

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

ADRIANA PEREIRA IBALDO

Estudo de materiais, estruturas de dispositivos e fenômenos de transporte
em sistemas fotovoltaicos híbridos orgânico-inorgânico

São Carlos – SP

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ADRIANA PEREIRA IBALDO

Estudo de materiais, estruturas de dispositivos e fenômenos de transporte
em sistemas fotovoltaicos híbridos orgânico-inorgânico

Tese apresentada à área de Interunidades em
Ciência e Engenharia de Materiais, da
Universidade de São Paulo, como parte dos
requisitos para obtenção do Título de Doutor
em Ciência e Engenharia de Materiais

Área de concentração: Desenvolvimento e
caracterização de materiais

Orientador: Prof. Dr. Roberto M. Faria

São Carlos – SP

2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Ibaldo, Adriana Pereira.

Estudo de materiais, estruturas de dispositivos e fenomenos de transportes em sistemas fotovoltaicos hibridos orgânico-inorgânico/ Adriana Pereira Ibaldo; orientador Roberto Mendonça Faria.--São Carlos, 2010.

188 p.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1.Fotovoltaicos híbridos. 2. Arranjos interpenetrantes. 3.Dióxido de titânio. 4. Polímeros conjugados. I. Título.

*A todos aqueles que contribuíram para meu
crescimento profissional e pessoal.*

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Roberto M. Faria, pela orientação ao longo deste doutorado.

To prof. Dr. Nyiazi Serdar Sariciftci and to prof. Dr. Helmut Neugebauer, for the opportunity to work at LIOS. I am very grateful for the valuable scientific discussions and advices, as well as for providing my stay in Linz to be very nice. Thank you so much for the friendship and the great moments I had there, which I remember with great pleasure. This great time will be always in my mind! Danke sehr für alle!

Ao Mestre Carlos Eduardo Zanetti e Dr. Rogério Valaski pelo trabalho conjunto nos dois primeiros anos deste doutoramento.

Às secretárias Rosângela e Simone, e aos técnicos do grupo Ademir, Bertho, Níbio, Débora, Felipe e Marcelo, por todo o suporte técnico e amizade ao longo destes anos, que com certeza tornaram muitos momentos mais simples e divertidos. Ao pessoal da Biblioteca, do Serviço de pós-graduação e da Gráfica do IFSC, por todo o suporte ao longo destes anos.

Aos amigos de grupo, em especial à Adriana, Juliana, Dilleys, André, Chicão, Douglas, Heurison, Marcelo, Thiers e Washington. Não apenas a convivência, mas certamente as conversas e as brincadeiras muitas vezes tornaram meus dias mais leves.

Aos meus amigos de São Carlos: Daniel, Adriana, Mariana, Vívian, Regina e Fabiano, e aos meus amigos de longa data, de Brasília: Paty, Tammy, Mariana, Glauciete, Nathalie, Geraldo, Marcelo, Juliano e Beto. Posso ainda não ter tudo o que almejo, mas ter amigos que me amam e que estão comigo para o que der e vier é algo incrível! Sou sortuda por tê-los conhecido! Carrego vocês comigo onde quer que eu vá!

To my dear friend Alessandra, whose friendship keep us close even being miles away. Thank you so much for sharing the joy and the mess of taking a PhD! Grazie mille per tutti!

Aos meus pais, Ana Maria e Sérgio, e às minhas irmãs Fernanda, Flávia e Andrea, que sempre estiveram me apoiando e torcendo por mim, e ainda que nem sempre tenham concordado com todos meus planos, sempre confiaram na minha capacidade. É uma satisfação imensa poder compartilhar mais este momento – amo vocês!

Aos desafetos e “puxadores de tapete” que apareceram no meu caminho, meus agradecimentos por suas ações, que fortaleceram meus nervos e me fizeram uma pessoa ainda mais forte, íntegra e consciente.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro (processo no. 05/60682-1).

“Em relação a todos os atos de iniciativa e de criação existe uma verdade fundamental cujo conhecimento mata inúmeras idéias e planos esplêndidos: a de que no momento em que nos comprometemos a Providência move-se também”.

Toda uma corrente de acontecimentos brota da decisão, fazendo surgir a nosso favor toda a sorte de incidentes e encontros que nenhum homem jamais sonharia que viesse em sua direção.

O que quer que você possa fazer, ou sonha fazer, faça.

Coragem contém genialidade, poder e magia.

Comece agora!”

Goethe.

RESUMO

IBALDO, A. P. **Estudo de materiais, estruturas de dispositivos e fenômenos de transporte em sistemas fotovoltaicos híbridos orgânico-inorgânicos**, 2010, 188 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Recentemente tem sido observado grande avanço na área de fotovoltaicos orgânicos e híbridos. Esses dispositivos baseiam-se em diferenças de energia eletrônica nas interfaces dos componentes de uma heterojunção, onde as heterojunções dispersas obtidas via arranjos interpenetrantes com estes dois compostos, em dimensões sub-20-nm, permite coleção efetiva dos portadores de carga fotogerados, mesmo com pequeno comprimento de difusão do éxciton e baixa mobilidade dos portadores de carga. Desta maneira, o estudo e a modificação da interface entre as duas fases é essencial para melhorar a eficiência de conversão desses dispositivos. Este trabalho tem como objetivo investigar heterojunções de dióxido de titânio (TiO_2)/poli(3-hexil tiofeno) (P3HT) como camadas ativas em dispositivos fotovoltaicos híbridos. Essas heterojunções são atraentes para fotovoltaicos híbridos por permitir a nanoestruturação do metalóxido antes da incorporação do polímero, levando à obtenção de elevada área interfacial e com a possibilidade de ajustar as propriedades interfaciais mantendo o caráter aceitador/doador desta heterojunção. Os filmes de TiO_2 foram obtidos a partir de dispersões coloidais de nanopartículas de anatase, enquanto aqueles de P3HT foram obtidos a partir de sua solução de 1,2-diclorobenzeno. Como eletrodos foram utilizados o óxido de índio dopado com óxido de estanho (ITO) e ouro (Au). A caracterização elétrica e espectroscópica indicou que os parâmetros fotovoltaicos, bem como absorção e fotoluminescência, dependem da submissão dos dispositivos a tratamentos térmicos *post-production*, evidenciando que o aquecimento induz a mudanças conformacionais no polímero, alterando a interface óxido/polímero. A introdução de grupos carboxilato nas ramificações 3-hexil do P3HT permite melhor contato entre óxido/polímero, sendo favorecido por tratamento térmico. Mais ainda, a infiltração do polímero em filmes de TiO_2 nanocristalino levou à obtenção de dispositivos fotovoltaicos de considerável estabilidade, apresentando atividade mesmo após 6 meses após a elaboração destes. Finalmente, neste trabalho também é proposta a utilização de um complexo a base de ftalocianina de zinco como modificador de interface do TiO_2 , cuja absorção estende a janela espectral do dispositivo até o vermelho e infravermelho próximo. Estudos de fenômenos de transporte, levando-se em conta a fotogeração de

portadores e sua recombinação, foram realizados por medidas do espectro de fotocondução no dispositivo.

Palavras-chave: fotovoltaicos híbridos; arranjos interpenetrantes; dióxido de titânio; polímeros conjugados.

ABSTRACT

IBALDO, A. P. **Estudo de materiais, estruturas de dispositivos e fenômenos de transporte em sistemas fotovoltaicos híbridos orgânico-inorgânicos**, 2010, 188 p. Thesis (PhD) – Escola Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Recently a fast development in organic and hybrid photovoltaic field has been observed. Such devices are fabricated by organic semiconductors within components of a heterojunction, in which bulk heterojunctions obtained *via* interpenetrating networks at the sub-20-nm length scale. It permits the effective collection of photogenerated charge carriers even with low exciton diffusion length and low charge carrier mobilities. Therefore, the study of material properties and the interface modification are essential to improve the power efficiency of such devices. The goal of this work is to investigate heterojunctions of titanium dioxide (TiO₂) and poly(3-hexyl thiophene) (P3HT) as active layers in hybrid photovoltaic devices. Such heterojunctions are attractive since the metaloxide can be nanostructured previous the infiltration of the polymer within the nanocrystalline phase, leading on large interfacial area with the possibility to tune the interfacial properties keeping the acceptor/donor character of the two components. Titania films were obtained from colloidal dispersions of anatase nanoparticles, while P3HT from its solution in 1,2-dichlorobenzene. The electrodes were indium-tin oxide (ITO) and gold (Au). Electrical and spectroscopic characterization shows the photovoltaic parameters, as well as absorption and photoluminescence, depends on post-production treatments, evidencing that heating induces conformational changes in the polymeric phase, changing the oxide/polymer interface. The introduction of carboxyl groups at 3-hexyl ramifications in P3HT permits better contacts between oxide and polymer by chemisorption, being favored by thermal treatment. Furthermore, the infiltration of the polymer within the nanocrystalline TiO₂ leads on enhanced stability of the devices, working even six months after their preparation. Finally, in this work is also proposed the utilization of a interface modifier based on zinc phthalocyanine complex, which has extended the device absorption window up to the red/ near infrared, increasing light harvesting, and a transport study related to photocarriers generation and recombination process was carried out by photoconductivity action spectra.

Keywords: hybrid photovoltaics; interpenetrating networks; titanium dioxide; conjugated polymers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1-	Consumo de energia elétrica per capita no mundo. Cálculo feito de acordo com a seguinte equação: produção + importação – exportação – perdas por transmissão e distribuição [1]. Inset: ampliação da América Latina, onde o Brasil é o maior consumidor de energia elétrica: 380 – 420 TWh	30
Figura 1.2-	Potência de células solares instaladas no mundo (em MW)	31
Figura 1.3-	Gerações de células solares esquematizadas por relação eficiência de conversão vs custo/m ² , e as linhas isocusto do W produzido	32
Figura 1.4-	Custos da produção de energia elétrica no Brasil ¹ *GNL = gás liquefeito de petróleo; **Biomassa = bagaço de cana	33
Figura 1.5-	Variação da radiação solar no Brasil, por dia	34
Figura 2.1-	(a) condição de curto-circuito, onde sob iluminação os portadores foto gerados são transportados até os contatos; (b) em condição de circuito aberto, onde a corrente registrada é nula; (c) em polarização reversa e (d) em polarização direta ($V > V_{oc}$)	43
Figura 2.2-	Curva de retificação característica de uma célula fotovoltaica no escuro e sob iluminação.....	44
Figura 2.3-	(a) Circuito equivalente para um dispositivo fotovoltaico.(b) curvas J/V para um dispositivo fotovoltaico onde em (1) $R_p \rightarrow \infty$ com $R_s \rightarrow 0\Omega$; (2) $R_p = 50\Omega$ com $R_s = 0\Omega$ e (3) $R_p \rightarrow \infty$ com $R_s = 5\Omega$	44
Figura 2.4-	Representação dos mecanismos de conversão e de perda que ocorrem simultaneamente em uma célula fotovoltaica	48
Figura 2.5-	Espectro de densidade de energia por energia do fóton, externo à atmosfera terrestre, emitido pelo Sol (linha sólida) e por um corpo negro a 5.800K. Esta também é conhecida como condição de massa de ar zero, ou AM0	49
Figura 2.6-	Representação esquemática das condições AM1.5 e AM0	50
Figura 2.7-	Espectro da densidade de energia por energia do fóton, sobre a superfície terrestre, com ângulo de incidência de 48° com relação à normal (AM1.5, linha sólida), comparada ao espectro de um corpo negro a 5.800K (linha pontilhada)	51
Figura 2.8-	Relação entre o máximo do espectro solar e eficiência de conversão pelo gap do semicondutor	51

Figura 2.9-	Representação gráfica do dispositivo fotovoltaico a base de Si monocristalino de maior eficiência de conversão já reportada. À direita imagem de microscopia eletrônica de varredura mostra as pirâmides invertidas obtidas na texturização do Si(100)	53
Figura 2.10-	Estruturas moleculares de diversos polímeros conjugados	56
Figura 2.11-	Representação esquemática da estrutura eletrônica de um dispositivo fotovoltaico segundo o modelo MIM. À esquerda: em condição de banda plana, e à direita em curto-circuito	57
Figura 2.12-	Representação esquemática da transferência de carga fotoinduzida entre um doador de elétrons (polímero derivado alcoóxi-PPV) e um aceitador (C ₆₀).	59
Figura 2.13-	3 arquiteturas para a heterojunção ftalocianina de cobre (CuPc)/3,4,9,10-perilenotetracarboxil-bis-imidazol (PTCBI): plana (a); BHJ (b) e BHJ-ordenada (c)	60
Figura 2.14-	Dispositivo fotovoltaico orgânico sobre substrato flexível ⁶⁰	61
Figura 2.15-	Transferência de carga entre uma molécula de corante excitada (S*) e um semicondutor do tipo n	63
Figura 2.16-	Representação esquemática da célula fotoeletroquímica ¹⁴	65
Figura 3.1-	Esquema de reação para a preparação da dispersão coloidal de TiO ₂ utilizada na preparação dos filmes de óxido	70
Figura 4.1-	Esquema de reação para a preparação da dispersão coloidal de TiO ₂ utilizada na preparação dos filmes de óxido.....	77
Figura 4.2-	Difratograma (método do pó) da amostra de TiO ₂ sintetizada	78
Figura 4.3-	Difratograma (filme) de TiO ₂ de espessura de 300 nm sobre ITO	76
Figura 4.4-	Difratogramas dos filmes obtidos a partir da dispersão coloidal, para diferentes espessuras do filme do metalóxido	77
Figura 4.5-	Imagens de AFM para filmes sinterizados a 450° C por (a) 0,5h, (b) 3h e (c) 5h	78
Figura 4.6-	Curvas J/V para o dispositivo de camada ativa única ITO/P3HT/Al	79
Figura 4.7-	Curva de IPCE para o dispositivo controle de camada ativa única	80
Figura 4.8-	Curvas J/V para dispositivo elaborado com TiO ₂ sinterizado a 100° C por 0,5 h	81

Figura 4.9-	Curvas J/V para dispositivos com filme de TiO ₂ sinterizado a 250° C - por 0,5 h	83
Figura 4.10-	Curva J/V para dispositivo utilizando TiO ₂ sinterizado a 450° C por 0,5h, espessura de 100 nm	85
Figura 4.11-	Curvas J/V para dispositivo cuja camada de P3HT foi obtida a partir da solução em 1,2-DCB	85
Figura 4.12-	Curvas de IPCE para os dispositivos cuja camada polimérica foi obtida de (a) solução 1,7% w/w em CHCl ₃ e (b) de solução 1,7% w/w em 1,2-DCB, iluminado pelo ITO e pelo Al	86
Figura 4.13-	Curvas J/V para dispositivo exibido na fig. 4.11 antes e após tratamento térmico a 80° C em atmosfera inerte	87
Figura 4.14-	Curvas de IPCE para o dispositivo após o annealing a 80° C	88
Figura 4.15-	Curvas J/V para dispositivo elaborado com TiO ₂ sinterizado a 450° C por 5h	92
Figura 4.16-	Funcionamento de um dispositivo fotovoltaico em diferentes regimes, considerando o digrama de bandas.....	94
Figura 4.17-	Imagens de AFM para filmes de TiO ₂ preparado por rota sol-gel.	95
Figura 4.18-	Curvas J/V para dispositivo utilizando Au como contato metálico.....	96
Figura 4.19-	Diagrama de bandas para dispositivo com Au como contato metálico em condições de banda plana (V = Voc).	96
Figura 4.20-	Curvas J/V para dispositivo fotovoltaico híbrido com TiO ₂ nanocristalino	97
Figura 5.1-	Difratograma de filme de TiO ₂ nanocristalino	99
Figura 5.2-	Curva de transmitância para o TiO ₂ nanocristalino suportado em ITO ..	100
Figura 5.4-	Imagem de microscopia eletrônica de varredura – field emission gun (MEV-FEG, 15 keV) do filme de TiO ₂ poroso. À direita: forma de equilíbrio de um cristal de anatase de acordo com a construção de Wulff e cálculos de energias de superfície	101
Figura 5.5-	Isotermas de adsorção (cruz + linha vermelha) e de dessorção (círculos + linha vinho) de N _{2(g)} para filmes nanocristalinos de TiO ₂	101
Figura 5.6 -	Imagens de microscopia de força atômica (AFM) para filmes de TiO ₂ nanocristalinos: (a) vista de topo e (b) vista da superfície	102

Figura 5.7-	Espectros de absorção UV/Vis e PL das soluções de P3HT e P3HaT:P3HT em 1,2-diclorobenzeno, obtidas a 25° C	104
Figura 5.8-	Espectros de absorção e fotoemissão para o P3HT e a blenda P3HaT:P3HT em solução (solvente: 1,2-DCB)	105
Figura 5.9-	Imagens de AFM para filme de P3HT sobre TiO ₂ nanocristalino	107
Figura 5.10-	Imagens de AFM para filme da blenda P3HaT:P3HT sobre TiO ₂ nanocristalino	107
Figura 5.11-	Curvas J/V para dispositivos ITO/TiO ₂ /P3HT/Au em escala linear (gráfico superior) e em escala monologarítmica (gráfico inferior). Medidas realizadas em março e setembro de 2009	109
Figura 5.12-	Curvas J/V para dispositivos ITO/TiO ₂ /P3HT/Au em escala linear (gráfico superior) e em escala monologarítmica (gráfico inferior). Os dispositivos foram medidos antes e após sucessivos annealing a 130°C, em atmosfera inerte, em tempos variáveis (indicados na legenda). Medidas realizadas em março e setembro de 2009.	111
Figura 5.13-	Espectros de absorção para as heterojunções TiO ₂ /P3HT, a temperatura ambiente e sob aquecimento a 130° C em tempos variáveis	112
Figura 5.14-	Espectros de emissão ($\lambda_{excitação} = 450nm$) para junções TiO ₂ /P3HT antes e após annealing a 130°C	113
Figura 5.15-	Curvas J/V (escala linear acima, escala monolog abaixo) para dispositivos fotovoltaicos híbridos preparados com P3HaT obtido de sua solução em KOH 0,4 mg/ 10 mg P3HaT/1 mL de solução	115
Figura 5.16-	Curvas J/V para dispositivos em que o filme de P3HaT foi obtido a partir de sua solução em 0,4 mg NH ₃ /10 mg P3HaT/mL de solução	116
Figura 5.17-	Curvas J/V para dispositivos cuja HTM é composta pela blenda P3HaT:P3HT em 1,2-DCB	118
Figura 5.18-	Espectros de absorção no UV/Vis e fotoemissão para junções TiO ₂ /P3HaT:P3HT	119
Figura 5.19-	Estrutura calculada para o ácido-bis-isonicotínico adsorvido em TiO ₂ ..	122
Figura 5.20-	Representação esquemática do diagrama de bandas para dispositivos de junção TiO ₂ /Polímero em condições de banda plana (assumido estar próximo a condição de Voc). Os quasi-níveis de Fermi estão representados pela linha pontilhada	123

Figura 5.21-	Representação esquemática do diagrama de bandas para dispositivos de junção TiO ₂ /Polímero em condições de banda plana (assumido estar próximo a condição de Voc) onde os dipolos apontando do óxido. Os quasi-níveis de Fermi estão representados pela linha pontilhada	122
Figura 5.22-	Curvas J/V (a) no escuro e (b) sob iluminação para dispositivos híbridos com P3HT e com a blenda P3HaT:P3HT, assim que feitos (03/2009) e seis meses após (09/2009).	125
Figura 5.23-	Representação pictórica das possíveis conformações em poli(3-alkil tiofenos): (a) na fase cristalina, em que há considerável empacotamento π ; (b) fase quasi-ordenada, na qual o processo de espiralamento das cadeias se processa em limitada extensão e (c) fase desordenada, em que as cadeias apresentam a conformação do tipo coiled. Os retângulos representam os anéis tiofênicos enquanto as ramificações alkil (no caso hexil) são as ramificações saindo dos retângulos	127
Figura 5.24-	Espectros de absorção e emissão para soluções de (a) P3HT e (b) P3HaT:P3HT. Espectros obtidos à temperatura ambiente, sob aquecimento a 130°C em tempos variáveis e depois sob resfriamento....	128
Figura 5.25-	À esquerda: Imagem MEV da criofratura para TiO ₂ /P3HT; A direita: imagem MEV para criofratura TiO ₂ /P3HaT:P3HT.	130
Figura 6.1-	Corantes encontrados em sistemas fotossintéticos: clorofilas, β -caroteno e xantofila, e seus espectros de absorção com relação ao espectro solar	132
Figura 6.2-	(a) Desenho representando as estruturas encontradas nos tilacóides de células vegetais, onde há o início da fase clara da fotossíntese. (b) Diagrama de níveis de energia onde há o atendimento da condição de ressonância para ET	133
Figura 6.3-	Estruturas químicas dos corantes Z907, N719 e N3 [148].	136
Figura 6.4-	Estrutura química do piridin-3-ácido propiônico e da ftalocianina de zinco(II).	136
Figura 6.5	Desenho do forno utilizado para a purificação da ZnPc utilizada na síntese do complexo ZnPc(py-COOH).	138
Figura 6.6-	Rota sintética para a elaboração do complexo supramolecular ZnPc-pyCOOH. (ϕ = grupos fenila).	139
Figura 6.7-	Fotografias do complexo ZnPc-pyCOOH em EtOH:py (1:1, v/v) e EtOH:DMF	140
Figura 6.8-	Evolução dos espectros de absorção e emissão em solução para ZnPc em EtOH e em EtOH:DMF	141

Figura 6.9-	Espectros de absorção e emissão para o corante ZnPc-pyCOOH	142
Figura 6.10-	Espectros de absorção para o complexo ZnPc-pyCOOH e para o P3HT em solução em EtOH:DMF e 1,2-DCB, respectivamente	143
Figura 6.11-	Curvas J/V para dispositivos híbridos TiO ₂ /P3HT com e sem a adição de ZnPc-pyCOOH como modificador da interface	144
Figura 6.12-	Curvas de IPCE para os dispositivos híbridos com e sem corante	144
Figura 6.13-	Sugestão de utilização de ftalocinana substituída com grupos alquil e/ou alcóxi para aumentar a solubilidade do complexo ZnPc-pyCOOH	145
Figura 6.14-	Representação esquemática para a quimiossorção do ZnPc-pyCOOH no TiO ₂	146
Figura 6.15	Estrutura química proposta em ¹⁵⁴ , para o qual o espectro de absorção no UV/Vis é mostrado à direita	146
Figura 6.16-	Representação dos modos de adsorção do corante Ru535 a diferentes sítios no TiO ₂ , o que permite distintos mecanismos de injeção e expondo espécies oxidadas a sítios com diferente reatividade química interfacial	147
Figura 6.17-	Curvas de escuro para dispositivos com e sem ZnPc-pyCOOH	148
Figura 6.18-	Curvas para os dispositivos sob iluminação	148
Figura 7.1-	(a) Curva de absorção do RRP3HT e, (b) curva de transmissão do Al ...	152
Figura 7.2-	Medidas de corrente-tensão obtidas para dispositivos com estruturas (a) ITO/P3HT/Al e (b) ITO/TiO ₂ /P3HT/Al, no escuro e sob iluminação com comprimentos de onda selecionados	153
Figura 7.3	Resposta espectral de fotocorrente do dispositivo ITO/TiO ₂ /P3HT/Al para V _{BIAS} > V _{ca} , quando iluminado através do (a) ITO e do (b) Al	154
Figura 7.4-	Resposta espectral de fotocorrente do dispositivo ITO/TiO ₂ /P3HT/Al para V _{BIAS} < V _{ca} , quando iluminado através do (a) ITO e do (b) Al	154
Figura 7.5-	Curva experimental do espectro de absorção do RRP3HT (pontos pretos) e curva ajustada (traçado vermelho) pela superposição das cinco gaussianas mostradas na figura.	155
Figura 7.6-	Ajustes das curvas de fotocorrente com o dispositivo iluminado pelo ITO e submetido às tensões: (a) +1,5V, (b) +1,0V e (c) +0,5 V. Pontos pretos são os valores experimentais e linha vermelha o ajuste	157

Figura 7.7- Ajustes das curvas de fotocorrente com o dispositivo iluminado pelo Al e submetido às tensões: (a) – 1,5V, (b) – 1,0V e (c) – 0,5 V. Pontos pretos são os valores experimentais e linha vermelha o ajuste 160

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Comprimentos de onda (λ) máximos de absorção e de emissão (em nm) observados para as soluções da fig. 5.7	102
Tabela 5.2 - Dados das medidas J/V para dispositivos com junção TiO ₂ /P3HT ..	106
Tabela 5.3 - Dados dos espectros de absorção no UV/Vis e de fotoemissão para junção TiO ₂ /P3HT	107
Tabela 5.4 - Parâmetros obtidos das curvas J/V da fig. 3.14 para junção TiO ₂ /P3HaT:P3HT	116
Tabela 5.5 - Máximos dos espectros de absorção no UV/Vis e fotoemissão para junções TiO ₂ /P3HaT:P3HT (obtido da fig. 5.15).	116
Tabela 5.6 - Máximos de absorção e emissão para as solução da fig. 5.26	125
Tabela 6.1 - Parâmetros obtidos para as células estudadas nesta seção	143
Tabela 7.1 - Valores de rendimento quântico obtidos nos ajustes	163
Tabela 7.2 - Valores de rendimento quântico obtidos nos ajustes	163

SUMÁRIO

Capítulo I –	Motivação e outline	29
Capítulo II –	Efeito fotovoltaico	39
2.1	Histórico	39
2.2	Conceitos básicos para a caracterização de dispositivos fotovoltaicos	39
2.2.1	Parâmetros de caracterização e circuito equivalente	41
2.2.2	Coefficientes de <i>Air Mass</i> (AM)	46
2.3	Demanda de materiais do ponto de vista do semicondutor	49
2.3.1	Materiais	50
2.3.2	Dispositivos fotovoltaicos híbridos	59
2.3.3.	Introdução de camadas transportadoras de buracos “sólidas”	64
Capítulo III –	Procedimentos experimentais	69
3.1	Preparação dos dispositivos fotovoltaicos híbridos TiO ₂ /Polímero .	69
3.1.1	Estrutura dos dispositivos	69
3.2	Preparação dos substratos vidro/ITO	70
3.3	Filmes de TiO ₂ nanocristalino suportados sobre filmes de TiO ₂ compacto	71
3.4.	Deposição da camada polimérica	72
3.5	Deposição do contato metálico	74
3.6	Caracterização elétrica dos dispositivos	75
3.7.	Caracterização dos materiais utilizados neste trabalho	75
3.7.1.	Caracterização ótica	75
3.7.2.	Caracterização morfológica	76
Capítulo IV -	Dispositivos fotovoltaicos híbridos TiO₂/P3HT elaborados com filmes de óxido sem adição de surfactante	77
4.1.	Preparação da dispersão coloidal de nanopartículas de TiO ₂ em meio aquoso	77
4.2.	Preparação de filmes de TiO ₂ obtidos a partir da dispersão coloidal sintetizada	78
4.3.	Dispositivos fotovoltaicos de heterojunção TiO ₂ /P3HT	82
Capítulo V –	Arranjos interpenetrantes TiO₂/P3HT em dispositivos fotovoltaicos	99
5.1.	Caracterização dos filmes de TiO ₂ nanocristalino	99
5.2.	Caracterização dos polímeros	103
5.3.	Caracterização elétrica dc dos dispositivos	108
5.4.	Híbridos TiO ₂ /Polímero para dispositivos fotovoltaicos	120
Capítulo VI –	Corante inspirado em corantes naturais	131

6.1	Compostos orgânicos condutores	131
6.2.	Preparação do complexo de ZnPc-pyCOOH	137
6.2.1.	Purificação da ZnPc	137
6.2.2.	Síntese do complexo	138
6.3.	Curvas J/V	142
Capítulo VII –	Estudo de fotocondução	151
7.1	Absorção do RRP3HT, do ITO/TiO ₂ e do Al	151
7.2	Curvas de Corrente por Tensão	151
7.3	Espectros de fotocorrente	152
	Espectros para $V_{BIAS} > V_{oc}$	153
	Espectros para $V_{BIAS} < V_{oc}$	154
7.4	Modelo para fotocondução	155
7.5	Deconvolução do Espectro de Absorção Ótica e ajuste da fotocorrente	159
Capítulo VIII –	Conclusões e Perspectivas	165
Referências	169
Apêndice A	183

CAPÍTULO I - MOTIVAÇÃO E *OUTLINE*

Como parte da infra-estrutura de um país, a energia consiste em um dos pilares do desenvolvimento sócio-econômico. A crescente demanda energética em nível mundial observada nas últimas décadas vem acompanhada da necessidade de um crescimento sustentável e ecologicamente correto. Desde a primeira revolução industrial, e mais intensamente nos últimos trinta anos, a atividade humana tem causado impacto ambiental que atingiu níveis alarmantes, com a emissão crescente de gases relacionados ao efeito estufa, bem como poluição de rios, tratamento de resíduos tóxicos e/ou nucleares, dentre outros. Em virtude destes problemas ambientais, há uma busca acelerada por fontes de energia renováveis. Portanto, o desafio posto à pesquisa científica e tecnológica é duplo: tornar a produção de energia mais eficiente, concomitante ao buscar outras novas fontes energéticas mais baratas, eficientes e renováveis.

As emissões de gás carbônico (CO₂) nos últimos 30 anos somam 715,3 trilhões de toneladas, equivalente a todas as emissões feitas por todas as civilizações que já existiram na Terra até então. Atualmente o maior emissor de CO₂ em números absolutos é a China, cujo desenvolvimento industrial é impulsionado pela queima de carvão mineral, enquanto os Estados Unidos é o maior emissor *per capita*: 18 toneladas, enquanto a China situa-se em 5,2 toneladas. Para comparação, a média mundial é de 4,8 toneladas *per capita*. O consumo energético *per capita* é exibido na fig. 1.1. Dados alarmantes acerca do aquecimento global e seu impacto remetem à urgente necessidade de reflexões, e o mais relevante, de ações para limitá-lo.

Segundo projeções de acordo com o *Reference Scenario*¹, projetado pela WEO¹, a demanda de energia elétrica crescerá 2,5% ao ano até 2030, ainda fortemente dependente de combustíveis fósseis, onde o carvão ainda será a maior fonte, e em menor escala a energia nuclear. Das fontes renováveis, aumentarão de 2,5% da fatia do setor energético (2007) para 8,6% em 2030, com destaque para a energia eólica e biocombustíveis. Com a crise econômica ocorrida em 2008/2009, as verbas destinadas à extração de carvão e petróleo foram cortadas em 19%, e o setor de fontes renováveis também observou o declínio mais acentuado no investimento, dentre todas as fontes de energia. Caso não sejam fornecidos estímulos econômicos ao uso de renováveis, deve ser observado corte em 30% no seu investimento².

¹ Projeção para a ausência ações políticas extras, em nível mundial, para estabilizar os níveis atmosféricos de gases do efeito estufa relacionados à produção de energia, que devem atingir 1000 ppm CO₂-equivalentes até 2030, levando ao aumento da temperatura mundial média em até 6°C.

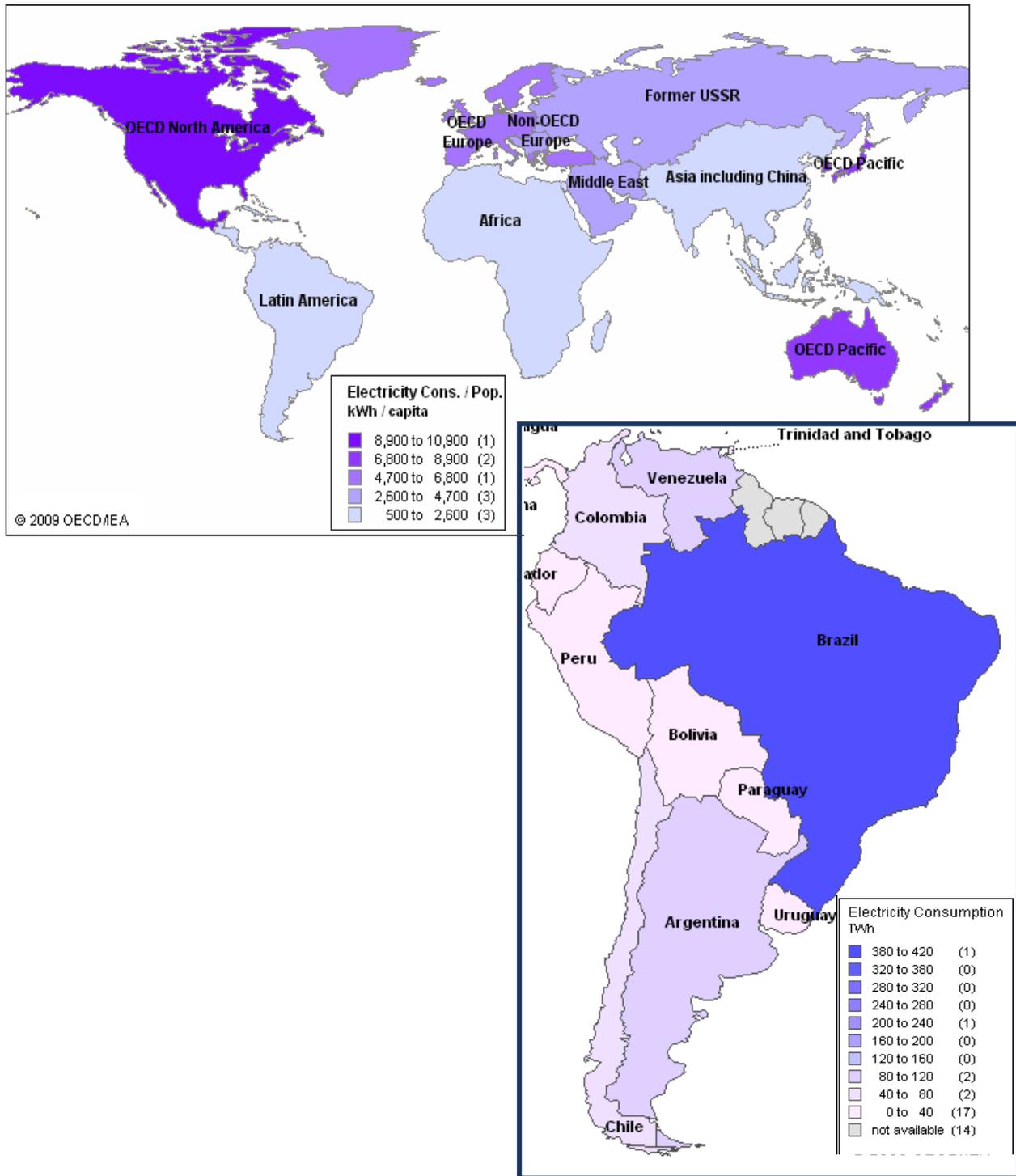


Figura 1.1 - Consumo de energia elétrica per capita no mundo. Cálculo feito de acordo com a seguinte equação: produção + importação – exportação- perdas por transmissão e distribuição. Inset: ampliação da América Latina, onde o Brasil é o maior consumidor de energia elétrica: 380 – 420 TWh.¹

Após a corrida espacial nos anos 1950, a crise do petróleo na década de 1970, conjugada à diminuição das reservas de combustíveis fósseis com elevação do seu custo, a demanda crescente de energia tem estimulado a pesquisa por fontes de energia renováveis, abundantes e de custo reduzido. As fontes alternativas constituem pequena parcela do mercado energético mundial, no qual, em produção total de 18.930 TWh, as fontes renováveis contribuem com apenas 435 TWh, sendo 2,29% do total, apesar do franco crescimento na participação em 500% no período de 1973 a 2006¹. Esta participação pouco expressiva reflete o fato que estas tecnologias ainda não apresentam custos compatíveis com sua ampla utilização, encontrando-se ainda em fase de pesquisa, projetos pilotos e/ou em aplicações localizadas de pequeno porte

A energia solar desponta como uma fonte de energia alternativa importante, uma vez que a energia que chega à Terra é de aproximadamente de 1.000 W.m^{-2} , ou $3 \times 10^{24} \text{ J.ano}^{-1}$, o que corresponde a 10.000 vezes o consumo anual mundial³. Apesar do notável crescimento do mercado de fotovoltaicos, situado entre 15% a 20% ao longo da década de 1990 e de 30% no início do século XXI, exibido na fig. 1.2³, ainda representa pequena participação no mercado energético, situados na faixa de 0,5% a 1%, que se deve principalmente à elevada razão custo/eficiência. Embora tenha sido observada a queda do preço dos painéis solares, ainda o preço por watt é mais elevado que aqueles provenientes de outras fontes. As maiores barreiras para a utilização de fotovoltaicos em larga escala são os custos de investimento/unidade fabricada e a própria estrutura vigente do mercado de energia. Para ser competitivo, é de amplo consenso que os custos relacionados à produção de energia via dispositivos fotovoltaicos necessita decrescer para que contribuam de forma significativa com o suprimento de energia no futuro.

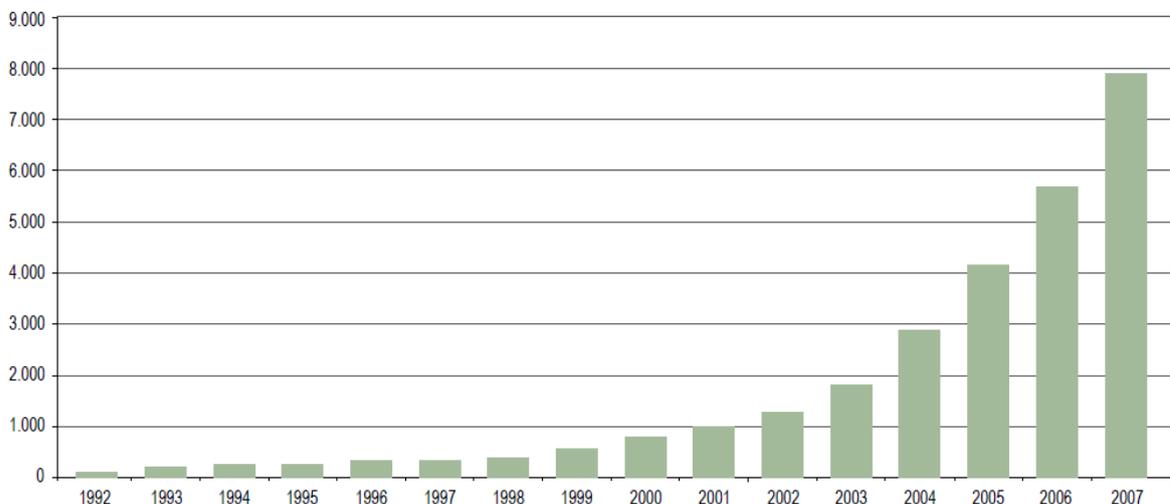


Figura 1.2 - Potência de células solares instaladas no mundo (em MW).

Fotovoltaicos

É possível traçar uma relação entre eficiência de conversão *versus* custo/m² para as diferentes gerações de fotovoltaicos, como ilustrado na fig. 1.3⁴. Mais ainda, neste gráfico é possível traçar linhas de custo/W gerado. As células de silício (Si) – mono- e policristalino e amorfo – constituem a primeira geração (I no gráfico), com eficiência de conversão de até 25% e elevados custos tanto por m² quanto por W produzido. Em um segundo momento foram introduzidas as células a base de filmes finos como GaAs, InP, CdTe, CdSe e CIS, bem como células solares baseadas em junções moles (*soft junctions*) como polímeros conjugados/fulerenos e também células de eletrólito líquido a base de óxido de *gap* largo sensibilizados com corantes organometálicos (*dye sensitized solar cells, DSSC*). As eficiências de conversão são mais elevadas e com considerável redução de custos por m² se comparadas com as da geração anterior. Mais recentemente, uma terceira geração de dispositivos fotovoltaicos com custo/W reduzido em 18 vezes se comparado com dispositivos de Si, e com eficiências da faixa entre 20 – 45%, tendo sido já reportadas eficiências de até 45% para células inorgânicas de multijunção⁵. Uma quarta geração é prevista, com base em dispositivos mimetizando sistemas biológicos ou que utilizem moléculas biológicas. Estas células talvez não apresentem as maiores eficiências de conversão já vistas, porém poderão apresentar diversas outras vantagens, como baixo custo e regenerabilidade, por exemplo. Apesar dos diversos programas de incentivo ao uso de energia fotovoltaica em países como Alemanha e Japão, ainda serão necessárias décadas de pesquisa intensiva que leve à participação mais efetiva dos fotovoltaicos no mercado energético mundial.

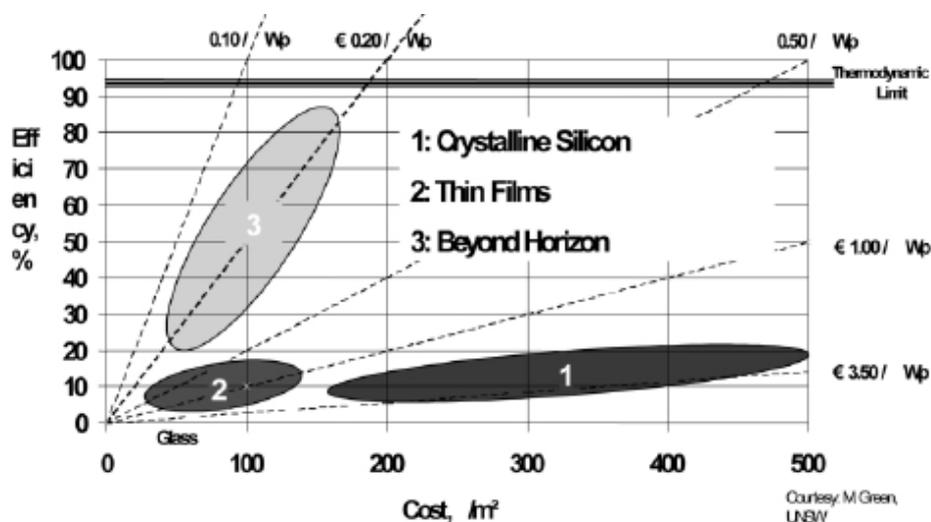


Figura 1.3 - Gerações de células solares esquematizadas por relação eficiência de conversão vs custo/m², e as linhas isocusto do W produzido⁴.

No mundo existem 7.841 MW instalados em células fotovoltaicas, sendo 49,3% deste montante apenas na Alemanha³. No Brasil o mercado ainda cresce timidamente: em 2003 houve a instalação de células fotovoltaicas em áreas rurais no estado na Bahia (Programa luz para todos) ⁶, e há apenas o registro de uma usina fotovoltaica no estado de Rondônia (Usina Araras, em Nova Mamoré (RO), com 20,48 kW). Há ainda projetos de pesquisa e implantação como o Projeto de Sistemas Fotovoltaicos Domiciliares (USP), com a instalação de 19 sistemas em São Francisco de Aiuca (Mamirauá, AM).

No mercado energético brasileiro, a energia hidrelétrica é predominante por ser uma das mais baratas e abundantes. As usinas termelétricas vêm em segundo lugar no *ranking* nacional, enquanto outras fontes têm pequena participação no mercado brasileiro. Ao final do ano de 2008, em números o Brasil conta com capacidade energética de 104.816 MW ², com 1.768 usinas em operação, sendo 159 hidrelétricas, 1.042 térmicas assistidas por fontes como gás natural, biomassa, óleo diesel e óleo combustível, 320 centrais elétricas pequenas, 227 centrais geradores hidrelétricas³, 2 nucleares e apenas 1 solar⁷. Os custos do MWh por fonte são exibidos na fig. 1.4.

