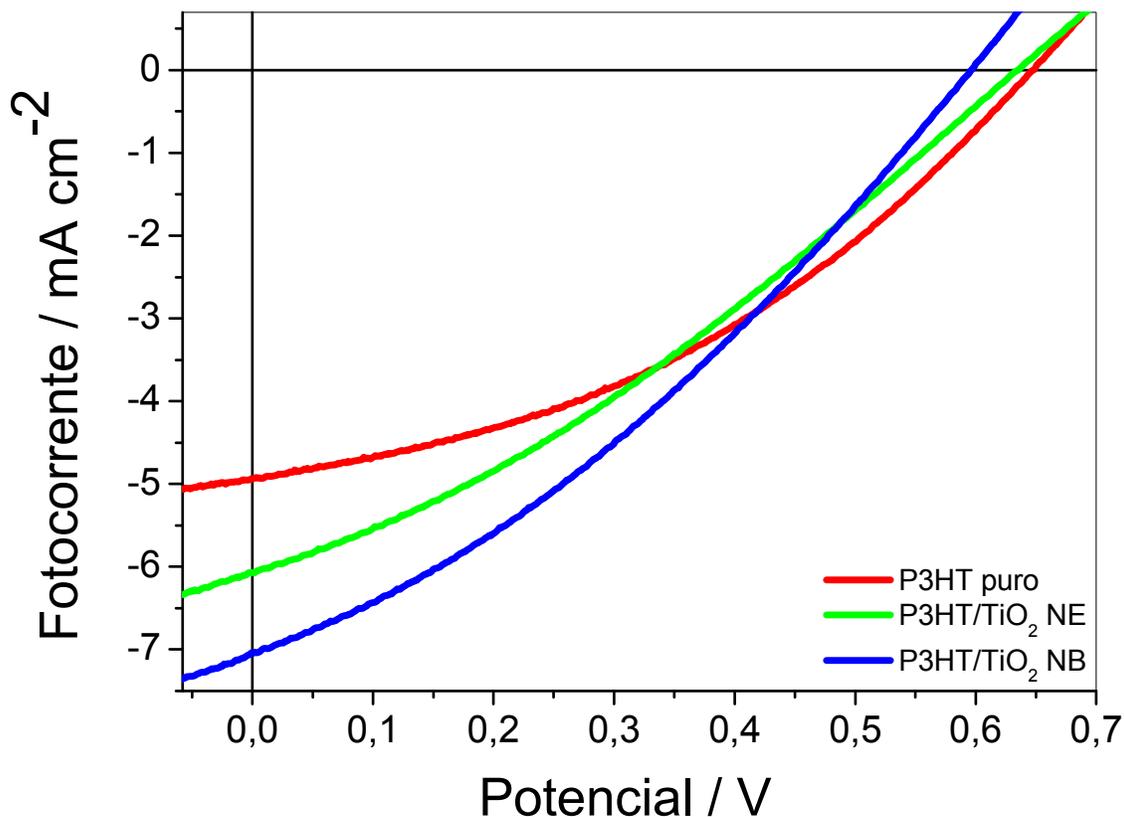


Figura II-34 – Curvas IV de células solares com variações na composição da camada polimérica em uma célula com configuração FTO/TiO₂/Corante/P3HT/PEDOT:PSS/Au e o P3HT substituído pelo nanocompósito de P3HT/TiO₂ NE e P3HT/TiO₂ NB/TAA sob iluminação a 100 mW cm⁻². Abaixo, são apresentados um esquema e imagem da célula solar invertida.

Na Tabela II-5 são apresentados os parâmetros fotovoltaicos obtidos nas curvas IV das células solares invertidas.

Tabela II-5 – Parâmetros fotovoltaicos obtidos a partir de células solares invertidas com configuração FTO/TiO₂/Corante/P3HT/PEDOT:PSS/Au e o P3HT substituído pelo nanocompósito de P3HT/TiO₂ NE/TAA e P3HT/TiO₂ NB/TAA, sob iluminação de um sol AM 1.5 (100 mW cm⁻²).

	$I_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{OC} / V	FF	$\eta / \%$
P3HT	4,94 ± 0,2	0,65 ± 0,01	0,38 ± 0,01	1,22 ± 0,03
P3HT/TiO ₂ NE/TAA	6,08 ± 0,3	0,64 ± 0,01	0,31 ± 0,01	1,21 ± 0,03
P3HT/TiO ₂ NB/TAA	7,04 ± 0,4	0,60 ± 0,02	0,32 ± 0,01	1,35 ± 0,06

Como observado na comparação entre os parâmetros, a inserção de nanopartículas de TiO₂, tanto esféricas como na forma de bastões, não altera de forma significativa a eficiência das células solares. Células solares com conceito similar (agregados de TiO₂ com P3HT) com a configuração normal de células orgânicas (sem o filme rígido nanoporoso) mostram eficiências superiores a 3 % [87]. Conceitos similares à célula padrão apresentada nesse trabalho (com o filme nanoporoso e outro receptor de elétrons) mostram eficiências superiores a 2 % [67,98]. Em ambos os trabalhos, a superioridade da eficiência foi observada com valores de corrente e FF maiores, implicando que nos dispositivos apresentados na Figura II-34 mostram resistências em série superiores aos demonstrados nos trabalhos citados.

O V_{OC} das células solares mostrou uma diminuição no valor com a inserção de TiO₂, possivelmente devido ao abaixamento das energias de HOMO e LUMO observadas para os nanocompósitos (Tabela II-3). Uma hipótese acerca desse comportamento pode estar associado à presença de polímero ao redor da nanopartícula, o que diminui a percolação do TiO₂ NE ou NB/TAA até o filme nanoporoso. Entretanto, essa maior área de contato também favorece uma maior separação de éxcitons gerados sem a necessidade da migração do mesmo até a interface. Esse fato colabora com a redução da resistência em série e das perdas ôhmicas, quando comparado com o filme de P3HT puro. Como observado nas medidas de fotoeletroquímica, a inserção do TiO₂ melhora a geração de corrente pelo P3HT, o que de fato é confirmado nos dispositivos fotovoltaicos. Esse efeito de melhora na geração de corrente pode ser associado ao fato de separação de carga ocorrer em duas interfaces [67], tanto na interface polímero/filme nanoporoso quanto na interface polímero/nanopartícula no nanocompósito. Além disso, a mobilidade de buracos reduzida em relação ao TiO₂ é

minimizada, permitindo a coleta de cargas sem a necessidade de todo transporte ser realizado na fase polimérica, *i.e.* a estrutura de defeitos e as possibilidades de recombinação são minimizadas com a utilização do nanocompósito.

Para a inserção de TiO₂ NB/TAA, apesar de ter sido observado um aumento de 30% na densidade de corrente (Tabela II-5) em relação ao P3HT puro, a medida ficou muito abaixo do aumento observado na cronoamperometria (Figura II-28), também em relação ao P3HT puro. O comportamento no experimento de fotoeletroquímica pode ser atribuído a uma melhor separação de carga no éxciton gerado próximo às nanopartículas de TiO₂. Além disso, a coleta é mais efetiva devido à natureza menos porosa do substrato de ITO nesse tipo de experimento, muito diferente da interface irregular apresentada pelo filme nanoporoso de TiO₂ nas células solares.

II.4 Conclusões

Neste capítulo, as características de células solares híbridas de TiO₂/P3HT em diferentes configurações foram investigadas. Os resultados demonstraram que as modificações inéditas propostas com TCA, TAA e TDA ocorreram de forma satisfatória, com a comprovação da ancoragem das moléculas derivadas de tiofeno. Além disso, foi possível a visualização de diferenças na estruturação do polímero através dos espectros de absorção e emissão dos filmes.

As nanopartículas de TiO₂ na forma de esferas e bastão foram sintetizadas com sucesso, apesar das partículas terem apresentado qualidade inferior aos trabalhos que utilizaram o mesmo procedimento. Essa diferença foi observada na agregação de partículas observada nas imagens de HR-TEM, atribuída principalmente a troca do ligante ácido oleico pela molécula TAA. Entretanto, a partir da sua incorporação na matriz de P3HT, experimentos de SAXS mostraram centros espalhadores com as dimensões das nanopartículas de TiO₂. Esse fato indica que o TiO₂, tanto na forma esférica como bastão, apresenta-se disperso no polímero, corroborando com os resultados de alteração das energias de HOMO e LUMO nos nanocompósitos de P3HT/TiO₂.

Para as células solares, a configuração normal não mostrou resultados satisfatórios, sendo proposta uma nova configuração invertida. Nesse sistema, a superfície do óxido foi modificada com as mesmas moléculas carboxiladas derivadas do tiofeno, apresentando

diferenças ópticas e principalmente hidrofóbicas. Nessas células solares, ficou claro que existe uma influência significativa da modificação nos parâmetros ópticos e fotovoltaicos para todas as modificações, apesar do baixo Voc observado nos dispositivos. O melhor modificador aplicado foi a molécula de TAA, mostrando aumento na separação de éxcitons e na separação de carga na interface $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$. Esse dado evidenciado no aumento de eficiência da célula solar foram também corroborados por medidas de TAS, evidenciando a geração de mais pólarons no P3HT para as moléculas TCA e TAA. A maior compatibilidade inorgânica/orgânica foi confirmada através de medidas de ângulo de contato, indicando que a superfície modificada apresenta propriedades hidrofóbicas e é, portanto, mais compatível com o P3HT.

Os dispositivos com inserção do modificador N719 demonstraram que o aumento do aproveitamento de luz pelo corante contribui bastante para obtenção de células solares mais eficientes. Também a readequação de infraestrutura, como a utilização de uma evaporadora de metais dentro de uma câmara seca, possibilitou novos ganhos de eficiência. Esse fato levou à obtenção de células solares com até 1,3 % de eficiência, mostrando eficiências comparáveis aos dispositivos construídos durante o estágio na Espanha. Além disso, a inserção inédita de TiO_2 NE/TAA e TiO_2 NB/TAA no P3HT em células solares invertidas representou uma nova estratégia de modificação da camada polimérica. Os resultados desses sistemas demonstraram propriedades eletrônicas que permitiram ganhos de eficiência na conversão de energia em células solares e experimentos de fotoeletroquímica.

Capítulo III - Células Solares de Si/P3HT

III.1 Introdução

O nome silício (Si), proposto como *Silicium* por Davy em 1808 [99], deriva do latim *silix* e *silicis* para pederneira (rocha que produz faíscas quando atritado) [99,100]. É o segundo elementos mais abundante em peso (27,7 %), perdendo somente para o oxigênio [101]. Entretanto, ele não se apresenta de forma pura, encontrando-o sempre combinado com outros elementos químicos em sílica, silicatos e aluminossilicatos [99]. Como é um dos materiais que a indústria eletrônica mais utiliza, o mercado de fotovoltaicos sentiu-se bastante confortável em desenvolver sua tecnologia baseado em um material já previamente aplicado. Inclusive, durante o início de fabricação de células solares, o Si era advindo do material descartado pela indústria eletrônica e, mesmo assim, possuía qualidade suficiente para obtenção de bons dispositivos [3].

A sua forma amorfa foi descoberta pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius em 1824 [100], que foi quem sugeriu o símbolo Si para o elemento. Já a sua forma cristalina foi preparada oficialmente pela primeira vez em 1854 por Henri Sainte-Claire Deville, apesar de F. Woehler ter informado por carta a Justus von Liebig em 1843 que obtivera cristais de Si [100]. Entre os dois materiais, amorfo ou cristalino, não existem diferenças na natureza da ligação química entre os átomos de Si. Entretanto, pequenas variações nos ângulos entre as ligações eliminam a regularidade da rede formada pelos átomos, gerando uma estrutura desordenada, no caso do Si amorfo [6].

As orientações de superfície mais produzidas pela indústria são Si(100) e Si(111) [102]. Em exposição ao ar, uma fina camada de óxido nativo é formada, podendo ser removida através de processos químicos ou térmicos sob condições de alto vácuo [103,104,105]. A Figura III-1 apresenta essas superfícies com hidrogênio.

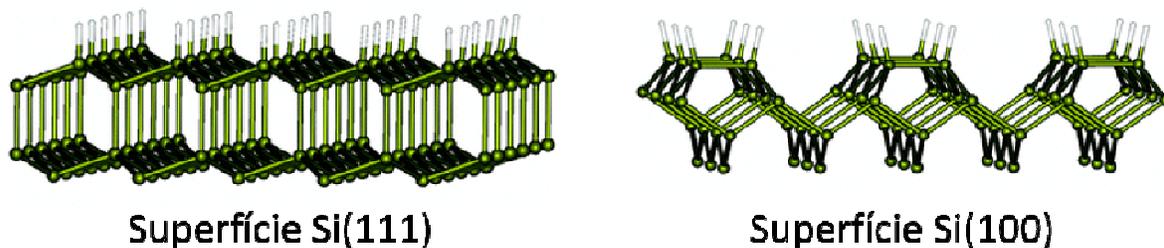


Figura III-1 – Superfície de cristais Si(111) e Si(100). Adaptado da referência 104.

Dependendo das propriedades eletrônicas desejadas, as placas de Si podem ser dopadas com impurezas, ou seja, elementos doadores de elétrons (P, As, Sb) para tipo-*n* ou retiradores de elétrons (B) para tipo-*p* [103]. Além disso, a sua superfície pode ser modificada através de funcionalizações, a “seco” * ou em solução, para produzir materiais com novas propriedades ópticas, eletrônicas, biológicas e mecânicas. Como as funcionalizações em solução são mais fáceis e baratas, elas representam a maioria dos trabalhos disponíveis na literatura.

Para todas as funcionalizações, é necessário que a superfície esteja hidrogenada, ou seja, os átomos de Si na superfície devem possuir a ligação Si-H. A partir dessa etapa, pode ser efetuada reações como cloração, alquilação da superfície halogenada a partir de reagentes de Grignard ou alquil-lítio, alquilação usando a adição de olefinas à superfície Si-H sob radiação UV, iniciação por radical livre, ativação térmica ou hidrosililação, e reação direta de Si-H com reagente de Grignard bromado.

Como já mencionado, o óxido nativo superficial pode ser substituído por ligações do tipo Si-H, como apresentado na Figura III-2a. Em reações com solução de HF, pode-se produzir uma mistura de sítios superficiais como $\equiv\text{SiH}$, $=\text{SiH}_2$ ou $-\text{SiH}_3$ [103], além de rugosidade em escala nanométrica na superfície do Si(100). Apesar do NH_4F (largamente utilizado para o Si(111)) também produzir a hidrogenação do Si(100), esse procedimento não é muito usado devido à alta rugosidade produzida em sua superfície [105].

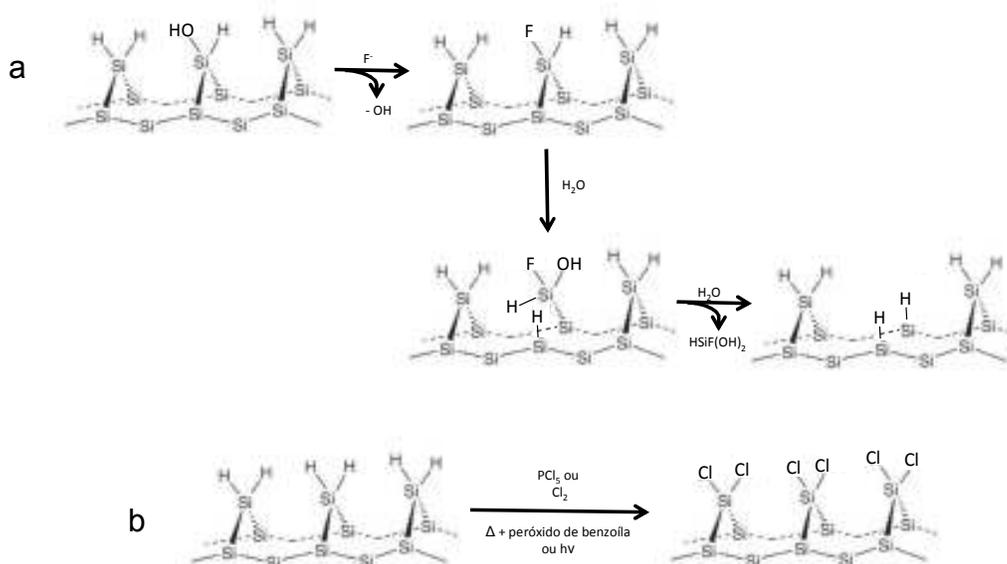


Figura III-2 – (a) Reação de hidrogenação a partir da reação com HF e (b) reação de halogenação a partir de precursores de Cl, ambas em uma superfície de Si(100).

* Os métodos a seco envolvem modificações químicas efetuadas em vácuo.

A etapa de halogenação resulta como produto uma superfície reativa e, portanto, passível de ser efetuada somente em atmosfera inerte. Os halogênios que podem ser inseridos na superfície do Si são Cl, Br e I. A ligação formada Si-X produz energias de ligação altas (Tabela III-1), entretanto devido ao caráter muito polarizado da ligação, ela torna-se facilmente substituível por um ataque nucleofílico. Assim, o substituinte halogênio é um ligante cineticamente lábil [103]. A Figura III-2b mostra a reação de substituição do H pelo Cl, como exemplo para a etapa de halogenação.