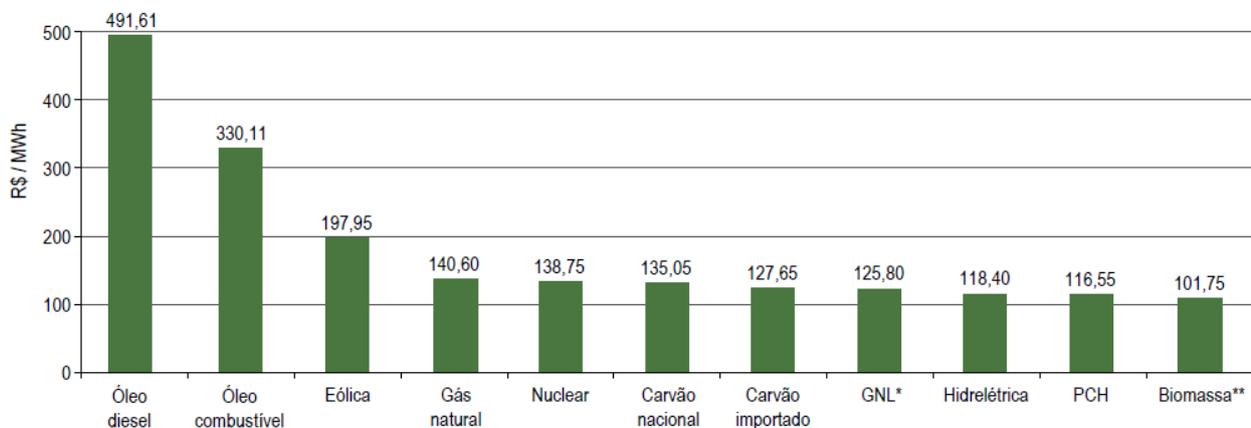


Figura 1.4 - Custos da produção de energia elétrica no Brasil² *GNL = gás liquefeito de petróleo; **Biomassa = bagaço de cana.

Apesar de historicamente a matriz energética brasileira basear-se nas hidrelétricas, o plano de expansão do setor elétrico prevê diminuição desta dependência com a diversificação por meio da instalação de usinas baseadas em outras fontes como termelétricas movidas à biomassa e/ou gás natural, dentre outras como a fotovoltaica. Com isso em mente, uma melhora contínua dos dispositivos fotovoltaicos, com que tange ao desenvolvimento de novos

² Excluída a participação paraguaia em Itaipu.

³ Pequenas usinas hidrelétricas

materiais e conceitos, *design* de dispositivos, reprodutibilidade e tecnologias de produção devem permitir em décadas a utilização de fotovoltaicos no Brasil.

O Brasil apresenta elevado potencial para ampla utilização de dispositivos fotovoltaicos, com índices diários de radiação variando de 8 a 22 MJ/m², conforme é possível visualizar na fig. 1.5, sendo as menores variações registradas anualmente de 8 – 18 MJ/m² no período de maio a julho. Parte da região do semi-árido brasileiro apresenta índices entre os maiores registrados no mundo, comparável aos do Deserto do Mojave (Califórnia, USA) e Dongola (Sudão). As regiões localizadas nas zonas de alta incidência de radiação não necessariamente correspondem àquelas de maior atividade econômica; portanto, em função das peculiaridades de serem regiões rurais e/ou remotas, instalações simples e baratas como sistemas fotovoltaicos portáteis podem constituir alternativa plausível para geração de energia elétrica.

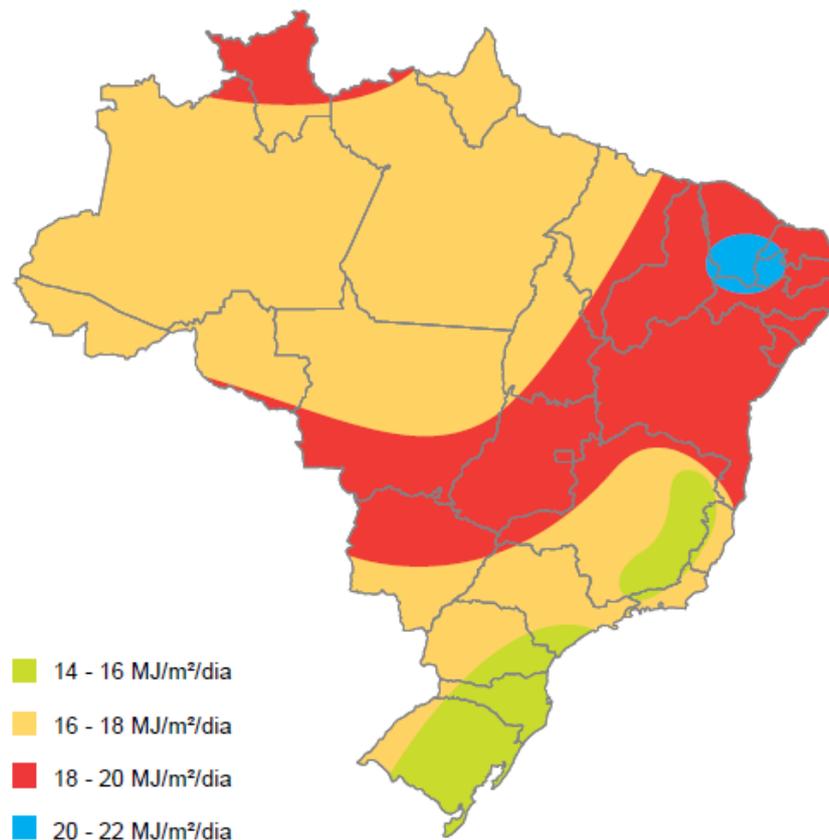


Figura 1.5 - Variação da radiação solar no Brasil, por dia.

A pesquisa na área de dispositivos fotovoltaicos observou avanço notável a partir da Segunda Guerra Mundial. Ainda nos anos 50 foi elaborada a primeira célula fotovoltaica

composta por uma homojunção p-n de Si, com eficiência de conversão de 6% [8]. No mesmo ano, foi observado efeito fotovoltaico em uma heterojunção com o sulfeto de cádmio (CdS) com sulfeto cuproso (Cu₂S) por Reynolds⁹. Em 1958 já havia sido alcançada eficiência de conversão de 15% para células de Si monocristalino. Até a crise do petróleo em 1973, a pesquisa nesta área esteve restrita às aplicações aeroespaciais, sendo a partir de então principalmente voltada para aplicações terrestres. Mais recentemente, células fotovoltaicas elaboradas com Si monocristalino, policristalino e amorfo apresentam eficiências de conversão de 30%, 14% e de (5-10)%, respectivamente¹⁰. Compostos inorgânicos como GaAs, CdTe, CIS e heterojunções como GaAs-GaSb foram introduzidos como materiais de eficiência considerável, atingindo 25% e 34%, respectivamente.

Paralelamente, os primeiros dispositivos fotovoltaicos orgânicos também datam dos anos 50, quando a fotovoltagem observada para diversos semicondutores orgânicos sobre substratos inorgânicos atingiu valores de até 1 V¹¹ e com eficiências na faixa de (10⁻³ – 10⁻¹)%¹². Na década de 1980, foi elaborada a primeira junção p-n utilizando LMW como ftalocianina de zinco/derivado perileno, com eficiência de conversão de 0,47%¹³. Com a descoberta dos polímeros conjugados em 1977, em que a condutividade elétrica do trans-poliacetileno foi modulada de acordo com seu grau de dopagem¹⁴, um novo campo de investigação foi aberto, situado na interface entre a química e física do estado condensado e que apontou uma nova geração de polímeros que conjugam as propriedades ópticas e elétricas dos semicondutores com as propriedades mecânicas e a processabilidade dos polímeros. Outros polímeros conjugados, como a polianilina (PAni), poli(p-fenileno vinileno) (PPV), politiofeno (PT) e seus derivados foram descobertos nos anos consecutivos. Apesar dos primeiros dispositivos fotovoltaicos com polímeros condutores terem sido elaborados ao longo das décadas de 1970 e 1980¹⁵, apenas após a consolidação destes materiais como materiais ativos em dispositivos opto-eletrônicos com o primeiro diodo polimérico emissor de luz¹⁶ os polímeros conjugados foram amplamente aplicados nesta classe de dispositivos. Com a descoberta da transferência de carga fotoinduzida entre polímero/fulereno¹⁷ permitiu a elaboração de heterojunções dispersas (*bulk heterojunctions*) constituídas por polímero/fulereno nos anos 1990¹⁸.

Células solares híbridas, constituídas por uma heterojunção inorgânico/orgânico, consistem em alternativas que combinam o melhor de duas classes de materiais: as propriedades semicondutoras e a possibilidade de síntese de materiais inorgânicos nanoparticulados/cristalinos, e os polímeros, que conjugam as propriedades ópticas e elétricas de semicondutores com as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros. O primeiro dispositivo fotovoltaico híbrido proposto em 1991 por O'Reagan e Grätzel baseado

em uma camada de dióxido de titânio (TiO_2) nanoestruturado sensibilizado com um corante orgânico em contato com eletrólito contendo par redox¹⁹. Este dispositivo é bastante promissor para aplicações industriais, uma vez que a eficiência de conversão em laboratório situa-se em 10%, e em módulos em aproximadamente (5-7)%²⁰. Apesar de situar-se entre as maiores eficiências de conversão entre as células a base de *soft junctions*, apresenta problemas a serem contornados. A presença do eletrólito líquido demanda pelo encapsulamento do dispositivo; mais ainda, a utilização de iodo como componente no eletrólito causa a corrosão do eletrodo metálico, bem como oferece riscos à segurança dos usuários em aplicações domésticas. Neste sentido, foi proposta a substituição do eletrólito líquido por semicondutores orgânicos sólidos como o 2,2',7,7'-tetrakis(N,N'-di-p-metoxifenil-amino)-9,9'-spirobisfluoreno (spiro-OMeTAD)²¹, eletrólitos poliméricos²² e de polímeros condutores²³. Esta substituição, ao resolver as questões supramencionadas, introduziu um problema adicional: as eficiências de conversão são relativamente baixas se comparadas à célula fotoeletroquímica de Grätzel, situadas na faixa de (0,05 a 0,6)%²⁴. Diversas abordagens com o objetivo de aumentar as eficiências de conversão foram propostas, como a sensibilização com novos corantes e quantum dots²⁵, porém as eficiências continuam limitadas a valores inferiores a 2,6%^{22,26}. Inicialmente as baixas eficiências foram atribuídas à resistência à infiltração do polímero na matriz do óxido nanoestruturado em função de diferenças de hidrofobicidade entre TiO_2 e polímero^{27,28}. Estudos evidenciam que a infiltração é função da estrutura química do polímero, bem como da espessura da matriz do óxido²⁹. Neste sentido, a presença de grupos funcionais nas cadeias laterais que podem quimiossorver na superfície do TiO_2 , ou a utilização de polímeros conjugados que podem ser preparados em soluções aquosas, consistem em alternativas para aumentar a infiltração entre as duas fases. Apesar da melhora na infiltração, outras questões foram postas:

- ✓ É de fato o grau de infiltração do polímero o fator limitante à eficiência destas células?
- ✓ Como é estabelecida a interface TiO_2 /polímero? Existe acoplamento eletrônico perfeito entre as duas fases? Mais ainda, são todos os sítios superficiais do TiO_2 ativos enquanto centros dissociadores de éxcitons?
- ✓ Qual a real influência da utilização de corantes orgânicos e outras pequenas moléculas orgânicas na construção da interface interpenetrante orgânico/inorgânico?

Neste sentido, este trabalho vem a contribuir no estudo de tópicos relacionados a dispositivos fotovoltaicos híbridos óxido/polímero. No capítulo 2, uma visão geral acerca do estado da arte é feita para dispositivos fotovoltaicos de camada ativa compostos por materiais inorgânicos, orgânicos e compósitos híbridos. O capítulo 3 contém a descrição dos materiais e técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. Os resultados para as células híbridas $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ são exibidos no capítulo 4 e 5. As eficiências de conversão dos dispositivos confeccionados ao longo deste trabalho estão no mesmo patamar do descrito em outros grupos de pesquisa. Questões relativas ao preenchimento dos poros da matriz nanocristalina de óxido, bem como interações entre o óxido e o polímero são consideradas. Mais ainda, foram obtidas células de estabilidade química considerável. No capítulo 6 é introduzida a síntese de um corante a base de ftalocianina de zinco (ZnPc) que é quimiossorvido ao TiO_2 por meio de um ligante ponte contendo grupo piridina e ácido carboxílico, consistindo em prova de conceito da utilização de ligantes ponte como modificadores da interface $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$. Os resultados descritos nos Capítulos 5 e 6 foram desenvolvidos em colaboração com os prof. Dr. Nyiazi Serdar Sariciftci e prof. Dr. Helmut Neugebauer no *Linzer Institut für Organische Solarzellen* (LIOS, Linz, Áustria). Estudos de fenômenos de transporte, levando-se em conta a fotogeração de portadores e sua recombinação, foram realizados por medidas do espectro de fotocondução no dispositivo são discutidos no capítulo 7. Finalmente, as conclusões gerais e as perspectivas deste trabalho são apontadas no Capítulo 8.

CAPÍTULO 2 – EFEITO FOTOVOLTAICO

2.1 Histórico

A história da conversão de energia eletromagnética em elétrica reporta ao primeiro relato do efeito fotovoltaico em 1839, no qual é descrito a observação de corrente elétrica em uma célula eletroquímica sob iluminação por E. Becquerel³⁰. Neste experimento, 2 eletrodos metálicos imersos em soluções eletrolíticas de ácidos inorgânicos, quando sob iluminação apresentaram fotovoltagem e fotocorrente devido à reações eletroquímicas fotoinduzidas nas superfícies dos eletrodos metálicos. Em 1873 foi observado o mesmo fenômeno para o selênio (Se), com fotovoltagem fortemente dependente da intensidade e/ou do comprimento de onda da luz³¹, seguida da descoberta da fotocondutividade em antraceno em 1906³². Apesar de o efeito fotovoltaico ter sido descoberto no século XIX, foi apenas no século seguinte que a compreensão, pesquisa e desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos sofreram grande impulso.

A corrida espacial após a Segunda Guerra Mundial estimulou fortemente o estudo e o desenvolvimento de células solares eficientes, tendo sido inicialmente focada a utilização de compostos inorgânicos, em particular o silício (Si), devido tanto às suas propriedades físico-químicas, bem como ao fato que o Si era um material cujo processamento já era bem conhecido em virtude das suas aplicações na indústria microeletrônica. Apesar dos elevados custos relacionados ao processamento destes materiais, nas aplicações em setores aeroespaciais o fator mais importante para a escolha de um determinado material consiste naquele que apresenta maior eficiência de conversão conjugada com baixo peso do dispositivo final, em detrimento de custos. A primeira célula solar de silício (Si), que consistiu em uma homojunção p-n⁸, atingindo eficiência de conversão de 6% em 1954 nos laboratórios Bell por Chapin, Fuller e Pearson. No mesmo ano, foi observado efeito fotovoltaico em uma heterojunção com o sulfeto de cádmio (CdS) com sulfeto cuproso (Cu₂S) por Reynolds⁹. Em 1958 já havia sido alcançada eficiência de conversão de 15% para células de Si monocristalino. Até a crise do petróleo em 1973, a pesquisa nesta área esteve restrita às aplicações aeroespaciais, sendo a partir de então principalmente voltada para aplicações terrestres. Mais recentemente, células fotovoltaicas elaboradas com Si monocristalino, policristalino e amorfo apresentam eficiências de conversão de 30%, 14% e de (5-10)%,

respectivamente ¹⁰. Compostos inorgânicos como GaAs, CdTe, CIS e heterojunções como GaAs-GaSb foram introduzidos como materiais de eficiência considerável, atingindo 25% e 34%, respectivamente.

Paralelamente, a pesquisa em fotovoltaicos orgânicos também teve início na década de 1950, quando a fotovoltagem observada para diversos semicondutores orgânicos sobre substratos inorgânicos atingiu valores de até 1 V^{11,12}. Materiais orgânicos, tais como moléculas conjugadas de baixo peso molecular (*low molecular weight molecule*, LMW) bem como polímeros conjugados condutores, tem sido objeto de pesquisa para dispositivos fotovoltaicos, inserindo-se polímeros conjugados a partir da descoberta dos polímeros condutores¹⁴. Na década de 1980, foi elaborada a primeira junção p-n utilizando LMW¹³, e as heterojunções dispersas (*bulk heterojunctions*) constituídas por polímero/fulereno foram introduzidas na década seguinte [17,18]. Finalmente, também foi proposta o primeiro dispositivo fotovoltaico híbrido por O'Reagan e Grätzel em 1991¹⁹, baseado em uma camada de dióxido de titânio (TiO₂) nanoestruturado sensibilizado com um corante orgânico em contato com eletrólito contendo par-redox. Este dispositivo é bastante promissor para aplicações industriais, uma vez que a eficiência de conversão em laboratório situa-se em 10%, e em módulos em aproximadamente (5-7)%¹⁹.

2.2 Conceitos básicos para a caracterização de dispositivos fotovoltaicos

2.2.1 Parâmetros de caracterização e circuito equivalente

De uma maneira geral, o efeito fotovoltaico pode ser definido como o desenvolvimento de uma fotovoltagem entre dois eletrodos em contato com uma solução (como no experimento de Becquerel) ou um material sólido quando sob iluminação. A operação de um dispositivo fotovoltaico pode ser pensada em três etapas principais: absorção da luz incidente, fotogeração portadores de carga, seguidas do transporte e coleção nos seus respectivos eletrodos. Boa parte dos dispositivos fotovoltaicos consiste em junções p-n, cujas equações que descrevem matematicamente o comportamento de diodo são utilizadas na caracterização elétrica de células solares de diversas arquiteturas que não apenas homo e heterojunções p-n. Um semicondutor orgânico, quando sob iluminação, os fótons de energia

maior ou igual ao do *gap* eletrônico são absorvidos e há a fotogeração de pares elétron-buraco, que, se sua recombinação é suprimida, estes podem ser dissociados na interface da junção e então transportados aos seus respectivos eletrodos. A corrente elétrica obtida de um dispositivo fotovoltaico corresponde à quantidade de portadores de carga gerados que são coletados pelos eletrodos, que é função da fração de fótons que são absorvidos pelo semicondutor, da dissociação de éxcitons e da fração destes portadores fotogerados que conseguem alcançar os eletrodos. Assim, os portadores podem ser transportados até os eletrodos por meio do estabelecimento de um campo interno intrínseco e um gradiente de concentração de portadores.

Um dos modelos mais simples para explicar a retificação de diodos fotovoltaicos consiste no modelo metal/isolante/metal (MIM), diodo no qual um semicondutor está em contato com eletrodos metálicos com funções trabalho distintas, conforme ilustrado na fig. 2.1. Com a formação dos contatos, elétrons fluem do eletrodo de menor função trabalho para o de maior função trabalho (com relação ao nível de vácuo), de sorte que o acúmulo de portadores de carga de sinais opostos nos 2 eletrodos metálicos leva ao desenvolvimento de um campo interno intrínseco. Com a aplicação de uma voltagem externa V_{appl} , os contatos injetam portadores de carga no filme polimérico, de forma que uma corrente pode então fluir pelo dispositivo. Assim, quando $V_{\text{appl}} = 0$ V, como em fig. 2.1(a), no escuro não há corrente total fluindo no dispositivo; enquanto sob iluminação os éxcitons fotogerados podem ser dissociados pelo campo interno, com o transporte dos portadores de carga aos seus respectivos eletrodos.

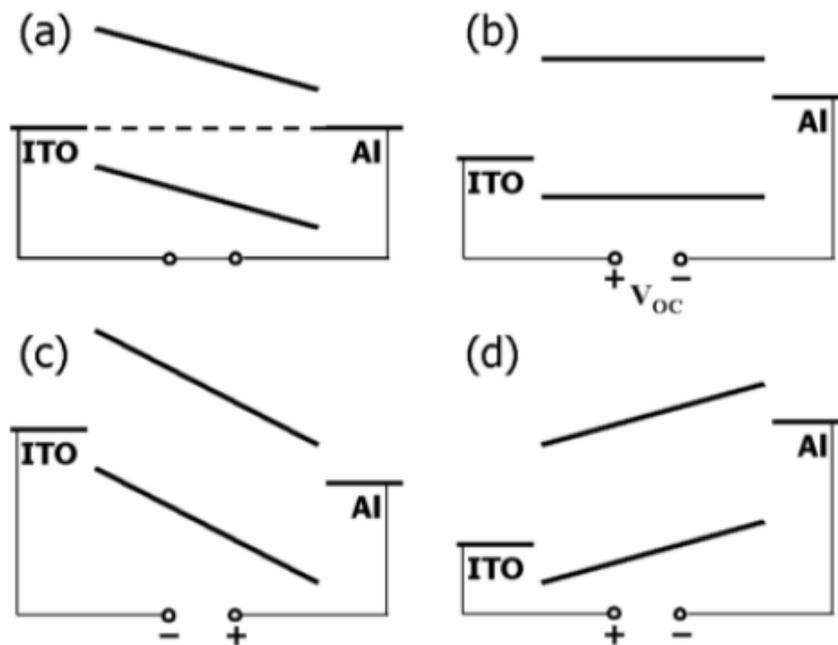


Figura 2.1 - (a) condição de curto-circuito, onde sob iluminação os portadores fotogerados são transportados até os contatos; (b) em condição de circuito aberto, onde a corrente registrada é nula; (c) em polarização reversa e (d) em polarização direta ($V > V_{oc}$).

Quando a V_{appl} corresponde ao valor do campo interno, tem-se a condição de banda plana, i.e., o campo interno é balanceado pela V_{appl} , de forma que o dispositivo se encontra em condição de circuito aberto: $V_{appl} = V_{oc}$ e $I = 0$, como representado na fig. 2.1(b). Se $V_{appl} < V_{oc}$, a corrente que passa pelo dispositivo é muito pequena, uma vez que, devido à forte distorção das posições relativas das bandas do polímero, as barreiras energéticas para injeção de elétrons e buracos são elevadas, e corrente pode fluir sob iluminação em regimes de campo elevado, como representado na fig. 2.1(c). Por outro lado, em condição de polarização direta, como em 2.1(d), com $V_{appl} > V_{oc}$, os contatos podem injetar portadores de carga eficientemente uma vez que as barreiras para injeção são pequenas. Mais ainda, o campo interno resultante é favorável à dissociação dos éxcitons fotogerados e ao transporte dos portadores de carga aos seus respectivos eletrodos, sendo assim observada aumento da magnitude da corrente que flui no dispositivo. Considerando uma varredura de potencial, um diodo como o supramencionado apresenta curva característica de retificação exibida na fig. 2.2.

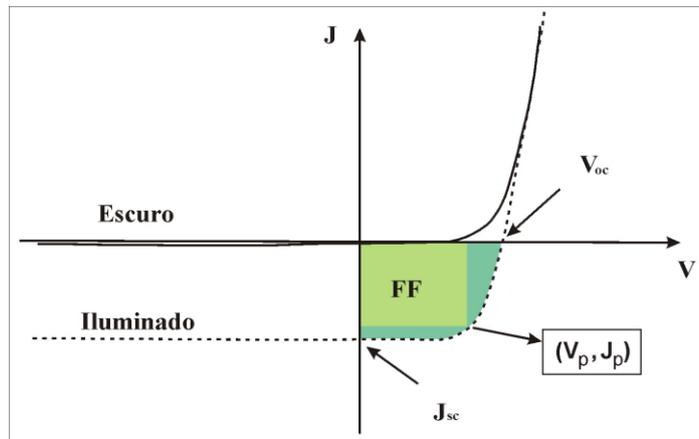


Figura 2.2 - Curva de retificação característica de uma célula fotovoltaica no escuro e sob iluminação..

De acordo com a equação de continuidade em (2.1), a densidade de um dado portador em um elemento de volume no ponto x em um dado momento é calculada pelo balanço das taxas de geração do portador $G(x)$, de recombinação $R(x)$ e do seu gradiente de concentração em função da densidade de corrente $\text{div } j(x)$:

$$\frac{\partial n(x)}{\partial t} = G(x) - R(x) - \text{div } j(x) \quad (2.1)$$

Na polarização direta, em virtude da corrente devido aos portadores majoritários, a taxa de recombinação é muito maior que a taxa de geração, cujo valor aumenta exponencialmente conforme a eq. (2.2)

$$I_R = I_G \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

Onde e é a carga elementar do elétron, V a voltagem aplicada, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura.

A corrente de escuro I_D é dada pela diferença entre a corrente de geração I_G e I_R

$$I_D = I_R - I_G = I_G \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (2.3)$$

Por ser devida à geração dos portadores minoritários, I_G também é dita corrente de saturação I_0 , que substituindo em (2.3) resulta em:

$$I_D = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (2.4)$$

Um diodo com este comportamento é dito retificador, ou seja, a corrente é modulada pela voltagem aplicada. Quando este diodo é iluminado, fótons com energia $\hbar\omega \geq E_g$ são absorvidos, resultando na fotogeração de portadores de carga via a excitação de elétrons para a banda de condução (BC) com a formação de buracos na banda de valência (BV). Quando a energia do fóton é muito maior que a do *gap* eletrônico do material, pode ser observada a termalização deste portador³⁹. Caso não se verifique a ocorrência de alguma forma que resulte na separação destes pares formados, a recombinação destes será observada de acordo com os tempos de vida destes portadores fotogerados. Por outro lado, caso exista uma diferença de potencial, seja por um campo elétrico intrínseco à junção ou diferenças de afinidade eletrônica, estes pares podem ser dissociados e subsequentemente transportados aos seus respectivos eletrodos. A corrente total sob iluminação deve incluir a fotocorrente, de acordo com a eq. (2.5):

$$I = I_L - I_D = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (2.5)$$

Quando em condições de curto-circuito ($V = 0$ V), temos $I = I_{sc}$. Já em condições de circuito aberto ($I = 0$ A), temos a chamada voltagem de circuito aberto V_{oc} , dada por (2.6):

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{e} \ln \left[\left(\frac{I_L}{I_0} \right) + 1 \right] \quad (2.6)$$

De acordo com as curvas I-V típicas de uma célula solar (fig. 1), a eficiência de conversão dada pela eq (2.7):

$$\eta = \frac{P_{saída}}{P_{incidente}} = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{I(\lambda)} \quad (2.7)$$

onde V_{oc} consiste na voltagem de circuito aberto ($I = 0$ A), J_{sc} a densidade de corrente de curto-circuito ($V = 0$ V), FF o fator de preenchimento e $I(\lambda)$ a irradiância espectral no comprimento de onda para o qual a eficiência é calculada. $I(\lambda)$ é obtido por meio da calibração da fonte com um diodo de Si, sendo obtida a relação entre potência que incide sobre a amostra, $I(\lambda)$ (W.m^{-2}), com o comprimento de onda (nm). Como é possível verificar

na eq. (1), η consiste em uma razão de potências, ou seja, a quantidade de energia luminosa incidente é convertida em energia elétrica pelo dispositivo. O fator de preenchimento FF reflete as propriedades de diodo deste dispositivo, determinado pela eq. (2.8):

$$FF = \frac{J_{\max} V_{\max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (2.8)$$

Este parâmetro ilustra a potência obtida experimentalmente com relação à potência máxima $J_{\max} V_{\max}$ possível. Estes valores são determinados experimentalmente na curva I-V no 4º quadrantes, conforme ilustrado na fig. 2.1. Para células fotovoltaicas inorgânicas, à base de Si, GaAs e CdTe os valores para FF giram em torno de 0,8, com eficiências de conversão entre 20 a 30%^{33,34}. Já para células orgânicas, os valores de FF se situam na faixa de 0,1 a 0,6 com eficiências de conversão de até 4,7%³⁵.

Um dispositivo fotovoltaico pode ser descrito por meio de um circuito equivalente com elementos de circuito que melhor descrevem este comportamento retificador, ilustrado na fig. 2.3. A corrente fotogerada é representada por I_{sc} , paralela ao diodo D. A resistência paralela R_p corresponde a todos os *shunts* provenientes das correntes de fuga no dispositivo, enquanto que a resistência em série R_s representa as resistências dos contatos, bem como também a resistência do filme ativo e aquela do circuito^{35,36}. Um dispositivo fotovoltaico ideal tem $R_p = \infty$ e $R_s = 0 \Omega$, e $FF = 1$. Os valores de V_{oc} , J_{sc} e FF podem ser fortemente influenciados por R_s e R_p . Uma grande R_p pode reduzir V_{oc} e o FF, mas não altera J_{sc} ^{36,36}. Por outro lado, uma elevada R_s tende a reduzir tanto J_{sc} quanto o FF tornando a curva mais achatada nas proximidades de V_{oc} , e caso seja elevada demais, a curva torna-se uma reta e é então observado comportamento típico de um resistor^{1,36}. Assim, em função das características I-V é possível analisar o que pode ser melhorado na elaboração de um dispositivo. Por exemplo, em gráficos I-V que tendem a retas no 4º quadrante ($FF < 0,25$) indica considerável R_s , que pode ser minimizada com a otimização da qualidade dos contatos ôhmicos³⁷.

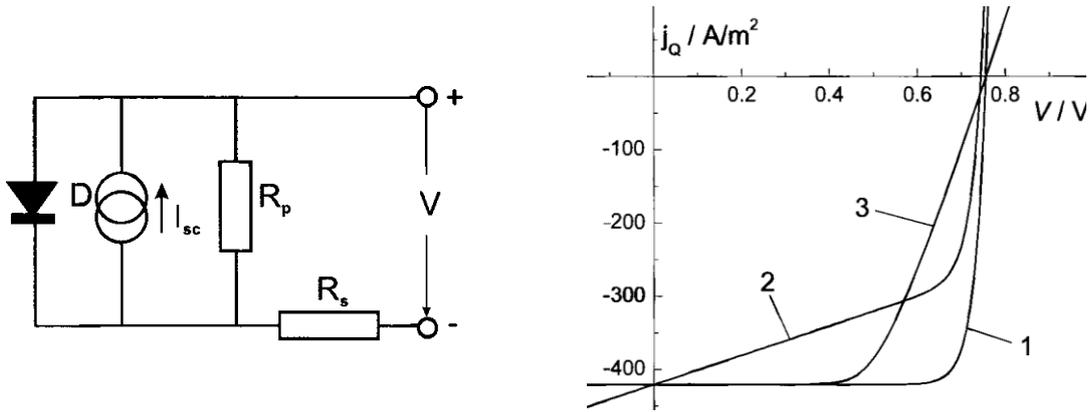


Figura 2.3 - (a) Circuito equivalente para um dispositivo fotovoltaico ³⁸. (b) curvas J/V para um dispositivo fotovoltaico onde em (1) $R_p \rightarrow \infty$ com $R_s \rightarrow 0\Omega$; (2) $R_p = 50\Omega$ com $R_s = 0\Omega$ e (3) $R_p \rightarrow \infty$ com $R_s = 5\Omega$ ³⁹.

A equação que descreve este circuito equivalente é aquela de Shockley, dada por (2.9):

$$I = I_0 \left\{ \exp \left[\frac{q}{nk_B T} (V - IR_s) \right] - 1 \right\} + \left[\frac{V - IR_s}{R_p} \right] - I_L \quad (2.9)$$

Para um dispositivo fotovoltaico eficiente deve-se maximizar R_p enquanto R_s é minimizado.

Outro parâmetro importante na caracterização de um dispositivo fotovoltaico é a eficiência quântica externa monocromática (*Incident Photon to Converted Electron Efficiency, IPCE*), o qual consiste na razão entre número de cargas geradas, N_c , pelo número de fótons incidente, N_f . N_c e N_f são dados pelas equações (2.10) e (2.11):

$$N_c = \frac{J_{sc}}{q} \quad (2.10)$$

$$N_f = \frac{I(\lambda)}{hc/\lambda} = \frac{\lambda I(\lambda)}{hc} \quad (2.11)$$

onde $I(\lambda)$ é a irradiância espectral da fonte em $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$, h a constante de Planck, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda incidente. A partir da definição do IPCE e das equações (2.10) e (2.11) temos na eq. (2.12):

$$IPCE = \frac{N_c}{N_f} = \frac{1,24 \times 10^{-6} \cdot J_{sc}}{\lambda I(\lambda)} \quad (2.12)$$

O IPCE nada diz respeito à fotogeração de cargas no semicondutor, e sim em quantos portadores de carga são coletados pelos eletrodos. Apesar de desejável, valores elevados de IPCE não necessariamente implicam em elevadas $\eta\%$, sendo necessária a avaliação conjunta com os demais parâmetros obtidos experimentalmente – V_{oc} , J_{sc} e FF. A partir das curvas de IPCE vs. comprimento de onda é possível avaliar em qual região do filme fotovoltaico a fotogeração de cargas é mais eficiente, bem como se está ocorrendo o efeito filtro.

Em uma célula fotovoltaica são observados diversos processos conversão e de perda da energia eletromagnética (luz incidente) e elétrica (ddp obtida) que podem ser esquematizados de acordo com a fig. 2.4. Em virtude destes processos de perda, que ocasionam a diminuição da eficiência de conversão de energia, diversas considerações são feitas com relação aos parâmetros que podem contribuir para a minimização destas perdas, indo desde a escolha de materiais com boa mobilidade dos portadores de carga, seus perfis de absorção na região espectral do UV/Vis, bem como a espessura dos filmes finos (vs. comprimento de difusão dos éxcitons), dentre outros. Desta forma, novas arquiteturas foram elaboradas, levando em conta os mecanismos de conversão e perda de energia em dispositivo^{1,36}, de sorte a se alcançar eficiente conversão. As células fotovoltaicas compostas por materiais orgânicos podem ser confeccionadas tanto com um único material orgânico como filme fotovoltaico bem como com homo e heterojunções empregando 2 ou mais compostos orgânicos; ou ainda as junções híbridas com compostos inorgânicos como o TiO_2 . Em geral, são compostas por um composto doador (D) e outro aceitador (A) de elétrons. A dissociação dos pares elétron-buraco ocorre na interface entre os domínios de cada fase, i.e, D e A. Desta forma temos basicamente 4 arquiteturas possíveis, conforme discutido ao longo deste capítulo.

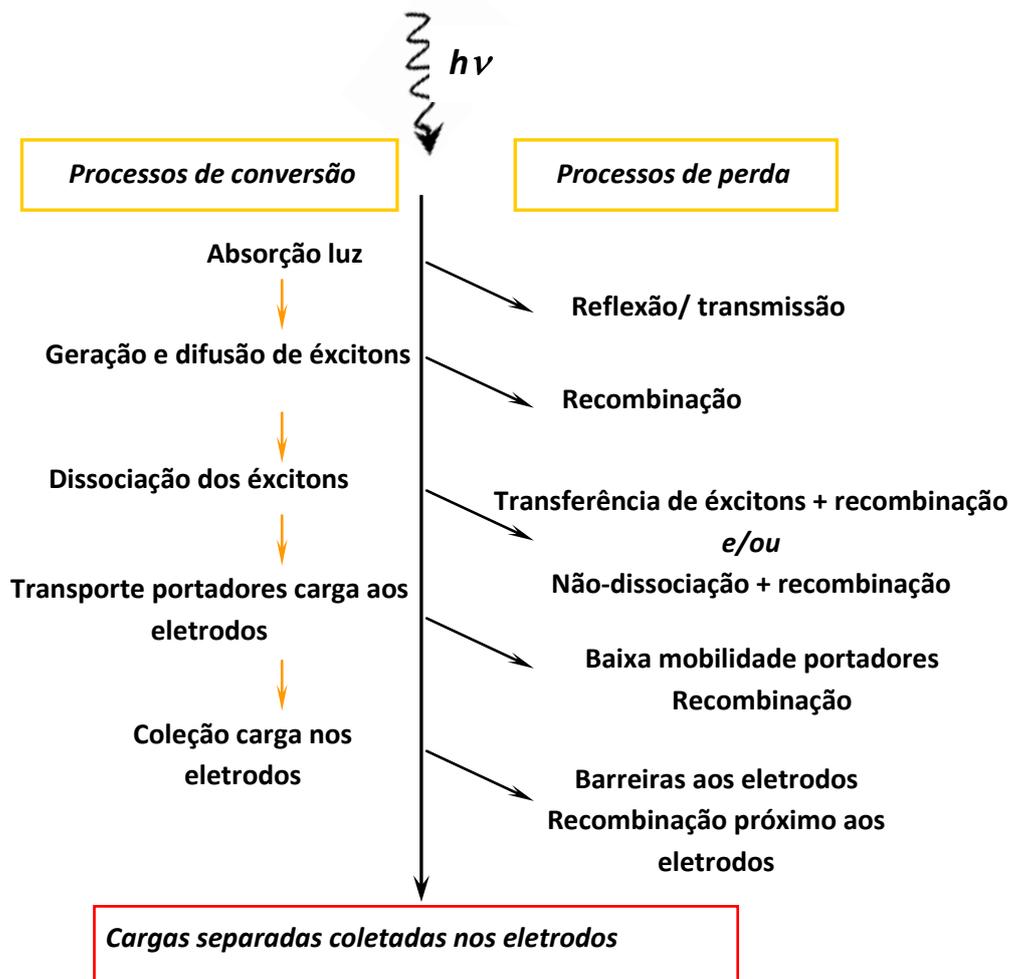


Figura 2.4 - Representação dos mecanismos de conversão e de perda que ocorrem simultaneamente em uma célula fotovoltaica.

2.2.2 Coeficientes de Air Mass (AM)

A densidade de energia d_{jE} (em $\text{kW/m}^2 \cdot \mu\text{m}$) por energia do fóton $\hbar\omega$ (em eV) emitido pelo Sol e registrado externamente à atmosfera terrestre, exibido na fig. 2.5, é comparável ao de um corpo negro a 5.800K ³⁹. O máximo do espectro solar ocorre para $\hbar\omega = 1,41$ eV, que se situa-se na região do infravermelho próximo. A região do visível compreende o intervalo de comprimentos de onda entre $0,4 - 0,8 \mu\text{m}$ (400 a 800 nm), cuja energia $\hbar\omega$ varia entre 1,5 a 3,0 eV. A energia total na região acima da atmosfera é de $1.353 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, que é a integral sob a curva apresentada em 2.4. Como esta condição é aquela registrada para em condições em que

não há mais atmosfera, é chamada de coeficiente de massa de ar zero, ou simplesmente AM0 (AM = air mass).

Para aplicações terrestres é necessário considerar o efeito da presença da atmosfera no caminho ótico de passagem da luz proveniente do Sol. A atmosfera é composta por diversas moléculas, como água, óxidos de carbono, nitrogênio e enxofre, hidrocarbonetos e seus derivados fluorados, que absorvem parte dos fótons, especialmente na região do infravermelho, e também em na região do ultravioleta, devido à presença de O_2 e O_3 . Mais ainda, em virtude da curvatura da Terra, diferentes ângulos de incidência α do Sol podem ser traçados. A fig. 2.6 ilustra as relações geométricas simples que podem ser estabelecidas. Considere a espessura da atmosfera como z_0 , que é normal a um plano tangente à superfície terrestre em um determinado ponto. Com relação à normal, o Sol incide em um ângulo α e faz um caminho z . A relação $\cos \alpha = z/z_0$ é chamada coeficiente de massa de ar (*air mass, AM*). Se $\alpha = 0$, ou seja, incidência normal à superfície terrestre, verifica-se o coeficiente de massa de ar 1, ou AM1, enquanto que se $\alpha = 48^\circ$, temos o chamado AM1.5, cuja intensidade, obtida a partir do espectro solar real após percorrer um caminho ótico na atmosfera de $z = z_0 \cos \alpha$, resulta em $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. O espectro solar para esta condição é exibido na fig. 2.6, e tem sido o utilizado como padrão na caracterização J/V sob iluminação.

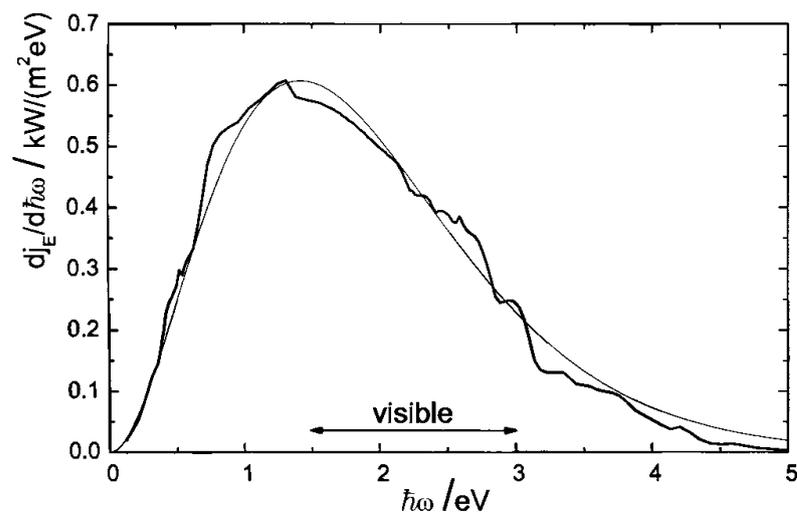


Figura 2.5. Espectro de densidade de energia por energia do fóton, externo à atmosfera terrestre, emitido pelo Sol (linha sólida) e por um corpo negro a 5.800K. Esta também é conhecida como condição de massa de ar zero, ou AM0.

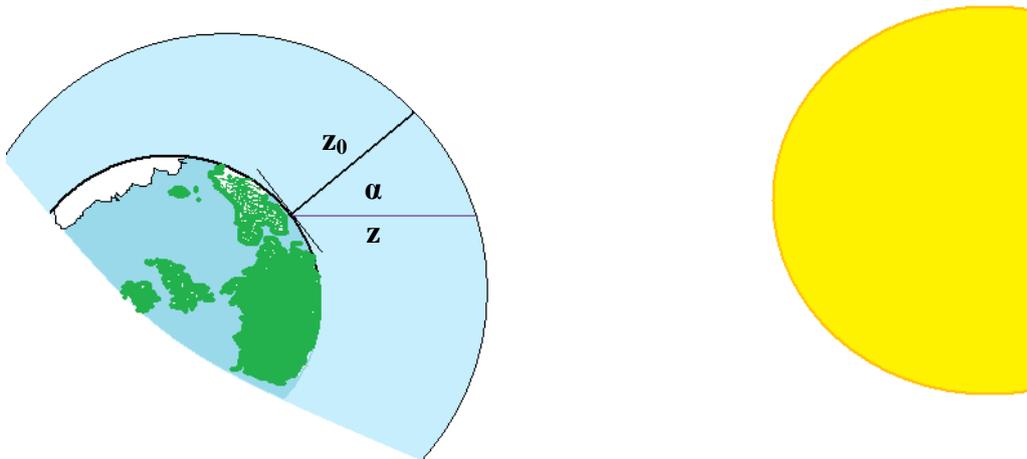


Figura 2.6 - Representação esquemática das condições AM1.5 e AM0.