Tabela III-1 – Energias de ligação para C e Si com H e alguns átomos eletronegativos (kJ mol⁻¹) [103].

Elemento	H	C	Si	O	F	Cl	Br	I
C	416	292 – 360	369	336	485	327	285	213
Si	323	369	210 – 250 (<i>bulk</i>)	368	582	391	310	234

A partir da cloração, que é um ligante bem versátil como intermediário de outras reações com o Si, é possível modificar a superfície com compostos orgânicos de diversas funcionalidades, além de torná-la passivada e protegida de reações de oxidação com o ar e a água. A ligação química formada entre silício e carbono é cineticamente estável e capaz de proteger a superfície da formação do óxido [106], como previsto pela sua alta energia de ligação (Tabela III-1).

A formação da ligação química Si-C, estudada a partir da extensão da química de organossilanos, foi primeiro estabelecida para superfícies do Si(111) e depois estendida para o Si(100). Vários métodos de ligação direta foram desenvolvidos, como a utilização de radicais iniciadores, reações com indução térmica, reações fotoquímicas, reações com compostos de coordenação, reações com organometálicos, reações eletroquímicas e reações mecânico-químicas [103]. Dentre essas metodologias, o uso de organometálicos como reagentes de Grignard e alquil-lítio têm se mostrado bem estabelecido, principalmente associado à rota sintética em duas etapas de halogenação/Grignard proposta inicialmente por Bansal *et al.* [107]. Neste trabalho inovador, a modificação na superfície Si(111) foi efetuada para várias extensões de cadeia carbônica, evitando a oxidação da superfície por até dois dias, mesmo

para ligantes de cadeias longas como $C_{18}H_{37}$. Inclusive esta é a única rota disponível para ligar grupos metil à superfície não oxidada do Si, com cobertura total.

Considerando a reação direta para metilação da superfície de Si, a rota sintética envolve o consumo de grupos Si-H através de uma reação de transmetalção (aqui considerando o Si como um metal), em que são formados grupos Si-metil e $MgHX$ ou LiH como produtos. O mecanismo sugerido para formação da ligação Si-C envolve o ataque de uma ligação Si-Si fraca por um nucleófilo carbânion. O siliânion resultante pode reagir com um eletrófilo EX e produzir superfícies diferenciadas [103]. A reação descrita encontra-se ilustrada na Figura III-3.

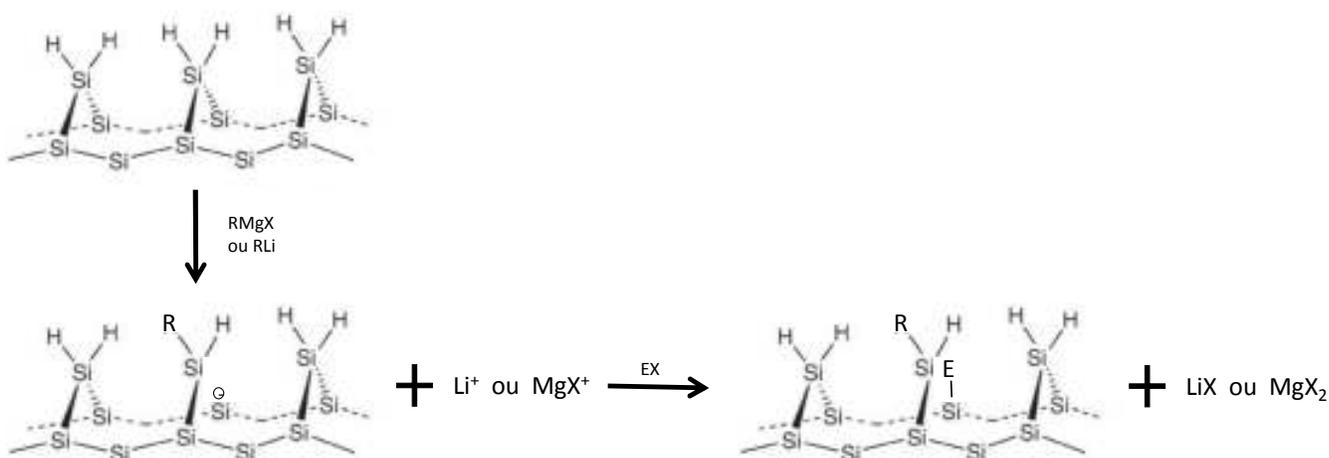


Figura III-3 – Proposta de reação para a formação de ligação Si-C, em que R representa a cadeia carbônica, E é um eletrófilo e X é um halogênio. Adaptado da referência 103.

As dimensões do ligante (grupo R) é primordial para definir a eficiência de cobertura e passivação da superfície. No caso do metil, a cobertura ocorre em virtude do raio de van der Waals do grupo ter dimensão de 2 Å, enquanto o espaçamento entre os sítios em uma superfície Si(111) é de 3,8 Å. A partir do aumento da cadeia, interações entre as cadeias carbônicas impedem a cobertura total, pois os raios de van der Wals passam a ter dimensões de 4,5 – 5 Å (C_nH_{2n+1} , $n \geq 2$) [105].

Como a modificação com grupos $-CH_3$ leva à cobertura total, essa proposta foi explorada por Zhang *et al.* [108] na modificação da superfície em células solares híbridas de Si/P3HT. A inserção dos grupos metil em Si(100) planar e com nanofios (orientação axial) mostrou eficiências de 1,1 e 3,4 %, respectivamente, em células solares híbridas com o polímero P3HT. Para os dispositivos sem modificação na superfície, a eficiência foi de 0,006 %, sendo seu

comportamento explicado pela alta taxa de recombinação que existe em superfícies Si-H [109] e o campo elétrico interno desfavorável, gerado pela polaridade negativa na superfície. O campo elétrico é reverso ao movimento de elétrons para o cátodo, o que faz com que os buracos e elétrons formados se recombinem rapidamente. O mesmo não é observado no dispositivo modificado com $-\text{CH}_3$, o que gera a eficiência superior (Figura III-4) [108]. Entretanto, para outros trabalhos essa alta taxa de recombinação não é observada, inclusive para dispositivos com heterojunção dispersa [110] e bicamada [111,112]. Outra informação importante obtida no trabalho de Zhang *et al.* foi que a eficiência de conversão de fótons em corrente (IPCE, do inglês *Incident Photon to Current Efficiency*) mostrou que a fotocorrente é principalmente advinda do silício. A justificativa para tal fato foi atribuída pelos autores à grande interface inorgânica-orgânica onde os éxcitons deveriam dissociar e ao pequeno comprimento de difusão do éxciton no P3HT [108]. Mas, para dispositivos com nanocristais de Si, o contrário é observado. A absorção de luz e geração de éxcitons é obtida majoritariamente no P3HT [110].

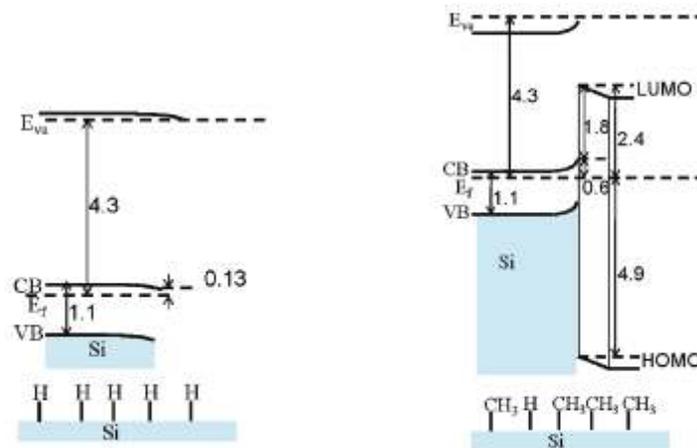


Figura III-4 – Esquema do diagrama de energia das bandas do Si(100) tipo-n com a superfície hidrogenada e metilada (-CH₃). Na primeira imagem é observada a formação de uma borda que causa um campo elétrico interno reverso ao observado no dispositivo com grupos -CH₃ na superfície [108].

Outras modificações na superfície das placas de Si(100) estão disponíveis na literatura, porém os defeitos e a rugosidade a nível nanométrico causados pelo tratamento com HF reduzem os sítios disponíveis para alquilação*. O mesmo não ocorre com o Si(111), em que

* Sempre que uma reação de alquilação for mencionada, o grupo alquila pode ser também um grupo arila e, portanto, corresponder a uma reação de arilação.

cada átomo de Si possui somente uma ligação Si-H, normal à superfície, sendo todos os hidrogênios passíveis de serem substituídos. No caso do Si(100), existem átomos de Si com mais de uma ligação Si-H, e somente algumas estão na posição normal à superfície. Esse fato restringe bastante o número de sítios para alquilação, mesmo para grupos pequenos e não volumosos. Entretanto, alguma cobertura é conseguida, sendo uma porcentagem pequena para grupos volumosos, até 60 % quando são utilizados grupos etil e 40% quando grupos fenil são adicionados. Nessa última modificação com o grupo fenil, a cobertura mesmo parcial diminuiu a camada de óxido formada e apresentou velocidade de recombinação menor que 60 cm s^{-1} (para comparação, a velocidade de recombinação em superfície Si-H é maior que 1000 cm s^{-1}) [106].

Uma propriedade também avaliada após a formação da ligação Si-H é a luminescência do Si na presença de modificadores superficiais, nesse caso o silício poroso. Quanto à supressão da fotoluminescência quando grupos metil estão presentes, não ocorre muita diferença em relação ao Si sem modificação [113]. Já para grupos fenil, a supressão é baixa [114], o que pode indicar que os pares gerados possuem possibilidade de dissociar-se e gerar fotocorrente, sem muita recombinação via modificador. Porém, quando grupos alcinos estão presentes, a supressão é total [115], sugerindo que a geração de fotocorrente com esta modificação pode ser reduzida por transferência de carga ao grupo superficial. Estas avaliações, portanto, abrem portas para outras modificações para aplicação em células solares híbridas, além do grupo – CH_3 já aplicado [108].

Nesse sentido, modificações que construam interfaces mais afins com o polímero são desejáveis para diminuir a incompatibilidade inorgânica/orgânica. Porém, dois fatores são importantes para a escolha da modificação: a compatibilidade e a condutividade. Em outras palavras, não basta que a reação química faça a superfície mais hidrofóbica, ou seja, mais compatível com o polímero. Além disso, a molécula deve “ajudar” para que a transferência de carga ocorra na interface de forma satisfatória. Um exemplo que auxilia a compreensão do ajuste entre os dois parâmetros seria a inserção de uma cadeia carbônica longa à superfície. Nessa molécula, a compatibilidade com o polímero possivelmente seria alta. Entretanto, a natureza covalente da ligação σ torna a mesma um isolante, o que deteriora a junção $p-n$ formada no dispositivo fotovoltaico.

Uma modificação que poderia apresentar propriedades fotovoltaicas interessantes é a reação apresentada na superfície Si(111) por He *et al.* [116]. Neste trabalho, a rota sintética

apresentada na Figura III-5 foi realizada com sucesso, obtendo-se uma monocamada de anéis de tiofeno com até três unidades na superfície do Si. Outras estratégias, como a polimerização a partir de grupos ligados diretamente à superfície do Si [117,118], também mostram interessantes possibilidades para aplicações fotovoltaicas.

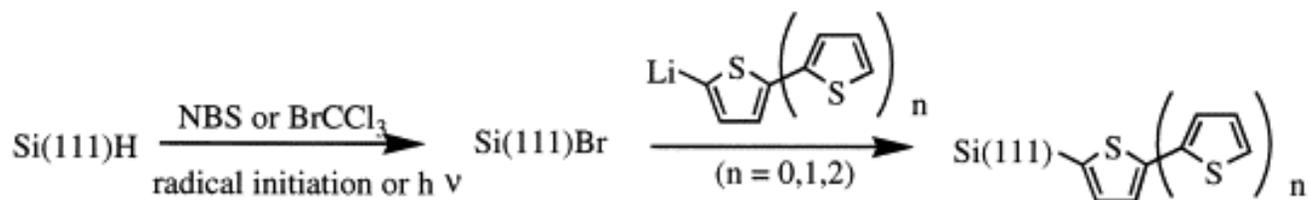


Figura III-5 – Estratégia sintética para inserção de grupos tiofeno na superfície do Si(111) [116].

III.2 Parte experimental

Substratos de silício monocristalino <100> (Heliodinâmica, resistividade de 4,88 Ω cm) tipo-*n* foram cortados na dimensão 2 cm x 1,5 cm para utilização como substratos para as modificações e deposições. A limpeza dos substratos com óxido nativo foi realizada pela sonicação dos mesmos pela sequência acetona, isopropanol e etanol (todos os solventes Synth), por 10 minutos cada um. Depois desse procedimento, os substratos foram lavados com água deionizada e mergulhados em uma solução 2 % de HF por 1 min, sendo rapidamente enxaguado em água deionizada, seco em fluxo de N₂ e transferido para uma câmara seca.

Para o sistema Si/P3HT com óxido nativo na interface, os substratos foram expostos por 24 horas ao ar para controle do óxido formado. A adsorção da molécula carboxilada TAA foi realizada pela imersão dos substratos durante 4 horas em uma solução saturada de TAA em clorofórmio, em recipiente fechado.

Para o sistema Si/Tiofeno/P3HT, as etapas de cloração/alquilação foram realizadas em câmara seca, combinando procedimentos descritos em outros trabalhos [106,107,116,119]. Para a cloração, a superfície do substrato Si-H foi então exposta a PCl₅ por 60 minutos a 100 °C em clorobenzeno com uma pequena quantidade de peróxido de benzofila como iniciador. Depois de cloradas, os substratos foram lavados em THF seco e expostos ao reagente de Grignard por 8 dias a 80 °C. Para preparar o reagente de Grignard brometo de tiofeno-magnésio, 2-bromo-tiofeno (10 mmol) foi adicionado ao magnésio metálico (0,29 g, 12 mmol) em éter seco, com uma gota de Br₂ como iniciador.

A natureza química da superfície foi caracterizada a partir de espectroscopia de fotoelétrons por Raios-X (XPS) obtidos no *VSW HA-100* com analisador esférico com radiação Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) e por medidas de Raman e Infravermelho (ATR-FTIR), respectivamente, em um equipamento *Jobin Yvon Horiba Scientific T64000 Triple Raman Spectrometer* utilizando laser de excitação de 633 nm com 40 ciclos de 30 s e equipamento IV *Prestige 21 - Shimadzu* e um IlluminatIR II Smiths acoplado com um microscópio óptico Olympus BX51 na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 scans.

Os filmes de P3HT foram depositados em espessuras de aproximadamente 220, 200, 170 e 100 nm a partir de soluções 15 mg mL^{-1} em clorobenzeno. As caracterizações de absorção e emissão foram realizadas de forma similar ao descrito no item II.2. Imediatamente após as deposições, os filmes foram colocados em uma câmara seca *MBraun* com umidade relativa menor que 1 ppm sob atmosfera de nitrogênio para evaporação de 70 nm de alumínio sobre o Si e 15 nm de ouro através de uma máscara sobre o P3HT em um equipamento *MBraun MB Evap*. As medidas das curvas IV foram realizadas em um simulador solar *Sciencetech* com lâmpada de Xe equipado com um conjunto de filtros para obter o espectro solar AM 1.5G (intensidade ajustada para 100 mW cm^{-2}).

III.3 Resultados e discussão

Com a necessidade de se obter dispositivos eficientes com menor custo, o sistema Si/polímero foi proposto com a finalidade de diminuir a massa do material inorgânico necessária para obtenção da junção *p-n* (20 kg de matéria-prima para produzir 1kW) [45]. Além disso, a absorvidade do polímero condutor poderia contribuir para um maior aproveitamento de fótons do espectro visível. De fato, um estudo mostra que a contribuição de fotocorrente gerada pela absorção do Si é da ordem de 10%, tendo o polímero como principal gerador de cargas no dispositivo [110,120].

Primeiramente, a natureza da superfície nos substratos dos substratos foi caracterizada por análises de XPS. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Física de Superfícies operado pela Rita de Cássia Gragnani Vinhas, sob a coordenação do Prof. Dr. Richard Landers. Entretanto, apesar dos cuidados de transporte e armazenagem utilizando dessecadores sob vácuo e desumidificador, durante as etapas de retirada da câmara seca, armazenagem em dessecador e aquisição dos dados, a superfície reativa foi oxidada.

Esse fato foi observado para todas as amostras, porém para a amostra com Si-H superficial, a oxidação ocorreu de forma mais agressiva. A Figura III-4 apresenta os espectros de XPS para a amostra com superfície Si-H, mostrando os picos para o Si2p. A análise dos dados a partir da geração de gaussianas mostra que existem dois picos referentes ao Si. O pico em 99,0 eV refere-se ao Si no monocristal [121], enquanto que o pico em 102,1 é relativo ao Si-O [122] dos sítios oxidados. É interessante observar que a integração dos picos mostra que mais de 80 % dos átomos de Si superficiais são relativos às ligações Si-Si e Si-H, demonstrando que a superfície pode não ter sido totalmente oxidada. Os espectros obtidos para o O1s (oxidação) e N1s (adsorção de N₂) encontram-se no Anexo 4.

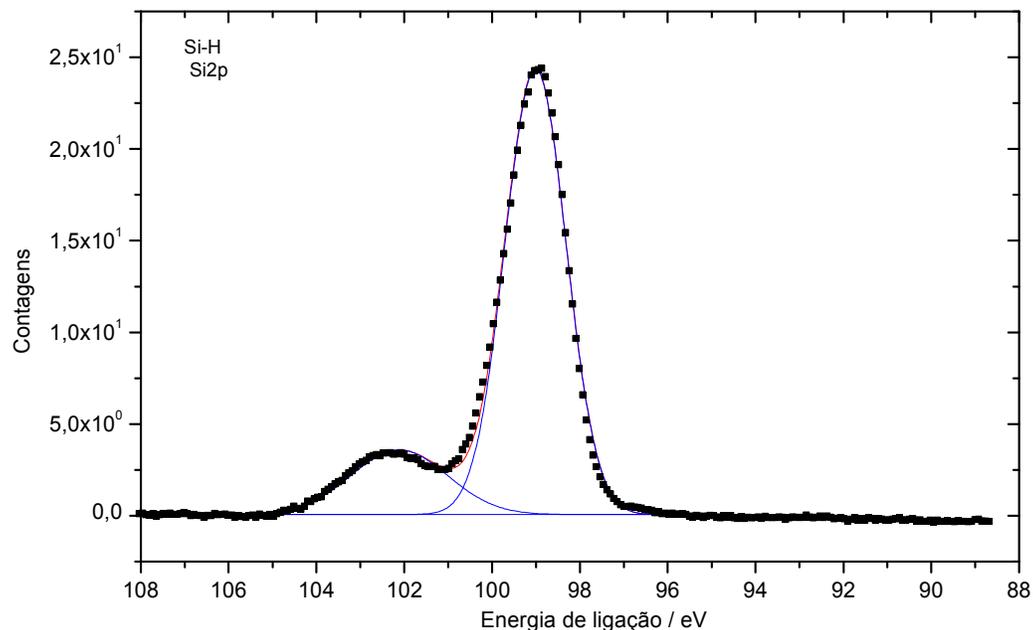


Figura III-6 – Espectro de XPS do Si2p para o substrato Si(100) com superfície Si-H.

A diferença entre a oxidação observada involuntariamente fica mais nítida quando compara-se o espectro da superfície Si-H com o substrato com oxidação controlada. A Figura III-7 mostra o espectro de XPS para a amostra com superfície Si-Ox, com picos em 99,1 e 102,8 eV, respectivamente relativo às ligações Si-Si ou Si-H e Si-O [121,122]. Como o substrato foi intencionalmente exposto ao ar para oxidação e formação do óxido nativo, a área relativa dos picos mostra exatamente uma proporção maior de ligações do tipo Si-O quando comparado à Figura III-6. O espectro obtido para o O1s (oxidação) encontra-se no Anexo 5.

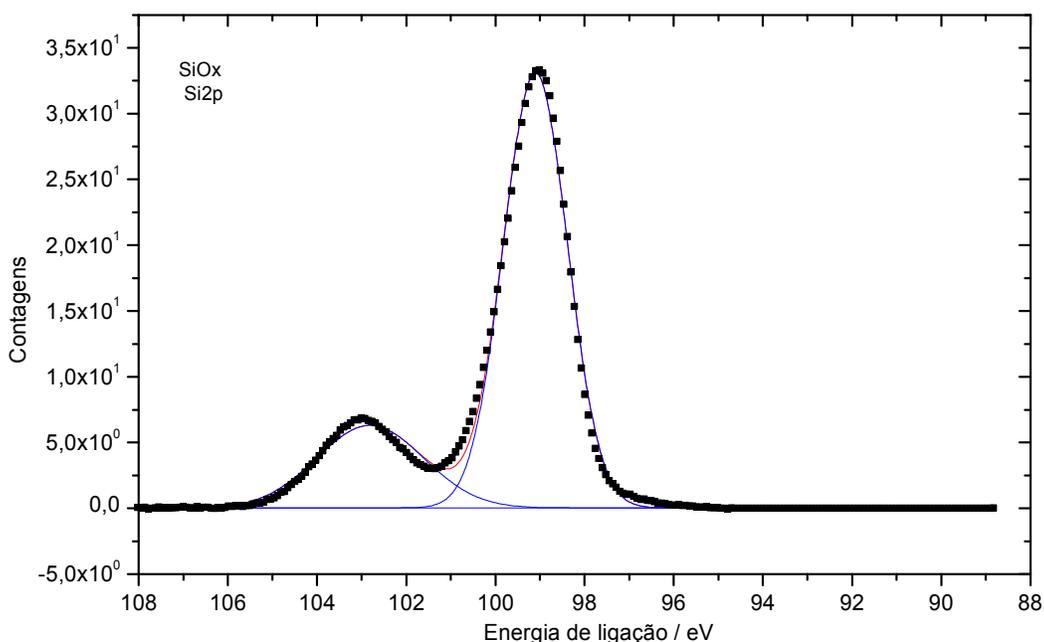


Figura III-7 – Espectro de XPS do Si2p para o substrato Si(100) com superfície Si/SiO_x.

A formação do óxido nativo foi necessária para a adsorção química da molécula de TAA na superfície, de acordo com a reação química apresentada na Figura III-8.

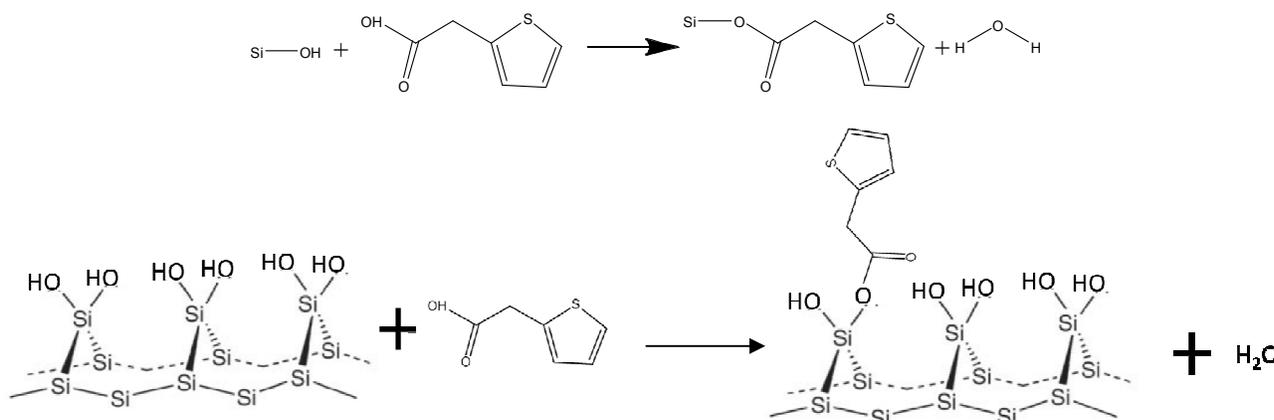


Figura III-8 – Representações esquemática da reação química entre os grupos -OH do óxido nativo na superfície de Si(100) com a molécula TAA. A representação mostrando a superfície (100) não apresenta a molécula TAA com a real configuração dos átomos.

Como a formação do óxido na superfície é observada por XPS, os grupos Si-OH ou Si-O representam sítios para adsorção da molécula TAA. Essa adsorção química com a formação de uma ligação do tipo éster foi verificada através de medidas de ATR-FTIR, conforme Figura III-9. A atribuição das bandas é similar à observada para o TiO₂ na Figura II-6.

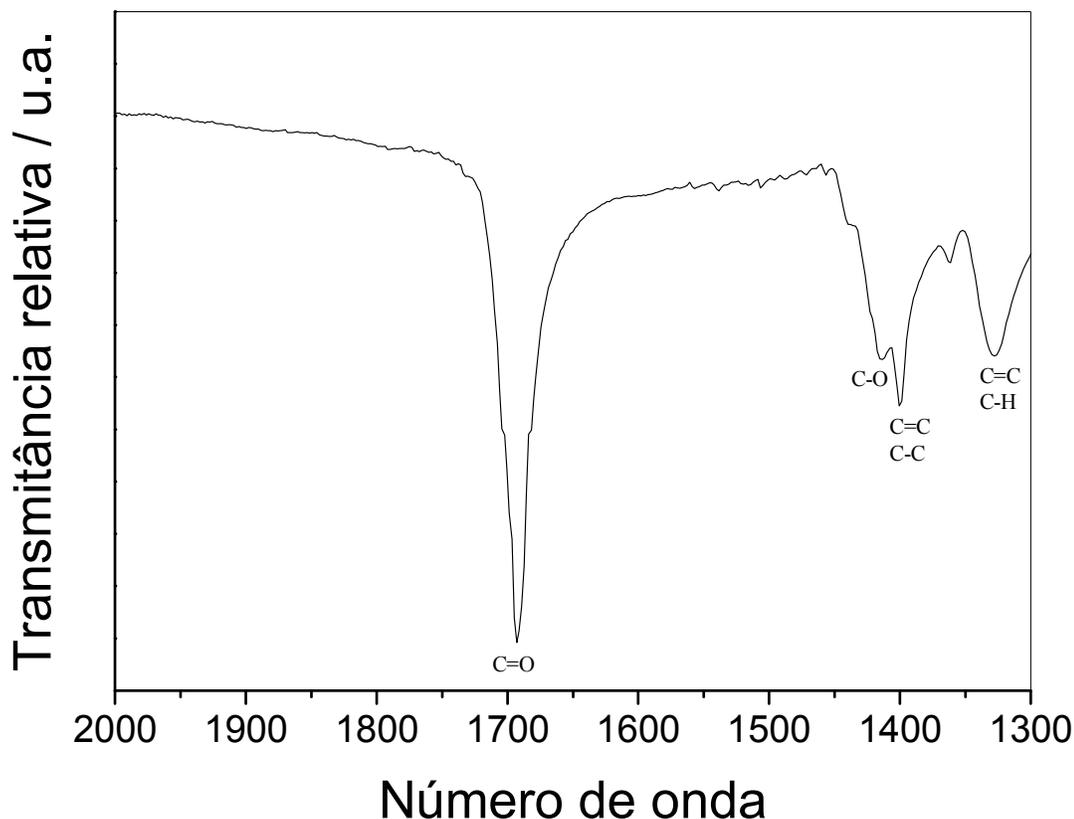


Figura III-9 – Espectro de ATR-FTIR para substratos de Si(100) com óxido nativo superficial mostrando a adsorção química da molécula TAA.

Para o substrato com modificação química através do reagente de Grignard, primeiro serão apresentadas as reações químicas efetuadas para a sua realização. A Figura III-10 demonstra as reações para formação do reagente de Grignard brometo de 2-tiofeno-magnésio, em seguida a cloração da superfície Si-H e, finalmente, a formação da ligação Si-C pela reação entre a superfície clorada e o reagente de Grignard sintetizado.

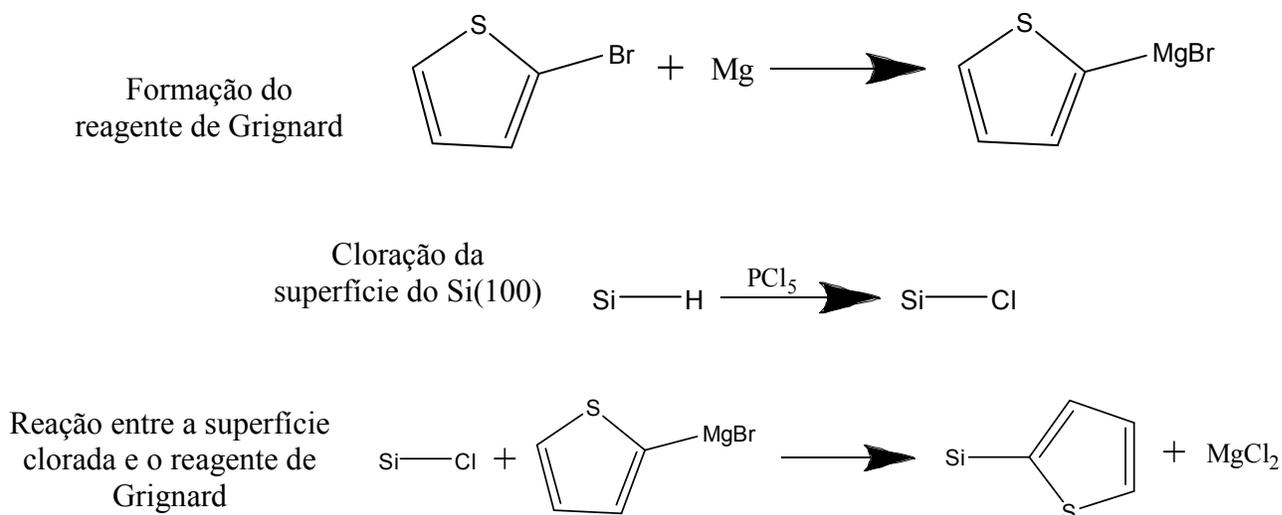


Figura III-10 – Reações químicas realizadas para funcionalização da superfície do Si(100) com o anél de tiofeno.

A verificação da reação ocorrida foi analisada através de medidas de XPS para amostra já com o tiofeno ligado à superfície do Si(100). A Figura III-11 mostra o espectro Si2p para essa amostra, apresentando três picos centrados em 98,5 , 99,8 e 102,2.

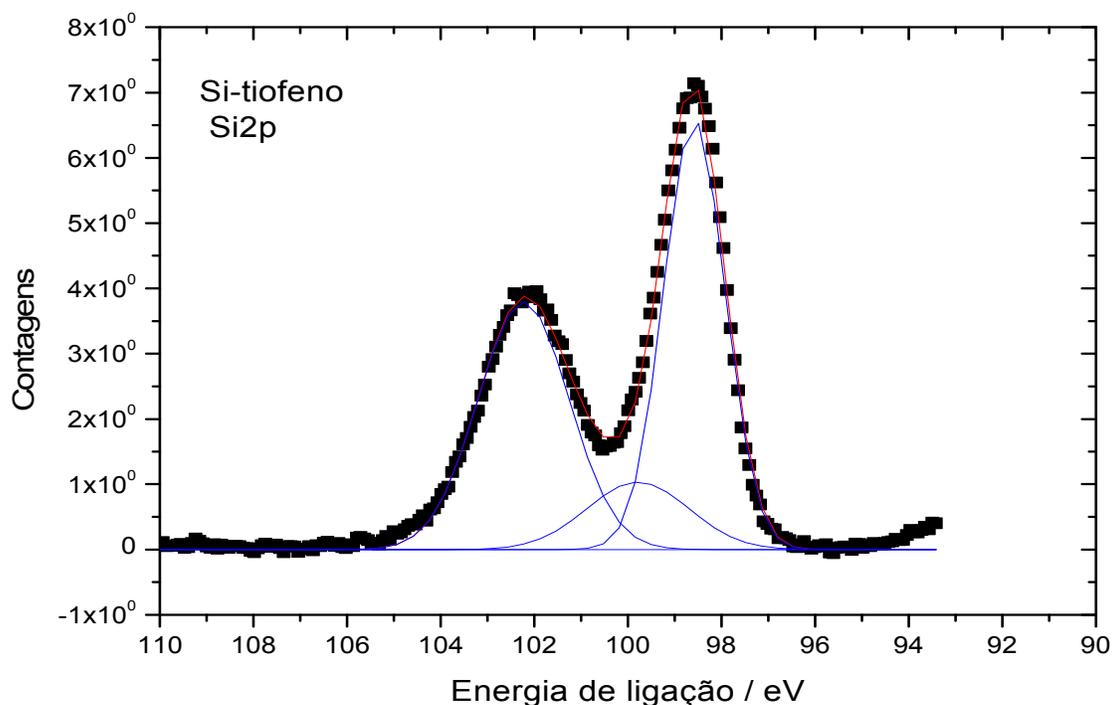


Figura III-11 – Espectro de XPS do Si2p para o substrato Si(100) com superfície Si/Tiofeno.

A área relativa das gaussianas representadas demonstram que existem ligações do tipo Si-Si [123], Si-C [124] e Si-O [125], respectivamente, confirmando que a reação entre o reagente de Grignard e o grupo Si-Cl da superfície ocorreu. Entretanto, como a amostra mostrou sinais de Si-O, é possível que cobertura seja menor que 50 %. Esse fato é condizente com a cobertura calculada em outro trabalho para grupos fenil ligados à superfície Si(100), em que os autores estimaram uma cobertura de 40 % para esse grupo volumoso [106]. O espectro de XPS para o O1s desse substrato encontra-se no Anexo 6.

Outro indício é a observação dos sinais referente à estrutura do anel de tiofeno na superfície do substrato, como indicado nos espectros de XPS para S2s e C1s na Figura III-12. O sinal do S2p, apesar de mais intenso, não foi utilizado porque possui contribuições de plásmons do Si2s. Portanto, para o sinal em S2s é possível observar três populações de ligação para o S, em 225,8 , 227,7 e 232,7. Esses sinais referem-se ao átomo de S ligado à átomos de C com ligações simples e dupla [126,127], sendo que o último pico também pode estar associado à interações com átomos de Mg, contaminante da síntese. Para o espectro C1s, são observadas três populações, com picos centrados em 284,6 , 286,3 e 289,5, sendo todos associados à ligações C-C, C-Si, C-S, C=C e C=S presentes nos anéis de tiofeno [128-130].