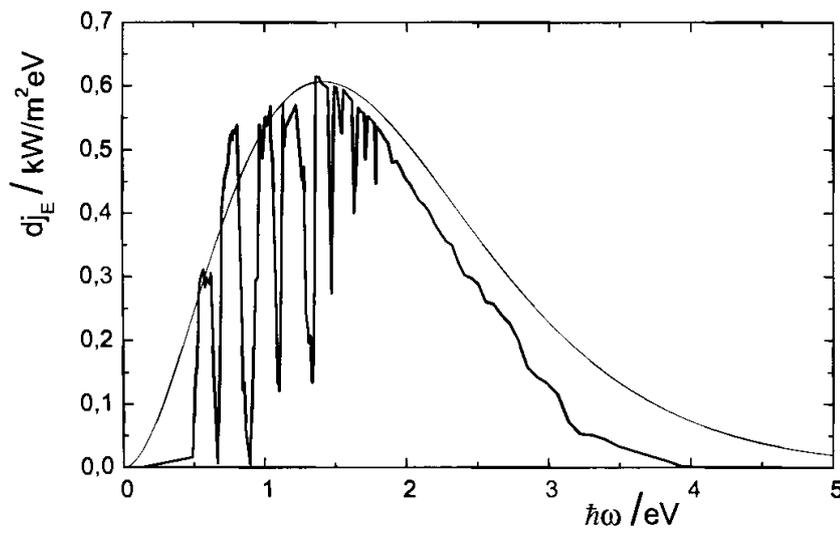


Figura 2.7 - Espectro da densidade de energia por energia do fóton, sobre a superfície terrestre, com ângulo de incidência de 48° com relação à normal (AM1.5, linha sólida), comparada ao espectro de um corpo negro a 5.800K (linha pontilhada).

2.3 Demanda de materiais do ponto de vista do semicondutor

A escolha de um semicondutor deve levar em conta não apenas sua estrutura eletrônica, mas também a relação desta com o espectro solar. Um semicondutor converte com eficiência fótons com energia próxima ao seu *gap* eletrônico; fótons de energia menor não são absorvidos, sendo refletidos ou transmitidos, enquanto aqueles com energia maior têm parte desta energia dissipada na termalização dos portadores de carga foto gerados. Assim, semicondutores com *gap* em torno de 1,41 eV, cuja energia da banda proibida é próxima ao máximo do espectro solar, são indicados. A correlação entre o espectro solar e semicondutores é exibida na fig. 2.8.

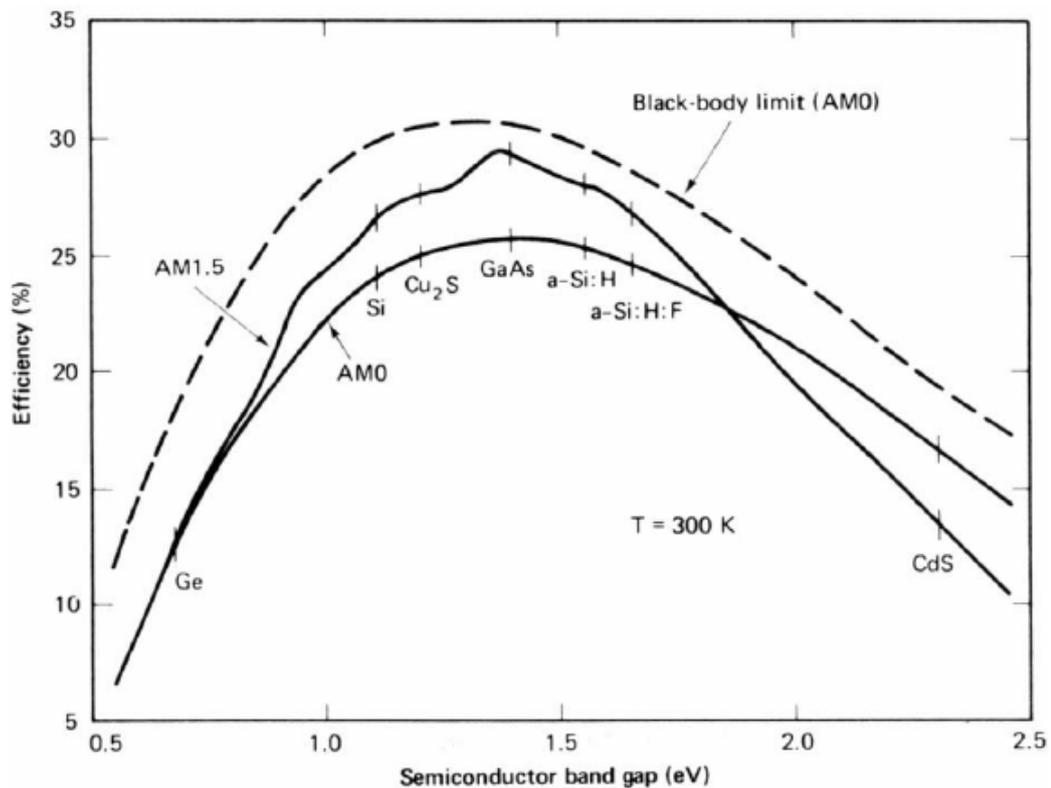


Figura 2.8 - Relação entre o máximo do espectro solar e eficiência de conversão pelo gap do semicondutor³.

Outro ponto importante consiste na estrutura eletrônica em si. Semicondutores de *gap* direto são recomendáveis por apresentarem maior coeficiente de absorção (ϵ). Isso se deve ao fato de semicondutores de *gap* indireto, como o Si, apresentarem baixos coeficientes de

absorção quando comparados aos de *gap* direto. Considerando o comprimento de penetração dos fótons $L = 1/\epsilon$ (onde ϵ é o coeficiente de absorção do semiconductor)³⁹, um semiconductor com grande valor para ϵ apresentará L pequeno, de sorte que boa parte da radiação incidente é absorvida em menores espessuras. Para comparação, para o Si são necessárias espessuras da ordem de 100 μm para se observar absorção de 90% da luz incidente, enquanto para o GaAs é necessário apenas 1 μm ³⁹. Outra implicação resultante é que o comprimento de difusão dos portadores de carga foto-gerados minoritários deve ser o dobro da espessura do filme, demandando filmes de elevada pureza química e cristalinidade.

Assim, um material considerado ideal para sua utilização como camada ativa em um dispositivo fotovoltaico deve apresentar energia do *gap* entre (1,1 – 1,8 eV), ser um semiconductor de *gap* direto, e cujos componentes sejam abundantes, estáveis do ponto de vista químico. Mais ainda, com processamento fácil e barato, e que possa ser depositado sob a forma de filmes com métodos simples e reprodutíveis, e que enquanto parte de um dispositivo fotovoltaico, leve à obtenção de dispositivos com elevada eficiência de conversão. Ainda não foi encontrado nenhum material que atenda a todos estes requisitos.

2.3.1 Materiais

Até o presente momento, o silício (Si) tem dominado o setor fotovoltaico como material para dispositivos em nada menos que 99%, em todas suas formas: mono- e policristalino e amorfo³⁹. O Si não consiste no material ideal para a elaboração de dispositivos fotovoltaicos do ponto de vista da física do estado sólido e seu processamento é economicamente oneroso; ainda assim deve dominar o setor por pelo menos mais uma década, por apresentar tecnologia bem desenvolvida e situar-se entre as maiores eficiências de conversão, da faixa de (15 – 30)%. Devido a fatores históricos, o Si era material cuja tecnologia de processamento já era dominada pela indústria de dispositivos eletrônicos como transistores e circuitos integrados, sendo este elemento químico obtido em larga escala com qualidade eletrônica (pureza de 99,9999999%) e elevada cristalinidade. Mais ainda, seu suprimento é garantido por ser abundante na crosta terrestre. As técnicas de processamento do Si desenvolvidas são as mais variadas, porém todas apresentam elevados custos. Para crescimento de monocristais existem os métodos de Czochralski (Cz), Czochralski magneticamente crescido (MCz) e a técnica da zona flutuante (*float zone technique*, FZ).

Outra etapa que encarece as células de Si é o corte dos tarugos para a fabricação das células. No corte convencional, cerca de 50% do tarugo é perdido, e mesmo com a otimização desta etapa com o corte em esquema serra múltipla, as perdas foram reduzidas para 30%.

Outras propostas para a utilização de células a base de Si foram feitas, como fitas de Si ($\eta = 17,3\%$), filmes finos de Si cristalino (c-SiTFC) ($\eta = 21\%$), Si amorfo (a-Si) ($\eta = 13,1\%$), bem como heteroestruturas de a-Si:H/c-Si ($\eta = 20,7\%$). Os métodos de deposição são variados, sendo comumente empregados deposição por vapor químico (*chemical vapour deposition*, CVD) e suas variações como hot wire-CVD (HWCVD), CVD assistida por íons (IACVD) ou aumentada por plasma (PECVD), dentre outras. Apesar dos esforços em obter células com silício a custos reduzidos, a célula mais eficiente até o presente momento utiliza Si monocristalino, conforme mostrado na fig. 2.9, com $\eta = 24,4\%$ ⁴⁰. Esta célula lança mão de conceitos sofisticados desenvolvidos para aumentar a eficiência de conversão para células de Si, como por exemplo a texturização da face (100) por meio de *etching* isotrópico, que cria pirâmides invertidas de faces de orientação (111). Como resultado, isso minimiza a reflexão da luz incidente, que é elevada em materiais de alto índice de refração como o próprio Si.

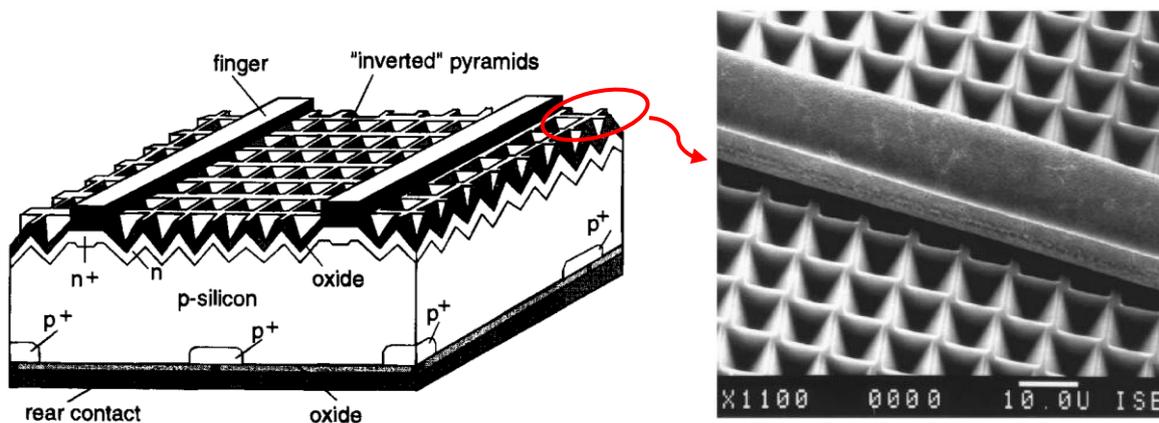


Figura 2.9 - Representação gráfica do dispositivo fotovoltaico a base de Si monocristalino de maior eficiência de conversão já reportada. À direita imagem de microscopia eletrônica de varredura mostra as pirâmides invertidas obtidas na texturização do Si(100) [40].

Levando em consideração as ressalvas supramencionadas para a utilização do silício, outros materiais foram propostos como alternativas. Dentre os semicondutores inorgânicos destacam-se o GaAs, CdTe, CdSe, e semicondutores ternários CuInSe₂ (CIS), CuInS₂, CuGaSe₂ e suas ligas multinárias Cu(In,Ga)(S,Se)₂. Estes compostos apresentam maiores valores de ϵ , o que permite a sua utilização sob a forma de filmes finos, com valores de *gap* próximos ao máximo do espectro solar. O CdTe tem *gap* de 1,7 eV, estrutura de banda direta,

é facilmente depositado em substratos e de maneira reprodutível, tem elevada estabilidade química e já foram atingidas eficiências de conversão de 16% (1993). Uma constatação interessante é que para o CdTe as células deste material policristalino são mais eficientes que aquelas com CdTe monocristalino, o que os limites de grão podem atuar na coleta dos portadores fotogerados⁴¹.

As células compostas por CIS foram propostas em 1974⁴², e com o desenvolvimento de técnicas de deposição mais simples como a co-evaporação controlada e o *sputtering* de filmes metálicos com subsequente selenização, concomitante ao fato de mais recentemente terem sido alcançadas eficiências de conversão da ordem de 12% em 1999, tornou estes compostos atrativos para aplicações industriais. Entretanto, apresentam restrições com relação à razão preço/abundância ser elevada.

Apesar dos dispositivos fotovoltaicos de camada ativa elaborados com compostos inorgânicos como o Si, III-V e II-VI apresentam as maiores eficiências de conversão, porém ainda existem questões relevantes quanto aos custos de elaboração e processamento. Embora estes materiais inicialmente tenham sido amplamente empregados em programas espaciais, onde eficiência, tamanho e peso são mais importantes que o custo, para uso em escala terrestre ainda é elevado. Por outra vertente, a fotossíntese serve como inspiração para materiais. A fase clara da fotossíntese envolve processos de transferência ressonante de energia e de carga via clorofilas, luteína, beta-carotenos, dentre outras moléculas orgânicas⁴³. Os primeiros dispositivos fotovoltaicos orgânicos utilizaram estas moléculas como camada ativa, porém com baixas eficiências de conversão, da ordem de $(10^{-3} - 10^{-1})\%$ ¹².

As ftalocianinas e porfirinas também receberam investigação intensiva. Isto se deve ao fato de o sistema fotossintético encontrado nas plantas ser baseado nas clorofilas, cujo grupo funcional associado à formação e transferência de éxcitons é o grupo prostético porfirínico contendo íon de Mg^{2+} ⁴³. Estes pigmentos apresentam elevados coeficientes de absorvitividade molar ($\epsilon \geq 10^4$) devidos aos grupos cromóforos isoprenóides e poucas perdas por fluorescência *in vivo*. Apesar de serem de fácil processamento, filmes finos evaporados de porfirinas e ftalocianinas não apresentam elevadas eficiências de conversão, mesmo sob dopagem, variando de $10^{-3}\%$ a $1,0\%$ ^{11,12}. A primeira junção p-n totalmente orgânica foi alcançada em 1986, utilizando ftalocianina de zinco (ZnPc)/perileno (MPP) como semiconductor do tipo p e n, respectivamente, com $\eta = 0,47\%$ ¹³. Outra abordagem, com compostos macrocíclicos foi a proposta de sua utilização sob a forma de polímeros¹¹. Para tanto, o metal central no macrociclo em geral é um metal de transição cujos orbitais permitam simetria octaédrica, como Fe e Co. A conexão entre os macrociclos ocorre por meio de

ligantes-ponte como pirazina e 4,4'-bipiridina (bipy), ciano (CN), dentre outros. Um exemplo consiste em complexo metalofalocianato polimérico $[MPc(CN)]_n$. Para $M = Co$, a condutividade elétrica é de $0,01 \text{ S.cm}^{-1}$, comparável de semicondutores como o Ge. A descoberta das propriedades eletrônicas de compostos orgânicos com condutividade elétrica comparável a de semicondutores inorgânicos trouxe uma classe de materiais para aplicações em optoeletrônica, com destaque para os polímeros conjugados que apresentam condutividades elétricas na faixa de materiais semicondutores e condutores, que pode ser alcançada por design da estrutura química do monômero, dopagem, estiramento mecânico, dentre outros procedimentos⁴⁴.

Na década de 1970 foram descobertos os polímeros condutores, com a descoberta de poliacetileno(PA), $(CH)_n$, com condutividade entre $10^{-5} - 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ ¹⁴. Desde então outros polímeros conjugados foram introduzidos por diversos grupos, destacando-se a polianilina (PANi), polipirrol (PPy), o poli(p-fenileno vinileno) (PPV), e o poli(3-alkil tiofeno) (P3AT), exibidos na fig. 2.10⁴⁴. Os polímeros conjugados, também chamados de polímeros condutores, oferecem uma vantagem muito atraente para aplicações tecnológicas: esta classe de compostos conjuga as propriedades óticas e elétricas de semicondutores e metais com as propriedades mecânicas e técnicas de processamento dos polímeros. Diferentemente de polímeros naturais como a queratina, celulose, e de polímeros como baquelita, nylon, dentre outros, os polímeros conjugados apresentam em sua cadeia principal alternância de ligações simples e duplas, com os átomos de carbono (C) em hibridação sp^2p_z , o q permite 3 ligações de simetria σ e 1 de simetria π . Neste tipo de sistema ocorre forte deslocalização dos elétrons das ligações π devido à sobreposição destes orbitais π , formando assim bandas por onde os elétrons podem ser conduzidos.

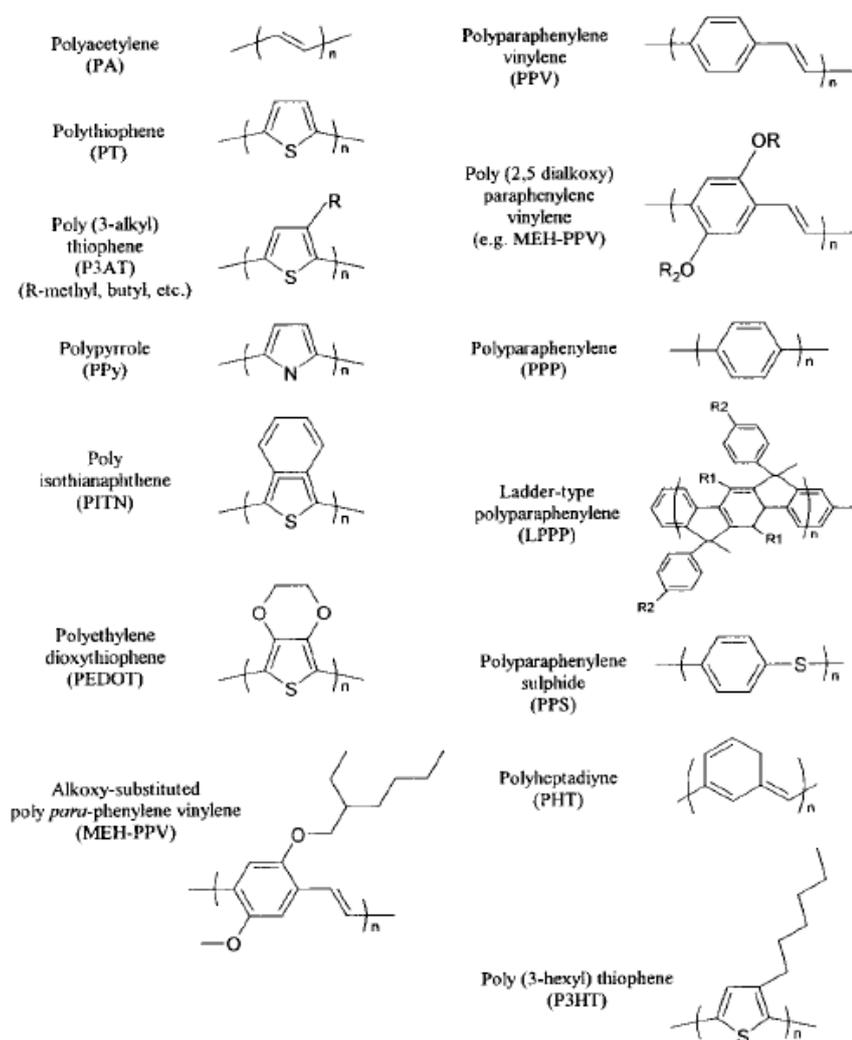


Figura 2.10- Estruturas moleculares de diversos polímeros conjugados ⁴⁴.

A utilização de materiais orgânicos em dispositivos fotovoltaicos, de maneira análoga aos semicondutores inorgânicos, segue critérios listados a seguir ^{3,11}:

- (i) Compostos de fácil preparação e separação/purificação, com baixa reatividade química e/ou susceptibilidade à degradações
- (ii) Formam com relativa facilidade filmes finos, com considerável estabilidade química sob esta forma;
- (iii) Apresentem condutividade elétrica apreciável (faixa de semicondutores) cuja magnitude possa ser alterada por dopagem;
- (iv) Os estados fundamental e excitados participem de reações redox em presença de reagentes adequados, podendo ser via orbitais de fronteira, sistemas π e π^* ou mesmo orbitais supramoleculares.

No dispositivo de 1 camada, o filme contendo o material fotoativo se encontra entre o eletrodo ITO e o eletrodo metálico, utilizando como filme fotovoltaico o poliacetileno, politiofeno, poli(p-fenileno vinileno) (PPV) e seus derivados dentre outros foram estudados^{11,45,46,47}. Em virtude das perdas por recombinação serem elevadas (já que os portadores são transportados no mesmo meio), bem como a distância que os portadores de carga necessitam percorrer até atingirem seus respectivos eletrodos, são empregados filmes finos (espessura < 100nm), cujo comportamento apresentado por este tipo de dispositivo primeiramente foi descrito de acordo com o modelo de um dispositivo do tipo diodo túnel metal/isolante/metal (MIM)⁴⁸. Segundo o modelo MIM, quando sob iluminação, os éxcitons foto gerados no SC orgânico podem ser dissociados pelo campo interno devido à diferença de funções trabalhos entre os eletrodos. Entretanto, há relatos na literatura de fotovoltaicos orgânicos com V_{oc} de 0,8 V até 1,2 V, estando em discrepância com o valor de 0,4 V esperado segundo o modelo MIM⁴⁹, considerando como eletrodos o ITO ($\phi \sim -4,75$ eV)⁵⁰ e Al ($\phi \sim -4,3$ eV)⁵¹⁴. Assim, este modelo só é válido quando em regime em que a concentração de portadores no escuro $N_d < 10^{17}$ cm⁻³). Por outro lado, a barreira Schottky pode ser utilizada na descrição do comportamento destes dispositivos, em que neste caso se observa um diodo cujo contato polímero/eletrodo metálico é retificador enquanto o contato ITO/polímero é ôhmico.

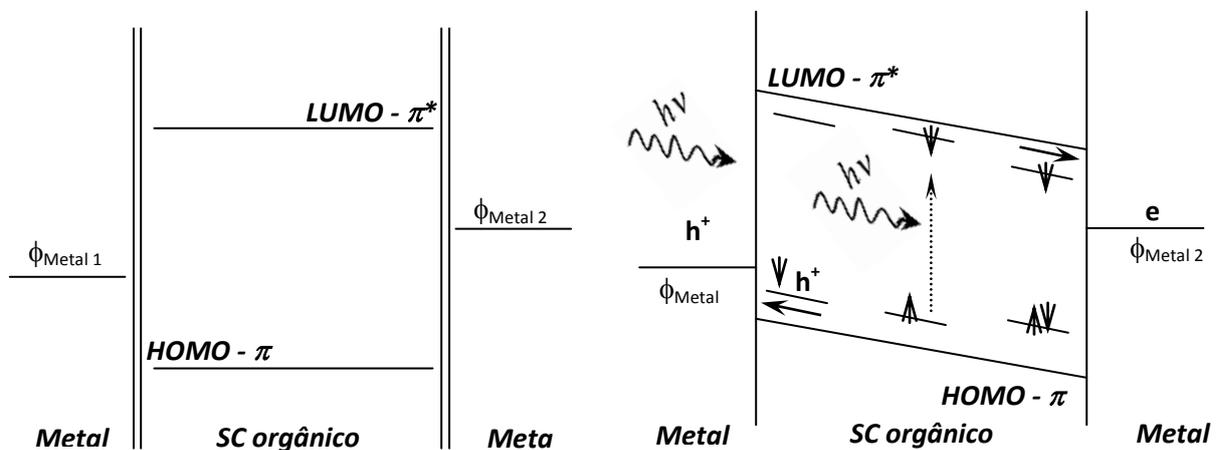


Figura 2.11- Representação esquemática da estrutura eletrônica de um dispositivo fotovoltaico segundo o modelo MIM. À esquerda: em condição de banda plana, e à direita em curto-circuito.

A introdução de heterojunções doador/aceitador de elétrons para aumentar a dissociação dos pares elétron-buraco foto gerados permitiu obter células solares orgânicas

⁴ Estes valores são aproximados uma vez que, no caso do ITO depende do tratamento da superfície, bem como no caso do Al depende da face cristalográfica exposta bem como se se encontra em forma mono ou policristalina.

mais eficientes. Mais ainda, em virtude das suas características físico-químicas foi possível também introduzir novas arquiteturas com a utilização de pequenas moléculas orgânicas⁵², como a célula de heterojunção p-n composta por moléculas orgânicas ZnPc/Perileno¹³, moléculas de elevada afinidade eletrônica¹⁷ bem como a utilização de heterojunções com esta gama de novos materiais. Basicamente, a utilização de moléculas aceitadoras de elétrons reside na idéia que, se na proximidade de um éxciton gerado houver uma molécula de elevada afinidade eletrônica, a dissociação do par elétron-buraco é favorecida. Desta maneira, 2 arquiteturas são possíveis: 2 camadas, similar a uma junção p-n, ou uma heterojunção dispersa. No primeiro caso, de duas camadas, a célula de Tang¹³ consiste em um exemplo. O éxciton foto gerado precisa difundir do local de sua geração para ser dissociado na interface. Assim, o aumento da área interfacial D/A pode maximizar a dissociação^{18,53}.

A descoberta da transferência de carga fotoinduzida em compósitos polímero/fulereno trouxe novas possibilidades para a elaboração de camadas ativas de dispositivos fotovoltaicos totalmente orgânicos¹⁷. Medidas resolvidas no tempo mostram que a transferência de carga ocorre 50fs após o pulso de luz, muito mais rápida que a recombinação radiativa, que é da escala de 300 ps, de sorte que $CT = 1$ ⁴⁴. A CT pode ser descrita de acordo com as etapas na fig. 2.12. Após a fotoexcitação do polímero conjugado (D) em (1), podem ser formados éxcitons singletos (¹D) ou tripleto (³D), o processo de transferência de carga é iniciado com a deslocalização da excitação sobre o complexo D-A (2), onde A = fullereno. Em função da diferença dos níveis de energia entre D e A, após a polarização (3) e formação do par de íons radicais (4), há a separação de cargas em (5). O polaron formado no polímero é estável, e a CT fotoinduzida pode ser vista como p-dopagem do polímero. Os íons radicais tanto em sistemas conjugados como polímeros e fullerenos tem elevada estabilidade devido à deslocalização das cargas e pela relaxação estrutural.

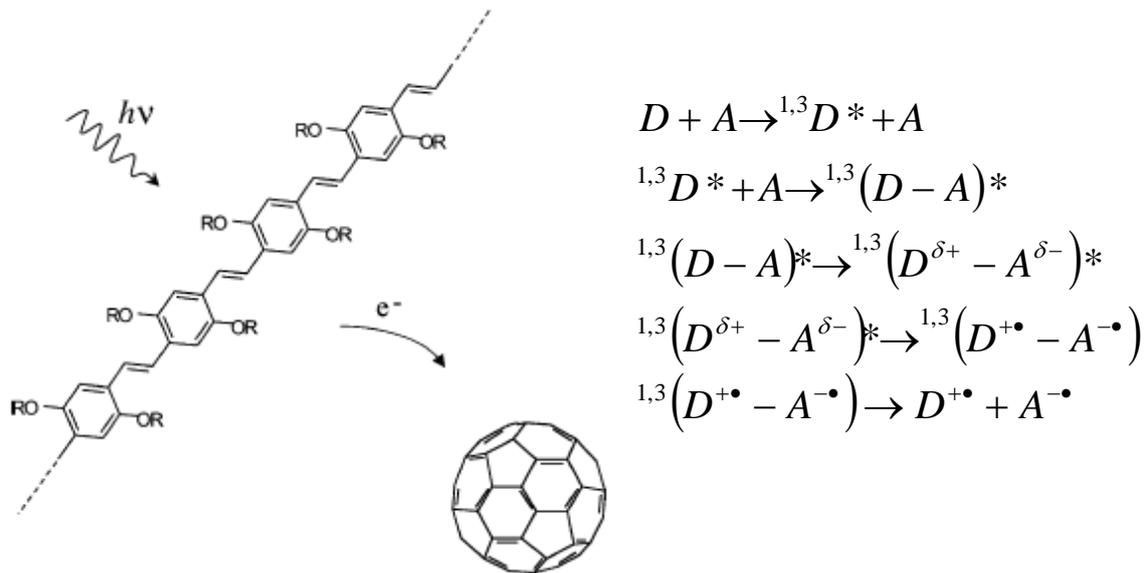


Figura 2.12- Representação esquemática da transferência de carga fotoinduzida entre um doador de elétrons (polímero derivado alcoóxi-PPV) e um aceitador (C_{60}).

A CT via a transferência de elétrons (e-CT) ou via buracos (h-CT) é permitida, bastando para tanto fotoexcitar o aceitador em $\hbar\omega$ do gap do fulereno. Em função das diferenças entre os valores de E_g para polímeros (> 2 eV) e fulerenos ($\sim 1,5$ eV), a assimetria para e-CT e h-CT é maior que a observada em sistemas fotossintéticos^{43,44}. Esta CT fotoinduzida é verificada tanto em sistemas em que D-A estão ligados covalentemente (intramolecular) ou D/A nas respectivas proximidades (intermolecular). Diversas evidências experimentais apontaram os fulerenos como uma classe de moléculas boas aceitadoras de elétrons^{54,55}.

Em virtude da possibilidade de preparar soluções contendo polímero e fulereno no mesmo solvente, é possível elaborar heterojunções cujos domínios D e A são reduzidos a escala nanométrica, também conhecidas como heterojunções dispersas (*bulk heterojunctions*, BHJ). Como conseqüência, a área interfacial pode ser maximizada, bem como a distância onde o éxciton precisa difundir até alcançar a interface D/A é drasticamente reduzida⁵⁶. A fig. 2.13 ilustra uma heterojunção plana, uma BHJ convencional (b) e uma heterojunção em que as fases D e A foram crescidas controladamente por deposição de fase de vapor orgânico (OPVD), onde comparando heterojunções planas e dispersas, as dispersas apresentam maiores valores de η , e comparando uma BHJ convencional (neste caso por evaporação térmica em alto vácuo, VTE) e uma BHJ ordenada (depositada via OPVD), η aumenta mais de 1%.⁵³

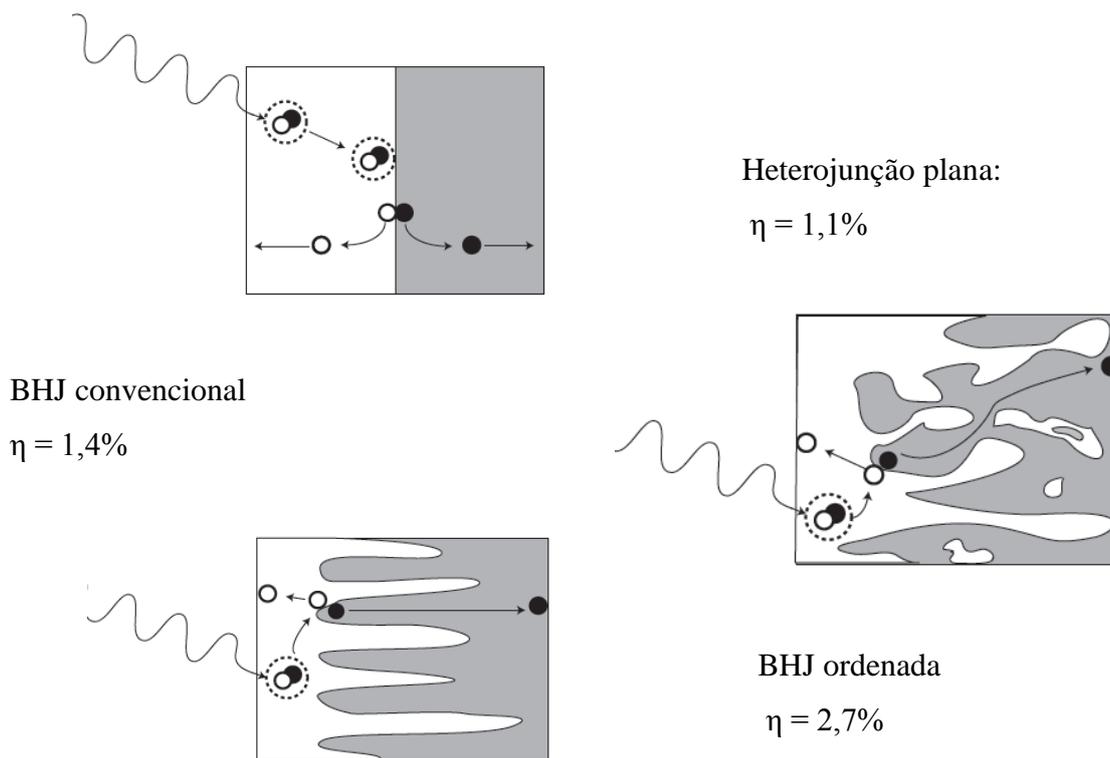


Figura 2.13- 3 arquiteturas para a heterojunção ftalocianina de cobre (CuPc)/ 3,4,9,10-perilenotetracarboxil-bis-imidazol (PTCBI): plana (a); BHJ (b) e BHJ-ordenada (c)⁵³.

Por outro lado, ainda existem problemas a serem contornados: a segregação de fases ainda é considerável⁵⁷, bem como a distribuição randômica de D e A pode levar ao armadilhamento de cargas em gargalos e *cul-de-sacs* no percurso até os respectivos eletrodos. Uma quarta opção de arquitetura consiste no dispositivo laminado³⁶, que este tipo de arquitetura consiste em um híbrido entre a célula com 2 camadas e o de BHJ. A BHJ é obtida via a laminação conjunta das camadas de D e A. Na região da BHJ ocorre a geração dos éxcitons e sua separação ao longo da grande área interfacial D/A; em seguida, os portadores de carga fotogerados podem ser coletados aos seus respectivos eletrodos por meio de seu transporte nas camadas existentes entre a BHJ e os eletrodos, de forma que cada portador siga até o eletrodo na camada correta. Apesar de bastante promissor, apresenta limitações quanto à sua aplicação em virtude de demandar materiais D e A com baixa temperatura de transição vítrea, de sorte que a laminação das duas fases seja possível.

Apesar de altamente promissores como materiais para camada ativa em dispositivos fotovoltaicos, ainda existem diversos problemas a serem contornados. Em primeiro lugar, as BHJ, pela própria característica da interface, apresenta distribuição aleatória das fases D e A, sendo limitada pela R_s elevada. Mais ainda, devido aos efeitos de carga espacial nos limites interfaciais, o FF costuma ser inferior ao de heterojunções planas⁵⁸. A segregação de fase em

escala nanométrica também consiste em um problema, existindo uma forte relação entre nanomorfologia e eficiência do dispositivo. Parte da solução advém da utilização de solventes apropriados, onde a troca do toluol para clorobenzeno ocasionou em melhor miscibilidade entre as fases polímero/fulereno, com o aumento da eficiência de conversão de ~1% para 2,5% ⁵⁹. A descoberta do efeito benéfico do *annealing* térmico na faixa de temperaturas de 80 -150° C também ocasionou em uma melhora da qualidade da BHJ ⁵⁷. Outro problema relevante consiste na baixa fotoestabilidade dos materiais utilizados, cuja performance é fortemente afetada pela presença/difusão de O₂ e vapor de H₂O, que decai rapidamente com o tempo. Finalmente, o próprio substrato amplamente difundido, o ITO, consiste em um questão relevante, uma vez que o In é um elemento raro nas crosta terrestre, e para aplicações em escala industrial contribuirá para elevado preço do módulo final. O desenvolvimento de dispositivos cujo contato ôhmico é ITO-*free* já estão sendo desenvolvidos, com a vantagem que permitem a fabricação de dispositivos fotovoltaicos sobre substratos flexíveis ⁶⁰.

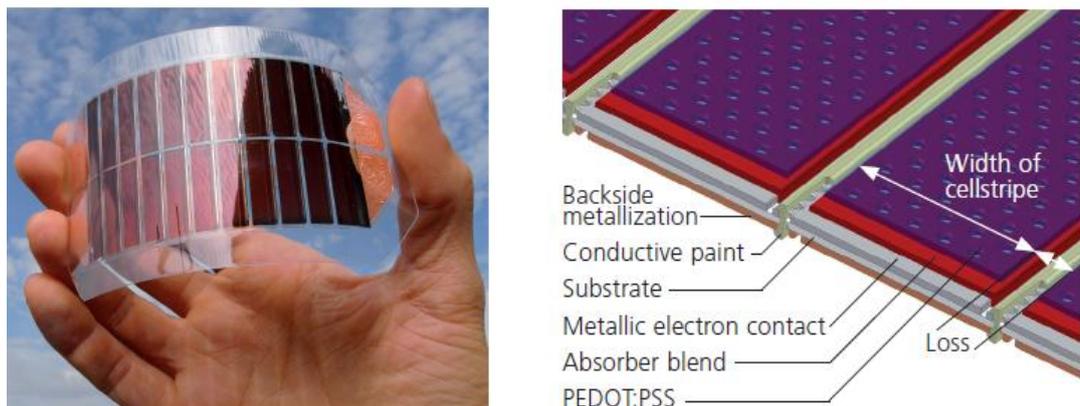


Figura 2.14. Dispositivo fotovoltaico orgânico sobre substrato flexível⁶⁷.

2.3.2 Dispositivos fotovoltaicos híbridos

O desenvolvimento de células fotoeletroquímicas e fotovoltaicas contendo como componente o TiO₂ apresenta desenvolvimento paralelo interessante com a pesquisa nas propriedades fotocatalíticas deste metalóxido. Em ambas as aplicações a utilização deste material baseia-se na fotogeração de éxcitons, seja no óxido semiconductor e/ou em moléculas adsorvidas em sua superfície, com subseqüentes reações de transferência de carga, bem como

também reações químicas. Apesar das primeiras evidências da extensão da fotossensitividade de semicondutores terem sido observadas na fotografia, onde emulsões de haletos de prata podiam ser utilizadas para comprimentos de onda superiores a 460 nm por meio da adição de eritrosina, os primeiros estudos da interface semicondutor/corante datam da década de 1950, com a utilização de germânio em contato com soluções de eletrólitos. Entretanto, apenas em 1965, com o trabalho pioneiro de H. Gerischer ao propor um modelo para explicar o aumento da fotocorrente em semicondutores inorgânicos por meio da utilização de corantes orgânicos em contato com sua superfície (também chamada de sensitização) ⁶¹, a utilização de semicondutores como eletrodos para reações químicas e de transferência de carga fotoinduzida foi fortemente estimulada, abrindo campo para a pesquisa em células regenerativas e fotossintéticas.

O TiO₂ consiste em composto químico cujas propriedades permitem ampla gama de aplicações em catálise, biomedicina e dispositivos optoeletrônicos, especialmente células fotoeletroquímicas e fotovoltaicas híbridas. Filmes de deste óxido, quando como eletrodos, promovem a hidrólise da água sob iluminação ⁶². Mais ainda, nanopartículas de Au/TiO₂ em uma estrutura do tipo “core-shell” permitem a oxidação do monóxido de carbono a temperatura ambiente sob iluminação na região do visível ⁶³. Em virtude da estrutura eletrônica do TiO₂, de *gap* eletrônico situado entre 3,05 – 3,2 eV, é excelente catalisador na região do ultravioleta próximo, porém por ser transparente na região do visível, apresenta baixas conversões de energia nesta região do espectro eletromagnético. Neste sentido, a sensitização de eletrodos de TiO₂ com corantes permite o aproveitamento de parte do espectro na região do visível, similar aos procedimentos utilizados na fotografia, no qual há a utilização de corantes adicionados à dispersões coloidais de partículas de haletos de prata ⁶⁴. Trabalhos pioneiros de Gerischer com eletrodos de ZnO/corante e perileno/corante é possível converter energia eletromagnética em energia elétrica ^{61,65}. Apesar da sensibilização de semicondutores por corantes que absorvem na região do visível, as fotocorrentes ainda eram consideravelmente baixas (0,1 μA/cm²), uma vez que os eletrodos de óxido utilizados apresentavam pequena área superficial, limitando assim o número de moléculas de corante adsorvidas por grama de óxido.

Mais recentemente, materiais nanocristalinos apresentam propriedades químicas e físicas únicas em nanoescala, relativas tanto ao *bulk* quanto à superfície, em virtude do tamanho finito dos cristais (< 50 nm). O tamanho finito dos cristais pode levar a observação de efeitos de confinamento quântico em semicondutores como CdSe ⁶⁶, nanopartículas magnéticas atuando como monodomínios magnéticos para armazenamento de informação ⁶⁷,

dentre outros. Mais ainda, em virtude da elevada razão área superficial/volume, é possível obter filmes de elevada porosidade e área superficial ⁶⁸. Filmes nanoestruturados podem ser obtidos a partir da utilização de dispersões coloidais de nanopartículas de TiO₂, cuja porosidade pode ser modulada pela adição de ácidos carboxílicos e surfactantes atuando como agentes formadores de poros. Trata-se de um óxido semicondutor do tipo -n, cujo *gap* eletrônico situa-se na faixa entre 3,05 – 3,2 eV, transparente na região do visível do espectro magnético, apresenta elevado índice de refração, além de apresentar propriedades catalíticas, especialmente em reações procedidas sob iluminação.

Estudos da influência da formação da interface semicondutor/corante orgânico na variação da condutividade elétrica em semicondutores sofreram forte impulso a partir da década de 1960. O aumento da fotocorrente em semicondutores inorgânicos por meio da utilização de corantes orgânicos em contato com sua superfície (também chamada de sensitização) remete aos trabalhos de H. Gerischer acerca da sensitização espectral da condutividade elétrica em semicondutores, ao propor um modelo para explicá-la ⁶¹. Neste trabalho pioneiro, Gerischer e colaboradores estudaram o aumento da fotocorrente em eletrodos monocristalinos de óxido de zinco (ZnO) e perileno em contato com soluções de corantes como o rosa de bengala, fluoresceína e cloreto de pseudo-isocianina, no escuro e sob iluminação em $\lambda < 470$ nm. A partir dos resultados, foram levantadas duas possibilidades para explicar este aumento da fotocorrente: via transferência de energia entre a molécula de corante e o semicondutor, bem como a transferência de carga, com a injeção elétrons da molécula excitada para a banda de condução do ZnO, como ilustrado na fig. 2.15. Paralelamente ao estudo de Gerischer, a sensitização de eletrodos de antraceno por corantes orgânicos evidenciou que o máximo de fotocorrente era observado para quando uma monocamada de moléculas de corante estava adsorvida na superfície, diminuindo com a formação de duas ou mais camadas ⁶⁹.

Em virtude da fotogeração de portadores de carga em um semicondutor ser resultado da interação da molécula excitada com a superfície do SC, é possível estabelecer uma analogia entre a sensitização e a injeção de portadores de carga por sistema redox na superfície de um eletrodo, sendo este o motivo pelo qual estas células também podem ser chamadas de células fotoeletroquímicas. Ainda nesta década foi levantada a questão de que a fotocorrente não fosse dependente apenas da fotogeração de portadores de carga no semicondutor inorgânico, mas também pela injeção de portadores da partir da molécula de corante em seu estado excitado, i.e., a absorção da luz é função do corante.