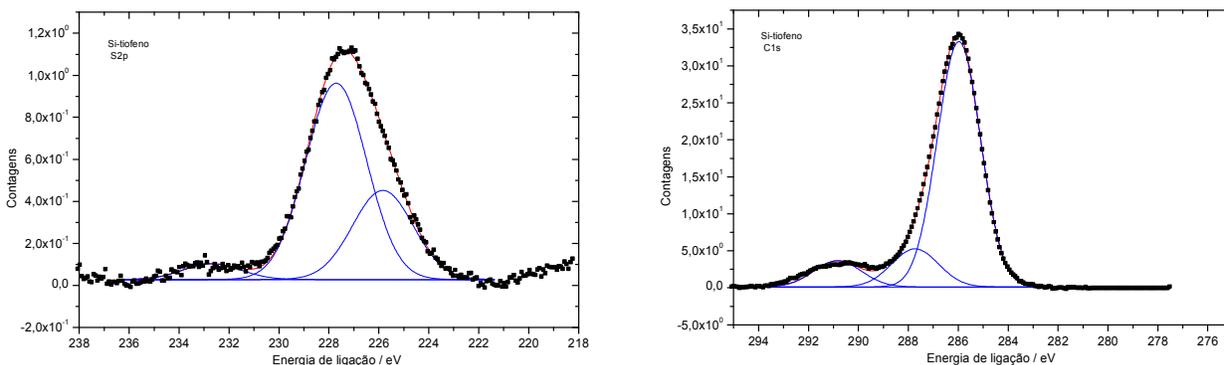


Figura III-12 – Espectros de XPS para S2s e C1s do substrato Si(100) com tiofeno ligado à superfície.

A partir da caracterização para as modificações interfaciais para Si/SiO_x/TAA e Si/Tiofeno, as propriedades fotofísicas de substratos Si-H foram investigados na presença de filmes de P3HT. A análise dos espectros de absorção na Figura III-13 mostra que a absorção do Si ocorre em toda a faixa estudada, porém com maior refletância em comprimentos de onda menores que 450 nm. Com a inserção do P3HT, é possível verificar uma banda larga entre 400

e 650 nm relacionada à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do polímero, com ombros relacionados a bandas vibrônicas em comprimentos de onda próximos aos observados anteriormente. Nesses dados também é possível notar que a refletância nos filmes de Si-H/P3HT é menor gradativamente com o aumento da espessura de polímero. Esse fato pode ser um indicativo de que o P3HT pode possuir função de diminuição dos fenômenos refletivos presentes em superfícies polidas de Si [108]. De fato, trabalhos na literatura mostram um índice de refração médio de 3,5-4 para o silício e de 1,9 para o P3HT [131,132], evidenciando a função de camada antirrefletora do polímero para o substrato. Entretanto, fatores de geometria durante as medidas de refletância não podem ser descartados como responsáveis dessa observação.

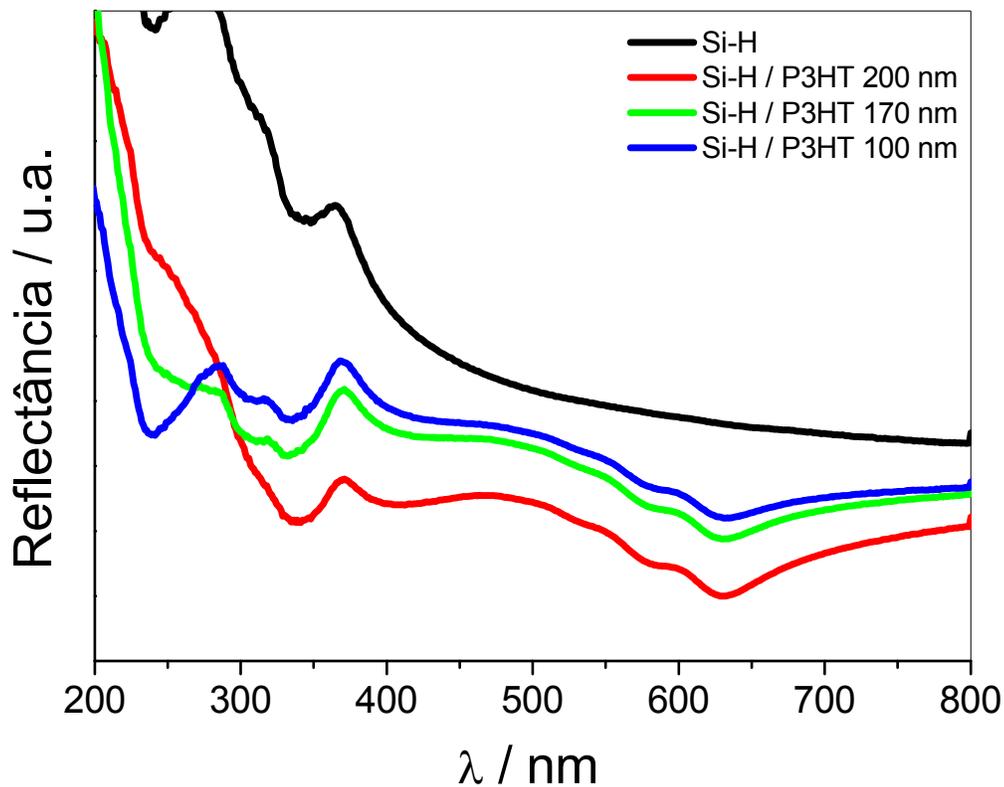


Figura III-13 –Especros de refletância difusa de Si e camadas de P3HT depositadas em diferentes rotações sobre substratos de Si, em que 1000, 1500 e 2000 rpm correspondem às espessuras aproximadas de 200, 170 e 100 nm, respectivamente.

A diferença nesses sistemas, em relação aos dispositivos com $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$, é notada na Figura III-14, em que o espectro de emissão dos filmes mostra um perfil diferente do observado anteriormente em presença de TiO_2 (Figura II-8), com intensidade máxima deslocada para

comprimentos de onda de maior energia. O perfil é similar ao observado para emissão do P3HT em solução, porém com deslocamento da banda em 100 nm para comprimentos de onda de menor energia. Tais dados indicam que o polímero na superfície de Si apresenta morfologia e estruturação diferente dos sistemas estudados anteriormente com TiO₂. Para as placas de Si modificadas, não houve diferença nessas propriedades fotofísicas quando comparadas os substratos com superfície Si-H, Si/SiO_x/TAA e Si/Tiofeno.

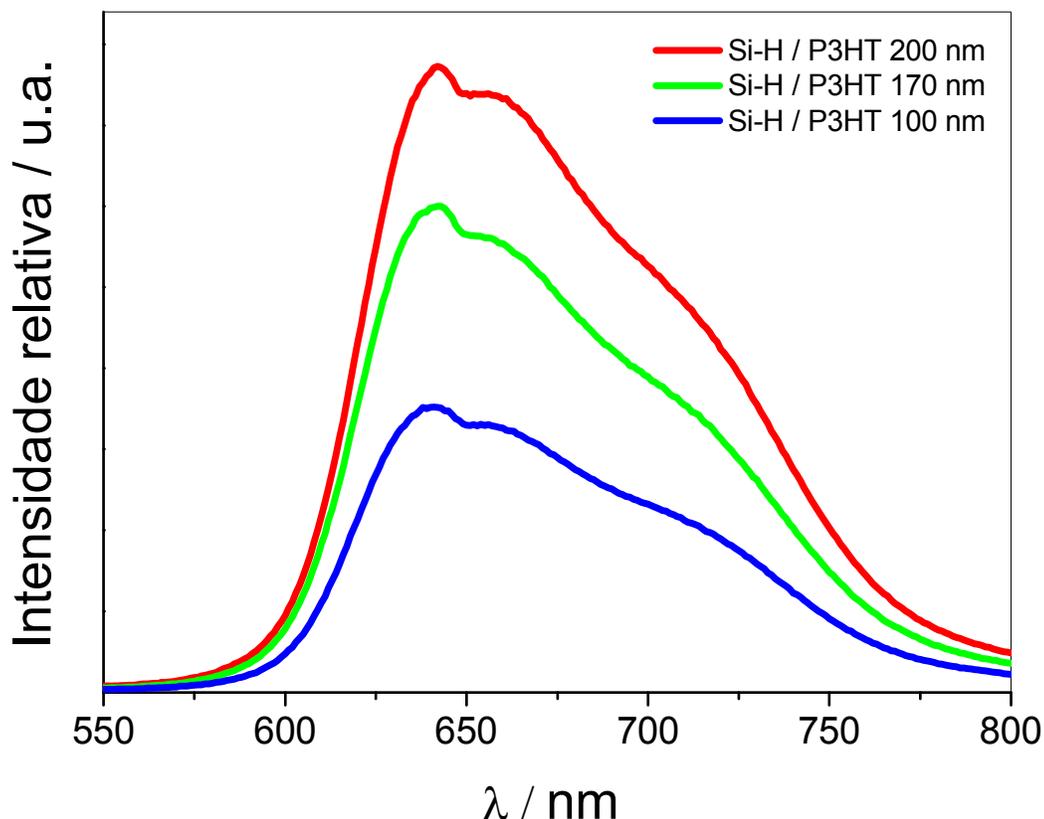


Figura III-14 – Espectros de fluorescência de Si e camadas de P3HT (excitação em 500 nm) depositadas em diferentes rotações sobre substratos de Si, em que 1000, 1500 e 2000 rpm correspondem às espessuras aproximadas de 200, 170 e 100 nm, respectivamente.

Para confirmar a estrutura apresentada pelo P3HT, os substratos foram submetidos à Espectroscopia Raman. O espectro Raman de um filme fino de P3HT regiorregular excitado a 633 nm possui vários modos de vibração [133]. Entretanto, os mais importantes são os dois modos de vibração do anel de tiofeno no plano, correspondendo a “respiração” do anel. O primeiro correspondente ao modo de vibração simétrico da ligação C=C apresenta banda em $\sim 1445 \text{ cm}^{-1}$. Já o segundo modo relativo ao modo de vibração do anel da ligação C-C aparece

com banda em $\sim 1381 \text{ cm}^{-1}$. A importância desses dois modos ativos no Raman relaciona-se com o fato dos dois modos mencionados serem diretamente relacionados com a deslocalização dos elétrons π e, conseqüentemente, com o comprimento de conjugação das moléculas de P3HT [134]. No caso dos diferentes substratos de Si(100), observa-se na Figura III-15 que o espectro Raman referente aos dois modos de vibração do anel apresentam-se bem definidos. Os filmes de P3HT mostraram bandas com máximos em 1444 e 1380 cm^{-1} , próximos dos valores observados na literatura.

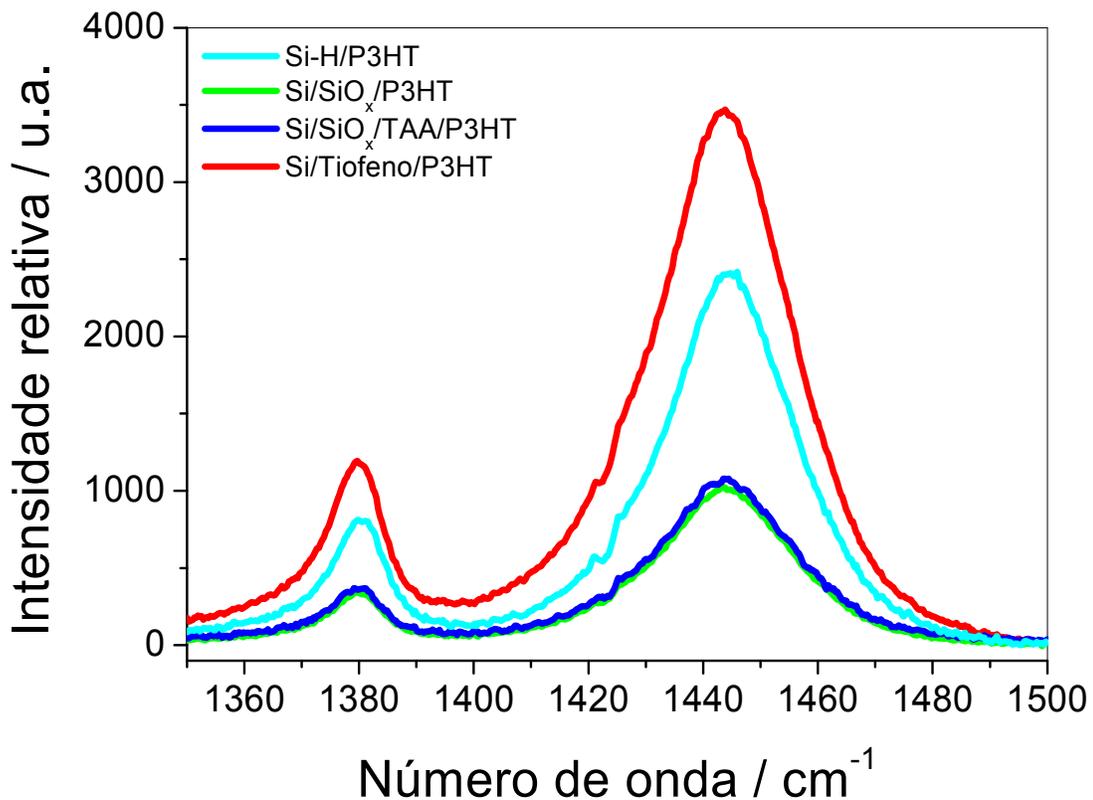


Figura III-15 – Espectros Raman de filmes de P3HT sobre substratos de Si(100) com e sem modificação interfacial (laser de excitação = 633 nm).

Com a subtração das linhas-base obtidas para cada substrato, é possível verificar que a principal diferença entre os espectros está relacionada com a intensidade das bandas. Porém, fatores de espalhamento de luz devido a rugosidade podem interferir na interpretação dos dados. Para isso, uma maneira de comparar os resultados é através da razão entre as duas intensidades ($I_{C-C}/I_{C=C}$). Como verificado na Tabela III-2, a razão $I_{C-C}/I_{C=C}$ mostra valores muito próximos, indicando que a estruturação e proporção de segmentos C-C e C=C são similares.

Razões similares são observadas para P3HT com mesma regiorregularidade pelo fato da fase mais ordenada dominar o sinal. Isso ocorre porque, com o laser de 633 nm, somente as regiões cristalinas serão excitadas [134] e, portanto, somente as mesmas regiões contribuirão para o sinal de Raman nos substratos.

Tabela III-2 – Intensidades das bandas observadas no espectro Raman em 1381 e 1445 cm⁻¹ e razão entre as intensidades das mesmas.

	I_{c-c} em 1381 cm ⁻¹	$I_{c=c}$ em 1445	Razão $I_{c-c} / I_{c=c}$
Si-H/P3HT	811	2409	0,34
Si/SiO _x /P3HT	341	1024	0,33
Si/ SiO _x /TAA/P3HT	365	1079	0,34
Si/Tiofeno/P3HT	1193	3470	0,34

Para avaliar a potencialidade fotovoltaica, é necessário observar o alinhamento das bandas nos materiais aplicados. Para as posições de HOMO e LUMO do P3HT foram utilizados os dados obtidos no item II.3.3, enquanto que as posições das bandas BV e BC do Si foram retiradas da literatura [21,135]. A Figura III-16 mostra esses níveis com valores de energia em relação ao nível do vácuo.

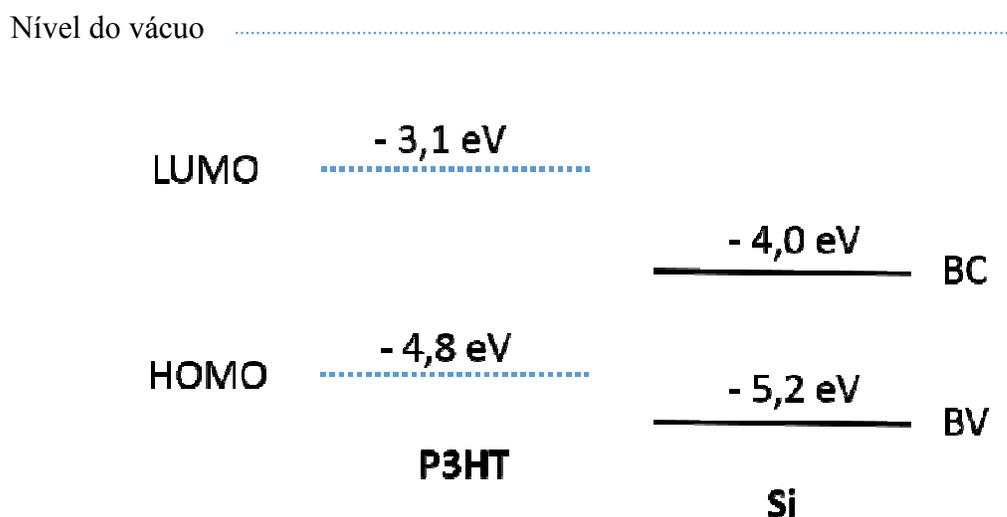


Figura III-16 – Esquema do diagrama de energia do P3HT e Si.