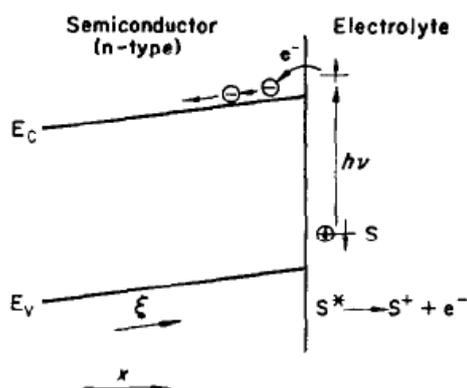


Figura 2.15- Transferência de carga entre uma molécula de corante excitada (S^*) e um semicondutor do tipo n.

Ao longo da década seguinte foram introduzidos estudos empregando corantes naturais como as clorofilas⁷⁰, bem como corantes à base de rutênio, como o [tris(bipiridina) rutênio(III)] na sensitização de óxido de estanho (SnO_2) e de dióxido de titânio (TiO_2)^{71,72}. As fotocorrentes obtidas até então eram da ordem de $(10^{-10} - 10^{-8}) \text{ A.cm}^{-2}$, limitadas pela própria difusão do corante até a superfície do eletrodo. Com a quimiossorção do corante na superfície do eletrodo a fotocorrente sofreu aumento de duas ordens de magnitude⁷³. Entretanto, ainda assim as fotocorrentes obtidas ainda apresentavam valores baixos, que as inviabilizavam para aplicações práticas enquanto dispositivos fotoeletroquímicos.

Com a descoberta da fotólise da água utilizando um eletrodo de TiO_2 , a pesquisa na utilização de eletrodos de semicondutores como fotocatalisadores foi renovada⁷⁴.

Embora avanço considerável tenha sido feito para aumentar a fotocorrente, um dos maiores problemas consistiu no baixo aproveitamento da luz (*light harvesting*). Um dos principais problemas residiu no fato de que semicondutores como TiO_2 , ZnO , dentre outros, apresentam *gap* eletrônico na região do ultravioleta próximo. Semicondutores de *gap* menor apresentam a desvantagem que são muito instáveis à fotocorrosão, inviabilizando sua utilização⁶⁹. Os estudos até outrora apresentavam monocristais de semicondutores, com superfícies de baixa área superficial. Levando-se em consideração que a função de captador da luz incidente é do corante adsorvido, e que monocamadas deste são desejáveis para o máximo de fotocorrente, o foco das pesquisas subsequentes residiu no aumento da área superficial do semicondutor. Após diversas abordagens, apenas na década de 1990 foi proposta a utilização eletrodos nanoestruturados de TiO_2 pelo grupo de M. Grätzel¹⁹. A partir do controle dos parâmetros envolvidos na elaboração do colóide precursor do filme, bem como as condições de preparação do fotoanodo, foi possível modular não apenas o aumento da área superficial, que permitiu a extensão da área da monocamada de corante adsorvido, bem como o tamanho

dos poros dos filmes, otimizado de forma que o eletrólito que regenera o corante tenha contato íntimo com o eletrodo. Estas células fotoeletroquímicas apresentaram inicialmente eficiência de conversão entre 7,1% - 7,9% em condições AM 1.5 e de 12% sob iluminação difusão¹⁹.

Esta célula consiste de um fotoanodo de TiO₂ nanocrystalino devidamente sensibilizado com um corante de Ru(II), em contato com um eletrólito líquido contendo I⁻/I₃⁻. A representação esquemática é encontrada na fig. 2.23. Quando sob iluminação, há a excitação da molécula de corante com a subsequente injeção deste elétron na banda de condução do óxido. O buraco remanescente na molécula de corante é regenerado por meio de reações redox com par I⁻/I₃⁻. Eficiências de conversão de 10% foram obtidas, conjugando diversos desenvolvimentos tecnológicos. Em primeiro lugar, o eletrodo de TiO₂ foi desenvolvido para apresentar elevada área superficial, o que foi alcançado por meio da sua preparação a partir de dispersões coloidais de nanopartículas do óxido, que quando tratadas termicamente são formados os contatos elétricos entre estas por meio do *necking* das nanopartículas, resultando em um filme com condutividade elétrica apreciável. O TiO₂ é um óxido hidrofílico, de sorte que foram elaborados diversos corantes organometálicos com grupos carboxilato que podem quimiosorver na superfície do óxido. A quimiosorção do corante levou ao aumento da fotocorrente em até 3 ordens de magnitude¹⁴.

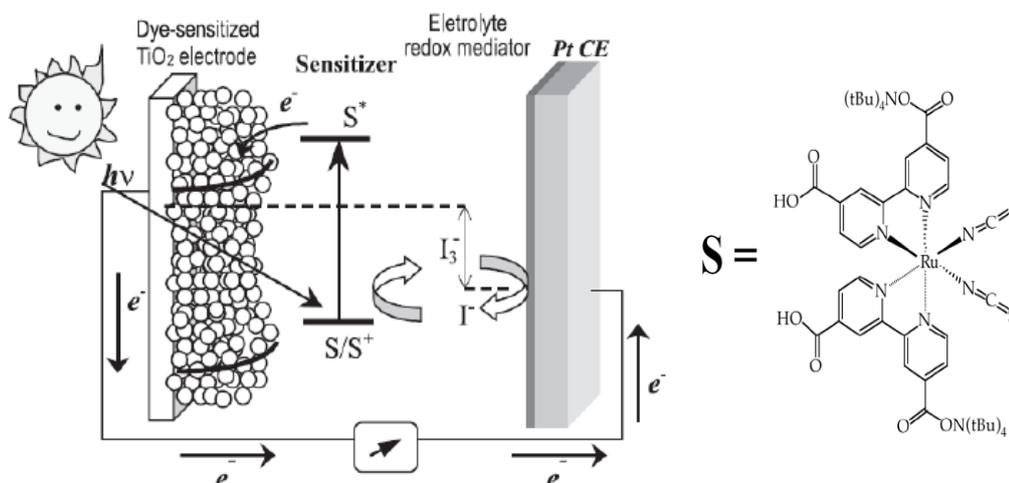


Figura 2.16- Representação esquemática da célula fotoeletroquímica¹⁴.

Entretanto, a utilização de eletrólito líquido consiste em um problema com relação à aplicações práticas destes dispositivos. Neste sentido, foram propostos a utilização de pares redox embebidos em uma matriz de gel polimérico, que apresenta eficiências de 2,6% ²².

Mais especificamente para dispositivos fotovoltaicos que empregam eletrodos de TiO₂, a preparação dos filmes de óxido consiste em etapa fundamental. O TiO₂ tem função tripla em um dispositivo fotovoltaico:

i. consiste na superfície sobre a qual moléculas de corante e/ou polímero podem adsorver;

ii. atua como aceitador de elétrons, em cuja banda de condução são injetados elétrons provenientes de moléculas de corante em estado excitado e/ou em cuja interface há a separação de éxcitons fotogerados no polímero;

iii. é o componente condutor de elétrons no dispositivo.

Os filmes podem ser tanto mesoporosos quanto compactos, dependendo de sua rota de preparação. Medidas J/V no escuro mostram que o semiconductor orgânico forma contato ôhmico com o substrato (ITO). Ao utilizar filmes porosos nanocristalinos de óxido, em algumas regiões pode ocorrer o contato direto entre ITO/SC orgânico, de forma que a introdução de uma fina camada de TiO₂ compacto (também chamado de denso) como camada bloqueadora de buracos é desejável, a fim de minimizar perdas na corrente de escuro em virtude do curto-circuito de elétrons e buracos provenientes do ITO e do polímero, respectivamente. Um exemplo consiste no fato que dispositivos ITO/TiO₂/P3HT/Au apresentam aumento de uma ordem de magnitude para a corrente de curto-circuito (J_{sc}) quando é introduzida uma camada compacta de TiO₂ entre o ITO e o TiO₂ nanocristalino ²⁵. Um benefício adicional da utilização da camada compacta de TiO₂ é a melhora da adesão mecânica do filme poroso deste óxido sobre o substrato, especialmente em substratos de baixa rugosidade.

A atividade fotoeletroquímica também é função não apenas do tamanho dos nanocristais, mas também da reatividade química da superfície, da polaridade da superfície, dos sites disponíveis p adsorção, razão de sítios ácidos/básicos/defeitos de superfície, sensibilidade a comprimentos de onda, morfologia dos cristalitos, densidade de dopagem e/ou tratamentos da superfície.

2.3.3. Introdução de camadas transportadoras de buracos “sólidas”

A utilização de eletrólito líquido consiste em um problema com relação às aplicações práticas destes dispositivos. A presença do eletrólito líquido demanda pelo encapsulamento do dispositivo; mais ainda, a utilização de iodo como componente no eletrólito causa a corrosão do eletrodo metálico, bem como oferece riscos à segurança dos usuários em aplicações domésticas. Neste sentido, foi proposta a substituição do eletrólito líquido por semicondutores orgânicos sólidos como o 2,2',7,7'-tetrakis(N,N'-di-p-metoxifenil-amino)-9,9'-spirobisfluoreno (spiro-OMeTAD)⁷⁵, eletrólitos poliméricos²² e de polímeros condutores⁷⁶. Esta substituição, ao resolver as questões supramencionadas, introduziu um problema adicional: as eficiências de conversão são relativamente baixas se comparadas à célula fotoeletroquímica de Grätzel, situadas na faixa de (0,05 a 0,6)%⁷⁷. Diversas restrições com relação à utilização de uma camada transportadora de buracos (*hole transporter layer*, HTM) foram levantadas, incluindo o pobre preenchimento dos poros, elevada taxa de recombinação interfacial, dentre outros.

CAPÍTULO III – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os dispositivos estudados ao longo deste trabalho podem ser classificados em 2 categorias:

- ✓ Dispositivos fotovoltaicos híbridos TiO_2 nanocristalino/Polímero. Nesta categoria o próprio polímero foi estudado como um *interface modifier*, tendo sido utilizados o poli(3-hexil tiofeno) e seu derivado carboxilado poli(3-ácido hexanóico tiofeno).
- ✓ Dispositivos fotovoltaicos híbridos $\text{TiO}_2/\text{ZnPc:py-COOH}$ /Polímero. Para a confecção deste grupo foi sintetizado o complexo [ftalocianina-Zn(II)- μ -3-ácido propiônico piridina] como o modificador da superfície do TiO_2 . As ftalocianinas

3.1 Preparação dos dispositivos fotovoltaicos híbridos TiO_2 /Polímero

3.1.1 Estrutura dos dispositivos

Os dispositivos fotovoltaicos híbridos investigados neste trabalho são compostos por quatro camadas: ITO/ TiO_2 compacto/ TiO_2 poroso/Au. 2 tipos de configurações foram realizadas ao longo deste trabalho, em razão dos diferentes porta-amostras utilizados na caracterização elétrica. A representação dos dispositivos é exibida na fig. 3.1. A descrição das etapas preparativas é procedida nas seções a seguir.

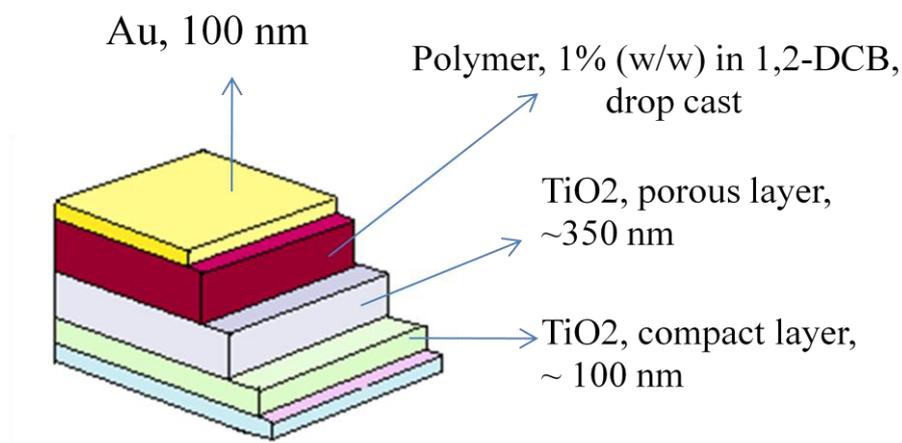


Figura 3.1- Representação esquemática das camadas utilizadas nos dispositivos fotovoltaicos utilizados neste trabalho.

3.2 Preparação dos substratos vidro/ITO

Substratos de óxido de estanho dopado com índio ($\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$, 10% w/w) foram quimicamente estruturados com zinco em pó fino (Zn) e ácido clorídrico concentrado (HCl, 37% v/v). A área do ITO a ser mantida como *back contact* foi preservada por meio da sua cobertura com fita adesiva Scotch®. A área a conter apenas vidro sofre corrosão química quando em contato com o HCl, cuja reação é catalisada pela presença de Zn. Após 3 minutos de reação, os substratos são lavados com água ultrapura e a fita adesiva removida. Os substratos devidamente estruturados foram purificados em banho ultrassônico em diversos solventes (Hellmanex 2%; 3x em água ultrapura; acetona; álcool isopropílico) 10 minutos cada. Após o último solvente os substratos foram secos em $\text{N}_{2(g)}$ e utilizados nas próximas etapas de preparação dos dispositivos. Este procedimento de limpeza apresenta vantagens com relação a outros métodos de limpeza como via úmida com água régia ou plasma de oxigênio⁵⁰. O método utilizado neste trabalho não causa alterações significativas na rugosidade dos filmes, como em processos que utilizam água régia, nem depende de equipamentos para que possa ser realizado.

3.3 Filmes de TiO₂ nanocristalino suportados sobre filmes de TiO₂ compacto

Filmes compactos podem ser obtidos por meio de procedimentos sol-gel, no qual um alcóxido de Ti(IV) é utilizado como precursor, que após tratamento térmico adequado resulta em filmes compactos cristalinos. Neste trabalho foi empregado procedimento no qual ao tetraisopropóxido de Ti(IV) (TiOPrⁱ) é adicionado acetilacetona, seguido sua dissolução em 2-propanol ⁷⁸. A utilização de acetilacetona no precursor deve-se ao fato da reatividade do organotitanato ser diminuída, sendo assim obtido controle cinético das reações de olação e oxolação para a formação dos filmes compactos de TiO₂ ^{79,80}. O precursor é tratado termicamente a 450°C em atmosfera ambiente e/ou rica em O_{2(g)}, o que permite concomitantemente a formação de filme denso de óxido e a formação de estrutura cristalina desejada.

Filmes compactos de TiO₂ foram preparados com procedimento de acordo com o descrito na literatura ⁷⁸. 1,00g de acetilacetona (acac) foram adicionados gota a gota a 1,45g de isopropóxido de titânio, sendo mantida sob agitação por 15 minutos a temperatura ambiente. A adição de acetilacetona deve ser lenta, uma vez que a reação é fortemente exotérmica. Em seguida a solução é diluída em 1:10 em etanol. Com este procedimento é procedida à troca do isopropóxido pelo acetilacetonato, que é menos susceptível a hidrólise que o primeiro alcóxido ^{79,81}. A deposição da solução foi feita por *spin coating* de 120 µL da solução precursora de Ti(acac)₄ a 8000 rpm por 30s. Em seguida as lâminas contendo os filmes úmidos de cor esverdeada foram transferidos para uma estufa a 100° C por 1h, e finalmente foram tratados termicamente a 450° C por 30 min em atmosfera ambiente.

Após a preparação dos filmes compactos do óxido, 120 µL da pasta de TiO₂ da Solaronix (T/SC series, ø 20 nm) foi depositada também via *spin coating* a 3000 rpm por 30s. Previamente à sinterização, os filmes foram mantidos em estufa a 100° C por 1h, e em seguida sinterizados em mufla a 450° C por 30 min. A curva de sinterização é exibida na fig. 3.2.

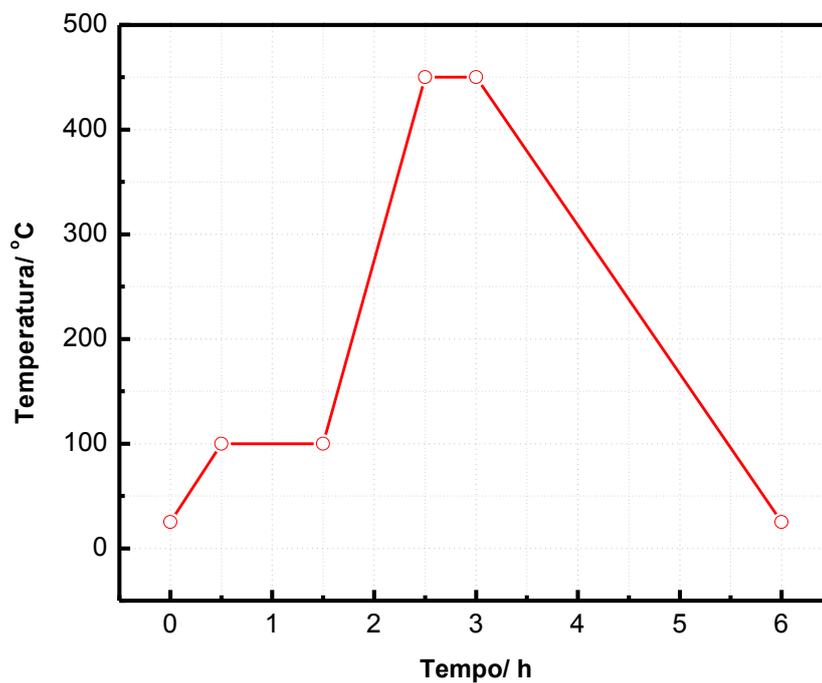


Figura 3.2- Curva de sinterização para os filmes de TiO₂ elaborados neste trabalho.

3.4. Deposição da camada polimérica

O poli(3-hexil tiofeno) (P3HT) regiorregular foi inicialmente o polímero conjugado escolhido por apresentar elevada mobilidade de buracos⁸². O derivado carboxilado poli(3-ácido hexanóico tiofeno) (P3HaT) foi escolhido por apresentar grupos carboxilato que podem quimiossorver o polímero na superfície do TiO₂. As estruturas químicas destes polímeros são apresentadas na figura 3.3.

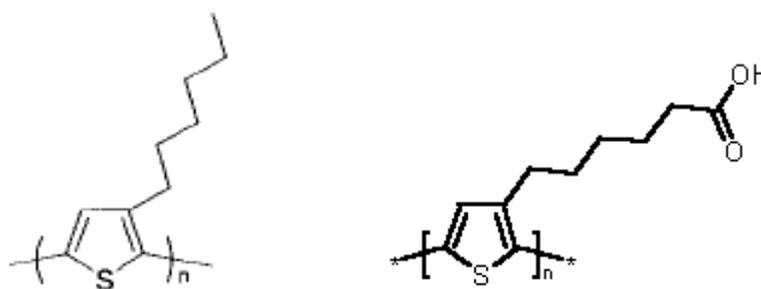


Figura 3.3- Estruturas químicas do P3HT e P3HaT.

Soluções de poli(3-hexil tiofeno) (P3HT, $M_w = 85.000$ g/mol) e de poli(3-ácido hexanóico tiofeno) (P3HaT, $M_w = 80.000$ g/mol) (Rieke Metals, Inc.), bem como de sua blenda (1:1), foram elaboradas em 1,2-diclorobenzeno (1,2-DCB, Aldrich) a concentração de 1% w/w (10 mg.mL⁻¹). Também foram testadas soluções aquosas básicas de P3HaT, em solução contendo KOH e NH_{3(aq)}, a concentração de 1% w/w de polímero. Antes da sua deposição sobre os filmes de TiO₂ as soluções foram filtradas utilizando filtro Millipore 0,45 μm. Não foi utilizado nenhum corante, uma vez que o objetivo inicial era estudar o próprio polímero como um *interface modifier*.

O 1,2-DCB foi escolhido como o solvente a ser utilizado ao longo deste trabalho por conjugar diversas propriedades físico-químicas que levam à obtenção de filmes de ótima qualidade do ponto de vista morfológico, ótico e elétrico. O efeito solvente, embora ainda não completamente elucidado, é um efeito importante quando se refere à formação de filmes poliméricos, bem como também a questões de morfologia e segregação de fase em blendas poliméricas e misturas polímero/fulereno^{38,57,59,83}.

A escolha do solvente mais adequado inicialmente pode basear-se na questão do limite de solubilidade do polímero (ou outra molécula orgânica) que se deseja dissolver. Contudo, existem outros parâmetros que modulam a qualidade dos filmes obtidos, interferindo não apenas na conformação das cadeias poliméricas (formação de estruturas globulares, helicoidais, dentre outras), mas também no arranjo intercadeias⁸⁴. Frente a diversos solventes largamente utilizados para a preparação de soluções poliméricas, tais como o clorofórmio, diclorometano, tetrahydrofurano, clorobenzeno e xilenos, o 1,2-diclorobenzeno apresenta parâmetros importantes quando comparados com aqueles de outros solventes. Em primeiro lugar, trata-se de um solvente aromático clorado⁸⁵, cujo momento de dipolo ($\mu = 2,50$ D) e constante dielétrica elevada ($\epsilon = 10,12$)⁸⁶, o que é favorável à solubilização do P3HT bem

como do P3HaT, tendo em vista que o monômero que se repete ao longo de toda a cadeia polimérica também se trata de composto aromático com momento de dipolo comparável ao do solvente em questão. Mais ainda, o elevado ponto de ebulição (180°C) e baixa pressão de vapor ($0,180\text{ kPa}$ a 25°C)⁸⁶, permitem uma evaporação mais lenta e controlada que solventes de mais baixos P.E.s e/ou pressões de vapor mais elevadas, como o clorofórmio, minimizando efeitos de frentes de evaporação do solvente, concomitantemente ao fato de aumentar a janela de tempo na qual as cadeias podem ser dispor umas com relação às outras. Este resultado foi também descrito para filmes obtidos de soluções de 2,2',7,7'-tetrakis(N,N'-di-p-metoxifenilamina)-9,9'-spirobifluoreno (spiro-MeOTAD) em diversos solventes, onde filmes obtidos de soluções de solventes de baixo P.E., como o THF, levam à obtenção de filmes de distribuição de espessura inhomogênea⁸⁷. Para o presente estudo, foram elaborados filmes poliméricos utilizando 1,2-DCB e clorofórmio. Como os melhores resultados foram obtidos com os dispositivos feitos com filmes obtidos a partir de soluções em 1,2-DCB, serão os resultados exibidos nos próximos capítulos.

A concentração de polímero em solução consiste em parâmetro importante, uma vez que pode influenciar a conformação das cadeias em solução, indo de regimes de concentração mais baixas no qual há a obtenção de soluções verdadeiras até aquelas em regimes de alta concentração, sendo observada a obtenção de dispersões coloidais. Neste sentido, medidas de espalhamento de luz, absorção no UV/Vis, fotoluminescência, dentre outras podem fornecer informações valiosas. Para as soluções foram feitas em regime de concentração de $(0,1 - 1,7)\%$ w/w. Estes dados fornecem informações acerca da conformação das cadeias poliméricas que serão posteriormente confrontadas com dados obtidos medidas de adsorção de N_2 acerca do tamanho dos poros no filme nanocristalino de TiO_2 .

3.5 Deposição do contato metálico

Ouro (Au) foi termicamente evaporado à taxa de $0.2\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ sobre a estrutura ITO/ TiO_2 /Polímero, na espessura de 100nm .

3.6 Caracterização elétrica dos dispositivos

A caracterização elétrica foi realizada em atmosfera inerte dentro de *glove Box* (MB 200, Braun), com o objetivo de evitar a degradação do polímero ou influência da difusão de O₂ e H₂O provenientes da atmosfera na resposta dos diodos. Foi utilizado um eletrômetro Keithley 2400, e para as medidas sob iluminação foi utilizado simulador solar (K. H. Steuernagel Lichttechnik GmbH), com os dispositivos iluminados pelo ITO. A eficiência é calculada a partir da eq. (3.5):

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (3.5)$$

Onde J_{sc} é a corrente de curto circuito, V_{oc} a voltagem de circuito aberto, FF o fator de preenchimento e P_{in} a potência da luz incidente, tendo sido neste trabalho de 80 mW.cm⁻².

3.7. Caracterização dos materiais utilizados neste trabalho

3.7.1 Caracterização ótica

Medidas de absorção no UV/Vis foram feitas utilizando espectrômetro Hitachi 2900 na janela espectral de (800 – 300) nm, a temperatura ambiente. Medidas de fotoluminescência (*photoluminescence*, PL) foram realizadas utilizando espectrofluorímetro Shimadzu, usando comprimento de onda de excitação de 450 nm e a emissão medida no intervalo de (500 – 800)nm. A geometria em que as medidas de PL foram feitas é ilustrada na fig. 3.4.

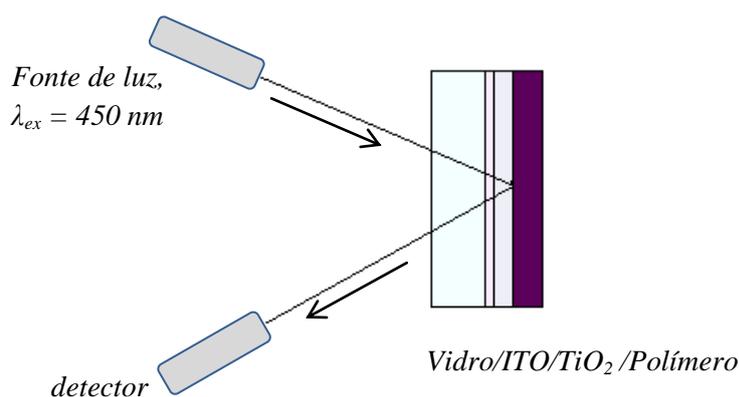


Figura 3.4- Geometria de medida das medidas de PL no espectrofluorímetro.

Para a caracterização ótica das soluções de P3HT, P3HaT e da blenda foi realizada utilizando cubetas de quartzo de caminho ótico de 1 mm, limpas previamente em solução Hellmanex 2% a 50° C por 15 minutos. As soluções foram caracterizadas na faixa de concentração de $(10^{-5} - 10^{-4}) \text{ mol.L}^{-1}$ em 1,2-diclorobenzeno. No caso dos filmes, a incidência foi simulando as condições de iluminação pelo vidro.

Medidas de difração de raios X foram feitas utilizando um difratômetro Rigaku ($K_{\alpha 1} = 1,054 \text{ \AA}$, Cu) no intervalo de $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$, com passo de 0,05. O tamanho médio dos grãos foi determinado pela eq. de Scherrer.

3.7.2. Caracterização morfológica

A morfologia dos filmes de TiO₂ nanocristalino, filmes pristina dos polímeros utilizados e de das junções entre estes foram avaliadas por imagens de microscopia de força atômica (*atomic force microscopy*, AFM), Nanoscope III (Digital Instruments).

Imagens da crio-fratura em junções TiO₂/Polímero foram realizadas com o objetivo de avaliar o grau de infiltração do polímero na matriz mesoporosa do óxido. Após congelarem em N_{2(l)} por 1h, as amostras foram fraturadas. As imagens foram obtidas utilizando microscópio modelo FEI Phillips XL30 sFEG em voltagem de aceleração de 5 – 15 keV.

As espessuras dos filmes foram determinadas com perfilômetro Dektak modelo.

CAPÍTULO IV DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS HÍBRIDOS $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ ELABORADOS COM FILMES DE ÓXIDO SEM ADIÇÃO DE SURFACTANTE

Neste capítulo são apresentados resultados obtidos para dispositivos fotovoltaicos híbridos $\text{TiO}_2/\text{Poli}(3\text{-hexil tiofeno})$. Os filmes de óxido foram preparados sem surfactantes ou outros aditivos, com a finalidade de verificar efeitos na morfologia e resposta elétrica destes filmes enquanto parte de um dispositivo.

4.1. Preparação da dispersão coloidal de nanopartículas de TiO_2 em meio aquoso

Os filmes de TiO_2 exibidos neste capítulo foram elaborados utilizando uma dispersão coloidal estável obtida a partir de hidrólise do organotitanato tetra-n-butil-titânio(IV) em meio nítrico. O esquema da reação é exibido na fig. 4.1.

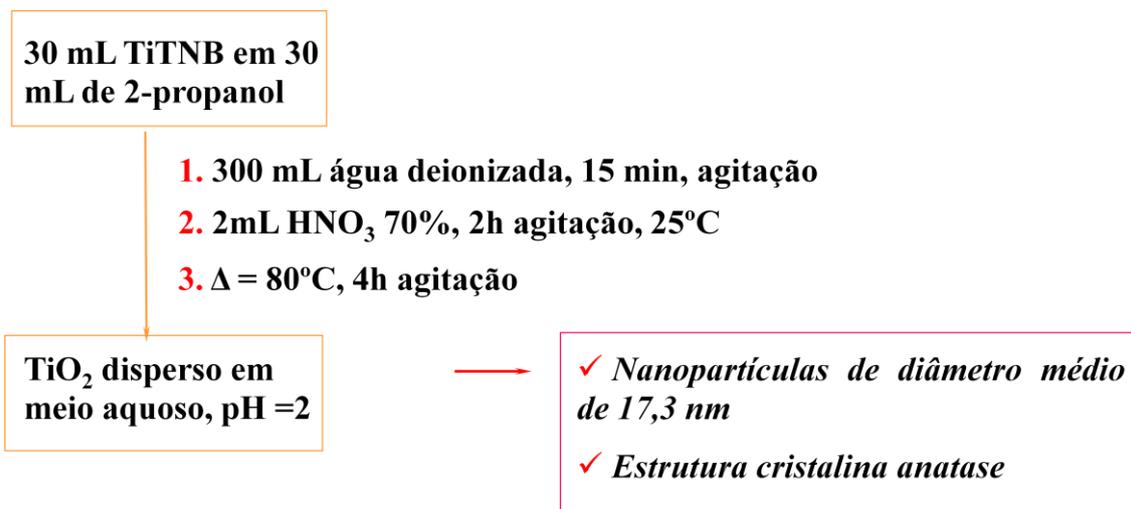


Figura 4.1- Esquema de reação para a preparação da dispersão coloidal de TiO_2 utilizada na preparação dos filmes de óxido.

A reação de hidrólise é rápida devido à elevada reatividade do organotitanato, de sorte que o controle do tamanho de partícula pode ser em parte devido à velocidade de adição dos reagentes. Para mais detalhes, vide apêndice A.

Medidas de difração de raios X, exibidas na fig. 4.2, mostram que a estrutura cristalina das nanopartículas é anatase⁸⁸, e calculado a partir da largura à meia-altura do pico de

difração mais intenso segundo o formalismo de Debye-Scherrer, o diâmetro médio é de 17,3 nm.

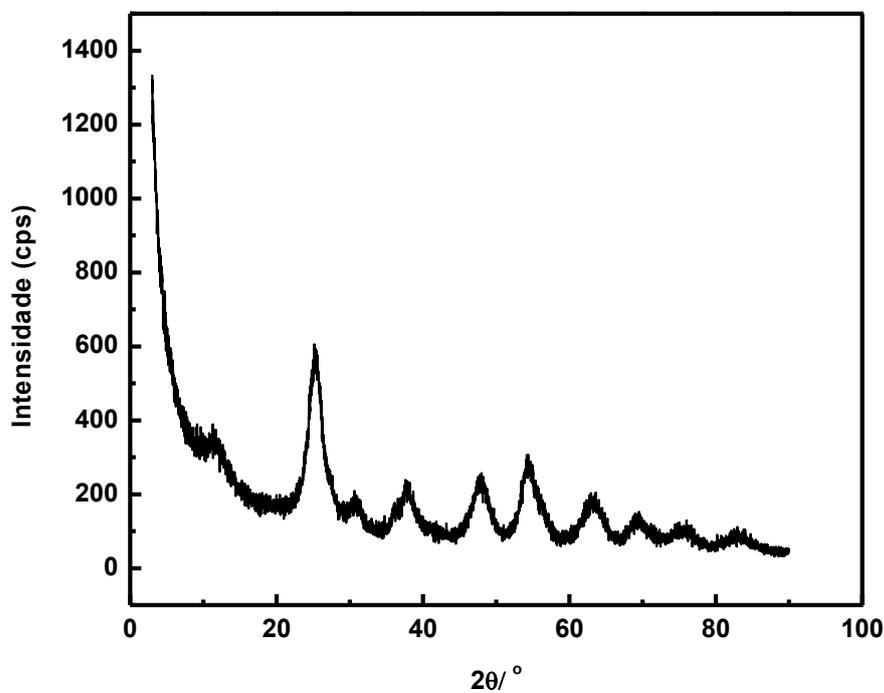


Figura 4.2- Difratograma (método do pó) da amostra de TiO_2 sintetizada.

4.2. Preparação de filmes de TiO_2 obtidos a partir da dispersão coloidal sintetizada

Para a elaboração dos filmes de TiO_2 , 120 μL da dispersão coloidal foram depositados via *spin-coating* sobre substratos de ITO previamente limpos conforme o procedimento descrito na seção 3.2. Diversas espessuras foram obtidas variando a velocidade angular (em rpm) do *spinner*. Medidas de difração de raios X confirmam a estrutura anatase para diversas espessuras obtidas. Na fig. 4.3 é exibido o difratograma para um filme de anatase de espessura de 300 nm, sinterizado a 450° C por 30 minutos.

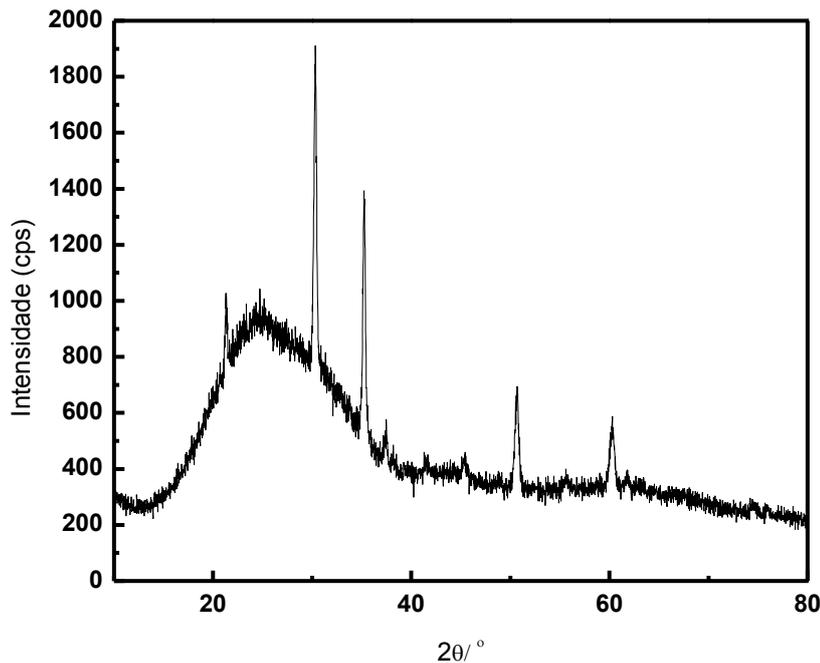


Figura 4.3- Difratograma (filme) de TiO_2 de espessura de 300 nm sobre ITO.

Além da variação da espessura, foi avaliado também o efeito da temperatura e tempo de sinterização dos filmes de TiO_2 . A temperatura ideal para efetuar a sinterização foi de 450°C . Isso se deve ao fato que, de acordo com os preceitos da sinterização de filmes de óxidos e outros materiais cerâmicos, a temperatura de sinterização deve situar-se entre $(0,5 - 0,75)T_{\text{fusão}}$ do material, no caso de grãos de dimensões micrométricas, sendo reduzida a temperaturas mais baixas para nanopartículas de dimensões nanométricas^{89,68}. Isso se deve ao fato da maior energia de superfície com a redução à escala nanométrica, sendo necessária faixa de temperatura menor para induzir o *necking* das partículas, para promover o contato elétrico destas enquanto parte de um dispositivo fotovoltaico. Temperaturas muito abaixo do intervalo de $(400 - 550)^\circ\text{C}$ são mais adequadas para promover o crescimento dos grãos.

De maneira análoga, para filmes de mesma espessura sinterizados a uma mesma temperatura, é observado o aumento do tamanho de grão com o aumento do tempo de sinterização, que pode ser acompanhado por medidas de difração de raios X, exibidas na fig. 4.4 para filmes de 100 nm de espessura sinterizados a 450°C no intervalo de tempo de $(0,5 - 5)\text{h}$. O tamanho de grão, estimado a partir da eq. de Debye-Scherrer é de 20 nm quando tratado por 0,5 h, 35 nm por 3h e 50 nm por 5h. A estrutura cristalina foi determinada por medidas de difração de raios X. Para filmes tratados a 0,5h a estrutura cristalina é anatase, evoluindo para mistura das fases rutilo e anatase com o aumento do tempo de tratamento

térmico nesta temperatura para 3h e 5h. Para determinar a fração de cada fase cristalina nos filmes é necessário proceder ao refinamento de Rietveld.

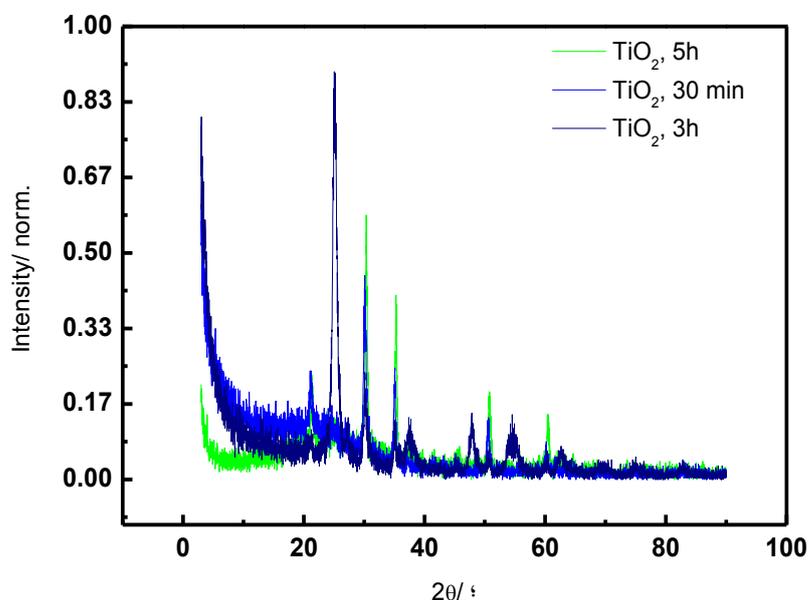


Figura 4.4- Difratogramas dos filmes obtidos a partir da dispersão coloidal, para diferentes espessuras do filme do metalóxido.

Mais ainda, além do crescimento de grão, também é observado aumento da cristalinidade do filme: a banda amorfa observada entre $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 25^{\circ}$ praticamente desaparece para filmes tratados por 5h.

A morfologia dos filmes também foi avaliada. Filmes tratados por 0,5h apresentam superfície irregular, de rugosidade rms de 5,82 nm, evoluindo para uma distribuição mais homogênea dos grãos, sendo verificada uma superfície de baixíssima rugosidade, de 1,86 nm para filmes tratados por 5h. Esta variação na rugosidade pode ser devido ao aumento do *necking* entre as nanopartículas, simultâneo ao crescimento dos grãos. O primeiro efeito deve ser predominante para tempos curtos de sinterização, enquanto o crescimento torna-se mais e mais importante na medida em que o tempo de sinterização aumenta.

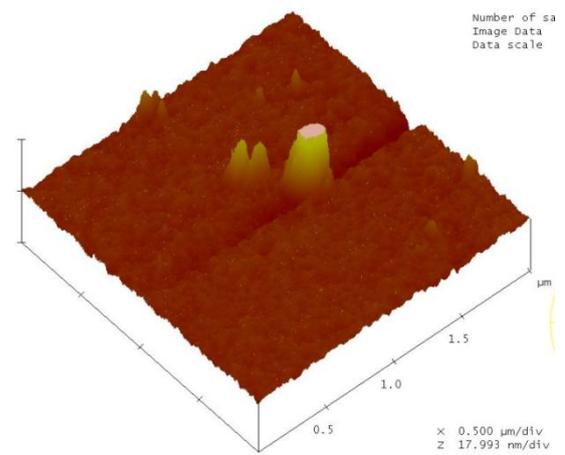
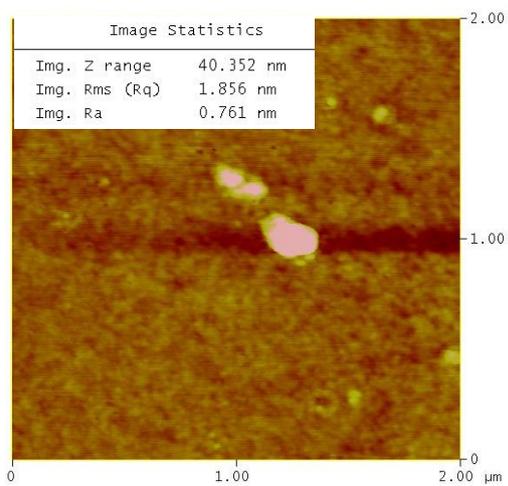
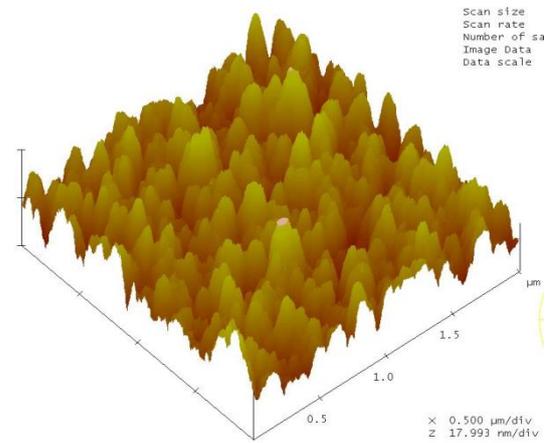
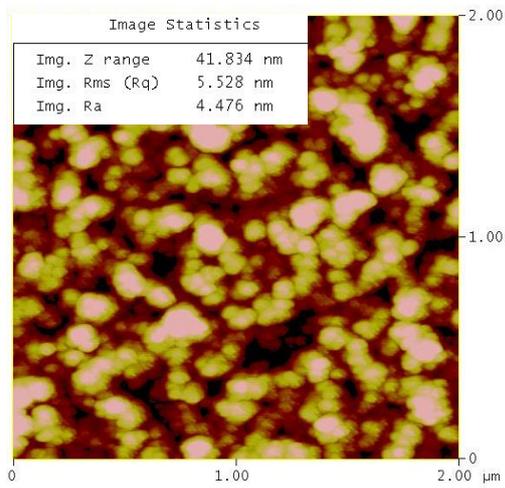
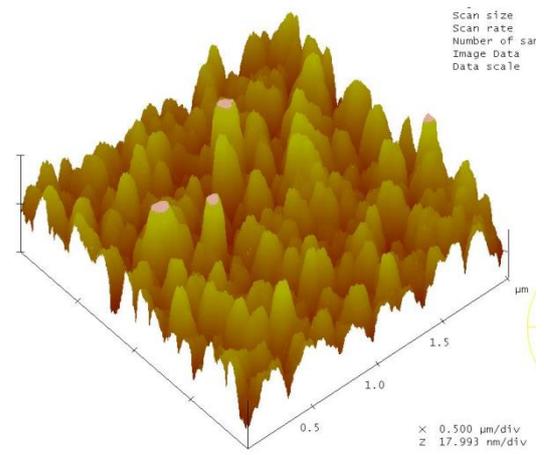
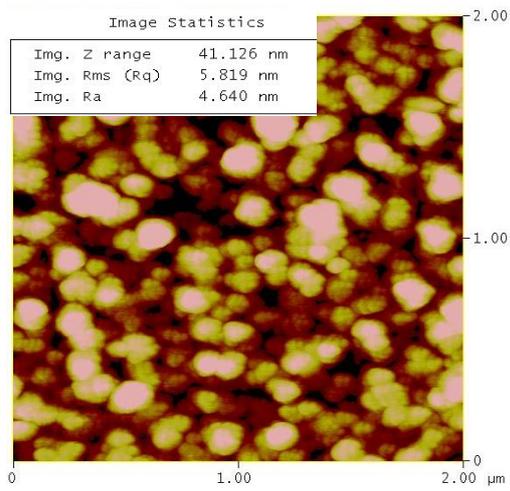


Figura 4.5- Imagens de AFM para filmes sinterizados a 450°C por (a) 0,5h, (b) 3h e (c) 5h.