Com a finalidade de obter maiores informações entre as várias interfaces presentes nos dispositivos, quatro configurações de células solares baseadas em Si/P3HT foram construídas. Com isso, algumas considerações sobre a formação dessas junções devem ser consideradas. As modificações na interface podem ser tratadas como (1) somente camadas bloqueadoras de elétrons e/ou buracos; ou (2) “degraus” intermediários de energia para separação de carga; ou ainda (3) compatibilizantes físicos entre os materiais, em que a carga é transferida por tunelamento.

O caráter tratado em (1) é abordado no trabalho apresentado por Avasthi *et al.* [47], em que os dispositivos híbridos Si/P3HT são tratados como junções do tipo Schottky. Esse tipo de junção é definido pela presença de um metal com alta função-trabalho em contato com um semicondutor, nesse caso o Si. O P3HT, neste trabalho, foi utilizado como uma camada bloqueadora de elétrons que se recombinariam na interface. A Figura III-17 mostra o esquema em que elétrons e/ou buracos são bloqueados pela presença da barreira.

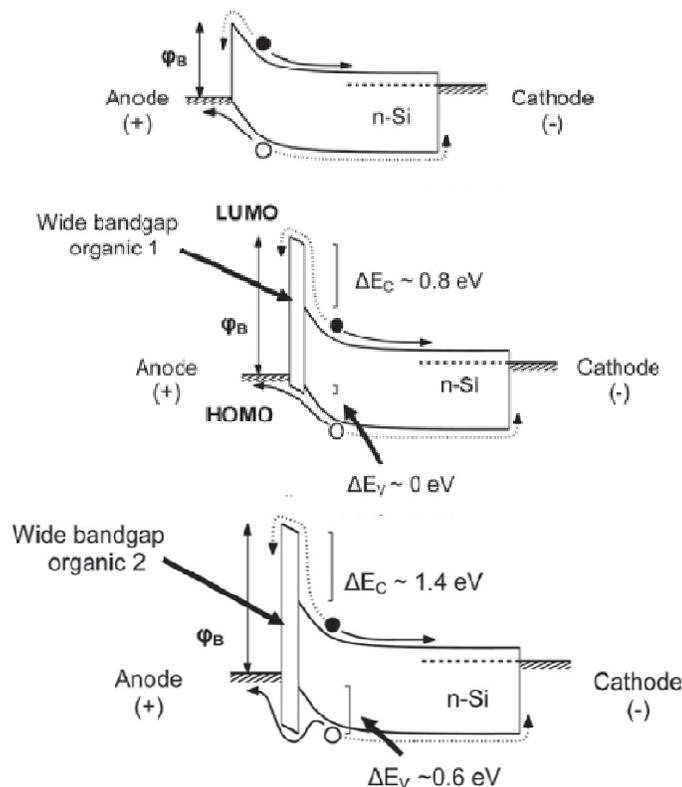


Figura III-17 – Representação das bandas observadas em um dispositivo com configuração Schottky clássico, com camada bloqueadora de elétrons e com camada bloqueadora de elétrons e buracos, respectivamente [47].

Para a função abordada em (2), pode-se exemplificar o trabalho de He *et al.* [135], em que o condutor de buracos spiro-OMeTAD é tratado como um intermediário nos processos de transporte de cargas em uma configuração Si/spiro-OMeTAD. O HOMO do condutor de buracos foi caracterizado como um nível de energia com alinhamento favorável à transferência de buracos a partir da geração de pares elétron-buraco no Si. Já para a função citada em (3), a confirmação de tal função muitas vezes é difícil de ser tratada. Zhang et al. [108] em seu trabalho chega a mencionar um eficiente acoplamento entre o Si e P3HT, porém as medidas que se referem à melhora na separação e coleta de cargas são sempre as justificativas para dispositivos com maior eficiência.

Neste trabalho, as três possibilidades apresentadas em (1), (2) e (3) são discutidas, mesmo que qualitativamente. Para isso, são apresentadas a Figura III-18 e a Tabela III-3, em que estão as curvas IV e os parâmetros fotovoltaicos obtidos para diferentes configurações de células solares de Si.

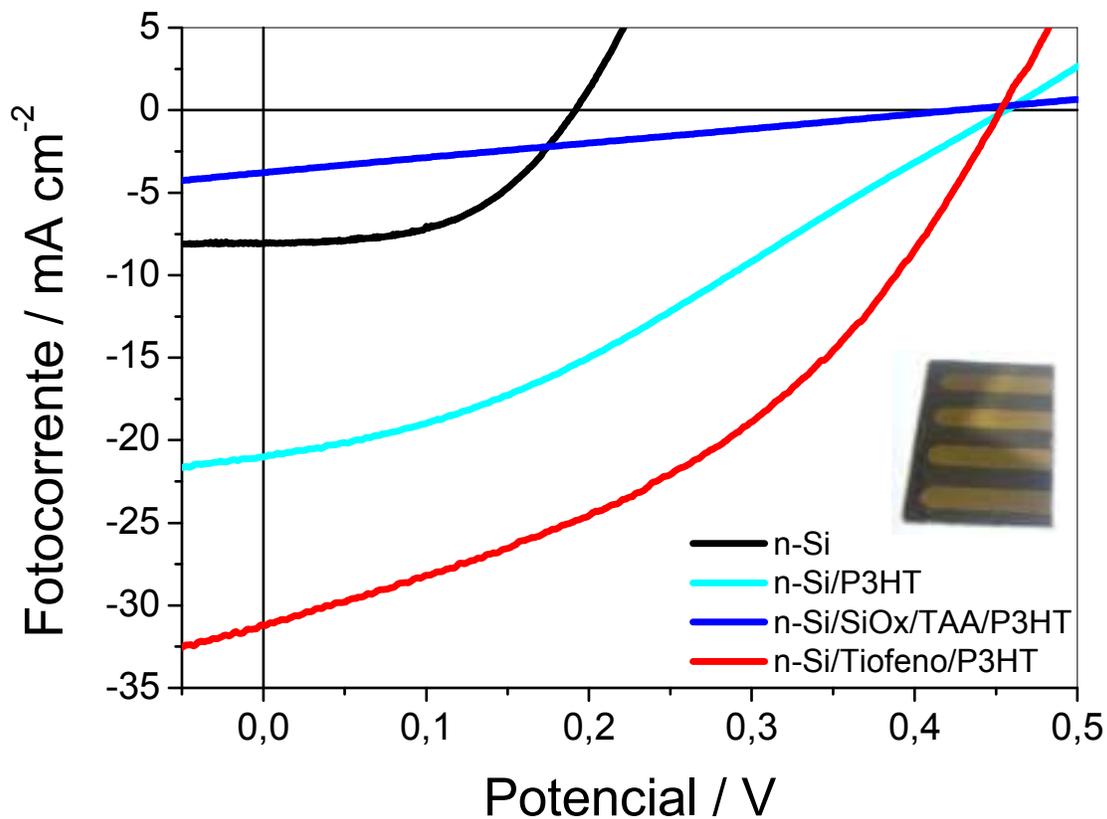


Figura III-18 – Curvas IV de células solares com as seguintes configurações: Al/Si-H/Au, Al/Si-H/P3HT/Au, Al/Si/SiO_x/TAA/P3HT/Au e Al/Si/Tiofeno/P3HT/Au, sob iluminação de um sol AM 1.5 (100 mW cm⁻²).

Tabela III-3 – Parâmetros fotovoltaicos obtidos a partir de células solares Si com diferentes configurações, sob iluminação de um sol AM 1.5 (100 mW cm^{-2}). O dispositivo possui estrutura Al/x/Au em que x corresponde às configurações.

Configuração	$I_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{OC} / V	FF	$\eta / \%$
Si-H/	8,1	0,19	0,51	0,78
Si-H/P3HT	21,0	0,46	0,32	3,09
Si/SiO _x / TAA/P3HT	3,8	0,43	0,25	0,41
Si/Tiofeno/P3HT	31,2	0,45	0,41	5,76

O comportamento fotovoltaico isolado da placa de silício foi mostrado através de uma junção Schottky, em que o dispositivo é composto por uma configuração metal/semicondutor/metal. Nesse caso, a configuração corresponde à Al/Si-H/Au, sendo a superfície do n-Si com superfície Si-H. Os parâmetros mostram que esse tipo de junção sozinha já apresenta propriedades fotovoltaicas, apresentando eficiência de 0,78 %. Porém, o V_{OC} observado no dispositivo é baixo, relacionado com a baixa tensão de polarização direta na barreira metálica. Outro fator limitante para essa configuração, é que a presença da superfície Si-H provoca um campo elétrico desfavorável [108,109]. A Figura III-19 mostra o efeito desse campo formado na superfície, causando uma corrente de escuro pela “dobra” da banda indesejada. Outro efeito é a diminuição do V_{OC} , considerando que a borda da banda também modifica o nível de Fermi no semicondutor.

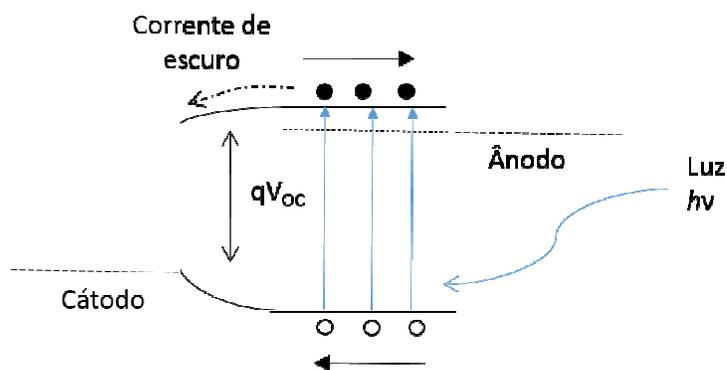


Figura III-19 – Representação de um esquema do diagrama de energia em uma junção Schottky.

Quando o P3HT é inserido na configuração, é possível observar que existe uma contribuição do polímero para a formação da junção $p-n$. Isso porque em todos os dispositivos

em que está presente, os valores de V_{OC} são superiores à junção Schottky e bem próximos entre si, com variações na I_{SC} e FF. Além disso, a presença do polímero possibilita um maior aproveitamento de luz visível, pelo fato dos espectros de absorção mostrarem uma absorção maior nos substratos.

Um dos efeitos causados pela melhor absorção, é o aumento da fotocorrente gerada na célula solar. Isso contribui para que sejam gerados portadores de carga nos dois materiais [21]. A Figura III-20 demonstra a junção desse dispositivo, em que o entortamento na interface entre LUMO e BC formam uma barreira energética para o fluxo contrário de elétrons [47]. Essa característica contribui para a coleta de portadores de carga, fazendo com que a I_{SC} alcance o valor de 21 mA cm^{-2} , com eficiência de 3,09 %.

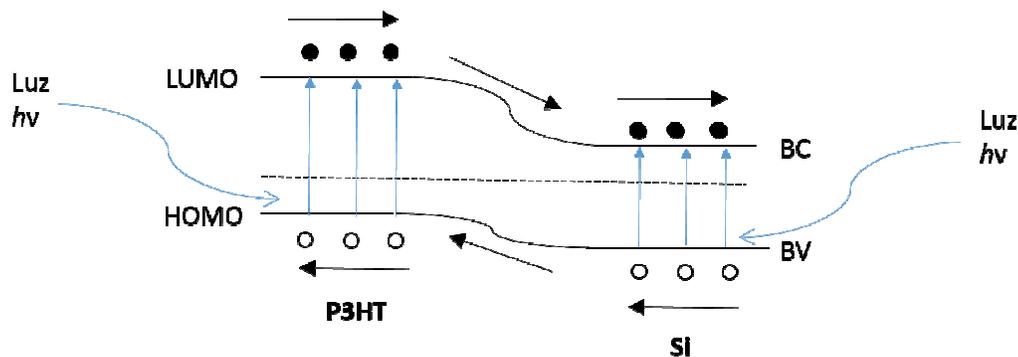


Figura III-20 – Representação de um diagrama de energia de bandas para uma junção Si/P3HT.

A presença das modificações também mostra influências significativas nos dispositivos montados. No caso da quimissorção da molécula TAA no óxido nativo da superfície de silício para construção do dispositivo com interface Si/SiO_x/TAA, a presença da molécula mostra propriedades bastante inferiores aos dispositivos mostrados anteriormente. Tal fato pode ter relação com a alta resistência produzida com a presença do óxido e a molécula ancorada, ambos isolantes e na interface entre os semicondutores. A Figura III-21 apresenta um esquema em que a interface isolante representa um obstáculo para a injeção dos portadores de carga tanto para elétrons como buracos. Essa característica de interface isolante é relatada como inibidora de uma transferência de carga efetiva (com o bloqueio simultâneo de elétrons e buracos) e também como responsável para formação de uma junção que favorece o fluxo unidirecional dos portadores de carga [47,108]. O efeito desse bloqueio é a diminuição na I_{SC} obtida na célula solar, com redução da eficiência para 0,41 %.

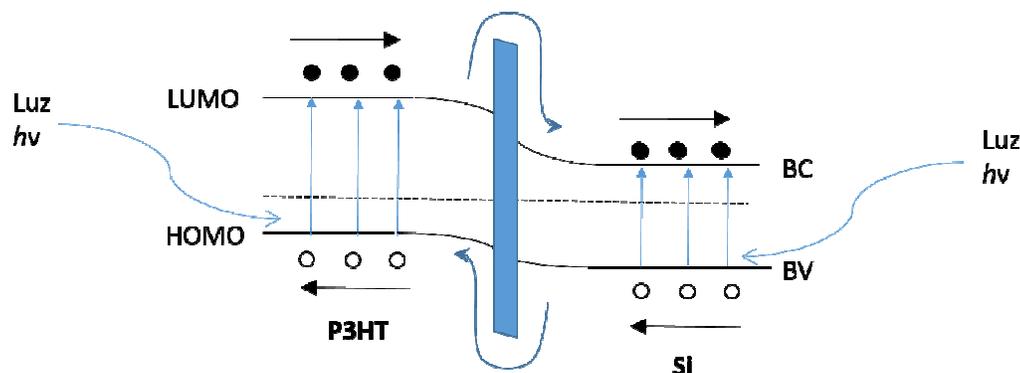


Figura III-21 – Representação de um diagrama de energia de bandas para uma junção Si/P3HT com interface Si/SiO_x/TAA.

Já a modificação da superfície com a reação de Grignard forma uma interface do tipo Si-tiofeno. Essa superfície permitiu a obtenção de um dispositivo com melhora em todos os parâmetros, inclusive no V_{OC} . Nessa situação, a molécula na interface poderia ajustar os níveis de energia do Si, favorecendo principalmente a dissociação de éxcitons gerados no P3HT. Essa hipótese concorda com o efeito medido nas energias da borda do Si em células solares com $-CH_3$ ligado covalentemente ao semiconductor [108]. A interpretação do ajuste dos níveis de energia também é reforçada pela afinidade das unidades 3-hexiltiofeno presentes no P3HT com a molécula de tiofeno ligada ao Si. A similaridade possivelmente permitiria uma afinidade entre os orbitais do polímero e da molécula, criando um efeito de “degrau” energético entre os dois semicondutores. Além disso, a molécula poderia ter um efeito mais brando nos obstáculos observado para isolantes, exemplificado na Figura III-21.

Na comparação com trabalhos disponíveis na literatura, a célula solar montada sem modificação mostrou valores de fotocorrente concordante com sistemas similares [47,108], porém o V_{OC} e FF obtidos foram menores, resultando em uma eficiência média de 4–5 % para os dispositivos montados com essa configuração. É interessante observar que a superfície Si-H presente nesse tipo de substrato mostra características hidrofóbicas [120], o que permite uma boa interação com o polímero. O baixo V_{OC} e FF são relatados como resultado de uma camada de P3HT espessa [46], correspondendo ao observado em otimizações feitas com menores rotações no *spin-coating* para esse sistema.

Se a consideração para a BV e BC do Si for a apresentada na Figura III-16, o ajuste das bandas com os orbitais HOMO e LUMO do P3HT demonstram uma interface onde o ajuste

energético entre BV e HOMO pode representar um sítio de recombinação. Esse fato é previsto em virtude da baixa energia de compensação entre os dois níveis. Entretanto, se os níveis no Si forem considerados 5,17 e 4,05 eV, respectivamente para a BV e BC [47], a energia de compensação entre o HOMO e a BV seria bem menor, aumentando recombinação causada pela corrente de escuro. Essa corrente de escuro é causada por diminuição do campo elétrico dentro da célula solar, o que gera fluxos em sentidos diferentes para o mesmo tipo de portador de carga.