De acordo com os difratogramas exibidos na fig. 4.4, o aumento do crescimento de grão é observado para tempos maiores de sinterização. Entretanto, este aumento de grão não se deve apenas à difusão de átomos entre limites de grãos, mas também ao fato que nenhum agente formador de poro foi adicionado ao colóide utilizado para a elaboração destes filmes, de sorte que este crescimento também pode ser entendido em termos de uma analogia entre o envelhecimento em um líquido carreador (*Ostwald ripening*, vide Apêndice A) e o crescimento termicamente induzido. Caso houvesse a presença de surfactantes que estivessem adsorvidos quimicamente na superfície, até a sua combustão, o crescimento de grão é prevenido, de sorte em que há a formação de contatos entre as nanopartículas, mas o crescimento é limitado por meio da barreira introduzida pela presença de surfactante na superfície.

4.3. Dispositivos fotovoltaicos de heterojunção TiO₂/P3HT

Em um primeiro momento foi necessário estabelecer os parâmetros ótimos para a elaboração dos filmes de TiO₂ e P3HT para sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos híbridos. No caso do TiO₂, foi investigada a influência da espessura e temperatura e tempo de sinterização, enquanto que para o P3HT foi investigada a influência da espessura e do solvente utilizado no preparo das soluções a partir das quais os filmes poliméricos foram obtidos. Como foram observados problemas de curtos nas amostras elaboradas com a dispersão coloidal aqui preparada ao evaporar Au como contato metálico, foi utilizado 100 nm de Al evaporado termicamente sobre o filme polimérico com a finalidade de observar efeito fotovoltaico, embora seja conhecido que, levando em conta as posições relativas das BV e BC do TiO₂ e do P3HT, este não seja o contato metálico mais adequado. Os resultados são apresentados e discutidos ao longo da seção. As medidas sob iluminação foram obtidas com radiação monocromática, 450 nm e intensidade de 11,18 mW.cm⁻².

Com a finalidade de posteriores comparações, foi elaborado dispositivo de camada única ITO/P3HT/Al, no qual o filme polimérico foi obtido a partir de sua solução em CHCl₃. A espessura tanto da camada de P3HT quanto da de Al foram de 100 nm. As curvas J/V para este dispositivo são exibidas na fig. 4.6. Este dispositivo apresentou voltagem de circuito aberto (Voc) de 600 mV, densidade de corrente de curto-circuito de Jsc de 66,5 μA.cm⁻², FF de 0,25 e eficiência de conversão (η) de 0,00002%.

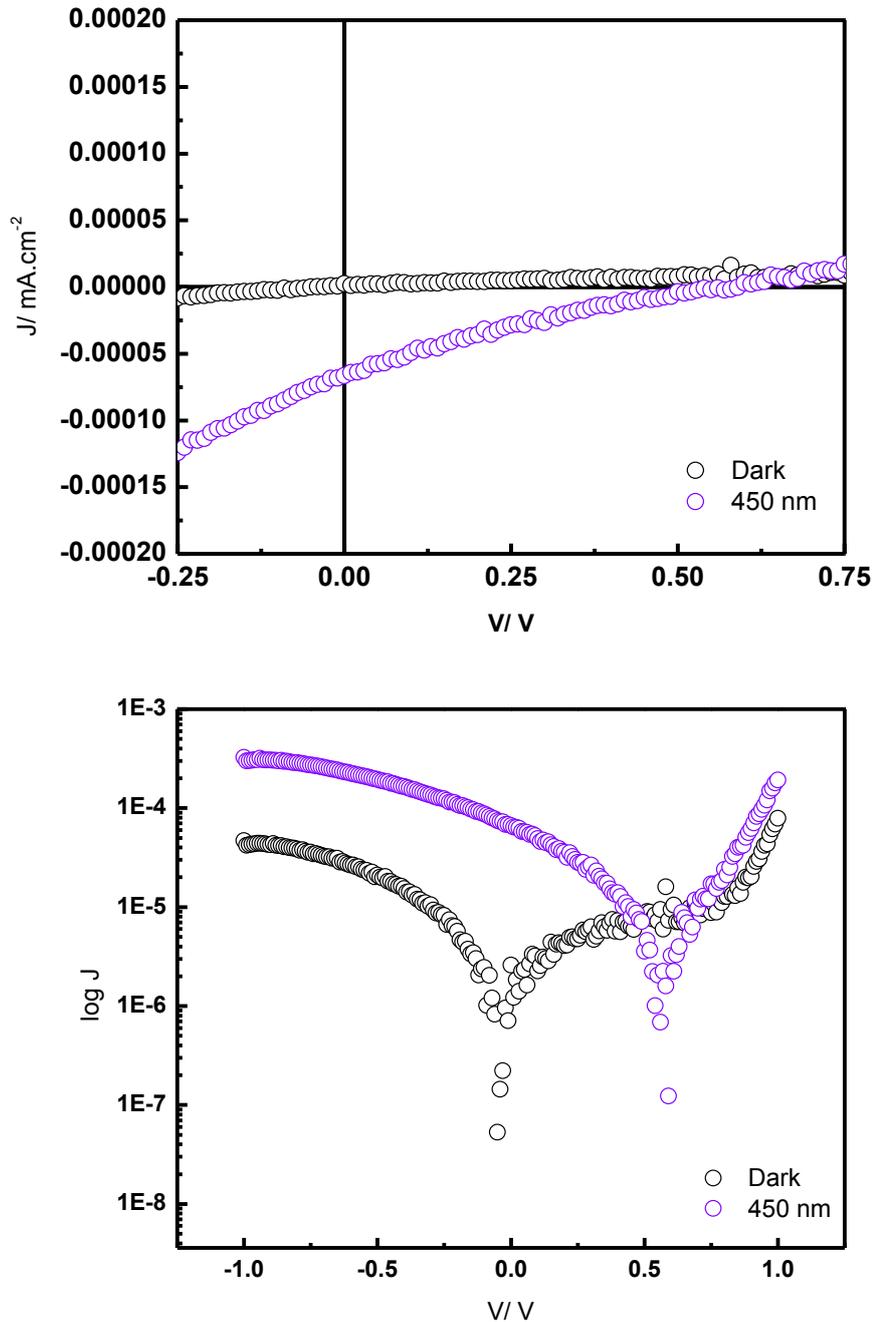


Figura 4.6- Curvas J/V para o dispositivo de camada ativa única ITO/P3HT/Al.

A partir da curva de IPCE, exibida na fig. 4.7, é possível verificar que este dispositivo apresenta comportamento simbiótico, i.e., o perfil de eficiência de conversão monocromático segue o mesmo perfil da absorção do polímero, indicando que para esta espessura da camada ativa, de 100 nm, não é observada a ocorrência de efeito filtro. Entretanto, observa-se que o dispositivo tem caráter altamente resistivo, dado seu valor de FF, o que é devido ao fato que em um dispositivo de camada única existem muitas perdas por recombinação, uma vez que

tanto buracos quanto elétrons são dissociados e transportados na mesma camada ativa. A V_{oc} observada de 600 mV é maior que a diferença $\phi_{Al} - \phi_{ITO} = 0,5 eV$, o que indica que deve haver contribuição dos níveis de quasi-Fermi do polímero sob iluminação.

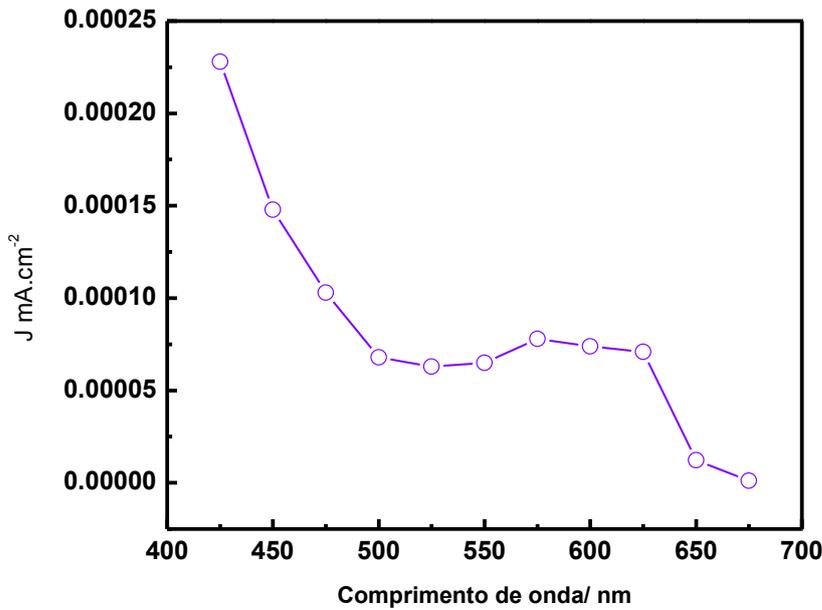


Figura 4.7 - Curva de IPCE para o dispositivo controle de camada ativa única.

Inicialmente, a temperatura de sinterização foi objeto de estudo. Para tanto, filmes espessos do óxido, obtidos por deposição via *drop casting* de 120 μ L de colóide, foram utilizados para esta finalidade. A espessura dos filmes de óxido foi de 700 nm, enquanto a espessura do polímero foi mantida em 100 nm, obtido a partir de sua solução em $CHCl_3$, ambas determinadas por medidas de perfilometria. Para tanto, foram investigados sinterização na faixa de temperaturas de (100 – 450) $^{\circ}$ C por 0,5 h. As variações mais expressivas da resposta fotovoltaica foram observadas na faixa de (100 – 250) $^{\circ}$ C. Estes dispositivos apresentam efeito fotovoltaico quando sob iluminação, conforme é possível verificar nas fig. 4.8 e 4.9. Os valores de V_{oc} aumentam com o aumento da temperatura de sinterização, indo de 700 mV para filmes sinterizados a 100 $^{\circ}$ C para 750 mV para filmes tratados a 250 $^{\circ}$ C. A J_{sc} apresenta mesma tendência com o aumento da temperatura de sinterização: 0,000159 mA.cm⁻² e 0,000193 mA.cm⁻² para filmes sinterizados a 100 $^{\circ}$ C e 250 $^{\circ}$ C, respectivamente. Os valores de FF situam-se na faixa de 0,25.

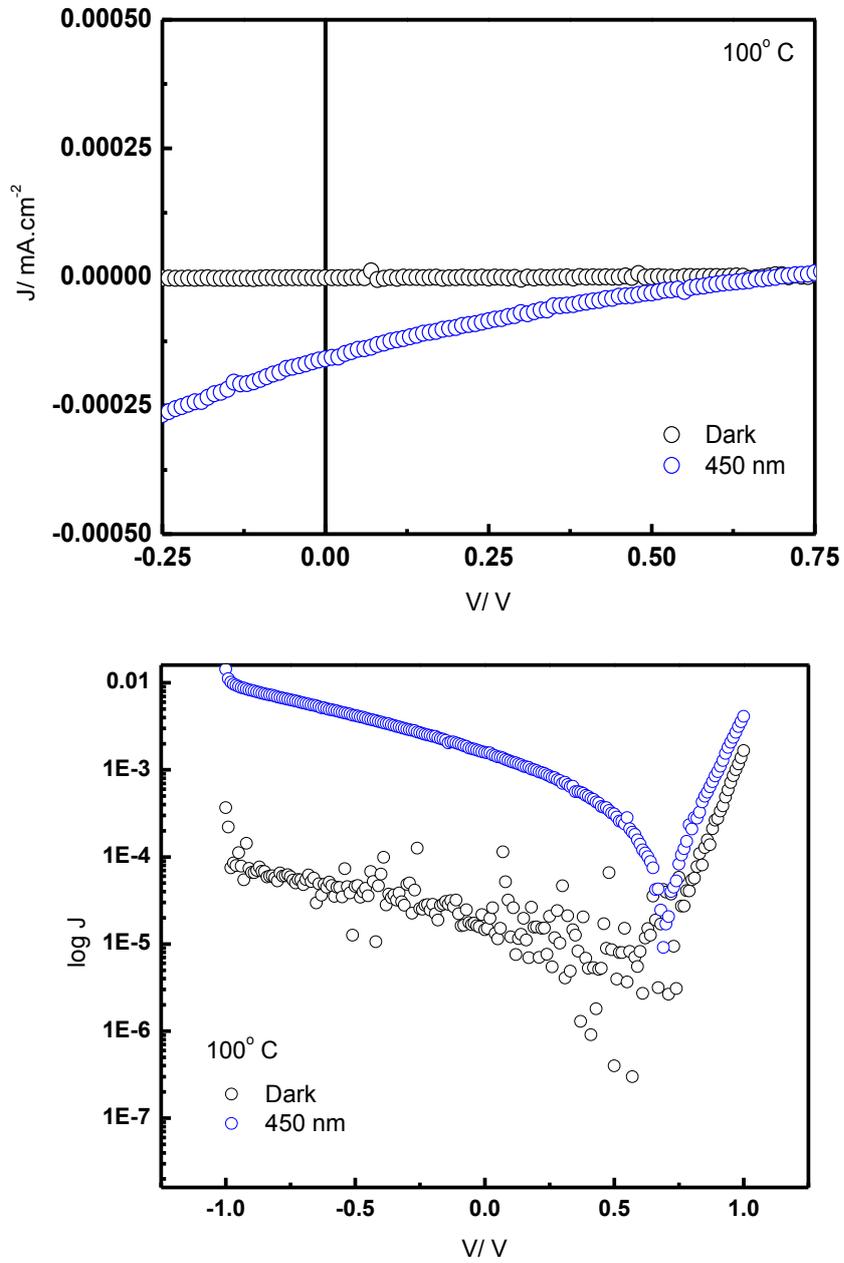


Figura 4.8 - Curvas J/V para dispositivo elaborado com TiO_2 sinterizado a 100°C por 0,5 h.

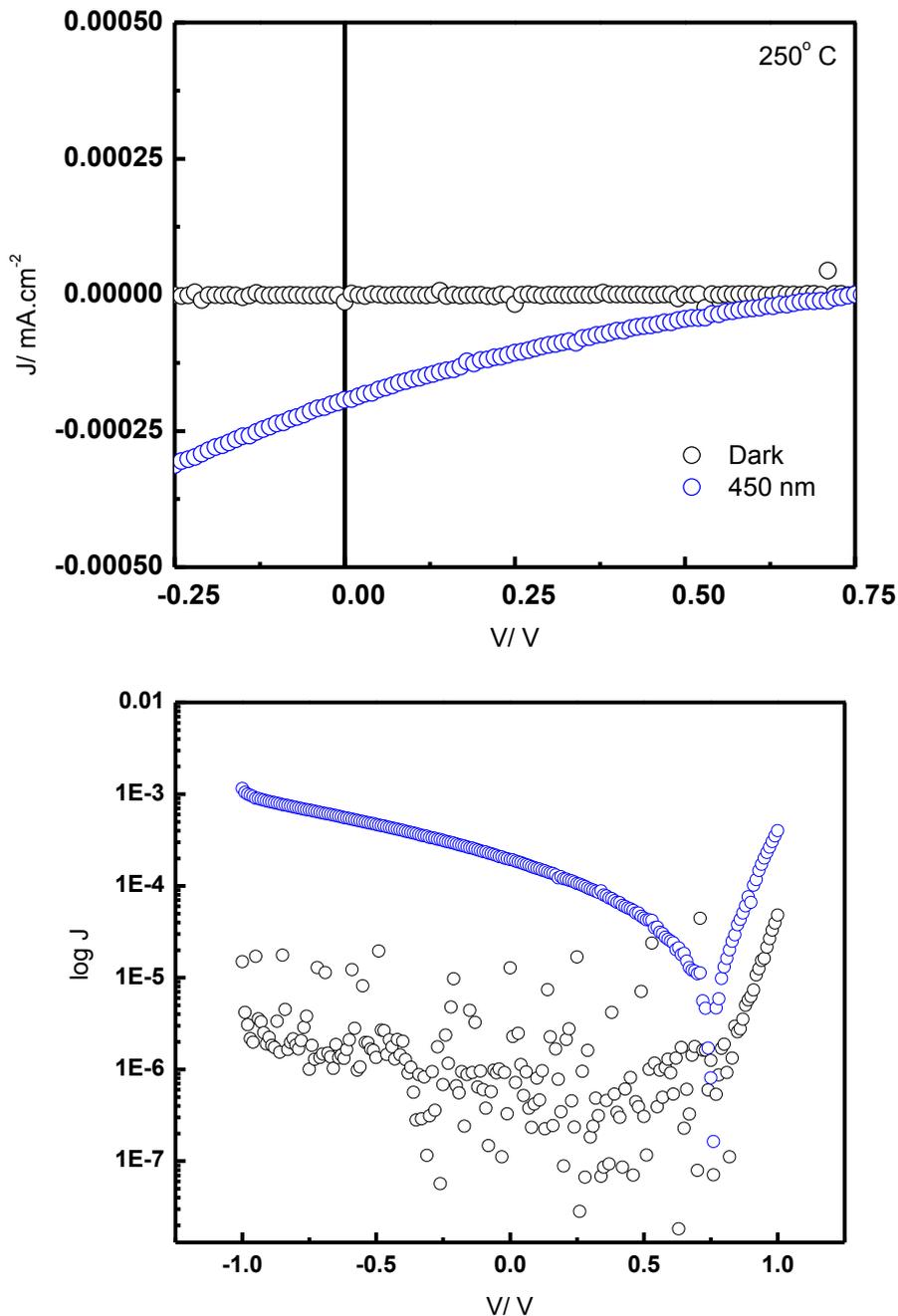


Figura 4.9 - Curvas J/V para dispositivos com filme de TiO_2 sinterizado a 250°C por 0,5 h.

Este aumento tanto da V_{oc} quanto da J_{sc} com o aumento da temperatura de sinterização do TiO_2 , mantendo-se todos os demais parâmetros fixos, pode ser atribuída ao fato de, com o aumento da temperatura de sinterização pode melhorar o contato elétrico entre as nanopartículas que compõem o filme de óxido. Os melhores resultados foram obtidos com o TiO_2 sinterizado a 450°C .

A redução da espessura dos filmes de TiO_2 ocasionou em uma melhora no dispositivo como um todo. Quando a espessura do óxido situa-se na faixa de (100 – 150)nm, houve

melhora expressiva nos valores do FF, com valores acima de 0,30. Para um dispositivo com 100nm de TiO₂ e 100 nm de P3HT, foi observado aumento do FF para 0,44. Em contrapartida, houve redução dos valores de Voc e Jsc, conforme é possível observar na fig. 4.10, com valores de 170 mV e 0,000045 mA.cm⁻², cuja eficiência de conversão é de 0,0006%.

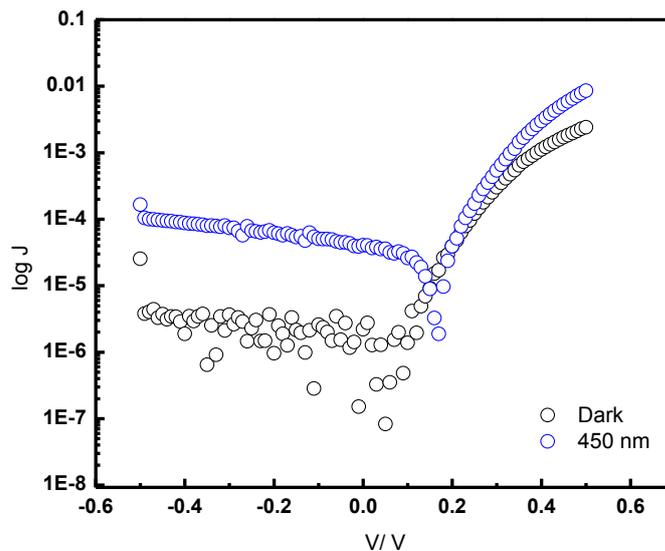


Figura 4.10 - Curva J/V para dispositivo utilizando TiO₂ sinterizado a 450° C por 0,5h, espessura de 100 nm.

Além da espessura, outro fator cuja influência é considerável no desempenho de dispositivos fotovoltaicos híbridos consiste na escolha adequada do solvente para a confecção da camada polimérica. Os resultados mostrados até a fig. 4.10 foram para amostras com filmes de P3HT obtidos de sua solução em CHCl₃. Contudo, solventes aromáticos clorados resultam em filmes de morfologia e performance superior enquanto dispositivos fotovoltaicos. Isto se deve ao fato das moléculas do solvente influenciarem a maneira como as cadeias poliméricas estão dispostas umas com relação às demais bem como se estas se enovelam em si mesmas – também denominado como efeito solvente, onde este último forma uma espécie de *template* contribuindo consideravelmente para as características do filme formado após a evaporação do solvente. Desta forma, o filme consiste em um reflexo da solução a partir da qual foi obtido. Resultados recentes evidenciam que solventes aromáticos clorados como clorobenzeno e 1,2-diclorobenzeno (1,2-DCB) têm atendido às estas considerações^{38,90}. De fato, as amostras obtidas ao substituir o CHCl₃ por 1,2-DCB à mesma concentração de 1,7%

w/w (17 mg.mL^{-1}), conforme mostrado na fig 4.11 mostraram aumento da V_{oc} , J_{sc} e η . Esta célula apresentou $V_{oc} = 380 \text{ mV}$, $J_{sc} = 0,00053 \text{ mA.cm}^{-2}$, $FF = 0,35$ e $\eta\% = 0,03\%$.

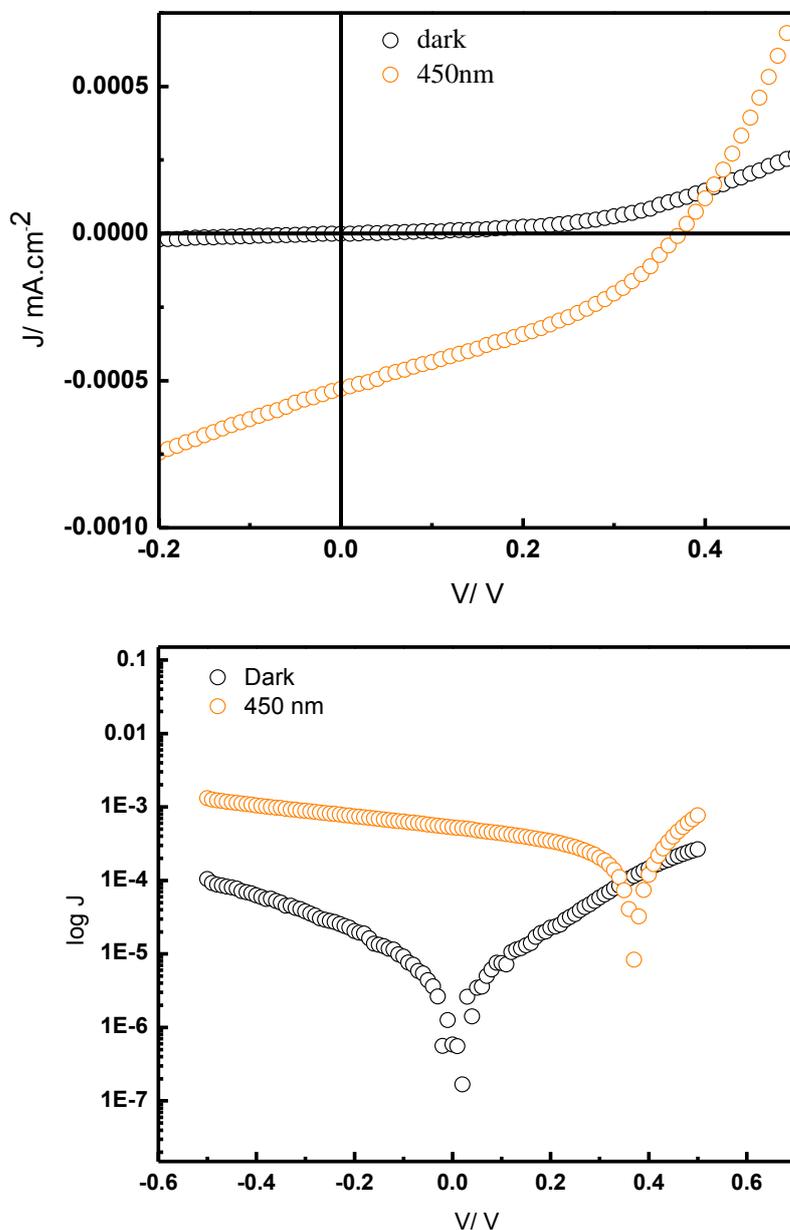


Figura 4.11 - Curvas J/V para dispositivo cuja camada de P3HT foi obtida a partir da solução em 1,2-DCB.

Comparado aos dispositivos cuja camada de P3HT foi obtida a partir da solução em CHCl_3 , a substituição por 1,2-DCB, a V_{oc} dobrou e a J_{sc} aumentou em 10 vezes. Mais ainda, a eficiência de conversão também aumentou uma ordem de grandeza, apesar da queda do FF de 0,44 (CHCl_3) para 0,35 (1,2-DCB).

As curvas de IPCE para os dois dispositivos das fig. 4.10 e 4.11 são mostradas na fig. 4.12. Ao confrontar estes valores com o perfil de absorção do P3HT, é possível observar

resposta antibática quando o dispositivo é iluminado pelo ITO e simbática quando iluminado pelo Al para o dispositivo contendo P3HT obtido de solução em CHCl_3 . Os éxcitons são fotogerados no polímero, e podem difundir até a interface óxido/polímero onde podem ser dissociados antes de se recombinarem. Para os comprimentos de onda nos quais ocorre o máximo de absorção pelo polímero, mais éxcitons podem ser fotogerados. No entanto, o máximo de absorção não corresponde ao máximo de IPCE quando o dispositivo é iluminado pelo ITO, e sim quando é iluminado pelo Al, indicando que para a espessura do P3HT, mais éxcitons são dissociados na interface P3HT/Al em vez que $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$.

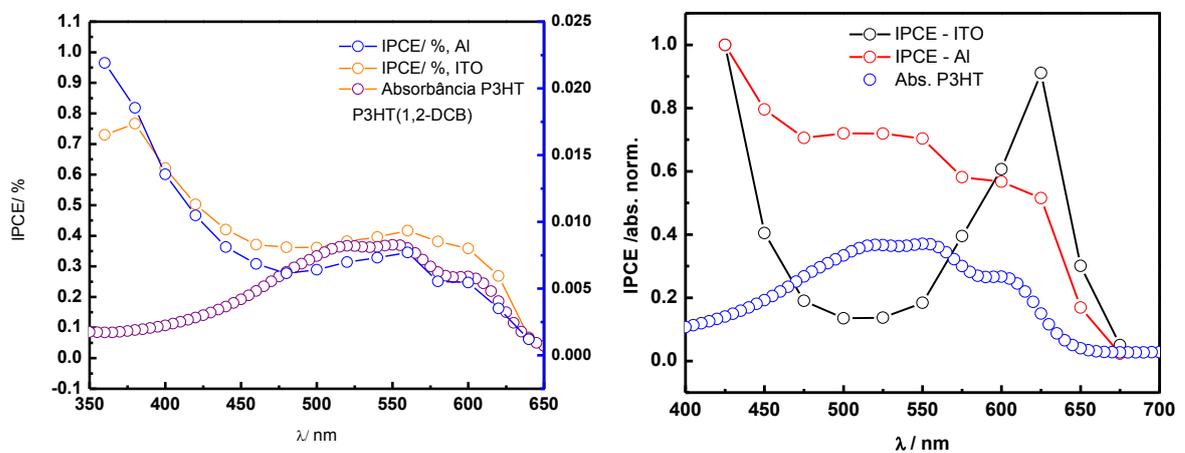


Figura 4.12 - Curvas de IPCE para os dispositivos cuja camada polimérica foi obtida de (a) solução 1,7% w/w em CHCl_3 e (b) de solução 1,7% w/w em 1,2-DCB, iluminado pelo ITO e pelo Al.

Como o dispositivo no qual a camada polimérica obtida da solução do polímero em 1,2-DCB apresentou os melhores resultados, foi testado o efeito do tratamento térmico pós-produção do dispositivo com o objetivo de verificar se este ocasionava melhora no desempenho do dispositivo. Para tanto, o dispositivo foi tratado termicamente a 80°C em intervalos de tempo de até 1h em atmosfera inerte. É estabelecido que para dispositivos fotovoltaicos cuja camada ativa consiste em compostos polímero/fulereno, o tratamento térmico pós-produção do dispositivo tem efeito benéfico, sendo observado aumento da V_{oc} , J_{sc} , FF e conseqüentemente a eficiência de conversão, especialmente se esta temperatura está situada entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão do polímero (T_m)^{90,57,91}. Para o dispositivo em discussão neste trabalho, o resultado após o tratamento

térmico foi a diminuição da J_{sc} e FF com o aumento da V_{oc} . As curvas J/V antes e após o tratamento térmico são exibidas na fig. 4.13.

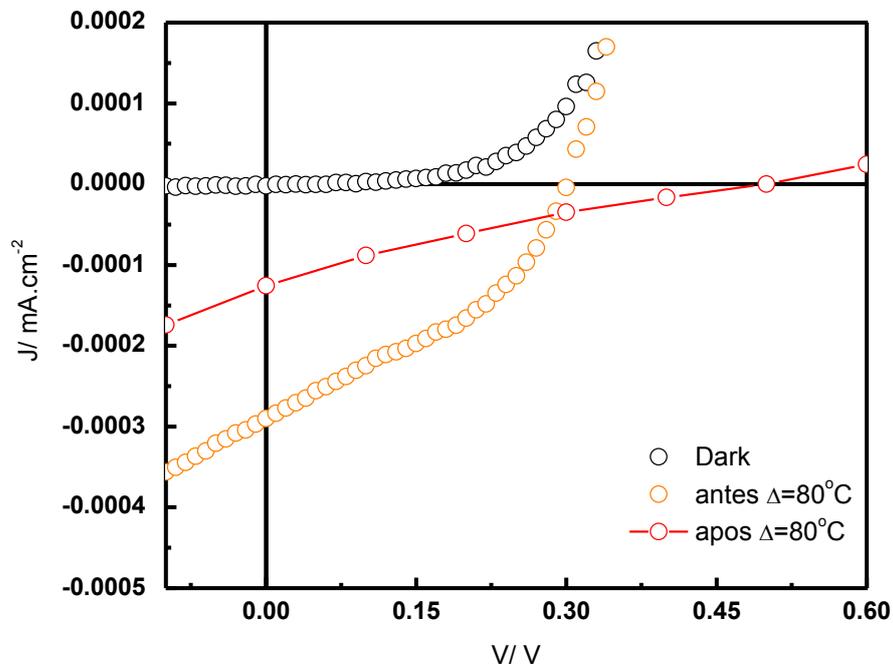


Figura 4.13 - Curvas J/V para dispositivo exibido na fig. 4.11 antes e após tratamento térmico a 80°C em atmosfera inerte.

As curvas de IPCE obtidas também após o tratamento térmico mostram interessante inversão: após o tratamento térmico os espectros de fotocorrente quando o dispositivo é iluminado pelo Al apresenta agora valores maiores que aqueles obtidos antes do annealing, e quando iluminado pelo ITO foi observada diminuição destes valores. As curvas são mostradas na fig. 4.14.

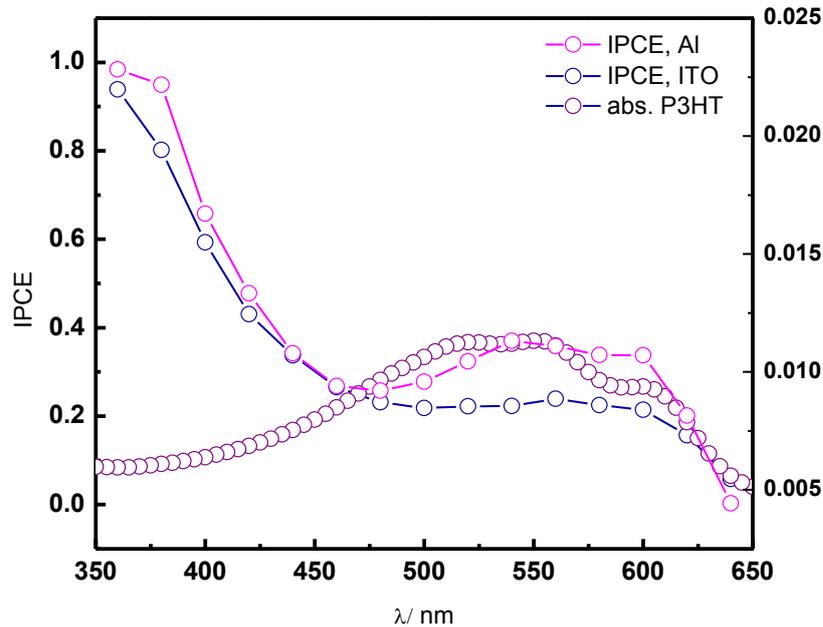


Figura 4.14 - Curvas de IPCE para o dispositivo após o annealing a 80° C.

Estes resultados sugerem que, contrariamente ao observado para células fotovoltaicas totalmente orgânicas polímero/fulereno, o aquecimento leva a um pior desempenho do dispositivo. Para as células de camada ativa polímero/fulereno, a mistura íntima entre os dois domínios é promovida por processos interdifusionais induzidos termicamente⁹¹, evidenciando que a melhora na morfologia da região interfacial polímero/fulereno apresenta benefícios como a maior miscibilidade entre as duas fases constituintes aumenta a probabilidade de dissociação dos éxcitons, uma vez que nas proximidades de um éxciton fotogerado há grande probabilidade de se encontrar moléculas de fulereno. Entretanto, no caso de uma interface polímero/óxido, é necessário questionar como é a morfologia, o arranjo entre estes dois componentes. O TiO₂ é um óxido hidrofílico, enquanto o P3HT é hidrofóbico; assim, naturalmente há uma repulsão química entre estes dois compostos. Mais ainda, com o aquecimento o polímero sofre mudanças conformacionais que podem ocasionar em pior contato entre óxido e polímero, o que pode explicar a diminuição da Jsc⁹². Mais ainda, esta hipótese encontra suporte no fato da observada diminuição do IPCE quando o dispositivo é iluminado pelo ITO e o aumento deste quando iluminado pelo Al. Estes resultados são discutidos em maior detalhe no próximo capítulo.

Dispositivos utilizando TiO_2 sinterizado a 450°C por 5h foram também investigados, para verificar a influência da utilização de uma interface $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ mais suave. As curvas J/V são exibidas na fig.4.13. O dispositivo apresenta V_{oc} de 310 mV, J_{sc} de $0,00029\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, FF de 0,37 e $\eta = 0,02\%$ (@ 450nm, $11,81\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Apesar da melhora observada em termos dos parâmetros fotovoltaicos, os dispositivos assim elaborados apresentam baixa reprodutibilidade. Um exemplo é dado na fig. 4.15, para o qual uma segunda varredura de potencial houve considerável diminuição da J_{sc} e do FF, enquanto a V_{oc} é mantida no mesmo valor da primeira varredura, em um comportamento distinto ao observado para o dispositivo após tratamento térmico. Provavelmente isso pode ser devido ao fato que como o filme polimérico tem espessura muito fina, o campo elétrico aplicado é intenso o suficiente para provocar mudanças conformacionais no polímero, piorando a interface deste com o óxido. Filmes poliméricos obtidos de sua solução em 1,2-DCB são mais finos que obtidos por outros solventes, devido à menor viscosidade e tensão superficial⁵⁹. Mais ainda, considerando a morfologia dos filmes de TiO_2 tratados a 3h e 5h, em virtude da menor rugosidade da superfície do filme sinterizado por 5h, menos polímero está situado sobre o óxido, levando a filme polimérico mais fino que aquele sobre o óxido sinterizado por 3h.

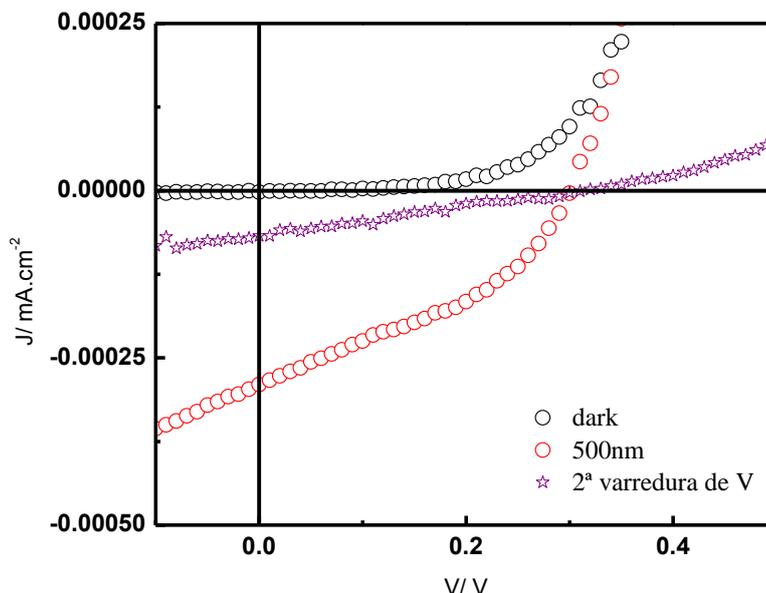


Figura 4.15 - Curvas J/V para dispositivo elaborado com TiO_2 sinterizado a 450°C por 5h.

Os valores de corrente para estes dispositivos são muito baixos apresentados até aqui, o que é devido ao fato que o Al não consiste no melhor contato elétrico para estes

dispositivos, embora estes tenham apresentado comportamento retificador e efeito fotovoltaico quando sob iluminação. Considerando o diagrama de bandas para o dispositivo utilizando Al, têm-se quatro situações distintas, conforme representado esquematicamente na fig. 4.16. Em condições de curto-circuito (a), sob iluminação as cargas obtidas da dissociação de éxcitons fotogerados podem ser escoadas aos contatos ITO e Al. No entanto, quando Al é utilizado, em função do *energy offset* entre os níveis energéticos de todos os componentes dos dispositivos, elétrons são ejetados pelo Al e buracos pelo ITO, em uma configuração totalmente desfavorável ao fluxo de portadores de carga majoritários, somado ao fato que buracos tem baixa mobilidade no TiO₂ e elétrons no P3HT. Conseqüentemente, as correntes de curto-circuito são muito baixas para este tipo de dispositivo empregando Al como eletrodo metálico. O TiO₂ é conhecido por ser um semiconductor do tipo -n, cuja mobilidade dos elétrons situa-se em torno de $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ ⁹³, enquanto que o P3HT é bom condutor de buracos, cujo domínio de mobilidade situa-se entre $10^{-5} - 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ⁸². Na condição de circuito aberto o campo interno no dispositivo é nulo e nenhuma força é exercida sobre os portadores, de forma de a corrente é igual a zero. Em condição de polarização reversa, a corrente de escuro (de injeção) é muito pequena, e sob iluminação os portadores de carga fotogerados podem ser transportados aos seus respectivos eletrodos sob campos elétricos aplicados muito intensos. Finalmente, em condições de polarização direta (para $V > V_{oc}$) os contatos podem injetar eficientemente portadores de carga. O comportamento assimétrico de um dispositivo fotovoltaico depende da injeção de diferentes os dois contatos, ITO e metal, nos níveis energéticos do óxido e do polímero, que por sua vez depende exponencialmente da barreira de energia entre os contatos ⁹⁴.

A barreira de energia para buracos sendo ejetados pelo contato ITO e elétrons pelo Al é muito elevada, que somada às pobres propriedades de transporte para estes portadores, buracos no óxido, elétrons no polímero, leva à baixos valores de corrente obtidos experimentalmente. Desta forma, para aproveitar o melhor de cada um dos pontos aqui levantados, metais com elevadas função trabalho, como o Au, são mais apropriados para dispositivos fotovoltaicos de heterojunção difusão TiO₂/Polímero. Cabe ressaltar que inicialmente foram encontrados problemas de curto com relação à utilização do Au como contato metálico, que posteriormente foram resolvidos.

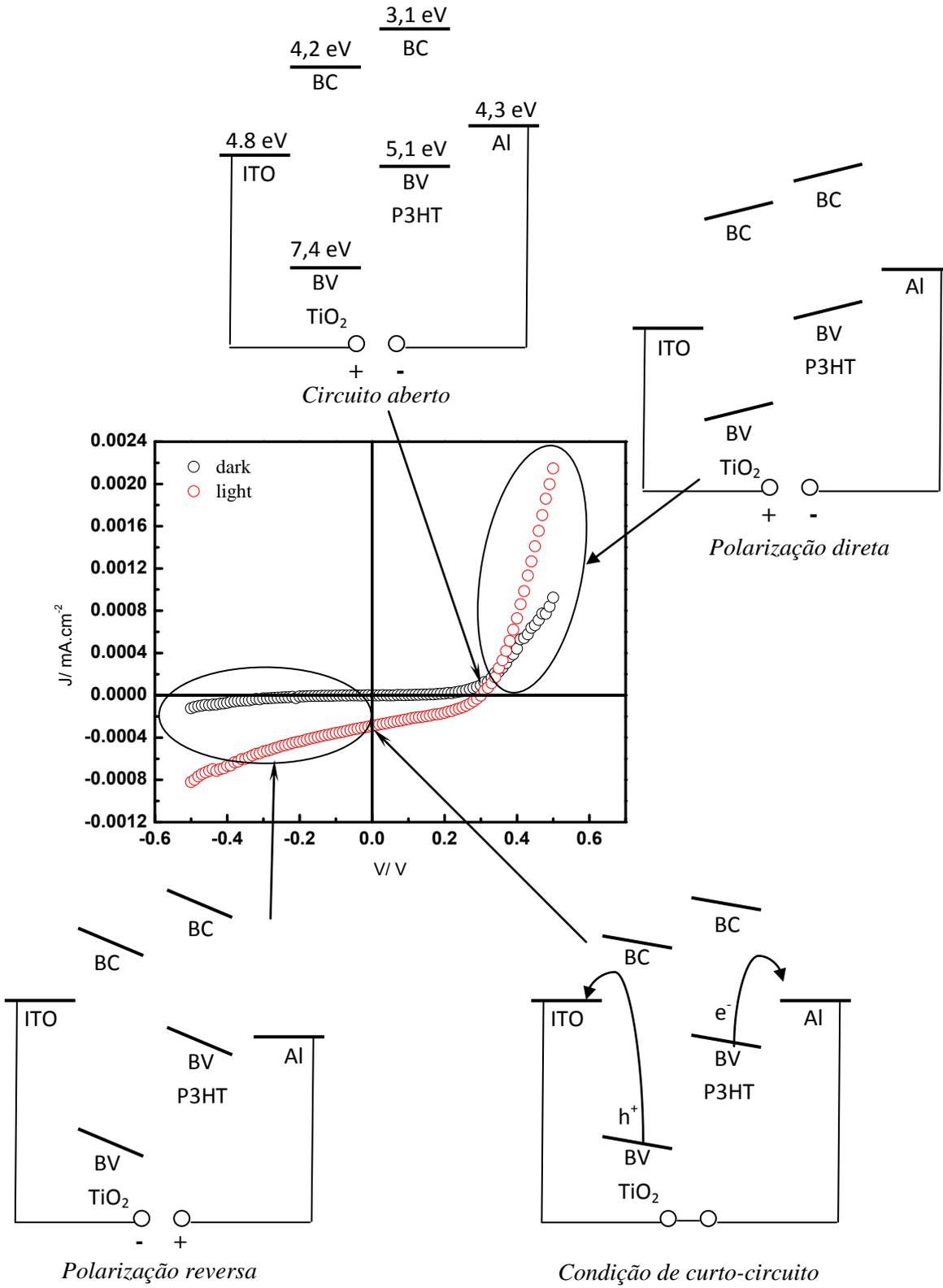


Figura 4.16 - Funcionamento de um dispositivo fotovoltaico em diferentes regimes, considerando o digrama de bandas.