A eficiência obtida de 5,76 % representa um ganho considerável na fotocorrente coletada no dispositivo, porém em comparação com sistemas similares mostra capacidade de ser ainda maior. As perdas causadas por resistência em série e recombinação de cargas é consequência de uma interface ainda distante da ideal, além de problemas na mobilidade de portadores na fase polimérica. Isso porque a absorção de luz e consequente geração de éxcitons nesses dispositivos podem gerar cargas livres a partir de dois mecanismos: (1) a difusão do éxciton ocorre até a interface, seguida pela transferência eletrônica do polímero para o semiconductor inorgânico e (2) a transferência de energia ocorrida pelo mecanismo de Förster, em que a energia dos éxcitons no polímero é transferida para o Si antes da transferência do buraco do Si para o P3HT. Nos dois mecanismos, o estado final é o elétron no semiconductor inorgânico e o buraco no polímero [120]. Ou seja, além da eficiência em que os processos que devem ocorrer, o caminho percorrido pelo éxciton no polímero ainda é grande. Portanto, a modificação além de melhorar a transferência de carga, também aumenta a estabilidade dos dispositivos fotovoltaicos. Essa constatação advém do fato de que superfícies com Si-H superficial são instáveis e oxidam gradualmente sob exposição ao ambiente [108].

Para as modificações propostas, os dispositivos mostraram um comportamento bastante resistivo. Os valores de V_{OC} foram similares ao observado para a célula sem modificação, indicando que a interface Si/P3HT é dominante nos parâmetros fotovoltaicos. Ainda, tais dados denotam que a superfície modificada com tiofeno, assim como com superfície Si-H, possui características mais hidrofóbicas, condizentes com a observação experimental de melhor molhabilidade da solução de P3HT em clorobenzeno. A Figura III-22 mostra imagens de fraturas de placas obtidas por SEM de amostras Si-H/P3HT e Si/Tiofeno/P3HT. A análise das imagens permite observar que existe algum desprendimento do filme de P3HT no substrato de Si com superfície Si-H. Já o substrato com interface Si/Tiofeno mostra um filme de P3HT mais aderido, confirmando um contato mais íntimo entre os materiais.

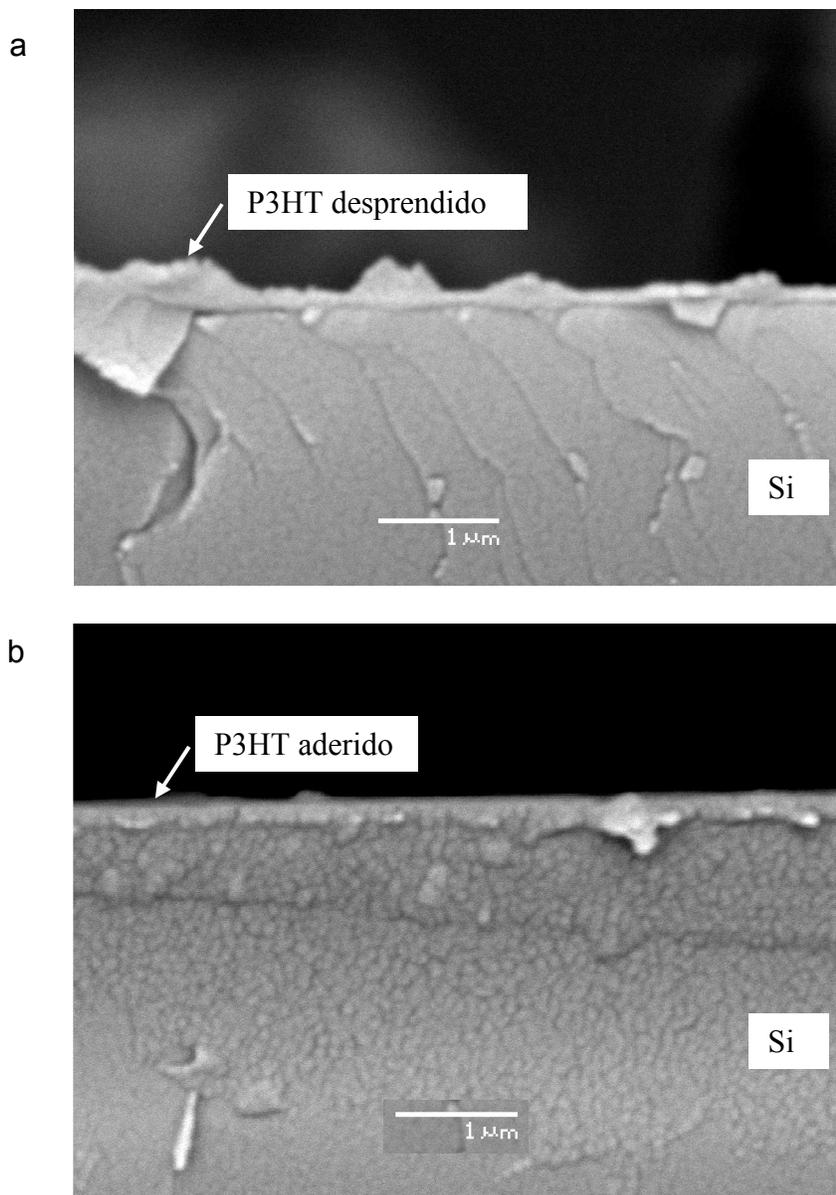


Figura III-22 – Imagens de SEM da clivagem de substratos de Si (a) com superfície Si-H e (b) com superfície Si/Tiofeno recobertos com P3HT

No caso de superfícies recobertas com SiO_x , a superfície mostra-se mais hidrofílica, mostrando a necessidade do aumento de alguma compatibilidade entre os materiais. Entretanto, para a molécula estudada essa interface favorável não foi satisfeita, em parte pela possibilidade de existir superfícies não passivadas ou mesmo pela agregação de moléculas de TAA na superfície.

III.4 Conclusões

No presente capítulo, células solares de Si/P3HT foram investigadas em diferentes modificações de interface. As modificações inéditas propostas através da quimissorção da molécula TAA no óxido nativo e a ligação covalente da molécula tiofeno na superfície do Si (100) foram obtidas com sucesso, caracterizadas por medidas de ATR-FTIR e XPS, respectivamente.

As caracterizações fotofísicas mostraram propriedades de absorção e emissão similares para os substratos modificados e não modificados, indicando que a estruturação do P3HT é similar nos sistemas, com comprimentos de conjugação π - π parecidos. Os espectros de Raman reforçaram esta hipótese, por apresentar valores próximos de razão entre as intensidades de dois modos de “respiração” do anel de tiofeno.

Na aplicação em células solares, a junção Schottky mostrou atividade fotovoltaica, porém com parâmetros reduzidos. Quando o P3HT foi inserido na junção *p-n* com o Si, o domínio da interface para os parâmetros fotovoltaicos foi evidenciada principalmente pelos valores próximos de V_{OC} observados nas diferentes modificações. A presença do óxido nativo e a molécula TAA na interface Si/SiO_x/TAA deteriorou os parâmetros fotovoltaicos observados para a célula solar sem a modificação. Essa característica foi justificada pelo aumento da barreira isolante entre os semicondutores, dificultando a transferência de carga na interface.

A modificação com a molécula tiofeno ligada covalentemente à superfície do Si (Si/Tiofeno) mostrou ganho significativo de desempenho, obtendo uma eficiência de 5,76 %. A melhora foi atribuída a uma melhor compatibilidade física e química entre o P3HT e o Si, causada pela similaridade estrutural entre a molécula e a unidade do polímero.

Capítulo IV - Considerações Finais

Este trabalho demonstrou que as propriedades de interface são importantes nos diversos processos ocorridos no funcionamento de células solares. Para a modificação em sistemas de $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ foi possível observar que, apesar do baixo V_{OC} observado nos dispositivos, existe uma influência significativa da modificação nos parâmetros ópticos e fotovoltaicos dos sistemas para todas as modificações estudadas. O melhor modificador aplicado foi a molécula de TAA, mostrando aumento na separação de éxcitons na interface $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$. A compatibilidade inorgânica/orgânica foi confirmada através de medidas de ângulo de contato, indicando que a superfície modificada apresenta propriedades hidrofóbicas e é, portanto, mais compatível com o P3HT. Os sistemas também demonstraram a necessidade de adequações aos procedimentos de laboratório para o alcance de células mais eficientes. A mudança de configuração da célula solar de heterojunção dispersa para a invertida, por exemplo, mostrou ganhos de eficiência em 100 vezes. Ainda, os dispositivos montados no Brasil mostram eficiências comparáveis às células solares construídas na Espanha, decorrentes de readequação de procedimentos para obtenção de células com melhor desempenho, chegando a valores de eficiência de até 1,3%.

Para o sistema Si/polímero, também foram confirmadas a importância dos efeitos de superfície. Apesar do efeito benéfico em células solares de $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$, a molécula TAA mostrou detrimento dos parâmetros fotovoltaicos para a junção Si/P3HT. Já para a molécula de tiofeno ligada covalentemente ao substrato, o ganho foi superior, mostrando eficiência de conversão de energia superior a 5 %. Entretanto, para todas as células solares, os sistemas apresentaram uma alta resistência em série, resultando em eficiências limitadas aos baixos valores de FF e V_{oc} .

Tais observações permitem a reflexão de que a natureza interfacial da junção *p-n* possui inúmeras possibilidades de estudo. Principalmente, as modificações que inserem moléculas ligadas covalentemente ao substrato demonstram que a química de superfície nas heterojunções são primordiais para uma melhora nas propriedades de transferência de carga e energia. A similaridade estrutural na interface com o material orgânico possibilita que a junção entre compostos de natureza tão diferentes, como a inorgânica-orgânica, interajam de forma mais satisfatória. Isso abre portas para outras moléculas orgânicas serem testadas nos moldes estudados nesta tese, como derivados do tiofeno e até mesmo reações de polimerização a partir de superfícies modificadas.

Capítulo V - Referências bibliográficas

1. J. W. Swart, *Semicondutores – Fundamentos, técnicas e aplicações*. Ed. Unicamp, 2008.
2. Centro de Referência para a Energia Solar e Eólica Sérgio de Salvo Brito - CRESESB. *Tutorial de Energia Solar - Princípios e Aplicações*, Rio de Janeiro, disponível em <http://www.cresesb.cepel.br/tutorial/>, acesso em 01 de julho de 2008.
3. M.D. Archer e R. Hill (eds.), *Clean Electricity from Photovoltaics*, Series on Photoconversion of Solar Energy, Volume 1, Ed. Imperial College Press, 2001.
4. <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>, acessado em 11/10/2013, 10:00 h.
5. T. Soga (ed.), *Nanostructured Materials for solar energy conversion*, Ed. Elsevier, 2006.
6. A. Luque e S. Hegedus (eds.) *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Ed. Wiley, 2003.
7. E. Lorenzo, *Solar Electricity: Engineering of Photovoltaic Systems*, Universidad Politecnica de Madri, 1994.
8. S. –S. Sun, N. S. Sariciftci (Eds.), *Organic Photovoltaics*, Taylor & Francis, 2005.
9. A. Goetzberger, C. Hebling, H. W. Schock, Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Mater. Sci. Eng.*, 2003, **41**, 1.
10. B. A. Gregg, Excitonic solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 4688.
11. J. N. de Freitas, *Células fotovoltaicas híbridas de polímeros condutores e nanopartículas inorgânicas*, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2009.
12. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991, **353**, 737.
13. M. Tao, Inorganic Photovoltaic Solar Cells: Silicon and Beyond. *Electrochem. Soc. Interface*, 2008, 30.
14. C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3559.
15. J. Nelson, Organic photovoltaic films. *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.*, 2002, **6**, 87.
16. Y.-C. Huang, J.-H. Hsu, Y.-C. Liao, W.-C. Yen, S.-S. Li, S.-T. Lin, C.-W. Chen, W.-F. Su, Employing an amphiphilic interfacial modifier to enhance the performance of a poly(3-hexyl thiophene)/TiO₂ hybrid solar cell. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 4450.
17. J. Bouclé, P. Ravirajan, J. Nelson, Hybrid polymer–metal oxide thin films for photovoltaic applications. *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3141.
18. C. J. Bhongale, M. Thelakkat, Efficient hybrid polymer/titania solar cells sensitized with carboxylated polymer dye. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2010, **94**, 817.
19. M. Bolognesi, A. Sánchez-Díaz, J. Ajuria, R. Pacios, E. Palomares, The effect of selective contact electrodes on the interfacial charge recombination kinetics and device efficiency of organic polymer solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 6105.
20. S. Ren, L.-Y. Chang, S.-K. Lim, J. Zhao, M. Smith, N. Zhao, V. Bulovic, M. Bawendi, S. Gradecak, Inorganic–Organic hybrid solar cell: bridging quantum dots to conjugated polymer nanowires. *Nano Letters*, 2011, **11**, 3998.
21. M. Wright, A. Uddin, Organic–inorganic hybrid solar cells: A comparative review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2012, **107**, 87.
22. A. Guchhait, A.K. Rath, A.J. Pal, To make polymer: quantum dot hybrid solar cells NIR-active by increasing diameter of PbSnanoparticles. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2011, **95**, 651.
23. J. Huang, Z. Huang, Y. Yang, H. Zhu, T. Lian, Multiple exciton dissociation in CdSe quantum dots by ultrafast electron transfer to adsorbed methylene blue. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 4858.

-
24. Y. Zhou, M. Eck, C. Veit, B. Zimmermann, F. Rauscher, P. Niyamakom, S. Yilmaz, I. Dumsch, S. Allard, U. Scherf, M. Kruger, Efficiency enhancement for bulk-heterojunction hybrid solar cells based on acid treated CdSe quantum dots and low Bandgap polymer PCPDTBT. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2011, **95**, 1232.
 25. D. Celik, M. Kruger, C. Veit, H.F. Schleiermacher, B. Zimmermann, S. Allard, I. Dumsch, U. Scherf, F. Rauscher, P. Niyamakom, Performance enhancement of CdSe nanorod-polymer based hybrid solar cells utilizing a novel combination of post-synthetic nanoparticle surface treatments. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2012, **98**, 433.
 26. B. A. Gregg, Excitonic solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 4688.
 27. S. –S. Sun, N. S. Sariciftci (eds.), Organic Photovoltaics. Ed. CRC Press, 2005.
 28. S. B. Darling, Block copolymers for photovoltaics. *Energy Environ. Sci.* 2009, **2**, 1266.
 29. C.J. Brabec, S. Gowrisanker, J.J.M. Halls, D. Laird, S. Jia, S.P. Williams, Polymer–Fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 3839.
 30. K. O. Sylvester-Hvid, S. Rettrup, M.A. Ratner, Two-dimensional model for polymer-based photovoltaic cells: numerical simulations of morphology effects. *J. Phys. Chem. B* 2004, **108**, 4296.
 31. A. Yella, H. –W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W. –G. Diao, C. –Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)–Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science*, 2011, **334**, 629.
 32. Q. Yu, Y. ., Z. Yi, N. Zu, J. Zhang, M. Zhang, P. Wang, High-efficiency dye-sensitized solar cells: The influence of lithium ions on exciton dissociation, charge recombination, and surface states. *ACS Nano*, 2010, **4**, 6032.
 33. S. Kumar, G. D. Scholes, Colloidal nanocrystal solar cells. *Microchim. Acta* 2008, **160**, 315.
 34. J. Burschka, N. Pellet, S. –J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 2013, **499**, 316.
 35. E. Arici, D. Meissner, F. Schaffler, N. S. Sariciftci, Core/shell nanomaterials in photovoltaics. *Int. J. Photoenergy*, 2003, **5**, 199.
 36. E. Arici, N. S. Sariciftci, D. Meissner, “Hybrid solar based on nanoparticles of CuInS₂ in organic matrices. *Adv. Funct. Mater.*, 2003, **13**, 165.
 37. J. N. de Freitas, I. R. Grova, L. C. Akcelrud, E. Arici, N. S. Sariciftci, A. F. Nogueira, The effects of CdSe incorporation into bulk heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 4845.
 38. Y.-Y. Lin, T.-H. Chu, S.-S. Li, C.-H. Chuang, C.-H. Chang, W.-F. Su, C.-P. Chang, M.-W. Chu, C.-W. Chen, Interfacial nanostructuring on the performance of polymer/TiO₂ nanorod bulk heterojunction solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 3644.
 39. C. –K. Lee, C. –W. Pao, C. –W. Chen, Correlation of nanoscale organizations of polymer and nanocrystals in polymer/inorganic nanocrystal bulk heterojunction hybrid solar cells: insights from multiscale molecular simulations. *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 307.
 40. Z. Sun, J. Li, C. Liu, S. Yang, F. Yan, Enhancement of hole mobility of poly(3-hexylthiophene) induced by titania nanorods in composite films. *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 3648.
 41. K. M. Coakley, B. S. Srinivasan, J. M. Ziebarth, C. Goh, Y. X. Liu, M. D. McGehee, Enhanced hole mobility in regioregular polythiophene infiltrated in straight nanopores. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 1927.

-
42. J. A. Chang, J. H. Rhee, S. H. Im, Y. H. Lee, H. –J. Kim, S. I. Seok, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, High-Performance Nanostructured Inorganic–Organic Heterojunction Solar Cells. *Nano Lett.*, 2010, **10**, 2609.
43. P. Yang, D. K. Zhong, M. Yuan, A. H. Rice, D. R. Gamelin, C. K. Luscombe, TiO₂ nanowire electron transport pathways inside organic photovoltaics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 4566.
44. K. –Q. Peng, S. –T. Lee, Silicon Nanowires for Photovoltaic Solar Energy Conversion. *Adv. Mater.* 2011, **23**, 198
45. A. Shah, P. Torres, R. Tscharner, N. Wyrsh, H. Keppner, Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells. *Science*, 1999, **285**, 692.
46. S. Niesar, R. Dietmueller, H. Nesswetter, H. Wiggers, M. Stutzmann, Silicon/organic semiconductor heterojunctions for solar cells. *Phys. Status Solidi A*, 2009, **12**, 2775.
47. S. Avasthi, S. Lee, Y. –L. Loo, J. C. Sturm, Role of Majority and Minority Carrier Barriers Silicon/Organic Hybrid Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* 2011, **23**, 5762.
48. D. Herrmann, S. Niesar, C. Scharsich, A. Kohler, M. Stutzmann, E. Riedle, Role of Structural Order and Excess Energy on Ultrafast Free Charge Generation in Hybrid Polythiophene/Si Photovoltaics Probed in Real Time by Near-Infrared Broadband Transient Absorption. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 18220.
49. J. C. Nolasco, R. Cabré, J. Ferré-Borrull, L. F. Marsal, M. Estrada, J. Pallarès, Extraction of poly (3-hexylthiophene) (P3HT) properties from dark current voltage characteristics in a P3HT/n-crystalline-silicon solar cell. *J. App. Phys.*, 2010, **107**, 044505.
50. S. Niesar, R. Dietmueller, H. Nesswetter, H. Wiggers, M. Stutzmann, Silicon/organic semiconductor heterojunctions for solar cells. *Phys. Status Solidi A*, 2009, **206**, 2775.
51. J. A. Lim; F. Liu; S. Ferdous, M. Muthukumar, A. L. Briseno, Polymer Semiconductor Single Crystals. *Mater. Today*, 2010, **13**, 14.
52. Brinkmann, M., Structure and morphology control in thin films of regioregular poly(3-hexylthiophene). *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2011, **49**, 1218.
53. R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Fréchet, Controlling the Field-Effect Mobility of Regioregular Polythiophene by Changing the Molecular Weight. *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1519.
54. A. Marrocchi, D. Lanari, A. Facchetti, L. Vaccaro, Poly(3-hexylthiophene): synthetic methodologies and properties in bulk heterojunction solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 8457.
55. F. Liu, Y. Gu, J. W. Jung, W. H. Jo, T. P. Russell, On the Morphology of Polymer-Based Photovoltaics. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2012, **50**, 1018.
56. K. Rahimi, I. Botiz, N. Stingelin, N. Kayunkid, M. Sommer, F. P. V. Koch, H. Nguyen, O. Coulembier, P. Dubois, M. Brinkmann, G. Reiter, Controllable Processes for Generating Large Single Crystals of Poly(3-hexylthiophene). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 11131.
57. H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig and D. M. De Leeuw, Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, 1999, **401**, 685.
58. R. C. Hiorns, A. Khoukh, B. Gourdet, C. Dagron-Lartigau, Extremely regio-regular poly (3-alkylthiophene)s from simplified chain-growth Grignard metathesis polymerisations and the modification of their chain-ends. *Polym. Int.*, 2006, **55**, 608.
59. R. C. Hiorns, R. De Bettignies, J. Leroy, S. Bailly, M. Firon, C. Sentein, A. Khoukh, H. Preud'homme, C. Dagron-Lartigau, High Molecular Weights, Polydispersities, and Annealing

Temperatures in the Optimization of Bulk-Heterojunction Photovoltaic Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) or Poly(3-butylthiophene). *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 2263.

60. N. Marshall, S. K. Sontag, J. Locklin, Surface-initiated polymerization of conjugated polymers. *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 5681.

61. A Thilagam, D J Simpson and A R Gerson A first-principles study of the dielectric properties of TiO₂ polymorphs. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2011, **23**, 025901.

62. V. C Fuertes, C. F A Negre, M. B. Oviedo, F. P. Bonafé, F. Y. Oliva, C. G. Sánchez, A theoretical study of the optical properties of nanostructured TiO₂. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2013, **25**, 115304.

63. M. Chiesa, M. C. Paganini, S. Livraghi, E. Giamello, Charge trapping in TiO₂ polymorphs as seen by Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 9435.

64. M. L.-Cantu, A. Chafiq, J. Faissat, I. G.-Valls, Y. Yu, Oxide/polymer interfaces for hybrid and organic solar cells: Anatase vs. Rutile TiO₂. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2011, **95**, 1362.

65. C. Y. Kuo, W. C. Tang, C. Gau, T. F. Guo, D. Z. Jeng, Ordered bulk heterojunction solar cells with vertically aligned TiO₂ nanorods embedded in a conjugated polymer. *Appl. Phys. Letters*, 2008, **93**, 033303.

66. E. J. Spadafora, R. Demadrille, B. Ratier, B. Grevin, Imaging the carrier photogeneration in nanoscale phase segregated organic heterojunctions by kelvin probe force microscopy. *NanoLetters*, 2010, **10**, 3337.

67. G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, High efficiency double heterojunction polymer photovoltaic cells using highly ordered TiO₂ nanotube arrays. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 152111.

68 T. R. B. Foong, K. L. Chan, X. Hu, Structure and properties of nano-confined poly(3-hexylthiophene) in nano-array/polymer hybrid ordered-bulk hetero- junction solar cells. *Nanoscale*, 2012, **4**, 478.

69. P. D. Cozzoli, A. Kornowski, H. Weller, Low-temperature synthesis of soluble and processable organic-capped anatase TiO₂ nanorods. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 14539.

70. Y. -X. Weng, L. Li, Y. Liu, L. Wang, G. -Z. Yang, Surface-binding forms of carboxylic groups on nanoparticulate TiO₂ surface studied by the interface-sensitive transient triplet-state molecular probe. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 4356.

71. K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4^a ed., John Wiley & Sons, 1996.

72. Y. T. Lin, T. W. Zeng, W. Z. Lai, C. W. Chen, Y. Y. Lin, Y. S. Chang, W. F. Su, Efficient photoinduced charge transfer in TiO₂ nanorod/conjugated polymer hybrid materials. *Nanotechnology*, 2006, **17**, 5781.

73. W. -C. Yen, Y. -H. Lee, J. -F. Lin, C. -A. Dai, U. -S. Jeng, W. -F. Su, Effect of TiO₂ nanoparticles on self-assembly behaviors and optical and photovoltaic properties of the P3HT-*b*-P2VP block copolymer. *Langmuir*, 2011, **27**, 109.

74. J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules. Willey - Interscience, 1970.

75. B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2010, **216**, 179.

76. C. Goh, S. R. Scully, M. D. McGehee, Effects of molecular interface modification in hybrid organic-inorganic photovoltaic cells. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**, 114503.

77. J. Krüger, U. Bach, M. Grätzel, Modification of TiO₂ heterojunctions with benzoic acid derivatives in hybrid molecular solid-state devices. *Adv. Mater.* 2000, **12**, 447.

-
78. E. M. J. Johansson, R. Schölin, H. Siegbahn, A. Hagfeldt, H. Rensmo, Energy level alignment in TiO₂/dipole-molecule/P3HT interfaces. *Chem. Phys. Lett.*, 2011, **515**, 146.
79. I. Montanari, A. F. Nogueira, J. Nelson, J. R. Durrant, C. Winder, M. A. Loi, N. S. Sariciftci, C. Brabec, Transient optical studies of charge recombination dynamics in a polymer/fullerene composite at room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 3001.
80. A. F. Nogueira, I. Montanari, J. Nelson, C. Winder, N. S. Sariciftci, C. Brabec, J. R. Durrant, Charge recombination dynamics in a polymer/fullerene bulk heterojunction studied by transient absorption spectroscopy. *Synth. Met.*, 2003, **137**, 1505.
81. S. A. Haque, E. Palomares, B. M. Cho, A. N. M. Green, N. Hirata, D. R. Klug, J. R. Durrant, Charge separation versus recombination in dye-sensitized nanocrystalline solar cells: the minimization of kinetic redundancy. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 3456.
82. J. N. Clifford, E. Palomares, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. Nelson, X. Li, J. Long, J. R. Durrant, Molecular control of recombination dynamics in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ films: Free energy vs distance dependence. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 5225.
83. J. Bouclé, S. Chyla, M. S. P. Shaffer, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, J. Nelson, Hybrid solar cells from a blend of poly(3-hexylthiophene) and ligand-capped TiO₂ nanorods. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 622.
84. Y. Liu, S. R. Scully, M. D. McGehee, J. Liu, C. K. Luscombe, J. M. J. Frechet, S. E. Shaheen, D. S. Ginley, Dependence of band offset and open-circuit voltage on the interfacial interaction between TiO₂ and carboxylated polythiophenes. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 3257.
85. Y.-M. Chang, W.-F. Su, L. Wang, Photoactive polythiophene: titania hybrids with excellent miscibility for use in polymer photovoltaic cells. *Macromol. Rapid Commun.*, 2008, **29**, 1303.
86. K.-J. Jiang, K. Manseki, Y.-H. Yu, N. Masaki, K. Suzuki, Y.-I. Song, S. Yanagida, Photovoltaics based on hybridization of effective dye-sensitized titanium oxide and hole-conductive polymer P3HT. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 2481.
87. P. Yang, D. K. Zhong, M. Yuan, A. H. Rice, D. R. Gamelin, C. K. Luscombe, TiO₂ nanowire electron transport pathways inside organic photovoltaics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 4566.
88. Y. Lin, Q. Wei, G. Qian, L. Yao, J. J. Watkins, Morphology control in TiO₂ nanorod/polythiophene composites for bulk heterojunction solar cells using hydrogen bonding. *Macromolecules*, 2012, **45**, 8665.
89. H. C. Choi, Y. M. Jung, S. B. Kim, Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles. *Vibrational Spectroscopy*, 2005, **37**, 33.
90. G. Li, V. Shrotraya, Y. Yao, Y. Yang, Polymer self-organization enhances photovoltaic efficiency. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**, 43704.
91. T. Salim, L. H. Wong, B. Bräuer, R. Kukrej, Y. L. Foo, Z. Bao, Y. M. Lam, Solvent additives and their effects on blend morphologies of bulk heterojunctions. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 242.
92. I. W. Hwang, S. Cho, J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, A. J. Heeger, Carrier generation and transport in bulk heterojunction films processed with 1,8-octanedithiol as a processing additive. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**, 033706.
93. H. Q. Nguyen, M. P. Bhatt, E. A. Rainbolt, M. C. Stefan, Synthesis and characterization of a polyisoprene-*b*-polystyrene-*b*-poly(3-hexylthiophene) triblock copolymer. *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 462.
94. T. J. Prosa, M. J. Winokur, J. Moulton, P. Smith, A. J. Heeger, X-ray structural studies of poly(3-alkylthiophenes): an example of an inverse comb. *Macromolecules*, 1992, **25**, 4364.
95. Q. J. Sun, H. Q. Wang, C. H. Yang, Y. F. Li, Synthesis and electroluminescence of novel copolymers containing crown ether spacers. *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 800.

-
96. L. Micaroni, Fotoeletroquímica de poli(3-octiltiofeno), Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997.
97. R. J. Roe, Methods of X-ray and neutron scattering in polymer science, Oxford University Press Inc., 2000.
98. M. Bolognesi, A. Sánchez-Díaz, J. Ajuria, R. Pacios, E. Palomares, The effect of selective contact electrodes on the interfacial charge recombination kinetics and device efficiency of organic polymer solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 6105.
99. M. G. Voronkov, Silicon Era. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2007, **80**, 2190.
100. J. R. de Laeter, J. K. Böhlke, P. de Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor, Atomic weights of the elements: Review 2000. *Pure Appl. Chem.*, 2003, **75**, 683.
101. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/tables/elabund.html>, acessado em 25/10/2013
102. H. N. Waltenburg, J. T. Yates, Jr, Surface Chemistry of Silicon. *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 1589.
103. J. M. Buriak, Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces. *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 1271.
104. K. A. Perrine, A. V. Teplyakov, Reactivity of selectively terminated single crystal silicon surfaces *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 3256.
105. S. Ciampi, J. B. Harper, J. J. Gooding, Wet chemical routes to the assembly of organic monolayers on silicon surfaces *via* the formation of Si-C bonds: surface preparation, passivation and functionalization. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 2158.
106. E. J. Nemanick, P. T. Hurley, L. J. Webb, D. W. Knapp, D. J. Michalak, B. S. Brunshwig, N. S. Lewis. Chemical and Electrical Passivation of Single-Crystal Silicon(100) Surfaces through a Two-Step Chlorination/Alkylation Process. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 14770.
107. A. Bansal, X. Li, I. Lauermann, N. S. Lewis, Alkylation of Si surfaces using a two-step halogenation/Grignard route. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 7225.
108. F. Zhang, B. Sun, T. Song, X. Zhu, S. Lee, Air Stable, Efficient hybrid photovoltaic devices based on poly(3-hexylthiophene) and silicon nanostructures. *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 2084.
109. Maldonado, S.; Knapp, D.; Lewis, N. S., Near-Ideal Photodiodes from Sintered Gold Nanoparticle Films on Methyl-Terminated Si(111) Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 3300.
110. C. -Yi Liu, Z. C. Holman, U. R. Kortshagen, Hybrid Solar Cells from P3HT and Silicon Nanocrystal. *Nano Lett.*, 2009, **9**, 449.
111. P. J. Alet, S. Palacin, P. R. I. Cabarocas, B. Kalache, M. Firon; R. D. Bettignies, Hybrid solar cells based on thin-film silicon and P3HT. *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.*, 2006, **36**, 231.
112. J. C. Nolasco, R. Cabre; J. Ferre-Borrull, L. F. Marsal, M. Estrada, J. Pallares, Extraction of poly (3-hexylthiophene) (P3HT) properties from dark current voltage characteristics in a P3HT/n-crystalline-silicon solar cell. *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**, 044505.
113. F. Ozanam, C. Vieillard, M. Warntjes, T. Dubois, M. Pauly; J. N. Chazalviel, *Can. J. Chem. Eng.*, 1998, **76**, 1020.
114. N. Y. Kim, P. E. Laibinis, Derivatization of Porous Silicon by Grignard Reagents at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 4516.
115. J. H. Song, M. J. Sailor, Reaction of Photoluminescent Porous Silicon Surfaces with Lithium Reagents To Form Silicon-Carbon Bound Surface Species. *Inorg. Chem.* 1999, **38**, 1503.