A questão acerca do fato de terem sido obtidos muitos curtos com o colóide utilizando previamente pode residir no fato que na ausência de ligantes e/ou surfactantes quimiossorvidos na superfície das nanopartículas, o crescimento de grão compete com o *necking* das nanopartículas. Mais ainda, sem a barreira física que moléculas quimiossorvidas representam, o crescimento pode se processar de maneira descontrolada, levando à obtenção de filmes rugosos. Também é preciso considerar que ao longo do processo de evaporação térmica do contato metálico pode ocorrer a difusão de átomos metálicos no filme polimérico, sendo mais acentuada para o Au, que além de ser um metal nobre (menor força de coesão entre os átomos), este também pode interagir com os átomos de enxofre dos anéis tiofênicos. Todos estes fatores podem ter contribuído para a elevada ocorrência de curtos.

Desta forma, outras metodologias de preparação de filmes de óxido foram realizadas, com a finalidade de verificar se há influência da rota de preparação do óxido. Uma das rotas incluiu a preparação de filmes compactos de TiO_2 por meio de procedimentos sol-gel. Filmes compactos podem ser obtidos por meio da utilização da mistura de tetraisopropóxido de titânio (IV) com acetilacetona em meio etanólico, sinterizado a 450°C por 0,5h. A morfologia foi avaliada por AFM, na fig. 4.17.

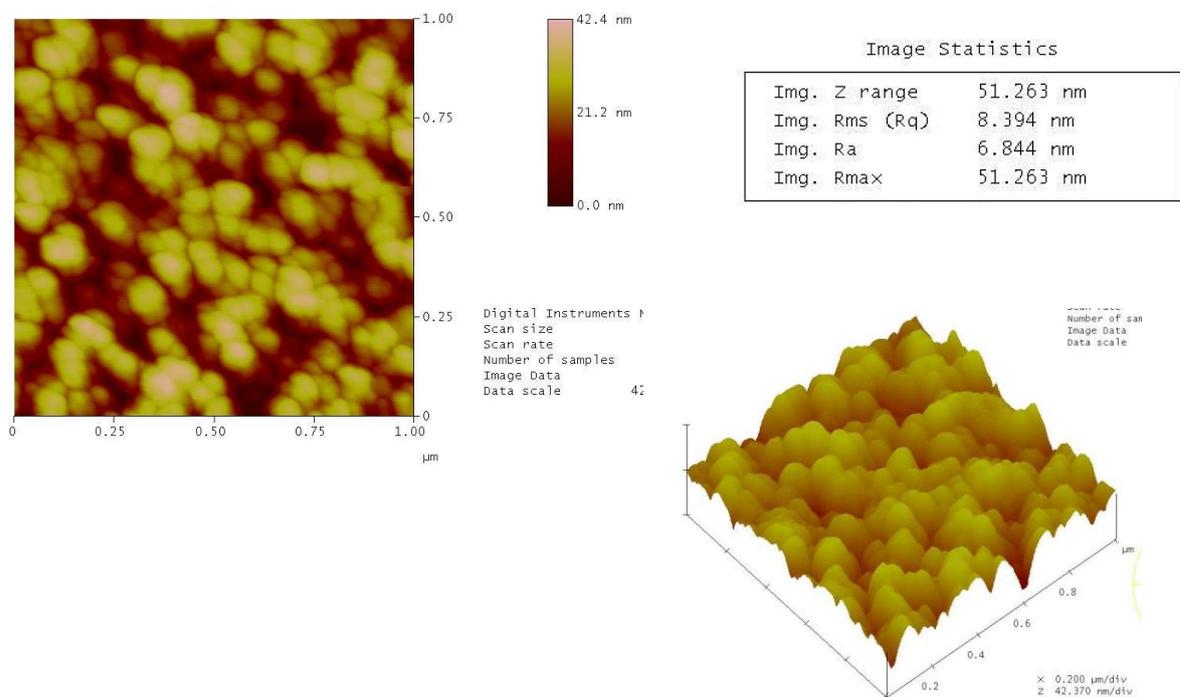


Figura 4.17 - Imagens de AFM para filmes de TiO_2 preparado por rota sol-gel.

Dispositivos utilizando Au como substituinte ao Al resultaram em aumento da corrente sob iluminação em duas ordens de grandeza, conforme exibido na fig. 4.18 para um dispositivo de camada compacta de TiO₂ e filme de P3HT depositado via *casting*. Isso se deve ao fato que, com a troca pelo Au, há a inversão do fluxo de portadores de carga no dispositivo, com elétrons sendo transportados pelo TiO₂ e ejetados pelo ITO e buracos sendo transportados pelo P3HT e ejetados pelo Au, como ilustrado na fig. 4.19.

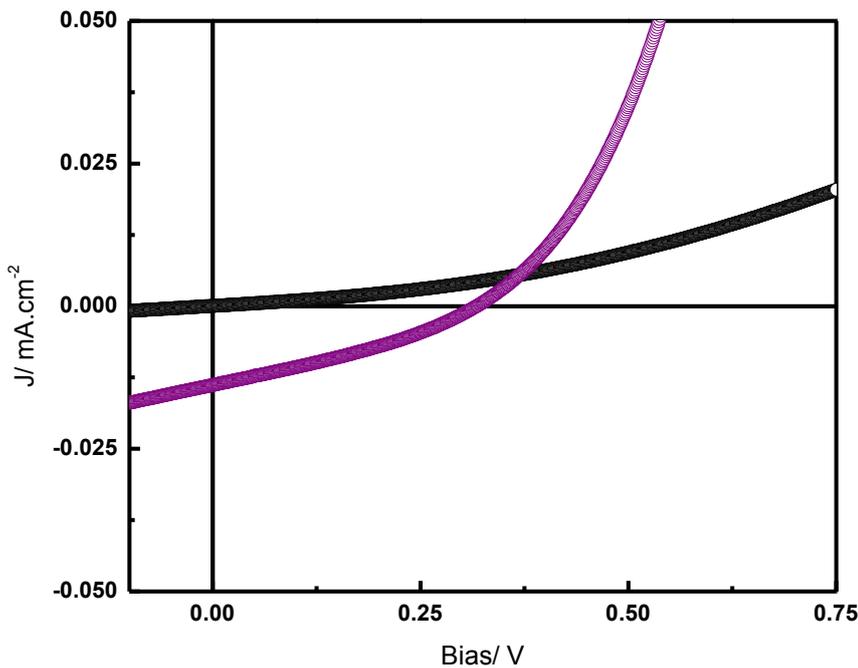


Figura 4.18 - Curvas J/V para dispositivo utilizando Au como contato metálico.

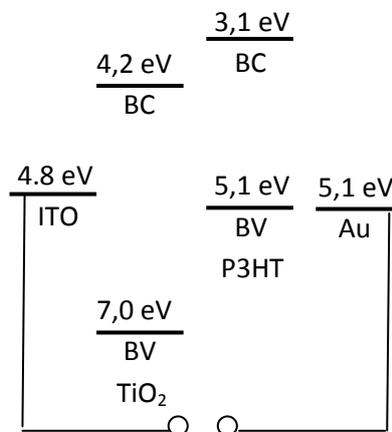


Figura 4.19 - Diagrama de bandas para dispositivo com Au como contato metálico em condições de banda plana ($V = V_{oc}$).

A densidade de corrente neste tipo de dispositivo pode ser aumentada com a introdução de uma camada de TiO_2 de elevada área interfacial, que pode ser obtido a partir de uma dispersão coloidal aditivada com surfactantes e outras moléculas orgânicas que podem quimiossorver na superfície do óxido, atuando como agentes formadores de poros. Este princípio foi inicialmente utilizado por Grätzel na célula fotoeletroquímica¹⁹. Um dispositivo utilizando esta camada porosa nanocristalina aumenta em 10 vezes a corrente de curto-circuito para um dispositivo híbrido $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$, conforme exibido na fig. 4.20.

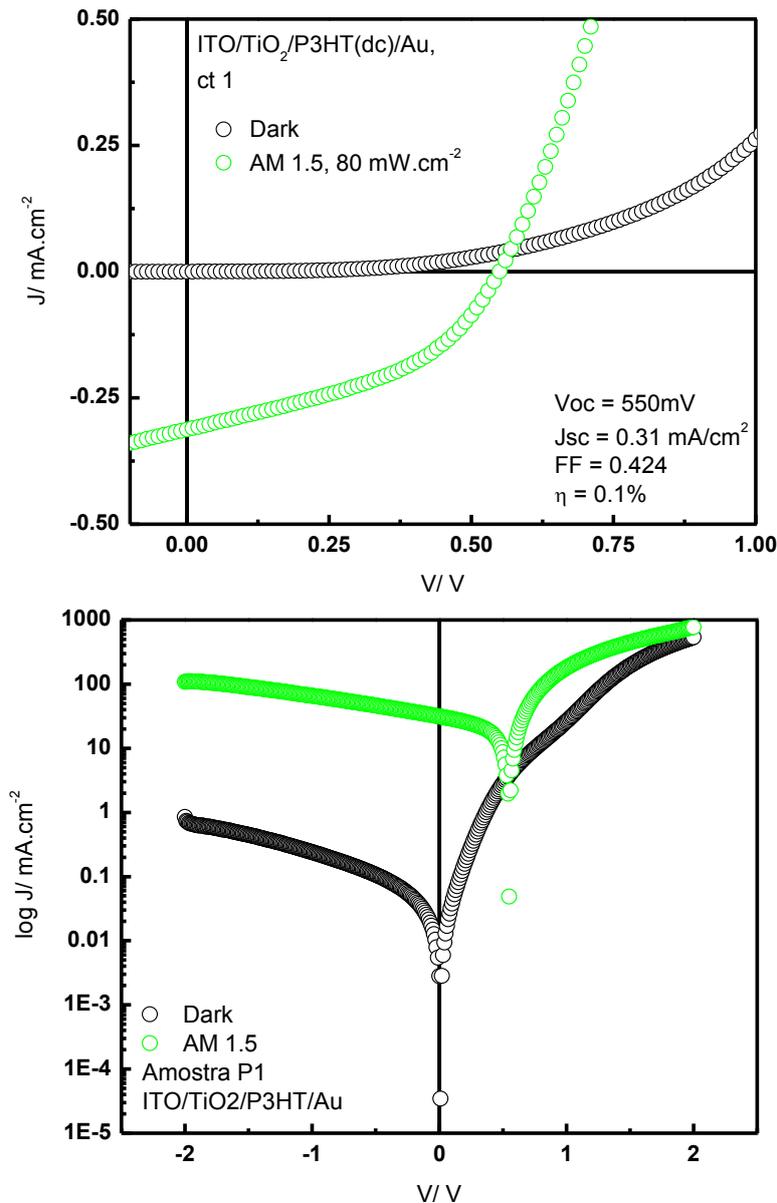


Figura 4.20 - Curvas J/V para dispositivo fotovoltaico híbrido com TiO_2 nanocristalino.

O dispositivo acima contém todos os componentes que permitem um dispositivo cujos parâmetros fotovoltaicos são melhores que aqueles apresentados no início deste capítulo. A

troca do Al pelo Au como contato metálico permite utilizar o melhor de cada semicondutor envolvido na junção. A introdução de uma camada porosa aumenta a densidade de corrente obtida sob iluminação, por aumentar a área interfacial óxido/polímero. Finalmente, a utilização de camada de TiO₂ compacta tem aplicação em dispositivos fotovoltaicos híbridos: camada bloqueadora de buracos ⁹⁵. O contato P3HT/ITO é ôhmico, e se é utilizado apenas o filme nanocristalino, há chances de o polímero ter contato elétrico com o ITO, aumentando enormemente as perdas por recombinação interfacial ⁹⁵. Assim, uma camada fina de TiO₂ compacto, com espessuras na faixa de 50 – 150 nm, pode atuar como uma camada bloqueadora de buracos, prevenindo o contato direto entre ITO e P3HT. No próximo capítulo serão abordadas questões com relação ao preenchimento dos poros pelo polímero em filmes de TiO₂ nanocristalinos.

CAPÍTULO V ARRANJOS INTERPENETRANTES TiO₂/P3HT EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

5.1. Caracterização dos filmes de TiO₂ nanocristalino

Medidas de difração de raios X mostram que a estrutura cristalina dos filmes de TiO₂ nanocristalino é anatase, conforme exibido na fig. 5.1. Os picos foram indexados segundo dados da ficha ASTM para TiO₂. Medidas de difração de raios X mostram que os filmes apresentam estrutura cristalina anatase, e de acordo com o formalismo de Debye-Scherrer o tamanho médio das partículas é de $d_{RX} = 20$ nm. Medidas de transmitância, exibidas na fig. 5.2, mostram que os filmes obtidos são transparentes na janela espectral de (350 – 900) nm, o que esperado para o anatase.

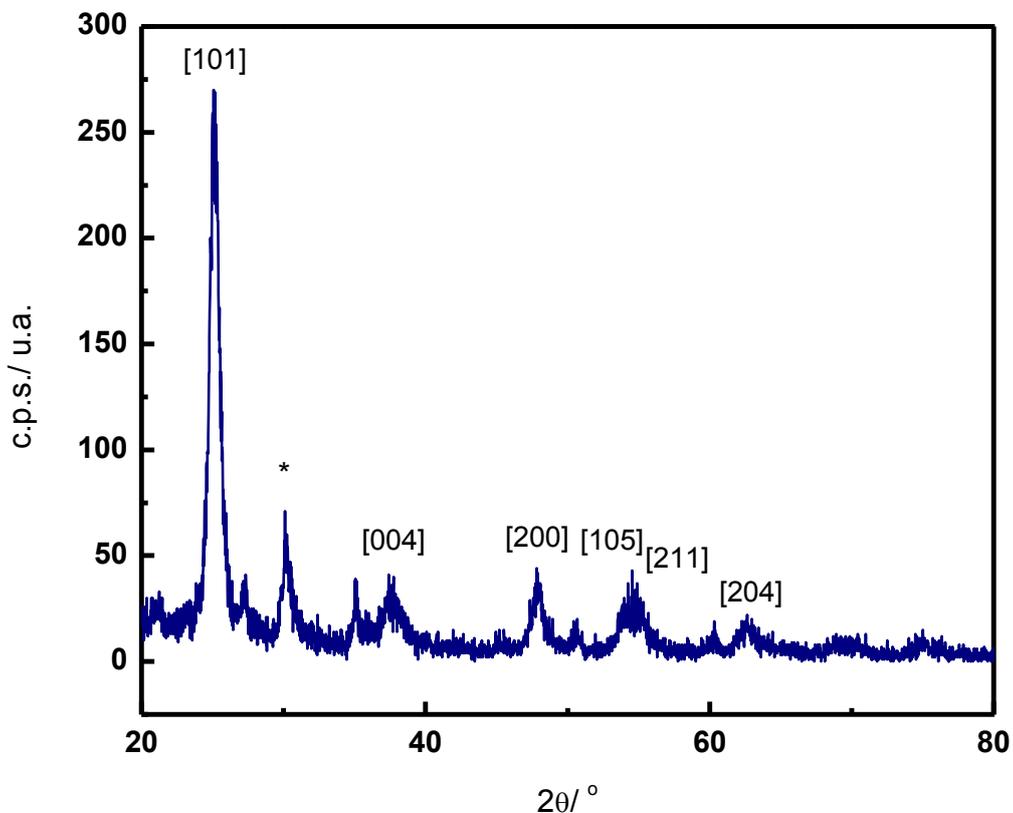


Figura 5.1 - Difratograma de filme de TiO₂ nanocristalino.

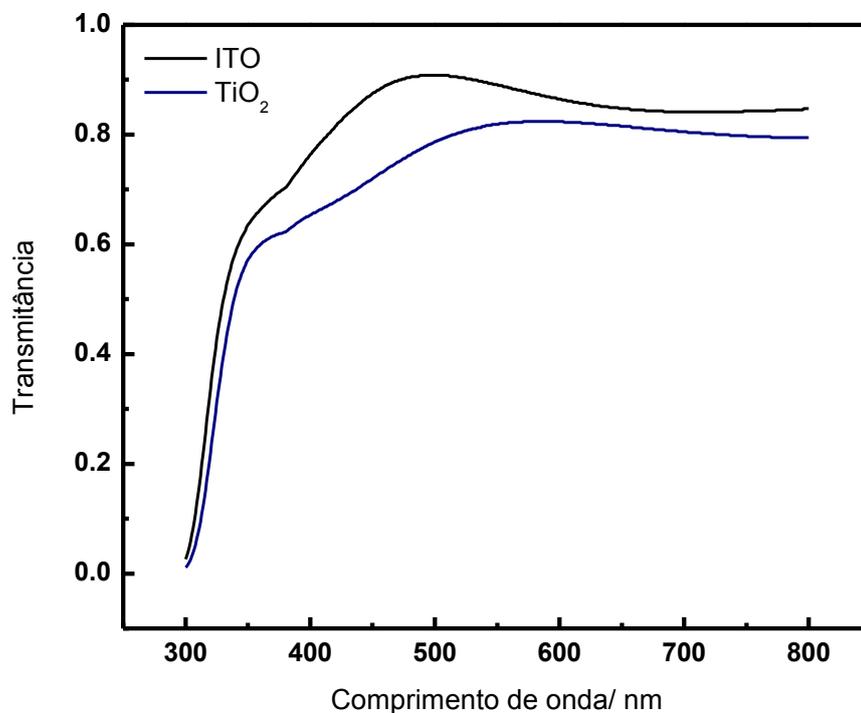


Figura 5.2 - Curva de transmitância para o TiO₂ nanocristalino suportado em ITO.

Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) mostram que os filmes de TiO₂ apresentam microestrutura porosa, confirmada por medidas de adsorção de N_{2(g)}, exibidas nas figs. 5.3 e 5.4, respectivamente. A morfologia observada na fig. 5.3 vai de acordo com filmes nanocristalinos obtidos de maneira similar a utilizada neste trabalho^{19,68,89}. É possível verificar que os nanocristais apresentam forma octaedral, típica de cristais de anatase⁹⁶. De acordo com os dados obtidos a partir das curvas de adsorção de N_{2(g)}, mostrados na fig. 5.5, utilizando a isoterma BET para o tratamento dos dados, os filmes apresentam área superficial de $(27,36 \pm 0,59) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, volume de poros $0,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e diâmetro médio dos poros de 2,9 nm.

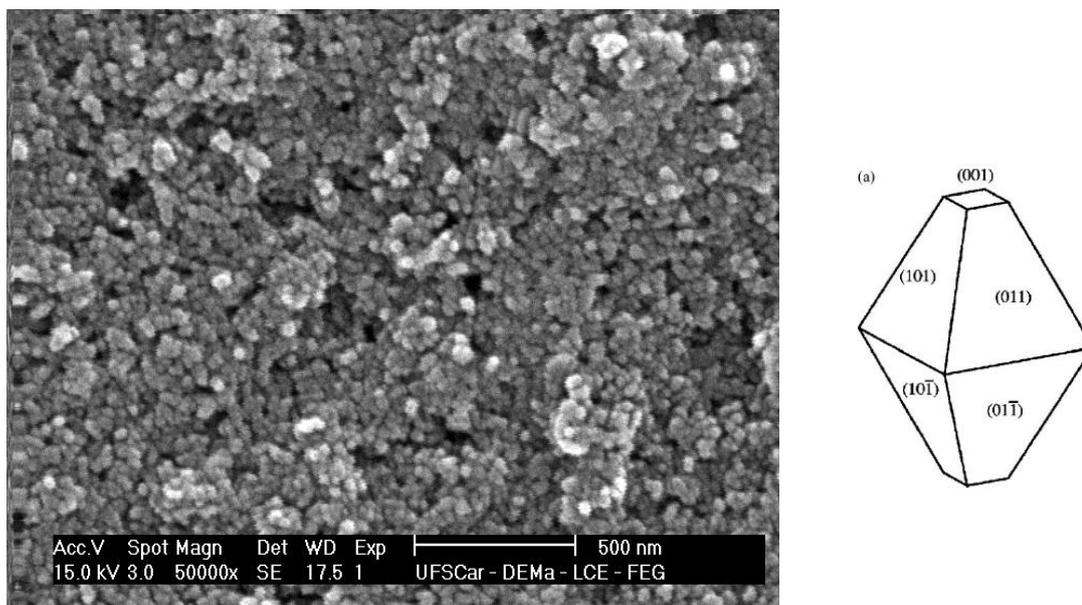


Figura 5.3 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura – field emission gun (MEV-FEG, 15 keV) do filme de TiO_2 poroso. À direita: forma de equilíbrio de um cristal de anatase de acordo com a construção de Wulff e cálculos de energias de superfície.

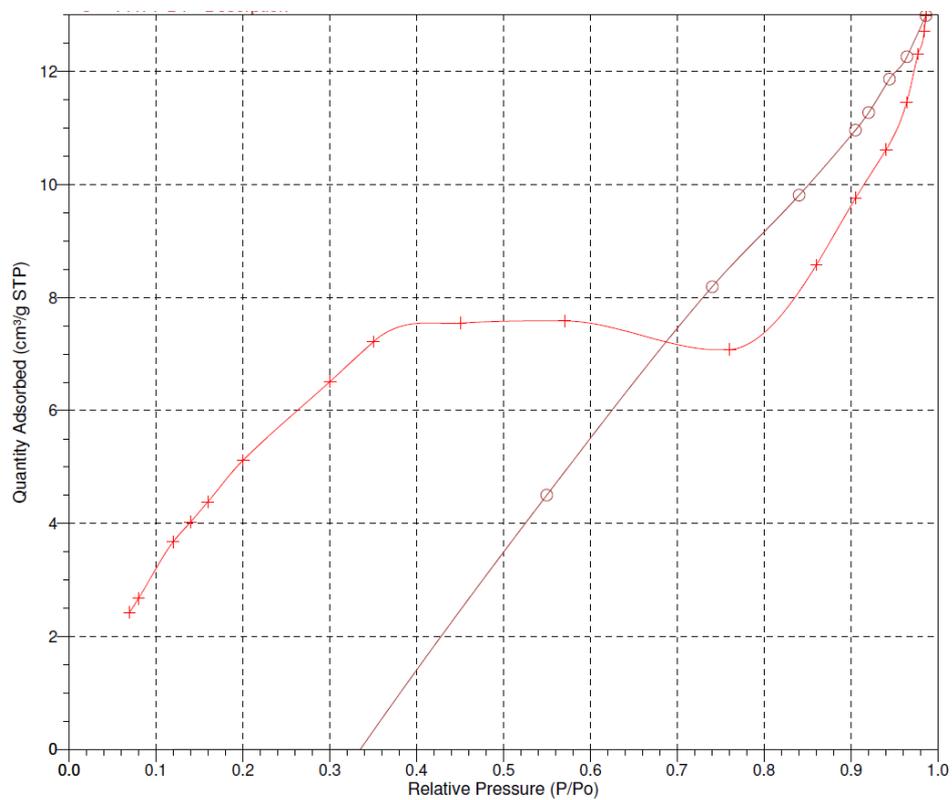


Figura 5.4 - Isotermas de adsorção (cruz + linha vermelha) e de dessorção (círculos + linha vinho) de $\text{N}_{2(g)}$ para filmes nanocristalinos de TiO_2 .

Imagens de microscopia de força atômica (AFM) são exibidas na fig. 5.5. As imagens mostram que a topologia dos filmes de TiO_2 nanocristalino é formada por nanopartículas, ocorrendo também evidências de poros na imagem da superfície. A rugosidade rms é baixa, de 1,41 nm, indicando que, ainda que se trate de um filme de elevada porosidade, sua superfície é relativamente uniforme, com os poros situados no *bulk* do filme, o que é confirmado pelas isotermas de adsorção.

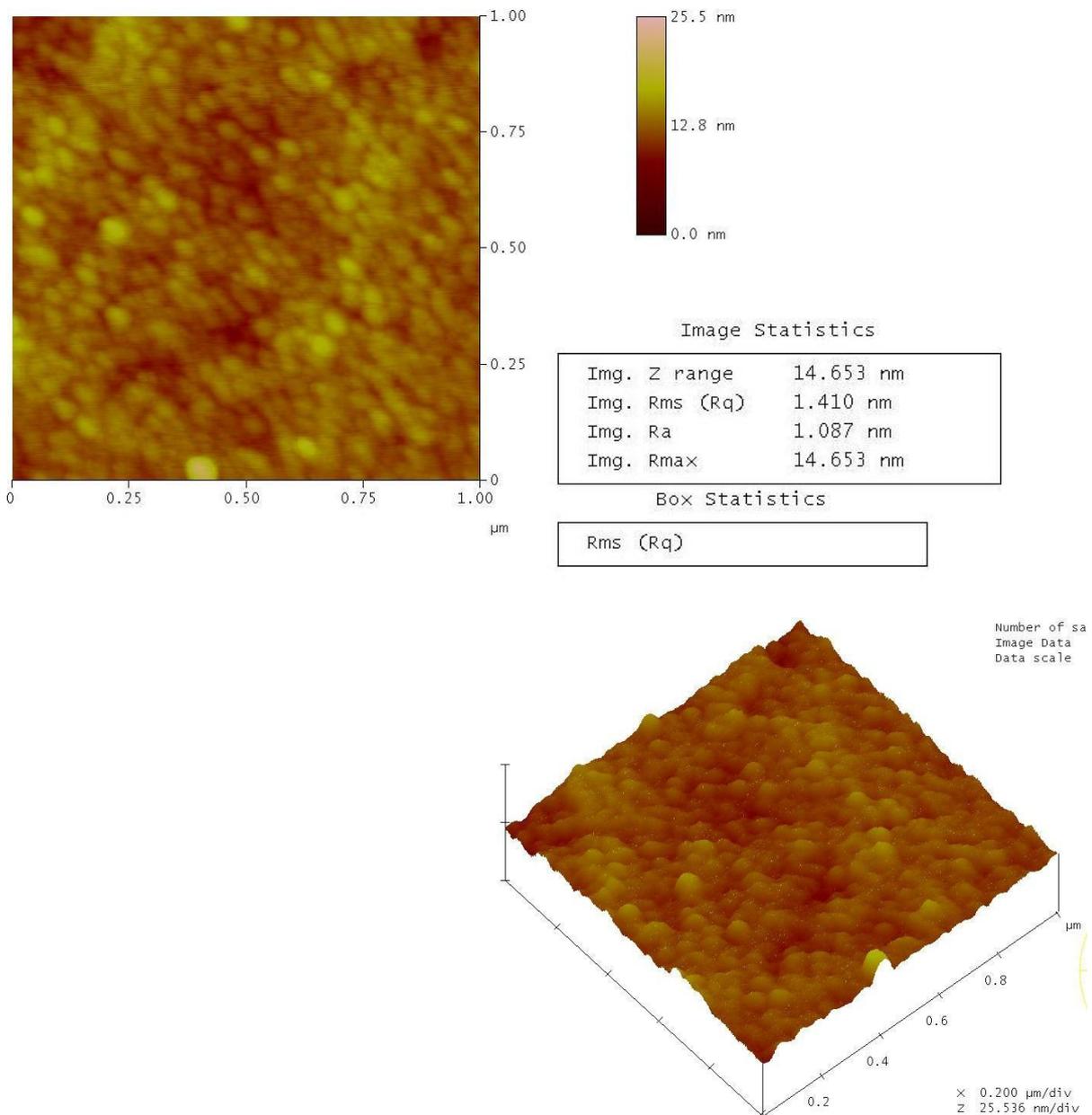


Figura 5.5 - Imagens de microscopia de força atômica (AFM) para filmes de TiO_2 nanocristalinos: (a) vista de topo e (b) vista da superfície.

De acordo com os dados obtidos, os filmes de TiO_2 nanocristalino são porosos e com elevada área superficial. O programa de temperatura para a elaboração dos filmes (vide Cap. III, fig 3.7) foi elaborado para sinterizar as nanopartículas de anatase com a finalidade de obter filmes condutores do ponto de vista eletrônico e com adesão mecânica. Este programa consiste em rampas de aquecimento e isotermas, que permitem a evaporação/combustão de aditivos contidos na pasta, além de induzir termicamente o *necking* das nanopartículas.

A atmosfera em que as sinterizações foram procedidas em atmosfera com $\text{O}_{2(g)}$. É fato conhecido que a atmosfera em que a sinterização é realizada afeta as propriedades do TiO_2 ⁹⁷. Devido ao fato que o diagrama de fase Ti/O apresentar diversas fases estáveis, também conhecidas como fases de Magnéli, reações redox podem ser realizadas alterando a atmosfera e a temperatura na qual tratamentos térmicos são efetuados. Quando procedido em atmosferas redutoras (ricas em Ar ou H_2), há a redução para $\text{TiO}_{(2-x)}$ acompanhada da formação de defeitos no *bulk*, resultando em dopagem do tipo -n e elevação na condutividade elétrica. Este fato pode ser acompanhado espectroscopicamente e mesmo visualmente por meio das mudanças na coloração apresentada pelos cristais introduzidos por centros de cor formados ao longo do processo⁹⁷. Os tipos de defeitos introduzidos são diversos, como por exemplo, vacâncias de oxigênio ($\text{V}_{\text{O}^{2-}}$) e átomos de titânio intersticiais de valência tripla e quádrupla (Ti^{3+} e Ti^{4+} , respectivamente), sendo observada a mudança de um cristal transparente, quando como TiO_2 , e cristais de azul profundo ou mesmo negros em estado reduzido $\text{TiO}_{(2-x)}$ ⁹⁸.

5.2. Caracterização dos polímeros

Os filmes finos de P3HT, P3HaT e da blenda P3HaT:P3HT foram obtidos a partir das suas soluções em 1,2-diclorobenzeno, tendo sido depositados sobre ITO e ITO/ TiO_2 compacto e também ITO/ TiO_2 nanocristalino. Desta maneira, foram caracterizadas as soluções dos polímeros bem como os filmes preparados com estas soluções.

Os espectros de absorção no UV/Vis e de PL são apresentados na fig. 5.6. Os picos de absorção para as soluções são arredondados, com máximos de absorção em 472 nm para a solução de P3HT e em 463 nm para a solução da blenda P3HaT:P3HT. Os espectros de emissão apresentam máximos de emissão em 588 nm e 586 nm para as soluções de P3HT e da blenda, respectivamente. Os dados são listados na tab. 5.1.

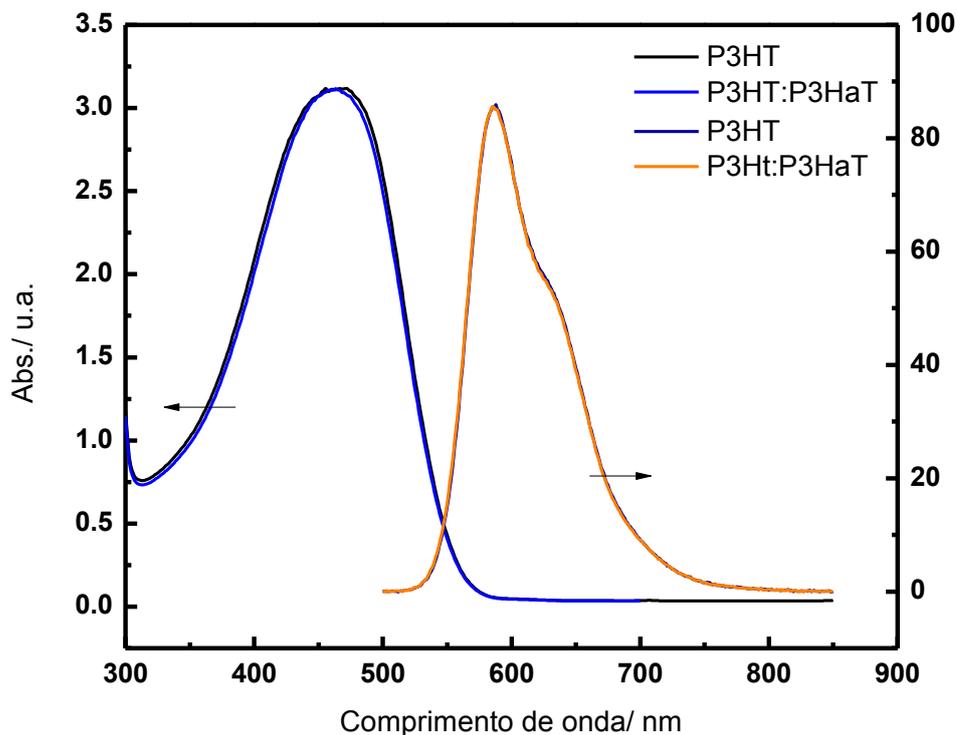


Figura 5.6 - Espectros de absorção UV/Vis e PL das soluções de P3HT e P3HaT:P3HT em 1,2-diclorobenzeno, obtidas a 25° C.

Para os filmes de P3HT e P3HaT:P3HT sobre ITO e sobre TiO₂ são exibidos na fig. 5.7. Nos filmes suportados sobre ITO, quando comparados com os espectros em solução, é possível verificar mudança na forma de linha com o desenvolvimento de 3 picos para a absorção no UV/Vis, bem como um deslocamento para comprimentos de onda mais longos, enquanto na PL a forma de linha é mantida, porém com deslocamento para o vermelho. Mais ainda, para os filmes sobre TiO₂ o espectro de absorção é deslocado para o azul, e é verificada a supressão da PL, quando comparados aos espectros obtidos para os filmes sobre ITO. Os comprimentos de absorção e de emissão também estão listados na tab. 5.1.

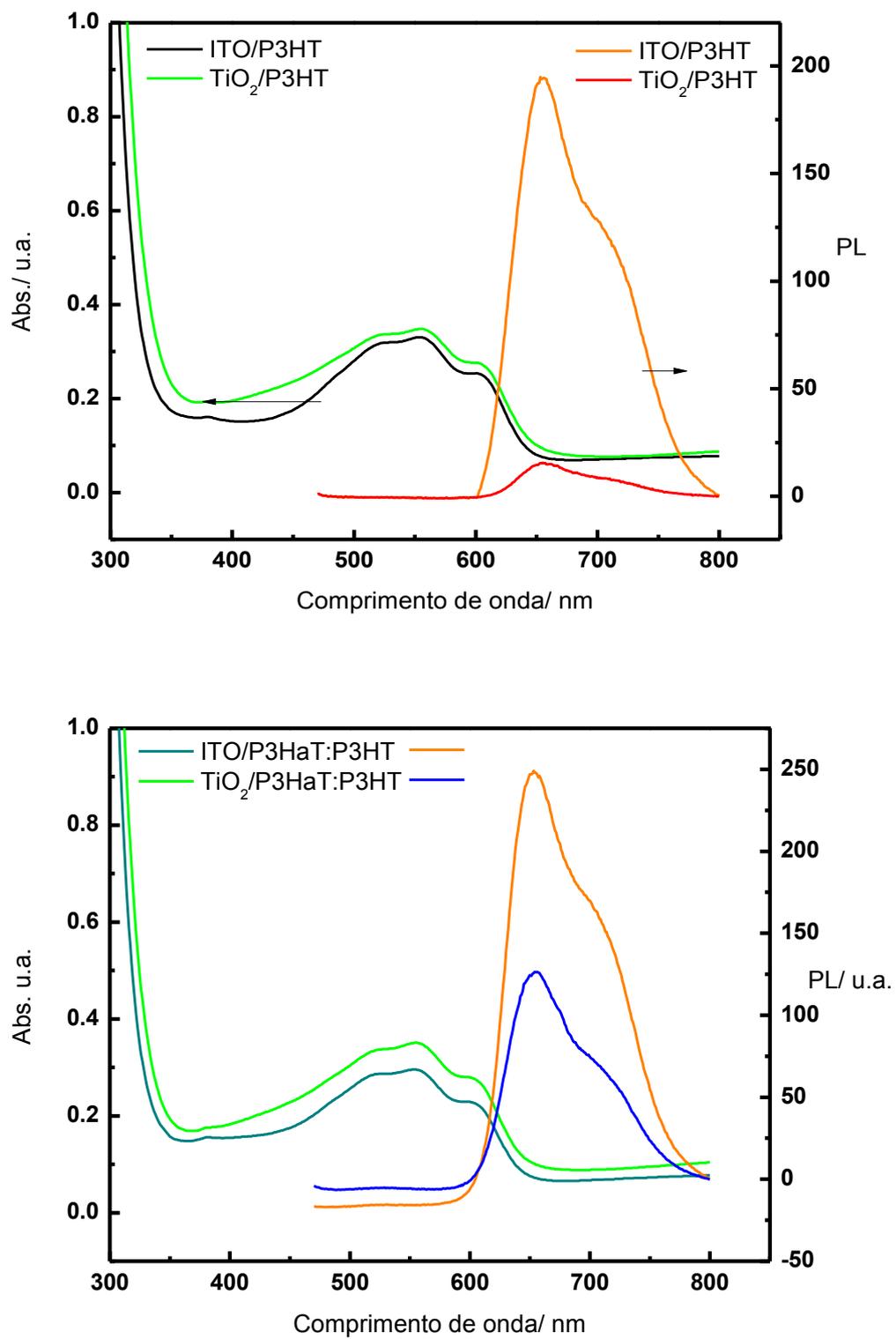


Figura 5.7 - Espectros de absorção e fotoemissão para o P3HT e a blenda P3HaT:P3HT em solução (solvente: 1,2-DCB).

Tabela 5.1 - Comprimentos de onda (λ) máximos de absorção e de emissão (em nm) observados para as soluções da fig. 5.7.

	Polímero	λ_{max} Absorção/ nm	λ Emissão/ nm
Solução	P3HT	472	588
	P3HaT:P3HT	463	586
Sobre ITO	P3HT	555	656
	P3HaT:P3HT	555	653
Sobre TiO₂	P3HT	553	655
	P3HaT:P3HT	558	656

Imagens de AFM sobre a morfologia dos filmes sobre TiO₂ são exibidas na fig. 5.8 e 5.9, para o P3HT e P3HaT, respectivamente. Conforme é possível visualizar nas imagens, a morfologia dos filmes é bastante suave, não tendo sido observada a formação de aglomerados e/ou filmes irregulares. A rugosidade rms de 4,1 nm corrobora esta constatação. Isso se deve à escolha de solvente adequado, bem como às condições de evaporação do solvente. Embora a questão do efeito solvente não esteja completamente elucidada, solventes aromáticos clorados como o clorobenzeno e diclorobenzeno têm sido reportados como bons solventes para diversos polímeros conjugados, sejam eles politiofenos, poli(p-fenileno vinilenos), polifluorenos e seus derivados^{59,90}. O 1,2-DCB é um solvente de elevado momento de dipolo e constante dielétrica, sendo um bom candidato para dissolver as moléculas de polímero. Mais ainda, em função do seu elevado ponto de ebulição e baixa pressão de vapor, a evaporação pode ser melhor controlada se comparada a solventes voláteis como clorofórmio, tetrahidrofurano, dentre outros comumente utilizados na preparação de soluções poliméricas. Além da escolha do solvente, outro ponto importante consiste na velocidade com que o solvente é evaporado. A cura do solvente feita bem lentamente, como feita neste trabalho, em 3 dias, evita que frentes de evaporação se formem, levando à formação de inomogeneidades, o que é deletério para a formação de contatos elétricos de qualidade quando Au é evaporado sobre os filmes poliméricos. Ainda assim, comparado ao filme de óxido, houve aumento da rugosidade rms, que pode se dever ao fato que o P3HT, embora regiorregular, apresente regiões com maior e menor compactação, o q pode aumentar a rugosidade, ainda que não exageradamente.

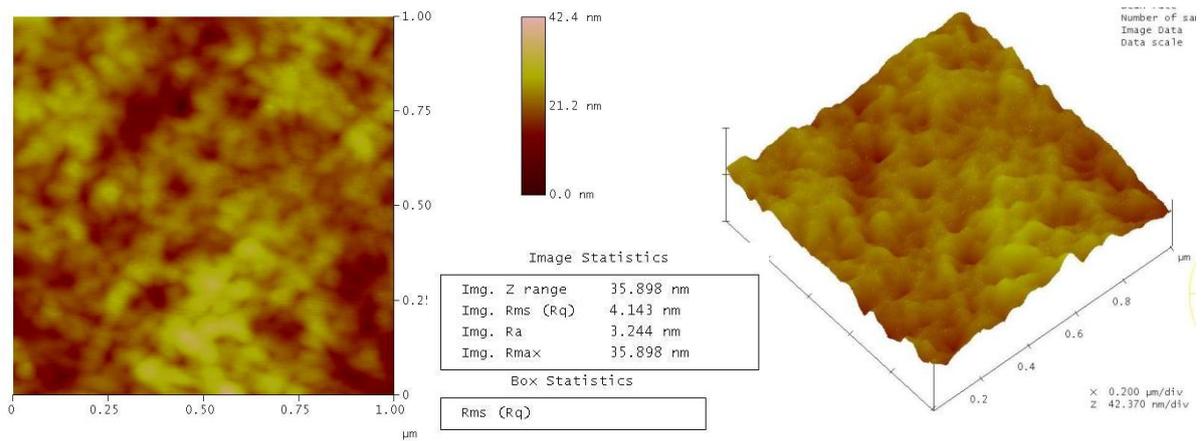


Figura 5.8 - Imagens de AFM para filme de P3HT sobre TiO_2 nanocristalino.

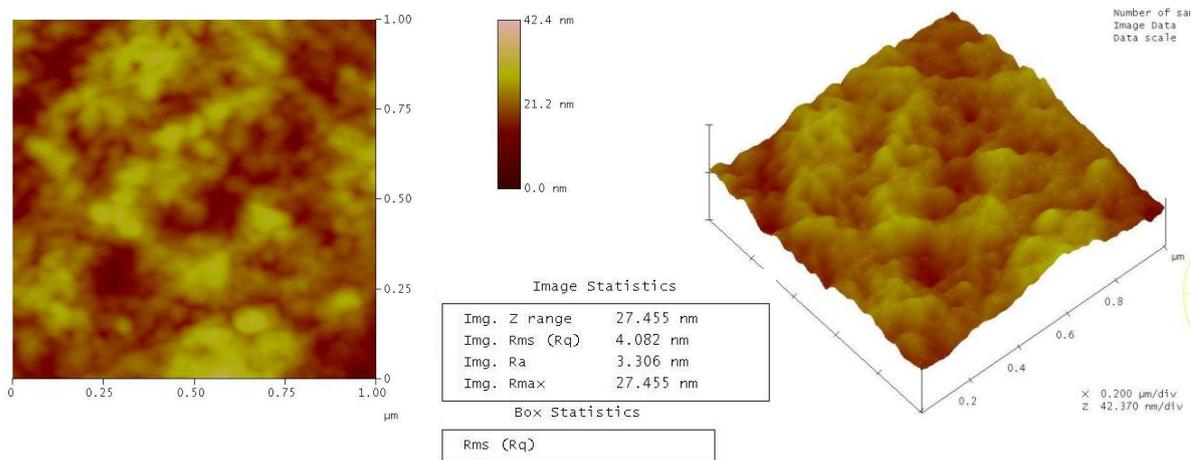


Figura 5.9 - Imagens de AFM para filme da blenda P3HaT:P3HT sobre TiO_2 nanocristalino.

A morfologia dos filmes polímeros sobre o substratos ITO/ TiO_2 é importante, uma vez que para a confecção dos dispositivos é necessária a etapa posterior de evaporação térmica do contato metálico, no caso ouro (Au). Uma superfície mais uniforme e de baixa rugosidade contribui para a obtenção de dispositivos reproduzíveis não apenas em uma mesma lâmina (que contém 3 dispositivos), mas também em diversas lâminas preparadas segundo o mesmo procedimento. Naturalmente o espalhamento dos resultados obtidos dependerá também das condições de preparo do óxido, polímeros e suas dispersões em solventes adequados, bem como condições de acondicionamento destas. Na seção seguinte são exibidos e discutidos os resultados obtidos para os dispositivos utilizando heterojunções dispersas de TiO_2 , P3HT, P3HaT e sua blenda P3HaT:P3HT.

5.3. Caracterização elétrica de dos dispositivos

As curvas J/V para dispositivos ITO/TiO₂/P3HT/Au são exibidas na fig. 5.10 a 5.11. As medidas foram realizadas em 2 momentos: assim que os dispositivos foram elaborados, em março de 2009, e após 6 meses, em setembro de 2009. Ao longo dos 6 meses os dispositivos foram acondicionados em *glove box*, em atmosfera inerte e sob abrigo da luz. Os parâmetros V_{oc} , J_{sc} , FF e η são listados na tabela 5.2. Estas medidas foram feitas em dispositivos sem *annealing* térmico em temperaturas entre (100 – 200)^o C do dispositivo pronto, com a finalidade de comparar estes dados com aqueles obtidos com dispositivos com *annealing*. O tratamento térmico do dispositivo pronto tem duas finalidades: na faixa de temperatura supramencionada, a infiltração do P3HT na matriz de óxido pode ser aumentada²⁷, além de permitir uma melhora na interface polímero/metal⁹⁹.

Na fig. 5.12 são exibidas as curvas para o dispositivo utilizando o P3HT como camada polimérica com o objetivo de estudar o efeito do tratamento térmico pós-produção do dispositivo. Para os resultados obtidos no dispositivo assim que preparado (março de 2009), foi observada V_{oc} de 580 mV, J_{sc} de 0.329 mA.cm⁻², FF de 0.424, com eficiência de conversão de 0,1%. Cabe ressaltar aqui que nenhum corante adicional foi utilizado neste tipo de dispositivo. Os valores estão listados na tab. 5.2.

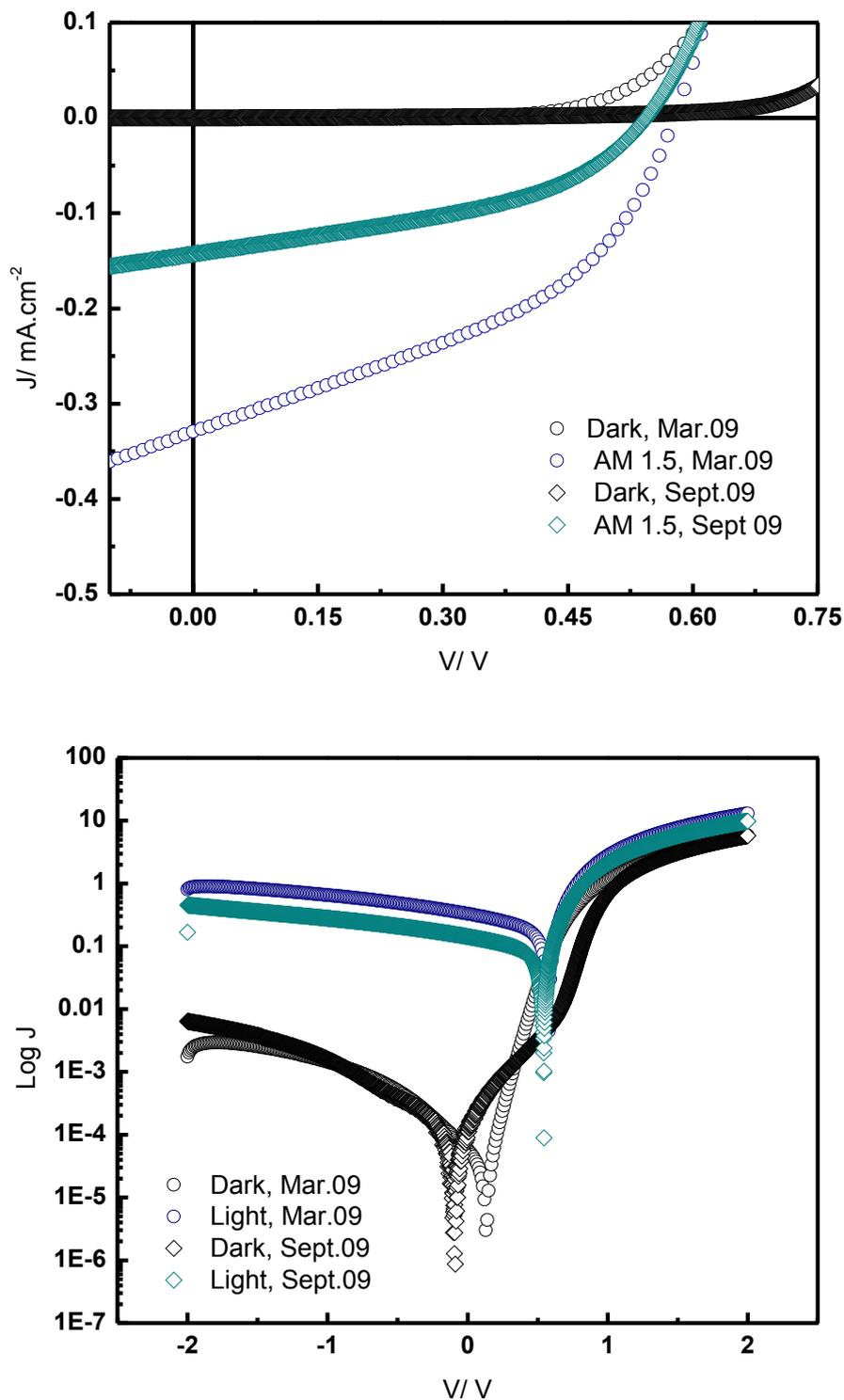


Figura 5.10 - Curvas J/V para dispositivos ITO/TiO₂/P3HT/Au em escala linear (gráfico superior) e em escala monologarítmica (gráfico inferior). Medidas realizadas em março e setembro de 2009.

As amostras foram mantidas no escuro e em atmosfera inerte em uma *glove box* por seis meses, quando foram realizadas mais medidas dc, e surpreendentemente estas células

apresentaram resposta fotovoltaica, conforme exibido na fig. 3.10. A V_{oc} foi de 544 mV, 26 mV a menos que a medida em março; a J_{sc} de $0,142 \text{ mA.cm}^{-2}$ diminuiu substancialmente quando comparada com as medidas feitas seis meses antes. O FF mostrou aumento, com o valor de 0,52. Como houve queda considerável na J_{sc} , a eficiência de conversão também diminuiu para 0,04%. Este comportamento foi também observado para heterojunções dispersas de $\text{TiO}_2/\text{P3OT}$ e $\text{TiO}_2/\text{MDMO-PPV}$ ¹⁰⁰. Segundo resultados exibidos pelos autores, há contrastante diferença de estabilidade entre os 2 tipos de BHJ; os dispositivos mais estáveis foram aqueles que empregam P3OT como HTM; inicialmente a J_{sc} praticamente dobrou, e no tempo transcorrido após este aumento, a J_{sc} diminuiu muito lentamente, e os autores atribuem estes resultados ao fato do P3OT maior estabilidade quando comparado ao MDMO-PPV, embora não se conheça exatamente o motivo desta diferença para os polímeros em questão quando parte de dispositivos fotovoltaicos¹⁰⁰.

Metade das amostras confeccionadas com P3HT foi procedido estudo da variação do *annealing* térmico a 130°C em atmosfera inerte. Os resultados obtidos são mostrados na fig. 5.11. Com o aumento do tempo em que o dispositivo foi mantido a 130°C houve decréscimo de todos os parâmetros avaliados (V_{oc} , J_{sc} , FF e η), conforme listado na tabela 5.2. Este comportamento pode ser devido a mudanças na interface óxido/polímero, por meio um *interplay* de diversas contribuições. O óxido apresenta caráter hidrofílico enquanto o polímero hidrofóbico, e esta repulsão pode ser acentuada em temperaturas elevadas, sendo um problema de molhabilidade. Mais ainda, mudanças conformacionais nas cadeias do P3HT induzida pelo aquecimento são conhecidas para esta faixa de temperatura. O empacotamento π é quebrado quando rrP3HT é aquecido na faixa de $(100 - 200)^\circ\text{C}$, com a espiralamento (*coiling*) das cadeias¹⁰¹. Com isso, há quebra dos comprimentos de conjugação das cadeias, que pode ser observado como um deslocamento para o azul em espectros de absorção no UV/Vis e PL, conforme exibido na fig. 5.12 e 5.13, e os comprimentos onda máximos para absorção e emissão são listados na tab. 5.3.

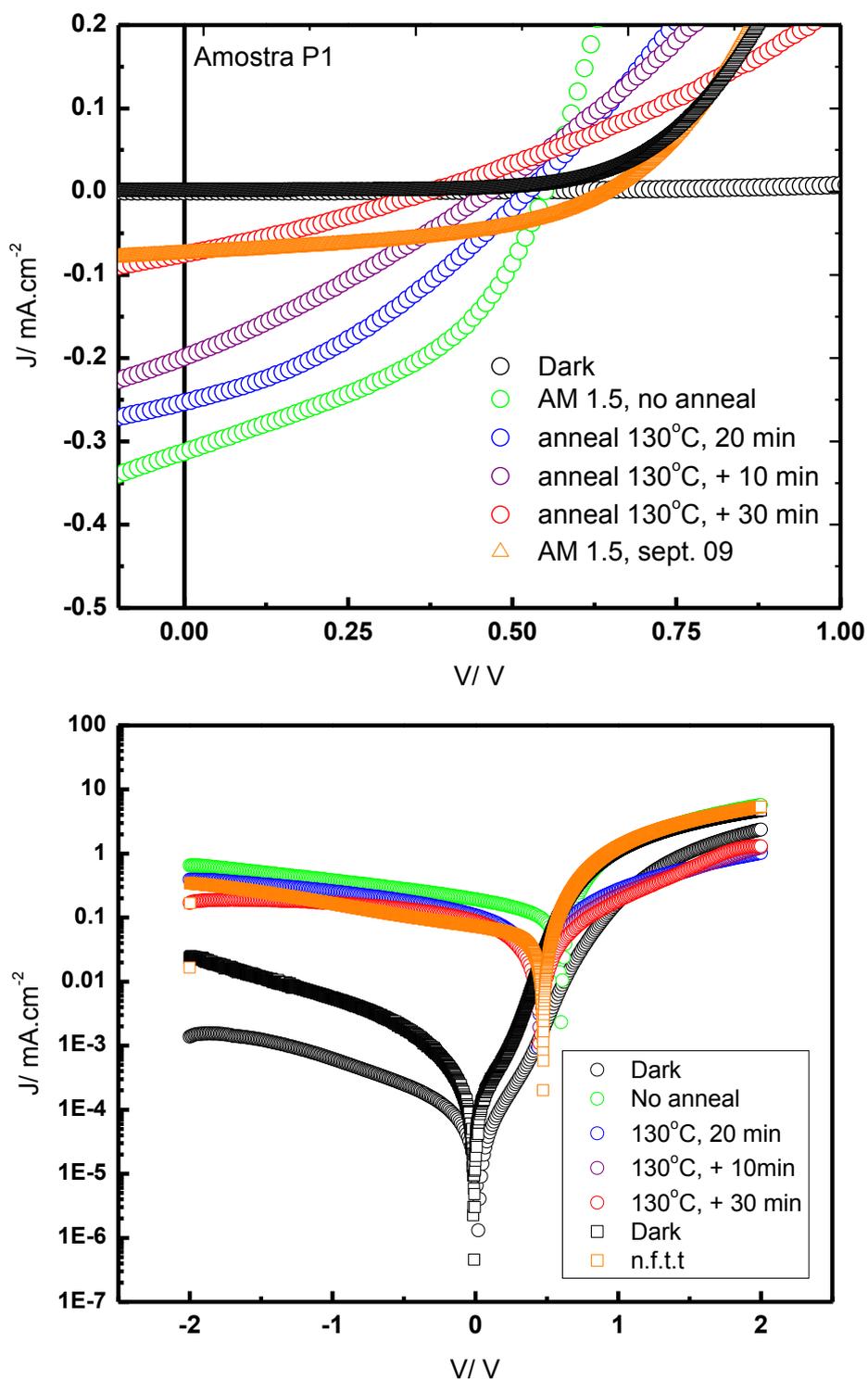


Figura 5.11 - Curvas J/V para dispositivos ITO/TiO₂/P3HT/Au em escala linear (gráfico superior) e em escala monologarítmica (gráfico inferior). Os dispositivos foram medidos antes e após sucessivos annealing a 130°C, em atmosfera inerte, em tempos variáveis (indicados na legenda). Medidas realizadas em março e setembro de 2009.

Tabela 5.2 - Dados das medidas J/V para dispositivos com junção TiO₂/P3HT.

$t_{\text{anneal}}/ \text{min}$	V_{oc}/ V	$J_{\text{sc}}/ \text{mA.cm}^{-2}$	FF	$\eta/ \%$
0	550	0,313	0,424	0,1
20	520	0,253	0,348	0,045
+ 10	470	0,199	0,283	0,026
+ 30	370	0,075	0,289	0,008
6 meses depois	475	0,074	0,5	0,017

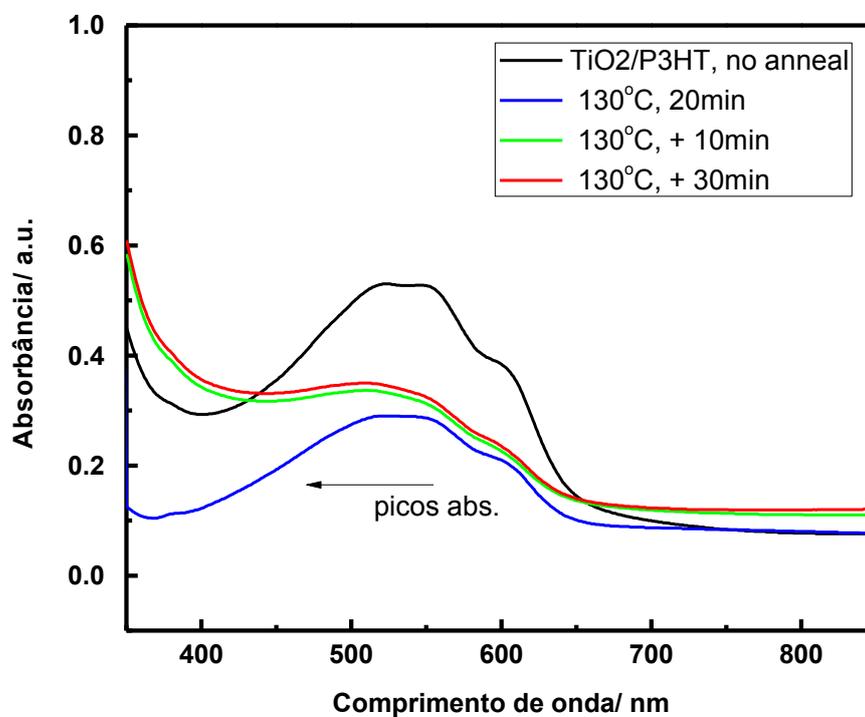


Figura 5.12 - Espectros de absorção para as heterojunções TiO₂/P3HT, a temperatura ambiente e sob aquecimento a 130° C em tempos variáveis.

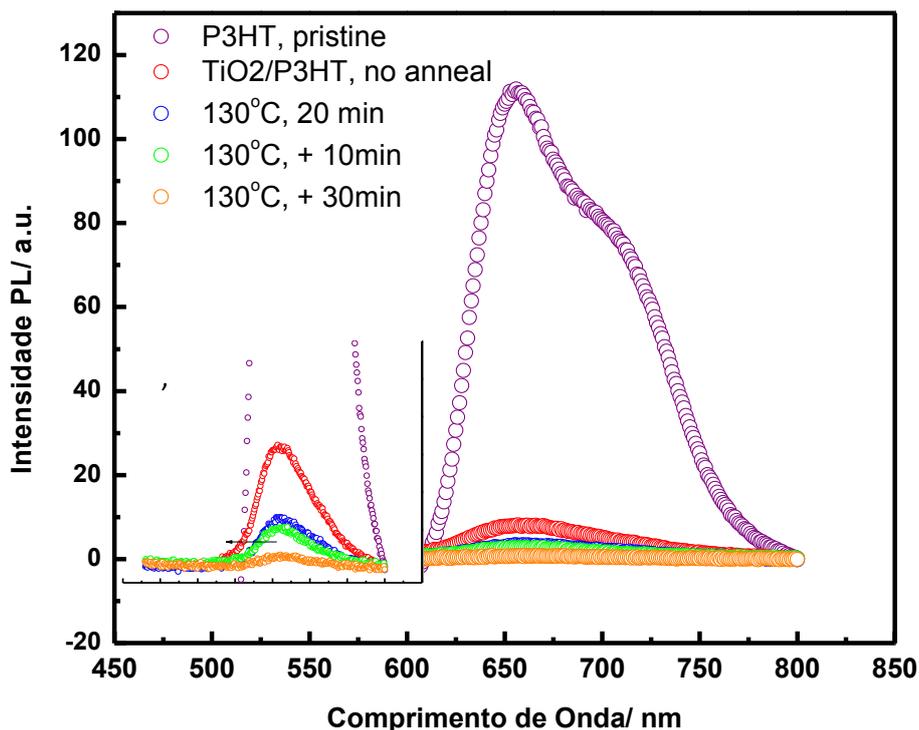


Figura 5.13 - Espectros de emissão ($\lambda_{excitação} = 450nm$) para junções $TiO_2/P3HT$ antes e após annealing a $130^\circ C$.

Tabela 5.3 - Dados dos espectros de absorção no UV/Vis e de fotoemissão para junção $TiO_2/P3HT$.

t_{anneal}/min	Absorção UV/Vis	Fotoemissão
	$\lambda_{m\acute{a}x}/nm$	$\lambda_{m\acute{a}x}/nm$
0	525	656
20	521	656
+ 10	508	655
+ 30	505	653

O deslocamento para comprimentos de onda menores é mais pronunciado nos espectros de absorção que nos de emissão. Entretanto, nos espectros de fotoemissão é nítida a supressão da PL quando comparados a fotoemissão do filme P3HT pristina e da junção $TiO_2/P3HT$, sendo indicativo de dissociação dos éxcitons foto gerados no polímero na interface das 2 fases e injeção de elétrons na BC do óxido.

Dispositivos utilizando o derivado carboxilado do P3HT, o P3HaT, em primeiro momento foram preparados com o polímero dissolvido em solução aquosa. Este polímero é solúvel em solução aquosa básica, e para tanto, foram escolhidas duas bases: hidróxido de potássio, KOH, uma base forte, e amônia 37%, NH₃, uma base fraca. Inicialmente foram utilizadas concentrações de 0,4 mg de base/ 10 mg de polímero/ mL de solução, tendo sido também empregadas concentrações até 10 vezes menores de base (em massa/mL de solução). Na fig. 5.14 são exibidas as curvas J/V para 2 dispositivos obtidos em regimes de elevada concentração de base. O dispositivo que empregou KOH mostrou efeito fotovoltaico, mas com reduzida V_{oc}, de 190 mV, J_{sc} de 0,015 mA.cm⁻², FF 0,307. Os dispositivos preparados com filmes obtidos a partir das soluções aquosas de NH₃ apresentaram retificação, mas nenhum efeito fotovoltaico foi observado. Os resultados são exibidos na fig. 5.15.

Quando o P3HaT é dissolvido em solução aquosa básica, há a reação ácido-base com a dissociação dos grupos carboxilato presentes no polímero e formação do seu sal e água. O grupo carboxilato pode quimiossorver na superfície do óxido, contribuindo para uma interface mais íntima óxido/polímero, além de prevenir o espiralamento das cadeias quimiossorvidas no óxido quando sob aquecimento. Ao adsorver na superfície do óxido, diversos eventos devem ser considerados. Em primeiro lugar, haverá a presença de cátions da base e água. Embora a quimiossorção dos grupos carboxilato seja predominante com a evaporação do solvente, as moléculas de água residuais podem também estar adsorvidas na superfície do óxido. Mais ainda, os cátions provenientes do sal do polímero também estarão presentes na massa polimérica. O raio iônico e carga destes cátions, bem como possíveis interações com o TiO₂, podem influenciar a resposta elétrica observada. No caso específico do K⁺, as curvas J/V apresentam comportamento similar à presença de uma bateria contrária aquela do dispositivo, pensando em um circuito equivalente. Este íon não interage fortemente com o TiO₂, de forma que deve apresentar certa mobilidade iônica no filme polimérica, de maneira análoga àquela observada para íons em soluções estudadas por meio de técnicas condutimétricas^{102,103}.

Para os dispositivos em que os filmes foram obtidos a partir de soluções em NH_{3(aq)} não apresentaram efeito fotovoltaico. Uma possibilidade para isso reside no fato que NH₃ também quimiossorve no TiO₂, preferencialmente via o átomo de nitrogênio **Error! Bookmark not defined.**⁸⁰, podendo ocorrer adsorção competitiva entre esta molécula e os grupos carboxilato no polímero. Em um caso mais extremo, há ainda a possibilidade da superfície do óxido estar predominantemente recoberta com NH₃ adsorvido, de forma que há a formação de uma barreira entre óxido/polímero. Outra possibilidade reside no fato de a quimiossorção de NH₃ deslocar o

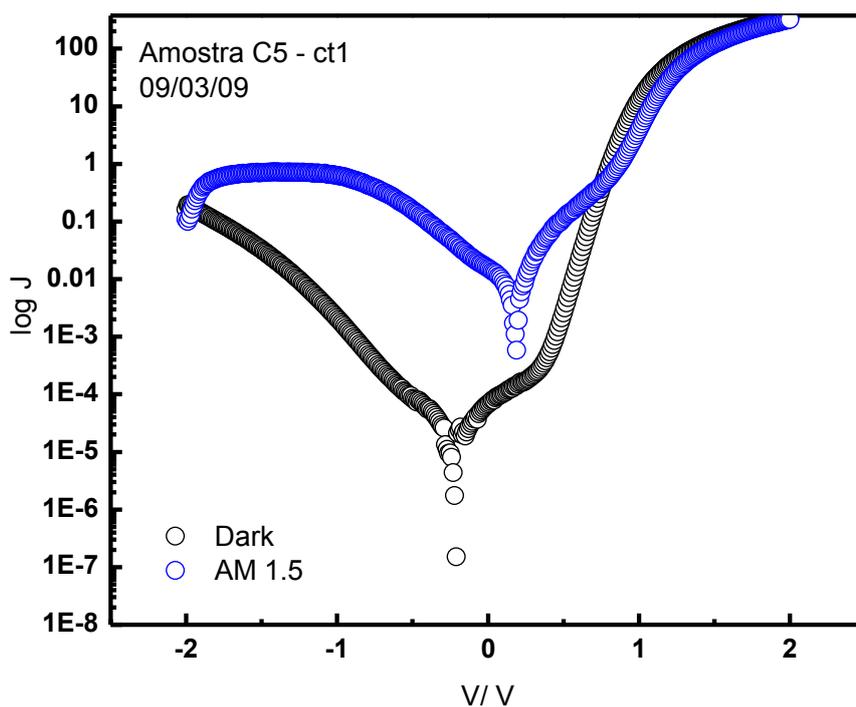
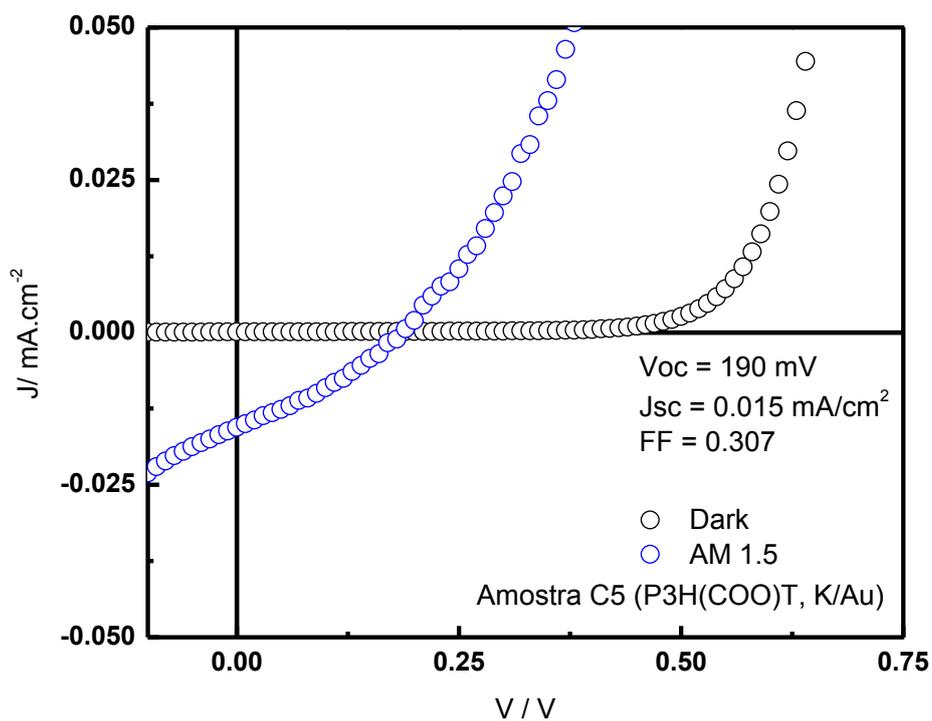


Figura 5.14 - Curvas J/V (escala linear acima, escala monolog abaixo) para dispositivos fotovoltaicos híbridos preparados com P3HaT obtido de sua solução em KOH 0,4 mg/ 10 mg P3HaT/1 mL de solução.

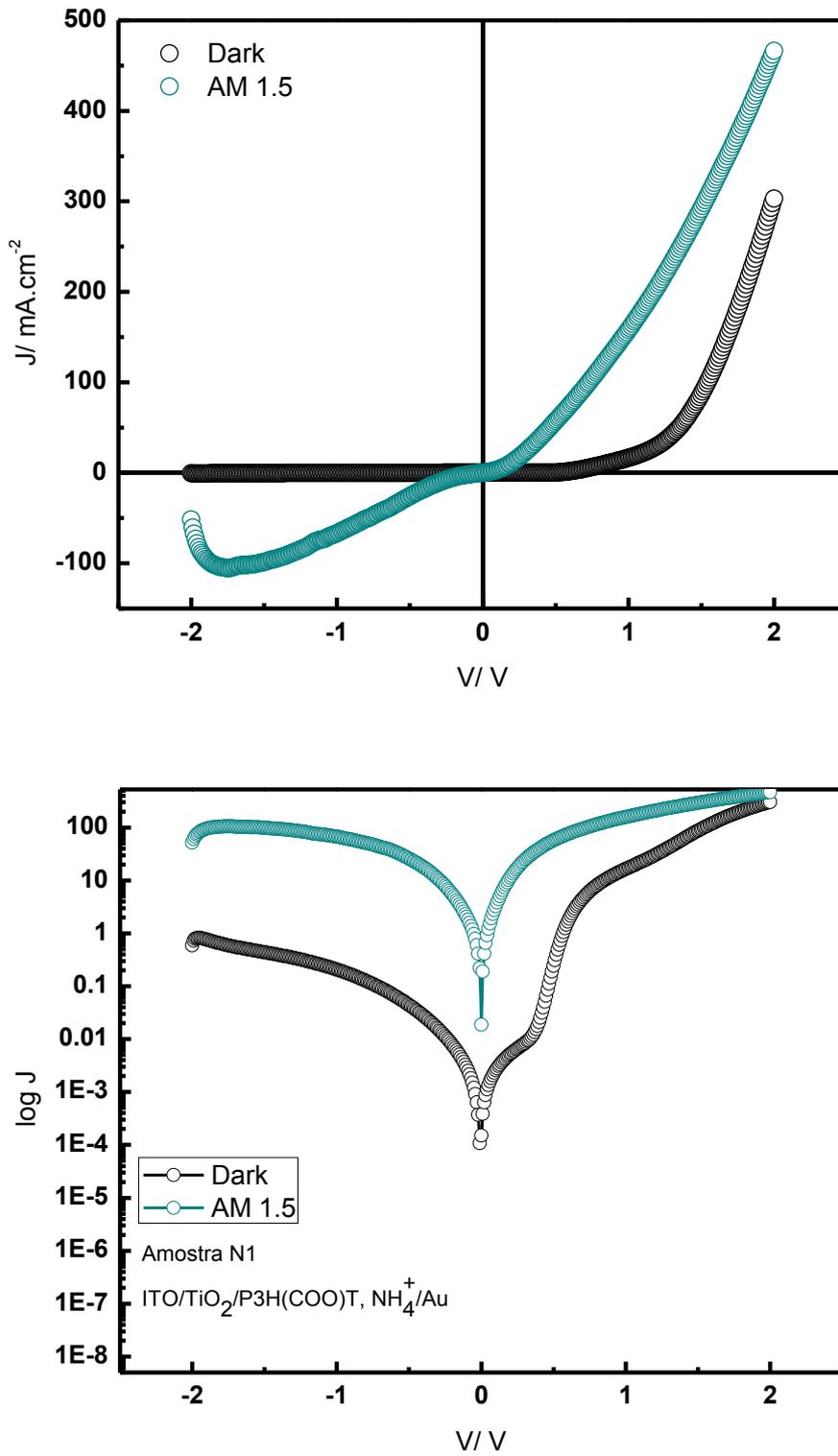


Figura 5.15 - Curvas J/V para dispositivos em que o filme de P3HaT foi obtido a partir de sua solução em 0,4 mg $\text{NH}_3/10$ mg P3HaT/mL de solução.

nível de Fermi do TiO_2 de forma que o *energy offset* é diminuído de tal forma que não é mais observada fotovoltagem.

Frente aos resultados obtidos anteriormente, foram também preparados filmes de P3HaT em outros solventes: etanol, 2-propanol, acetona e 1,2-DCB, no qual foi verificada parcial solubilidade, em razão da auto-dopagem do polímero^{104,105}. Apesar de a solubilidade ter sido de aproximadamente 10-60% da massa inicial adicionada⁵, sendo a menor em EtOH e a maior em 1,2-DCB, os dispositivos elaborados com filmes de P3HaT obtidos destas soluções apresentaram curtos. Os filmes são muito finos e irregulares em sua espessura, aumentando enormemente a probabilidade de curtos TiO_2/Au .

Uma vez que o P3HaT apresentou solubilidade parcial no 1,2-DCB, foi feita a blenda deste com P3HT em solução. Para tanto, foi adicionada 10mg P3HaT:10mgP3HT/mL de 1,2-DCB. A solução apresentou precipitado marrom, devido ao P3HaT não dissolvido, e a solução obtida após filtragem apresenta cor laranja. Os resultados são exibidos na fig. 5.16. As medidas foram feitas incluindo annealing a 130°C, quando realizadas em março 2009. Os dados são listados na tab. 5.4. Com o aquecimento foi observado comportamento distinto daqueles dispositivos de junção $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$. A V_{oc} e o FF aumentam com o aquecimento, indicando melhora do dispositivo, enquanto a J_{sc} não é alterada significativamente, assim como a eficiência de conversão. Os tempos de *annealing* para se observar mudanças nas curvas J/V é significativamente menor quando comparado aos dispositivos com P3HT apenas. Medidas de absorção no UV/Vis e PL são exibidas na fig. 5.18 na tab. 5.5. No UV/Vis verifica-se deslocamento para o azul, porém muito menos significativo que para junções $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$, mesmo para intervalos de tempo maiores (não exibido aqui). Em setembro foram realizadas novas medidas elétricas, e surpreendentemente não apenas há ainda resposta fotovoltaica como também foi verificada melhora na resposta dc, contrária àquela observada para dispositivo contendo como HTM apenas o P3HT.

⁵ Estimativa feita a partir da secagem e pesagem do filtrado insolúvel do polímero. As soluções apresentam precipitado marrom escuro mesmo após dias sob agitação, sob aquecimento até 80°C e em banho ultrassônico, indicando que parte do polímero é insolúvel.

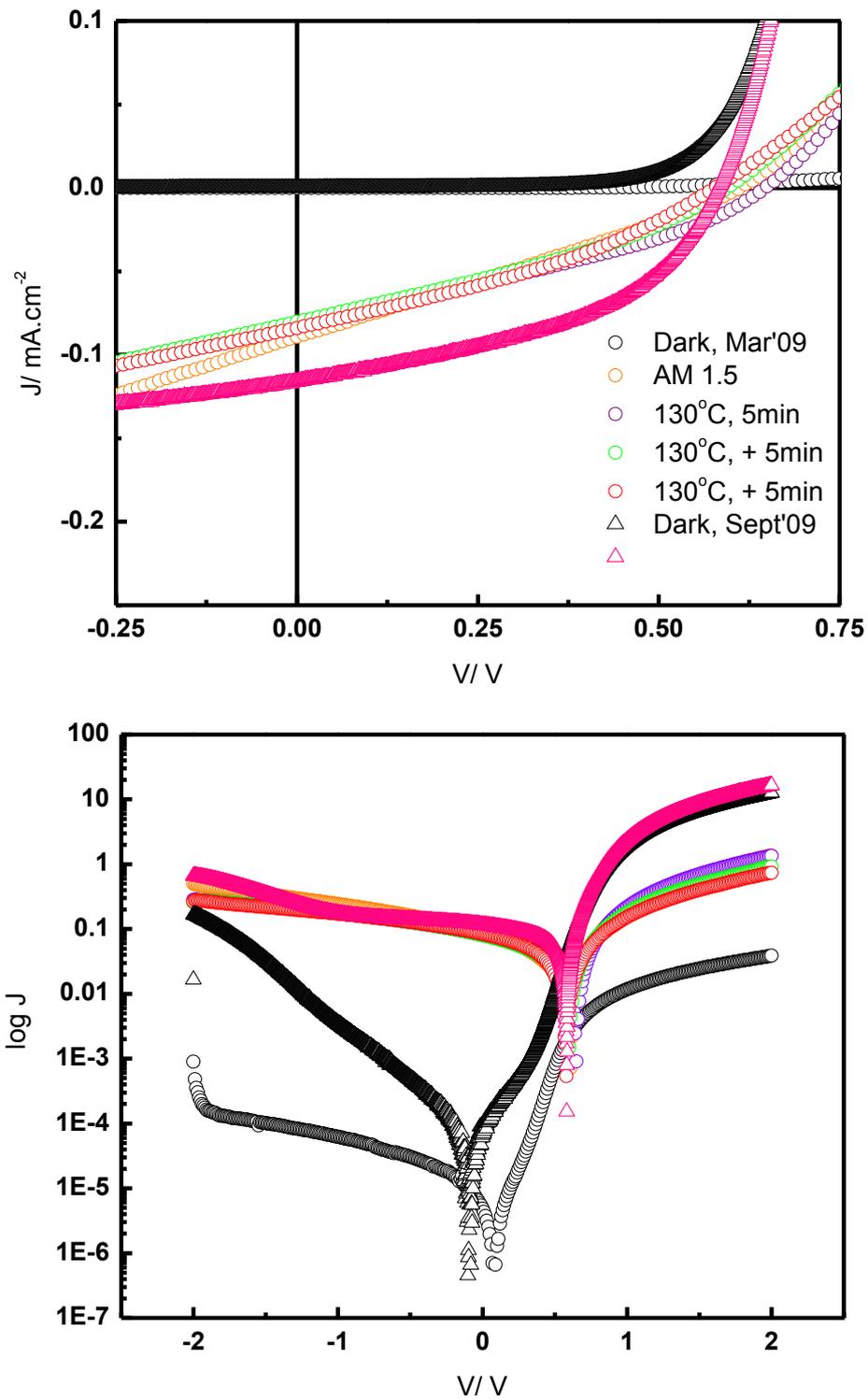


Figura 5.16 - Curvas J/V para dispositivos cuja HTM é composta pela blenda P3HaT:P3HT em 1,2-DCB.

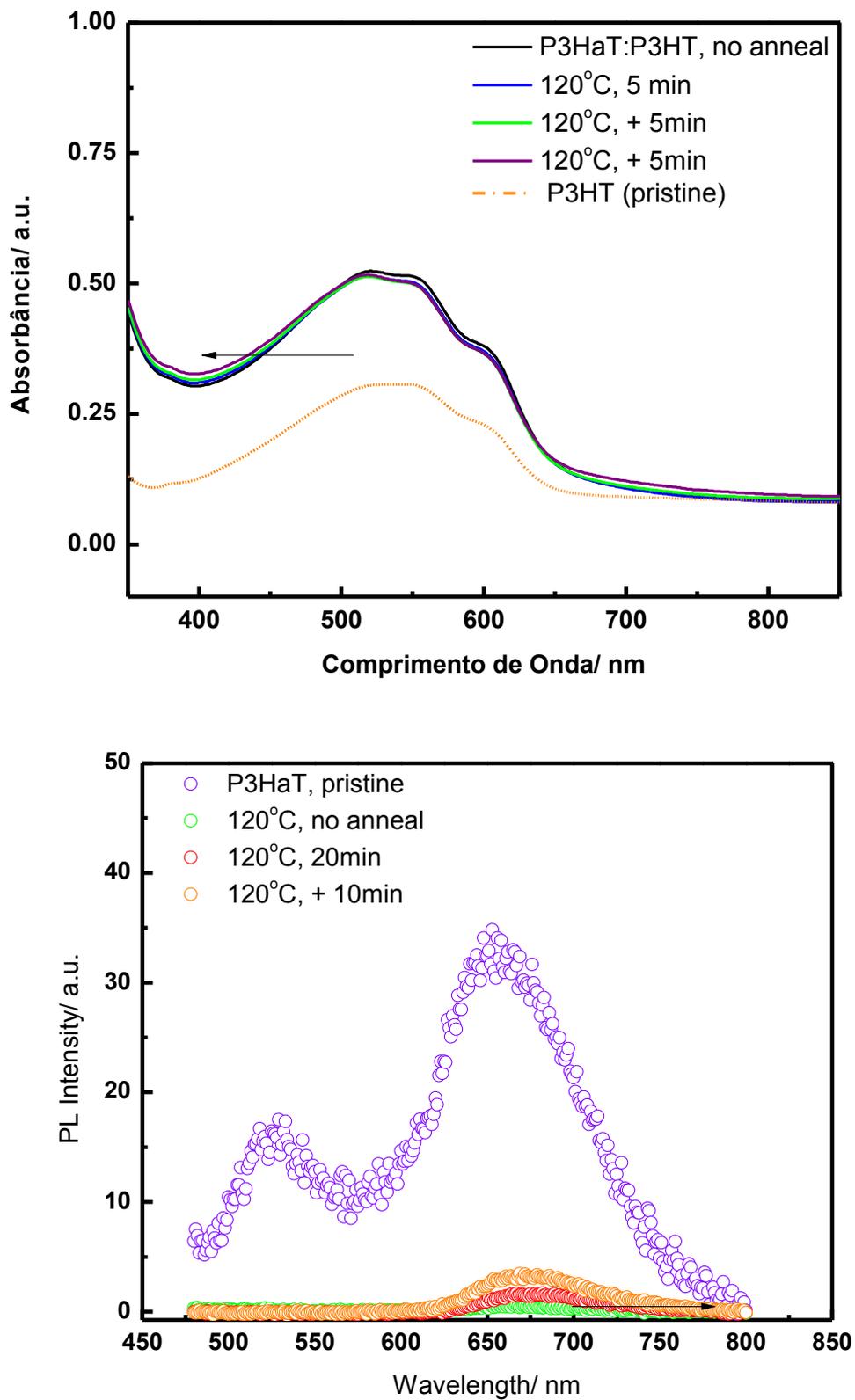


Figura 5.17 - Espectros de absorção no UV/Vis e fotoemissão para junções $\text{TiO}_2/\text{P3HaT}:\text{P3HT}$.

Tabela 5.4 - Parâmetros obtidos das curvas J/V da fig. 3.14 para junção $TiO_2/P3HaT:P3HT$.

$t_{\text{anneal}}/\text{min}$	V_{oc}/V	$J_{sc}/\text{mA.cm}^{-2}$	FF	$\eta/\%$
0	620	0,089	0,271	0,014
5	650	0,081	0,318	0,016
+ 5	600	0,080	0,321	0,015
+ 5	580	0,084	0,333	0,016
6 meses após	583	0,116	0,54	0,03

Tabela 5.5 - Máximos dos espectros de absorção no UV/Vis e fotoemissão para junções $TiO_2/P3HaT:P3HT$ (obtido da fig. 5.15).