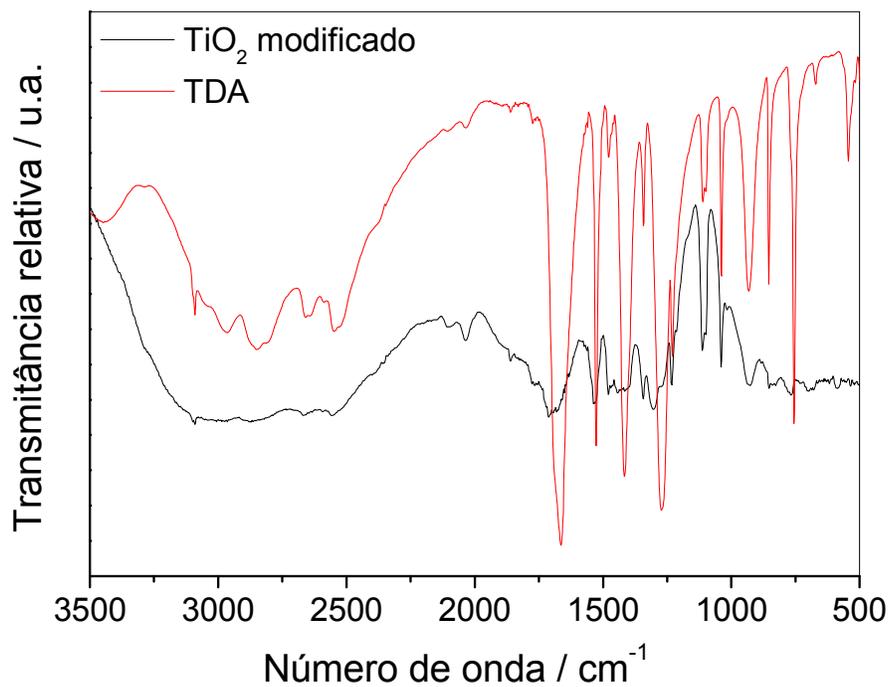
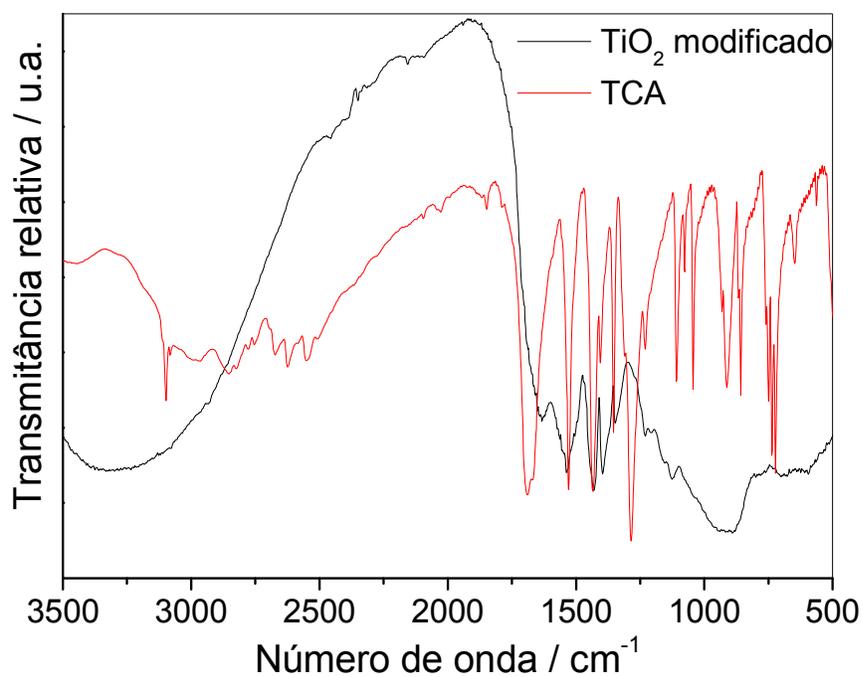
-
116. J. He, S.N. Patitsas, K. F. Preston, R. A. Wolkow, D. D. M. Wayner Covalent bonding of thiophenes to Si(111) by a halogenation/thienylation route. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **286**, 508.
117. A. Juang, O. A. Scherman, R. H. Grubbs, N. S. Lewis, Formation of Covalently Attached Polymer Overlayers on Si(111) Surfaces Using Ring-Opening Metathesis Polymerization Methods. *Langmuir*, 2001, **17**, 1321.
118. F. J. Xu , Q. J. Cai , E. T. Kang , K. G. Neoh, Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization from Halogen-Terminated Si(111) (Si-X, X = Cl, Br) Surfaces for the Preparation of Well-Defined Polymer-Si Hybrids. *Langmuir*, 2005, **21**, 3221.
119. H. Mao, S. Holdcroft, Grignard synthesis of π -conjugated poly(3-alkylthiophenes): controlling molecular weights and the nature of terminal units. *Macromolecules*, 1992, **25**, 554.
120. V. Gowrishankar, S. R. Scully, M. D. McGehee, Exciton splitting and carrier transport across the amorphous-silicon/polymer solar cell interface. *App. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 252102.
121. <http://srdata.nist.gov/xps/XPSDetailPage.aspx?AllDataNo=92012>, acessado em 11/07/2013.
122. <http://srdata.nist.gov/xps/XPSDetailPage.aspx?AllDataNo=41600>, acessado em 11/07/2013.
123. <http://srdata.nist.gov/xps/XPSDetailPage.aspx?AllDataNo=90878>, acessado em 11/07/2013.
124. <http://srdata.nist.gov/xps/XPSDetailPage.aspx?AllDataNo=41518>, acessado em 11/07/2013.
125. <http://srdata.nist.gov/xps/XPSDetailPage.aspx?AllDataNo=91882>, acessado em 11/07/2013.
126. <http://srdata.nist.gov/xps/XPSDetailPage.aspx?AllDataNo=27332>, acessado em 11/07/2013.
127. <http://srdata.nist.gov/xps/XPSDetailPage.aspx?AllDataNo=27356>, acessado em 11/07/2013.
128. <http://srdata.nist.gov/xps/XPSDetailPage.aspx?AllDataNo=113954>, acessado em 11/07/2013.
129. <http://srdata.nist.gov/xps/XPSDetailPage.aspx?AllDataNo=111665>, acessado em 11/07/2013.
130. <http://srdata.nist.gov/xps/XPSDetailPage.aspx?AllDataNo=20585>, acessado em 11/07/2013.
131. G. K. M. Thutupalli, S. G. Tomlin, The optical properties of amorphous and crystalline silicon. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1977, **10**, 467.
132. P. J. Brown, D. S. Thomas, A. Köhler, J. S. Wilson, J. -S. Kim, C. M. Ramsdale, H. Siringhaus, R. H. Friend, Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly-3-hexylthiophene. *Phys. Rev. B*, 2003, **67**, 064203.
133. A. M. Ballantyne, T. A. M. Ferenczi, M. Campoy-Quiles, T. M. Clarke, A. Maurano, K. H. Wong, W. M. Zhang; N. Stingelin-Stutzmann, J. S. Kim; D. D. C. Bradley; J. R. Durrant, I. McCulloch; M. Heeney, J. Nelson, S. Tierney, W. Duffy, C. Mueller, P. Smith, Understanding the Influence of Morphology on Poly(3-hexylselenothiophene):PCBM Solar Cells. *Macromolecules* 2010, **43**, 1169.
134. W. C. Tsoi, D. T. James, J. S. Kim, P. G. Nicholson, C. E. Murphy, D. D. C. Bradley, J. Nelson, J. -S. Kim, The Nature of In-Plane Skeleton Raman Modes of P3HT and Their Correlation to the Degree of Molecular Order in P3HT:PCBM Blend Thin Films. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 9834.
135. L. He, C. Jiang, Rusli, D. Lai, H. Wang, Highly efficient Si-nanorods/organic hybrid core-sheath heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**, 021104.



Anexos



Anexo 1 – Espectros de infravermelho para as moléculas TCA e TDA e para o TiO₂ modificado com as respectivas moléculas.



Anexo 2 – Avaliação da supressão da fluorescência do P3HT com a adição crescente de nanopartículas de TiO₂ (30, 50 e 70 %) e respostas fotovoltaicas de células solares de TiO₂/P3HT (70% em massa de TiO₂) na configuração normal, com e sem modificação, a partir da irradiação a 41 mW cm⁻².

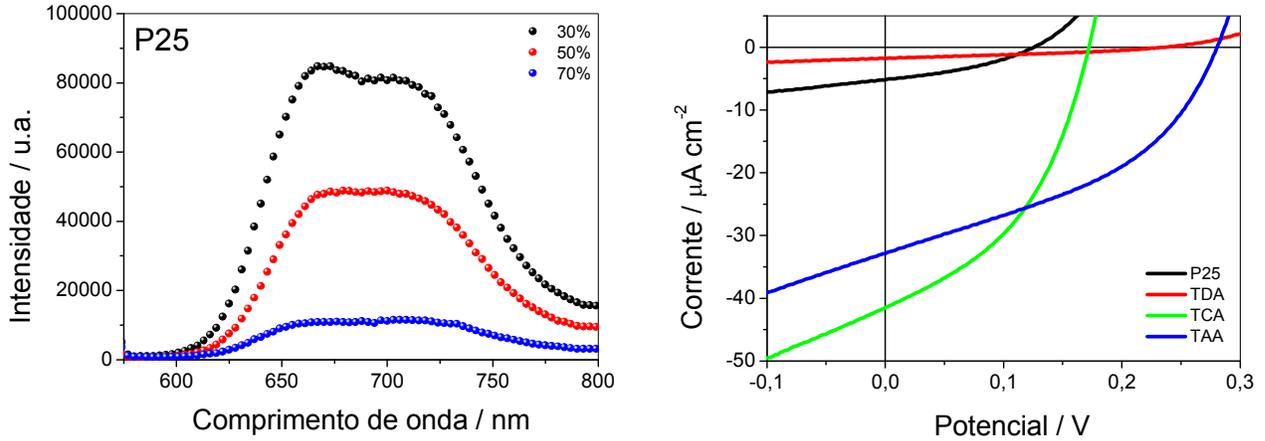
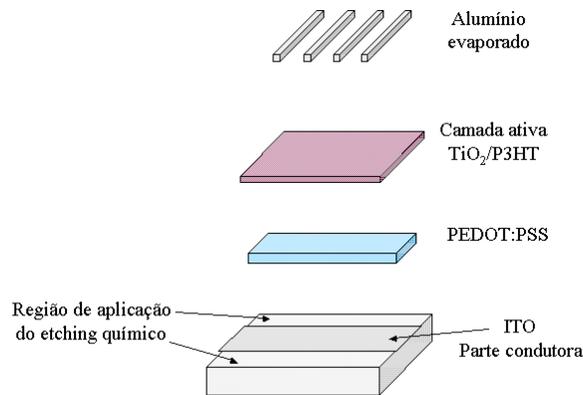
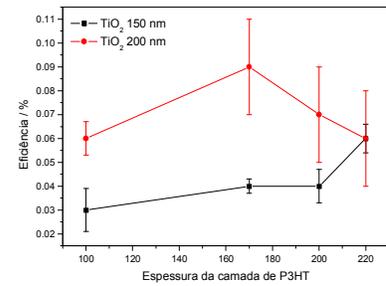
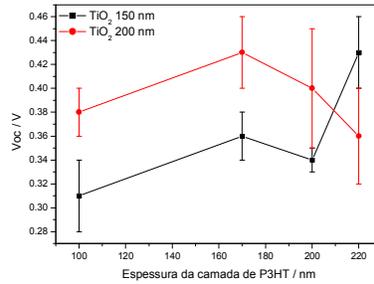
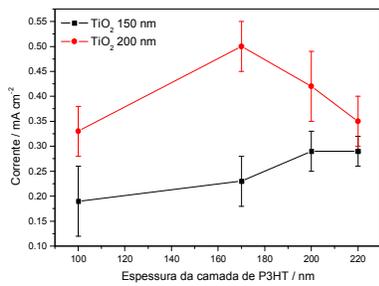
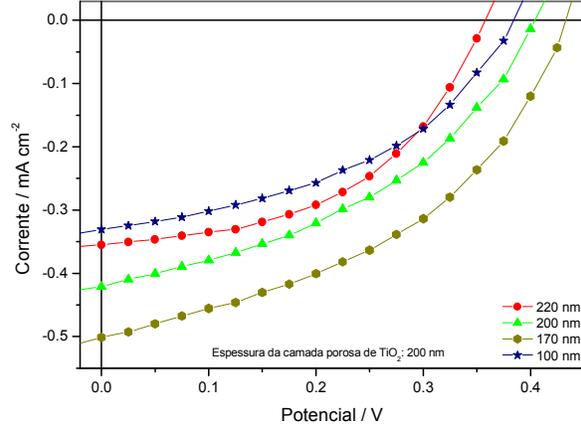
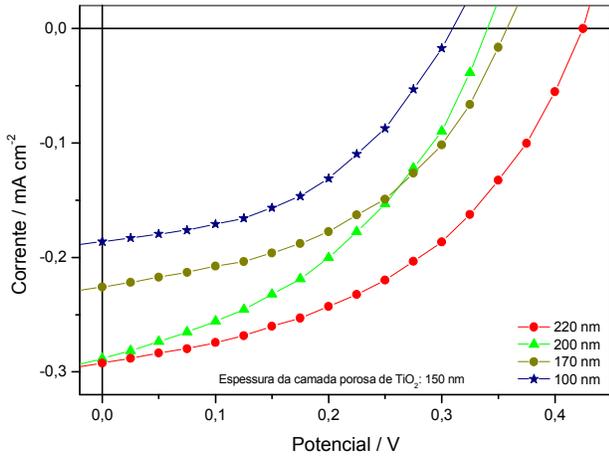


Tabela: Parâmetros fotovoltaicos das células solares a 41 mW cm⁻².

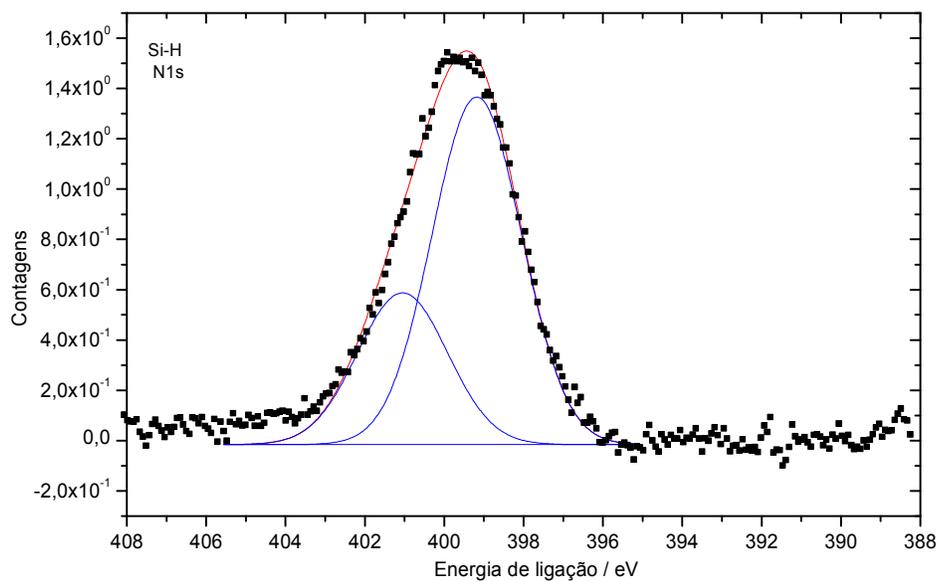
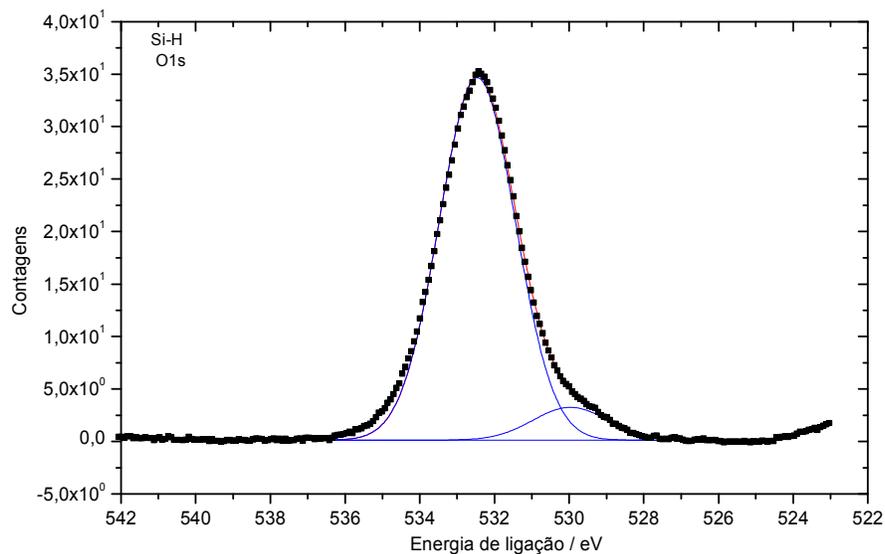
	$I_{SC} / \mu A \text{ cm}^{-2}$	V_{OC} / V	$P_{m\acute{a}x}$	FF	$\eta / \%$
TiO ₂	5,2	0,13	0,2368	0,35	0,00005
TiO ₂ TDA	1,8	0,24	0,1414	0,33	0,00003
TiO ₂ TCA	41,4	0,17	3,0489	0,43	0,00067
TiO ₂ TAA	32,8	0,28	3,8199	0,26	0,00053



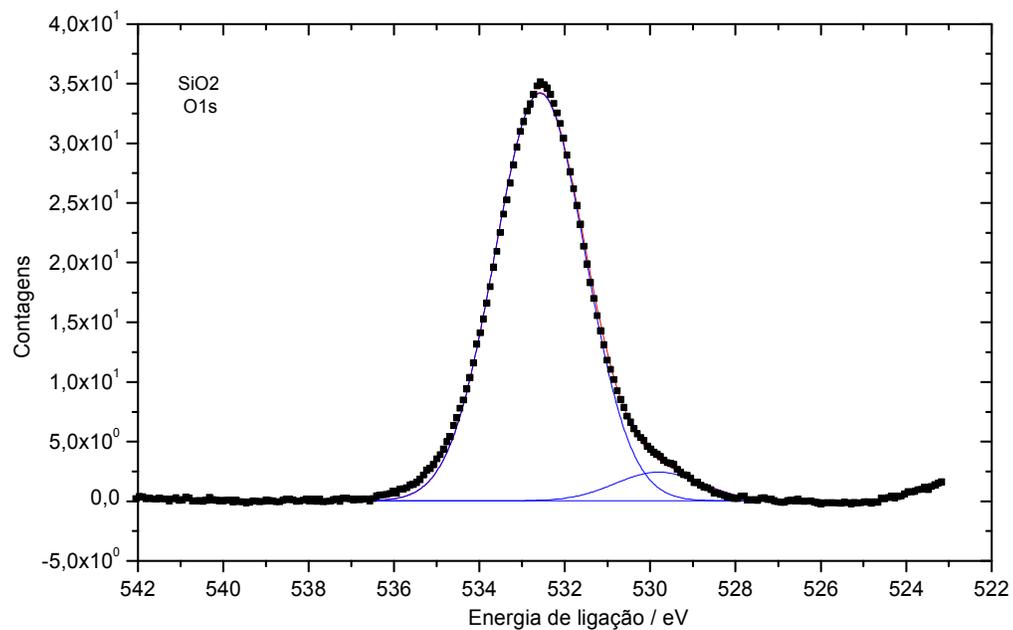
Anexo 3 – Curvas IV de células solares com variações na espessura da camada de P3HT a 100, 170, 200 e 220 nm e na camada porosa de TiO₂ para 150 e 200 nm. Nos gráficos abaixo, encontra-se o comparativo dos parâmetros fotovoltaicos com as respectivas variações de espessura.



Anexo 4 – Espectros de XPS para a amostra com superfície Si-H



Anexo 5 – Espectro de XPS para a amostra com superfície Si-O_x



Anexo 6 – Espectro de XPS para a amostra com superfície Si-tiofeno