$T_{\text{anneal}}/\text{min}$	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$	PL $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$
0	522	650
5	520	658
+ 5	518	660
+ 5	516	662

5.4. Híbridos TiO_2 /Polímero para dispositivos fotovoltaicos

A combinação de óxido metálico com polímeros conjugados consiste em par doador/aceitador de elétrons interessante para aplicações em dispositivos fotovoltaicos. A possibilidade de sintetizar nanopartículas inorgânicas em diversos tamanhos e formas, bem como de obter filmes nanoestruturados, somada ao fato destes óxidos possuírem sítios reativos na sua superfície para a quimiossorção de moléculas orgânicas, torna este um campo de investigação importante para a otimização de células fotovoltaicas híbridas. Diversos trabalhos são focados na elaboração de diferentes materiais, indo desde nanopartículas em diversas formas (bastões, platelets, tetrapods, dentre outros), até a síntese de polímeros conjugados e seus co-polímeros, incluindo questão acerca da separação de fases^{106,107,108,109,110}, mas poucos estudos têm seu foco na interface óxido/polímero^{111,112}. Grupos como carboxilato, éter, dentre outros são conhecidos por interagir com superfícies do TiO_2 . Dispositivos fotovoltaicos híbridos $TiO_2/P3HT$ cujo fotoanodo foi modificado com

compostos organometálicos de Ru(II), como os utilizados na célula de Grätzel, podem ocasionar aumento na corrente de curto-circuito¹¹³, porém as eficiências de conversão não ultrapassam 0,6% mesmo utilizando derivados do PPV¹¹⁴. Uma segunda parte dos trabalhos concentra-se na infiltração dos poros pelo polímero¹¹⁵, e outra na utilização de polímeros hidrofílicos ou com grupos que possam interagir com a superfície hidrofílica do TiO₂^{116,117,118,119}. A motivação de se utilizar compostos oligo- ou poliméricos com grupos que podem promover a quimiossorção destes compostos encontra respaldo no controle da repulsão entre o óxido hidrofílico e o polímero hidrofóbico, com o objetivo de obter melhor interface óxido/polímero. Entretanto, uma série de questões podem ser levantadas com a utilização destes novos materiais.

A estabilidade temporal das amostras elaboradas no presente estudo, bem como as diferenças entre as curvas J/V entre os diferentes tipos de dispositivos merecem menção nesta seção. Em primeiro lugar, as células utilizando apenas P3HT como HTM apresentaram efeito fotovoltaico após seis meses, algo incomum entre dispositivos opto-eletrônicos poliméricos. Poucos resultados similares são descritos na literatura¹⁰⁰, uma vez que os polímeros sofrem fotodegradação, oxidações, dentre outros problemas. Apesar da queda tanto na V_{oc} quanto na J_{sc} , os dispositivos apresentaram uma melhora no FF. O motivo para esta estabilidade ainda não foi explicado, mas uma hipótese razoável consiste no fato da reatividade do polímero ser reduzida quando este se encontra infiltrado em uma matriz porosa de óxido. Mais ainda, é conhecido que os poli(3-alkil tiofenos) são mais estáveis quimicamente que derivados do PPV¹⁰⁰.

Outro ponto interessante foi o aumento da J_{sc} e do FF para dispositivos utilizando a blenda P3HaT:P3HT, ao longo de seis meses. Este fato não tem relatos na literatura. Um dos motivos pode residir na cinética de quimiossorção promovidas pelos grupos carboxilato ser lenta. Ainda existem poucos estudos acerca da quimiossorção de moléculas em superfícies do anatase, sendo a maioria teóricos. Comparando com estes estudos, de fato moléculas contendo grupos -COOH adsorvem no anatase, e um dos modelos que podem ser usados nesta extrapolação consiste no estudo na adsorção do ácido bi-isonicotínico em TiO₂¹²⁰. Este ácido é um dos componentes de moléculas de corantes organometálicas de Ru(II), similares àqueles da célula fotoeletroquímica de Grätzel. A ligação dos grupos carboxilato segue a mesma tendência que para ácidos carboxílicos como o ácido fórmico e acético, onde o grupo carboxil atua como um ligante bidentado em dois sítios de Ti vicinais, conforme exibido na fig. 5.18.

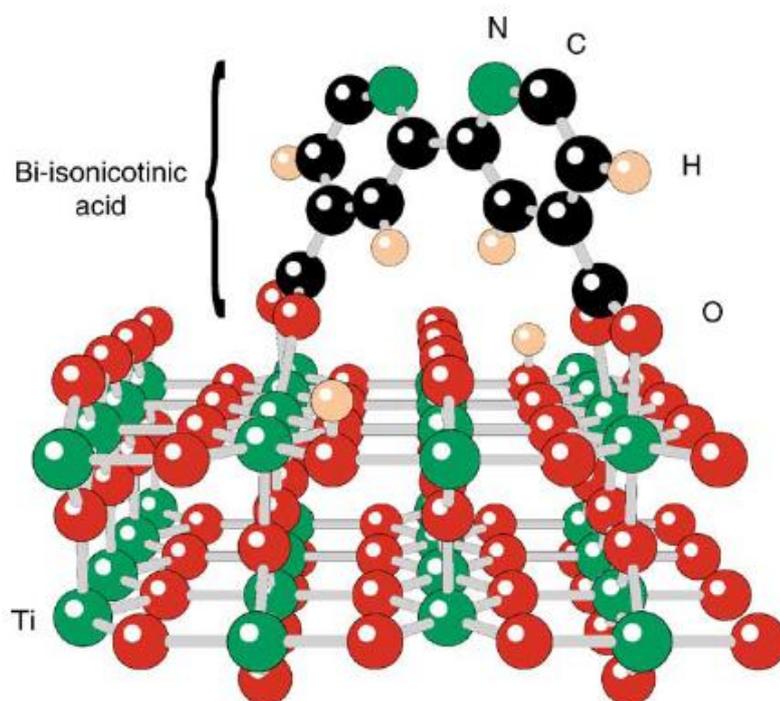


Figura 5.18 - Estrutura calculada para o ácido-bis-isonicotínico adsorvido em TiO_2 ¹²¹.

A diferença é que no caso do presente estudo existem anéis tiofênicos no lugar dos grupos bipyridil, de interesse para comparação aqui o grupo carboxilato da molécula interagindo com a superfície do TiO_2 .

A fig. 5.20 mostra o diagrama de bandas para dispositivos fotovoltaicos híbridos apresentados aqui neste estudo, em condições de banda plana. Com a iluminação, os éxcitons fotogerados podem ser dissociados na interface óxido/polímero, com a injeção de elétrons na BC do TiO_2 , que são ejetados pelo ITO, enquanto os buracos são transportados pela camada polimérica até serem ejetados no eletrodo de Au. O limite para a V_{oc} observada depende da diferença de energia entre os níveis de quasi-Fermi do óxido e do polímero. Considerando as energias do topo da BV e base da BC para o TiO_2 (BV = 7,0 eV; BC = 4,2 eV) e para o P3HT (5,3 eV e 3,1 eV, respectivamente)⁶.

⁶ Determinados por voltametria cíclica, não exibidos aqui.

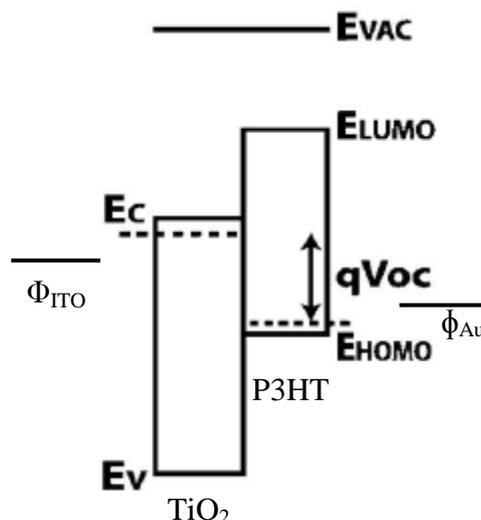


Figura 5.19 - Representação esquemática do diagrama de bandas para dispositivos de junção TiO_2 /Polímero em condições de banda plana (assumido estar próximo a condição de V_{oc}). Os quasi-níveis de Fermi estão representados pela linha pontilhada.

Ao comparar as correntes no escuro e sob iluminação para dos dispositivos com TiO_2 /P3HT e TiO_2 /P3HaT:P3HT, é possível perceber que o deslocamento na corrente de escuro segue tendência similar à corrente sob iluminação, conforme exibido na fig. 5.21. Para todos os dispositivos as curvas têm formato similar. Com P3HT como camada polimérica o deslocamento das curvas J/V com o tempo no escuro praticamente não foi deslocado, ao passo que sob iluminação houve decréscimo de 75 mV na V_{oc} observada quando sob iluminação. Nos dispositivos com a blenda P3HaT:P3HT verifica-se que a curva após 6 meses apresenta deslocamento na direção catódica (potenciais menos positivos) tanto para as correntes de escuro quanto um deslocamento 70 mV na V_{oc} observada. Mais ainda, comparando os resultados dos 2 tipos de dispositivos, aqueles em que a blenda foi utilizada a V_{oc} foi maior em ~100 mV para os dispositivos contendo o derivado carboxilado.

Uma explicação plausível reside no fato que a adição do derivado carboxilado P3HaT introduz dipolos provenientes do grupo carboxilato presente nas ramificações, que desloca os quasi-níveis de Fermi^{67,122}, alterando a V_{oc} observada. Além disso, é importante também considerar que o momento de dipolo do grupo carboxilato aponta em direção oposta ao do anel tiofênico. Desta forma, o grupo carboxil pode ter sua afinidade eletrônica reduzida quando comparado caso o monômero contivesse grupos retiradores de elétrons⁸⁵. Isso pode significar que os dipolos podem estar apontando do TiO_2 , conforme ilustrado na fig. 5.20. Resultados encontrados com derivados do ácido benzóico com grupos retiradores e doadores

de elétrons em filmes de titania também seguem a mesma tendência observada neste trabalho^{77,123}. A explicação para a diferença entre as fotovoltagens observadas nos diferentes dispositivos podem também fornecer subsídios para explicar as J_{sc} apresentarem menor intensidade para os dispositivos quem contém a blenda, quando comparados com os que contém apenas P3HT. Conjuntamente com os dados de atenuação da PL, é possível perceber a eficiência de *quenching* é maior para as junções $TiO_2/P3HT$ que para $TiO_2/P3HaT:P3HT$, o que sugere que mais éxcitons são separados nos primeiros dispositivos. Para os dispositivos com P3HT apenas, a J_{sc} diminuiu drasticamente, indo de $0,313 \text{ mA/cm}^2$ para $0,075 \text{ mA/cm}^2$ após 6 meses. Por outro lado, para os dispositivos com blenda P3HaT:P3HT houve aumento de $0,084 \text{ mA/cm}^2$ para $0,116 \text{ mA/cm}^2$ para o mesmo intervalo de tempo entre as medidas.

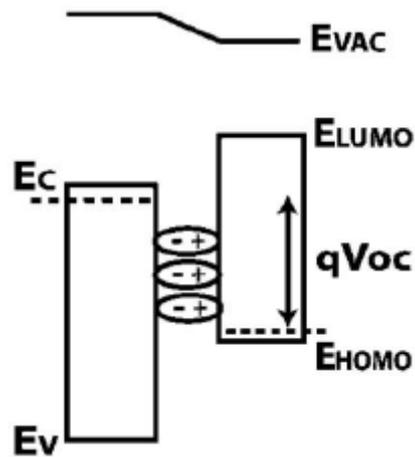


Figura 5.20 - Representação esquemática do diagrama de bandas para dispositivos de junção $TiO_2/Polímero$ em condições de banda plana (assumido estar próximo a condição de Voc) onde os dipolos apontando do óxido. Os quasi-níveis de Fermi estão representados pela linha pontilhada

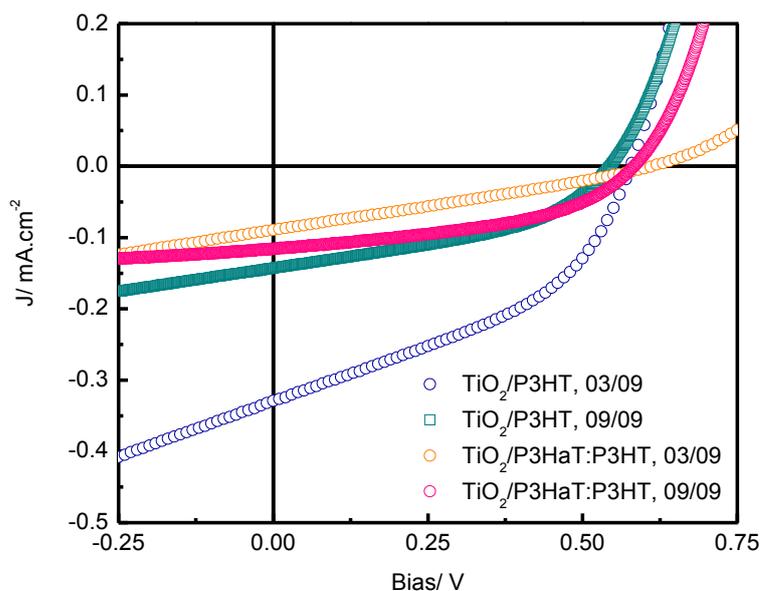
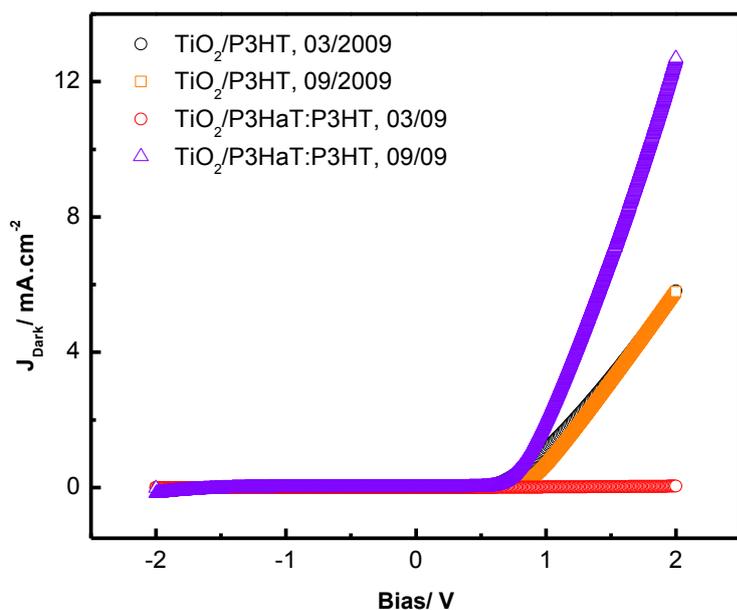


Figura 5.21 - Curvas J/V (a) no escuro e (b) sob iluminação para dispositivos híbridos com P3HT e com blenda P3HaT:P3HT, assim que feitos (03/2009) e seis meses após (09/2009).

Outro ponto interessante que os resultados obtidos nas medidas de UV/Vis e PL fornecem informações a respeito da conformação das cadeias do polímero e seu comportamento quando submetido a aquecimento. O deslocamento para o azul é mais pronunciado para junções $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ que para junções óxido/blenda. Além do aumento da repulsão induzida por aquecimento entre a superfície do óxido, hidrofílica, e o filme polimérico, hidrofóbico, é preciso levar em consideração as mudanças conformacionais

observadas em filmes de poli(3-alkil tiofenos) ¹²⁴. As configurações possíveis dependem do grau de liberdade de rotação a ligação interanular. Filmes pristina destes polímeros a temperatura ambiente apresentam considerável grau de empacotamento π , que é tanto maior quanto mais regioregular for o polímero ¹⁰¹. Em caso extremo, as cadeias empacotam em uma conformação dita *rod-like*, como a figura 5.23 (a), e o filme apresenta regiões de elevada cristalinidade. Como consequência, há a existência de longos comprimentos de conjugação e absorção em comprimentos de onda maiores. Por outro lado, considerando um *melt* deste polímero ou uma solução deste, há liberdade de rotação com relação à ligação interanular, de forma que ocorre o espiralamento das cadeias, como ilustrado na fig. 5.22 (c), em que as cadeias assumem conformação do tipo *coiled-like*. Com o comprimento de conjugação reduzido, verifica-se deslocamento para regiões de menor comprimento de onda. Em filmes há certo grau de agregação, quando sob aquecimento as cadeias possuem limitado grau de liberdade, de forma que os anéis tiofênicos ficam estrelados com relação aos demais, como uma conformação intermediária entre (a) e (c). Com o aumento do tempo em que as amostras são mantidas sob aquecimento pode ocorrer aumento da extensão de regiões que há cadeias mais espiraladas.

O deslocamento para o azul ocorre em todos os sets de amostras, mas é bem menos evidente nas junções $\text{TiO}_2/\text{P3HaT}:\text{P3HT}$, pois verificam-se dois processos ocorrendo simultaneamente que competem entre si: o espiralamento das cadeias e a quimiossorção dos grupos carboxilados das cadeias, que pode ser aumentado quando sob aquecimento. A título de comparação, foram são exibidos na fig. 5.23 espectros de absorção e de emissão para soluções de P3HT e da blenda P3HaT:P3HT variando o tempo de aquecimento a 130°C , e os comprimentos de absorção/emissão podem ser encontrados na tab. 5.6. Conforme é possível verificar, quando aquecidas é observado o deslocamento para o azul, que, em virtude do espiralamento das cadeias de polímero é diminuído o comprimento de conjugação. Após o aquecimento as soluções foram resfriadas a 0°C , e os picos são deslocados para o vermelho, mostrando que em solução este é um processo reversível, desde que não se observe em meios propícios à oxidação da cadeia polimérica.

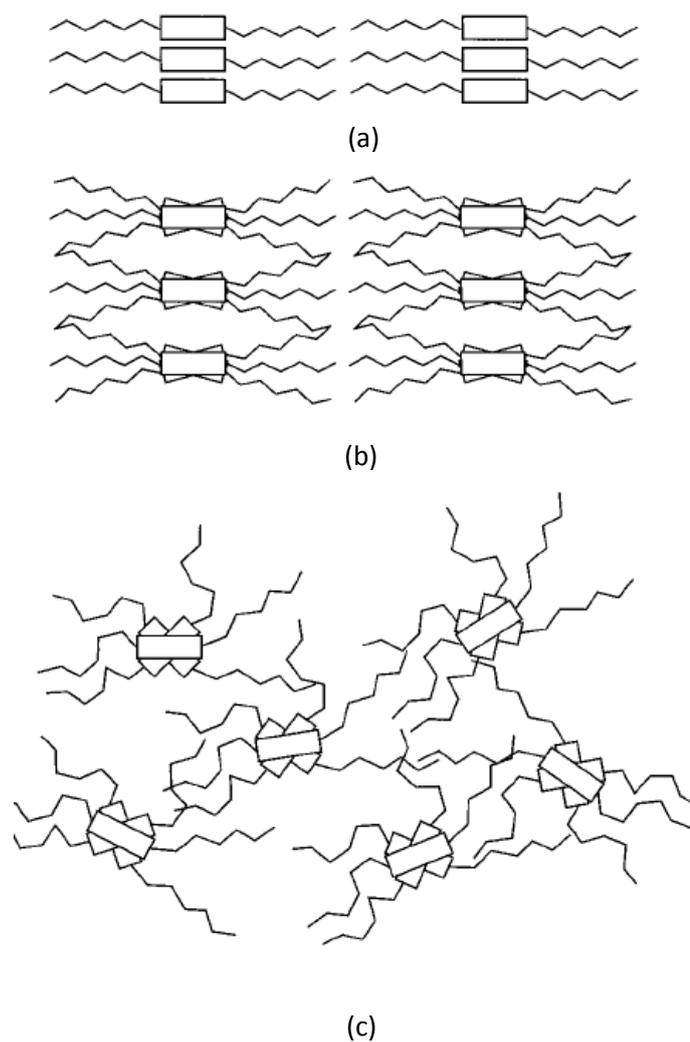


Figura 5.22 - Representação pictórica das possíveis conformações em poli(3-alkil tiofenos): (a) na fase cristalina, em que há considerável empacotamento π ; (b) fase quasi-ordenada, na qual o processo de espiralamento das cadeias se processa em limitada extensão e (c) fase desordenada, em que as cadeias apresentam a conformação do tipo coiled. Os retângulos representam os anéis tiofênicos enquanto as ramificações alquil (no caso hexil) são as ramificações saindo dos retângulos.

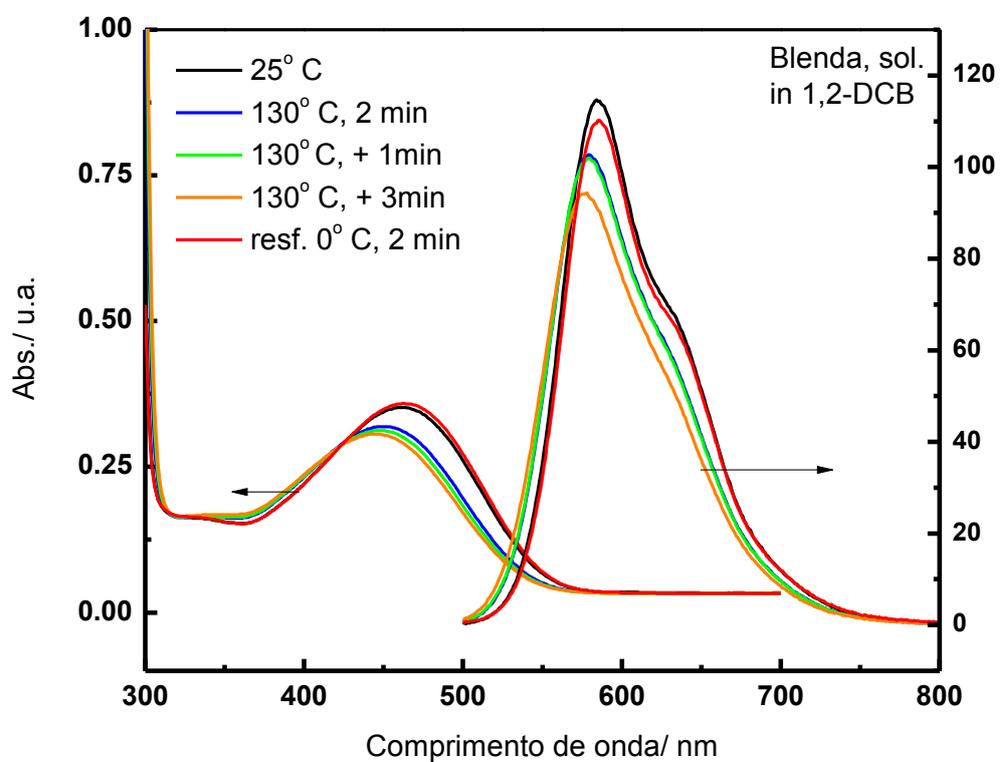
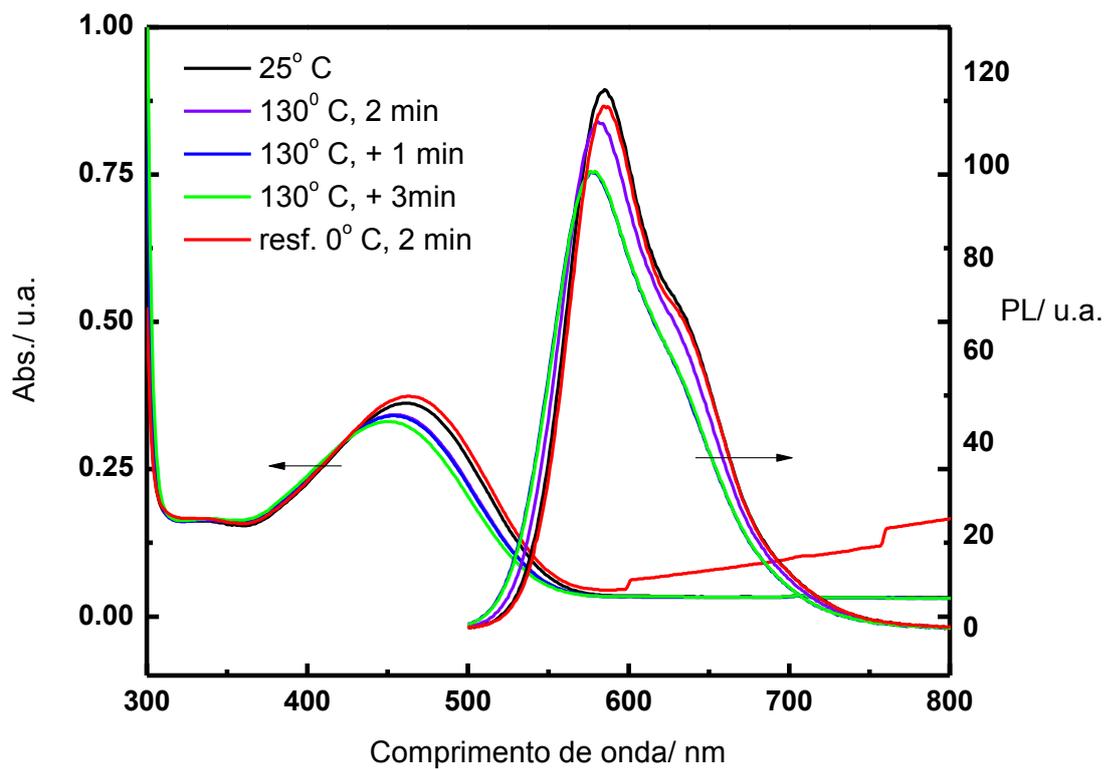


Figura 5.23 - Espectros de absorção e emissão para soluções de (a) P3HT e (b) P3HaT:P3HT. Espectros obtidos à temperatura ambiente, sob aquecimento a 130°C em tempos variáveis e depois sob resfriamento.

Tabela 5.6 - Máximos de absorção e emissão para as solução da fig. 5.26.

Solução	T/ ° C	λ_{Max} absorção/ nm	λ emissão/ nm
P3HT	25	459-464	585
	130, 2'	451-458	581
	130, + 1'	452-455	581
	130, + 3'	448-452	576
	0° C, 2'	462-464	587
P3HaT:P3HT	25	459-464	584
	130, 2'	446-454	579
	130, + 1'	444-451	579
	130, + 3'	441-448	578
	0, 2'	462-463	585

Finalmente, com o intuito de avaliar a extensão da infiltração do polímero no filme nanocristalino, imagens de MEV das crio-fraturas dos dispositivos foram feitas. Após manter os dispositivos por 1h em $N_2(l)$, os dispositivos foram fraturados. As imagens são exibidas na fig. 5.24. Nas imagens é possível verificar o filme de TiO_2 compacto sobre o vidro (filme mais claro, espessura 100nm), a junção óxido nanocristalino/polímero e a *top layer* de polímero. A partir das imagens não é possível concluir até que profundidade do filme de TiO_2 nanocristalino (espessura de 350 nm) o polímero infiltrou. Apesar de parecer que houve infiltração em mais de 50% do filme, é importante ressaltar que os polímeros utilizados são extremamente macios e podem não ter sido devidamente fraturados mesmo quando congelados à temperatura do N_2 líquido. Desta forma, medidas de SIMS podem ser utilizadas para comparar com estes resultados e certificar, a partir dos tempos de detecção para elementos Au, C, Ti e Si, a profundidade que os polímeros conseguem infiltrar.

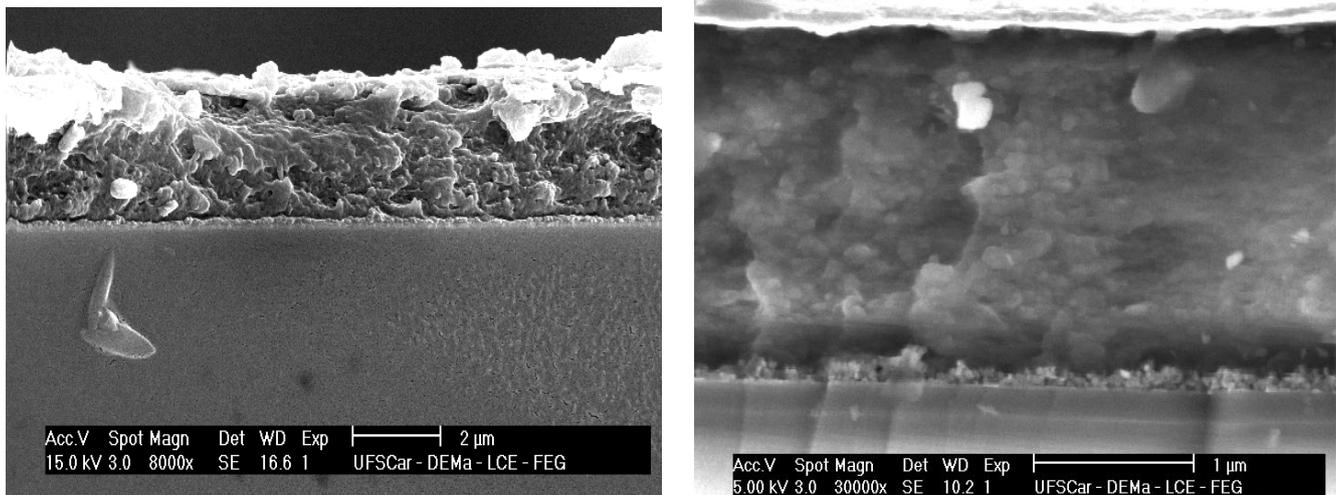


Figura 5.24 - A *esquerda*: Imagem MEV da criofratura para $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$; A *direita*: imagem MEV para criofratura $\text{TiO}_2/\text{P3HaT}:\text{P3HT}$.

Com os resultados experimentais obtidos o presente momento foi possível não apenas estudar aspectos importantes relacionados ao processamento e técnicas de elaboração de filmes finos e dispositivos fotovoltaicos de junções de variados tipos e empregando diversos materiais orgânicos e inorgânicos, mas também de propor métodos originais de elaboração de dispositivos que apresentaram resultados bastante promissores. usufrua o melhor das 2 metodologias de elaboração de camadas ativas com o objetivo de obter um dispositivo fotovoltaico que permita o controle fino da interface $\text{TiO}_2/\text{polímero}$, fato que até o presente momento tem sido um dos maiores desafios na pesquisa em fotovoltaicos poliméricos híbridos. Neste sentido, a melhor compreensão da interface óxido/polímero consiste em uma das fronteiras no campo dos dispositivos fotovoltaicos híbridos, e este é um dos temas endereçados na presente tese. Medidas de impedância estão sendo conduzidas com o objetivo de obter mais informações neste quesito.

CAPÍTULO VI - CORANTE INSPIRADO EM CORANTES NATURAIS

As ftalocianinas, bem como as porfirinas, consistem em uma classe de compostos com elevado potencial como foto- e eletrocatalisadores para conversão de energia ¹²⁵. Estas moléculas apresentam cores intensas, são fotoquimicamente estáveis e apresentam comportamento eletroquímico variável. Dentre diversas metaloftalocianinas, a ftalocianina de zinco (ZnPc) tem atraído interesse para aplicações como material ativo em dispositivos fotovoltaicos devido ao seu comportamento eletro- e fotoquímico ¹²⁶, além de poder ser utilizado como fotossensibilizadores para redução catalítica de metilviologênio (*methylviologen*, MV) e de água ^{127,128}. Porém, em virtude de sua solubilidade limitada em boa parte dos solventes conhecidos, suas aplicações em química de solução ficam limitadas. É conhecido que ZnPc pode ser encontrado em solução quando na presença de solventes ou ligantes que participam de coordenação axial, como piridina, imidazol e cianeto. Neste contexto, é proposto neste capítulo a utilização do piridin-3-ácido propiônico como um modificador de interface com o objetivo de obter junções TiO₂/ZnPc e TiO₂/ZnPc/P3HT.

6.1 Compostos orgânicos condutores

Além dos polímeros conjugados, moléculas orgânicas de baixo peso molecular (*low molecular weight molecules*, LMW) também se apresentam como compostos cujas propriedades físico-químicas e elétricas os tornam materiais interessantes como camada ativa em dispositivos opto-eletrônicos. A descoberta dos chamados *metais orgânicos*, como os complexos de transferência de carga (CTC) entre as moléculas de tetratiofulvaleno (TTF) e o tetracianoquinodimetano (TCNQ) com condutividade elétrica da mesma magnitude do Ge ¹²⁹, complexos macrocíclicos poliméricos condutores, constituídos por porfirinas e ftalocianinas ligados por meio de ligantes via pontes μ - entre diferentes macrociclos ¹³⁰, servem de inspiração para a síntese de novos compostos conjugados para aplicações em dispositivos. Em comum estes compostos apresentam diversas ligações σ e π alternadas, aromaticidade de Hückel, elevados coeficientes de absorção na região do visível do espectro eletromagnético. Mais ainda, em virtude na sua estrutura, estas LMW apresentam forte empacotamento π quando sob a forma de filmes finos, permitindo sua obtenção sob a forma de cristalitos. Em particular, as ftalocianinas se apresentam como moléculas interessantes, tendo em vista que devido à sua estrutura química planar ser similar à de porfirinas, a elevada estabilidade

química, cores intensas somadas às suas propriedades elétricas e catalíticas, as ftalocianinas têm sido objeto de estudo intenso desde a sua síntese por Linstead em 1934^{131,132}. Esta categoria de compostos químicos apresenta grande similaridade àqueles encontrados em sistemas fotossintéticos encontrados nas plantas, os quais podem inclusive servir de inspiração para a síntese de compostos para células solares.

A fase clara da fotossíntese envolve processos de transferência ressonante de energia e de carga via clorofilas, luteína, beta-carotenos, dentre outras corantes orgânicos⁴³, exibidas na fig. 6.1. Estes pigmentos apresentam elevados coeficientes de absorvidade molar ($\epsilon \geq 10^4$) devidos aos grupos cromóforos isoprenóides e poucas perdas por fluorescência *in vivo*.

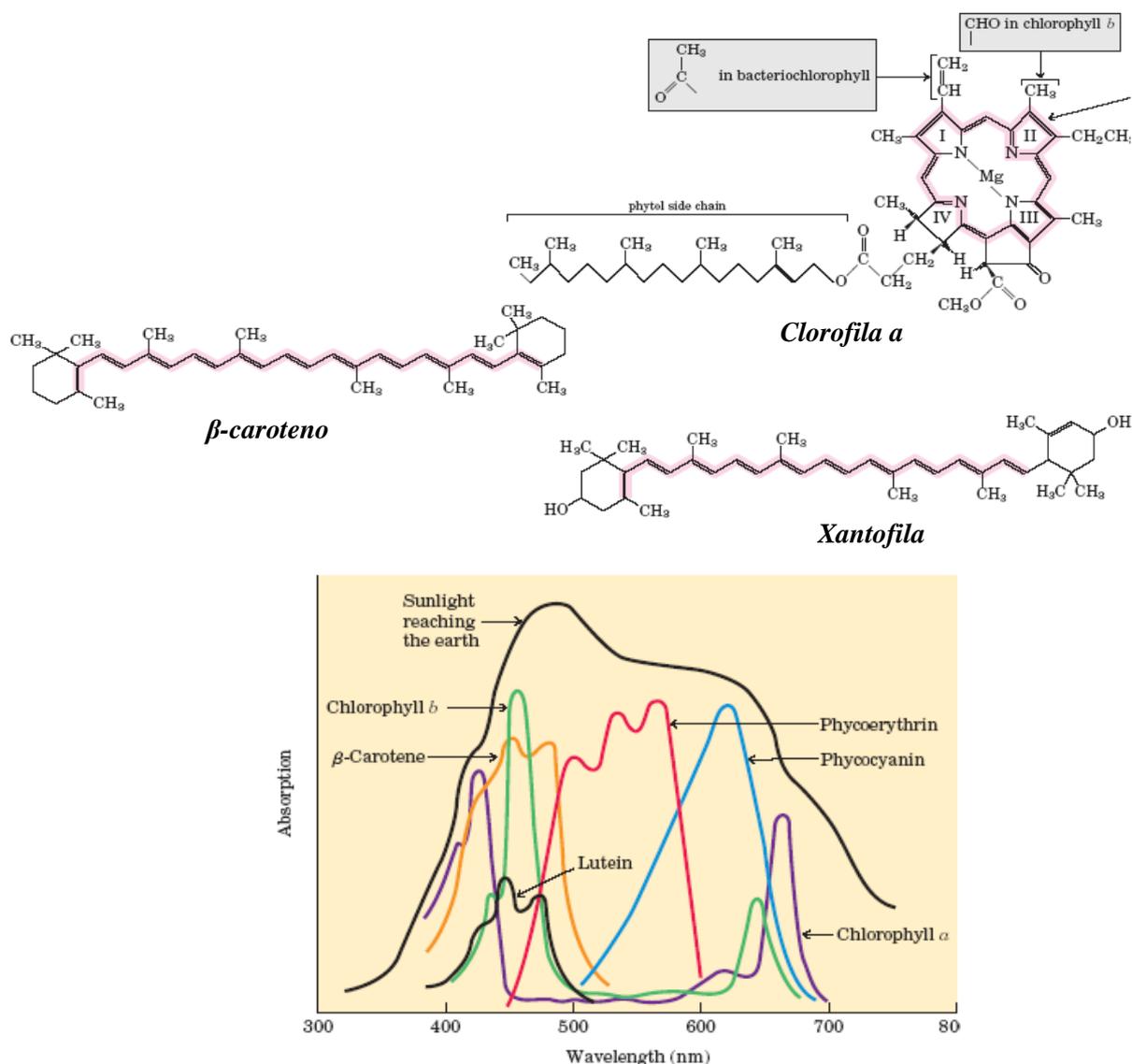


Figura 6.1 - Corantes encontrados em sistemas fotossintéticos: clorofilas, β -caroteno e xantofila, e seus espectros de absorção com relação ao espectro solar⁴³.

A fase clara da fotossíntese consiste na captação da luz incidente e cuja finalidade é obter elétrons para a próxima fase. As clorofilas são os corantes predominantes nas organelas de células vegetais chamadas cloroplastos. Quando sob iluminação, há a formação de éxcitons, cuja energia da excitação se processa via transferência ressonante de energia (*energy transfer, ET*)⁴³, que segue a teoria de Förster¹³³. Para que a transferência possa ocorrer, é necessário atender ao requisito que o dipolo de transição para emissão da molécula no estado excitado, D^* , seja ressonante com o dipolo de transição para a absorção na molécula A que se encontra no estado fundamental, segundo uma “reação” do tipo $D^* + A \rightarrow D + A^*$, sendo uma transição do estado excitado de uma molécula para outra, cuja probabilidade para que ocorra é proporcional à R_{D-A}^{-6} ¹³³. Em uma breve e simplificada descrição do processo, o éxciton fotogerado nas clorofilas e demais pigmentos é transferido entre diversas moléculas de corantes vegetais, até atingir um centro reator no centro do cloroplasto, conforme ilustrado na fig. 6.2(a). Nas clorofilas, cujo grupo funcional associado à formação e transferência de éxcitons é o grupo prostético porfirínico contendo íon de Mg^{2+} . Neste centro há uma molécula de clorofila “ensanduichada” entre um complexo aceitador e outro doador de elétrons, onde ocorre a separação de cargas, dando início ao fluxo de elétrons necessários para a continuação da fotossíntese⁴³.

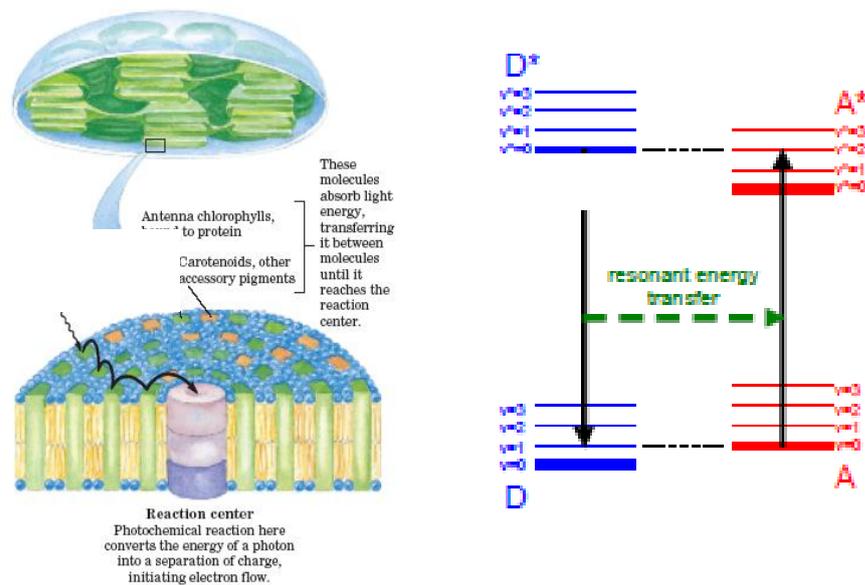


Figura 6.2 - (a) Desenho representando as estruturas encontradas nos tilacóides de células vegetais, onde há o início da fase clara da fotossíntese. (b) Diagrama de níveis de energia onde há o atendimento da condição de ressonância para ET.

Para tanto, nos cloroplastos os corantes supramencionados se encontram dispostos umas com relação às outras em arranjo bem definido espacialmente, por intermédio de ligações com proteínas, conforme ilustrado na fig. 6.2 (a). Mais ainda, as moléculas de clorofila presentes são também chamadas de clorofilas-antena, enquanto os demais corantes (carotenóides, xantinas, etc) presentes em menor quantidade consistem nos pigmentos acessórios, e a vantagem de ter diversos pigmentos que absorvem em diferentes bandas do espectro solar reside no fato do melhor aproveitamento da luz incidente (*light harvesting*). Apesar da baixa eficiência de conversão da fotossíntese, da ordem de 1%⁴³, as células vegetais apresentam diversas vantagens como a regenerabilidade das células vegetais, além do elevado grau de organização em nível molecular, fatos que podem servir de inspiração para uma nova geração de células fotovoltaicas.

Esta classe de compostos, as ftalocianinas, tem atraído a atenção de químicos sintéticos e espectroscopistas, em virtude de, além de estes compostos apresentarem intensa absorção na região do visível, é observada a variação nas cores dos complexos e das soluções com a mudança do átomo metálico central, bem como com a introdução de ligantes coordenantes axiais. Mais ainda, estes macrociclos podem participar de reações de transferência de carga com um eletrodo em uma célula eletroquímica, sendo induzidas mudanças em seu espectro de absorção/emissão^{134,135,136}. Ftalocianinas de metais da primeira série de transição (MPc, onde M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, e também metais alcalinos e alcalinos terrosos como Li, Mg e Ca), podem participar de reações de transferência de carga em solução, sendo reduzidas com Na⁰ ou Li⁰ ou com adutos como Na⁺Naph⁻ (onde Naph⁻ = ânion radical do naftaleno reduzido por Na⁰), de acordo com a eq. (6.1):



Estes complexos aniônicos formados nestas reações de transferência de carga apresentam elevada solubilidade em solventes polares, e podem ser cristalizados sob a forma de sais solvatados como por exemplo, Li_n[MPc].mTHF (onde THF = tetrahidrofurano)^{137 7}.

Apesar de serem de fácil processamento, filmes finos evaporados de porfirinas e ftalocianinas não apresentam elevadas eficiências de conversão, mesmo sob dopagem, variando de 10⁻³% a 1,0%¹². A primeira junção p-n totalmente orgânica foi alcançada em 1986, utilizando ftalocianina de zinco (ZnPc)/perileno (MPP) como semicondutor do tipo p e

⁷ Para maiores detalhes acerca dos complexos orgânicos envolvendo reações de transferência de carga em solução, vide Apêndice B.

n, respectivamente, com $\eta = 1\%$. Outra abordagem, com compostos macrocíclicos foi a proposta de sua utilização sob a forma de polímeros ¹³⁰. Para tanto, o metal central no macrociclo em geral é um metal de transição cujos orbitais permitam simetria octaédrica, como Fe e Co. A conexão entre os macrociclos ocorre por meio de ligantes-ponte como pirazina e 4,4'-bipiridina (bipy), ciano (CN), dentre outros. Um exemplo consiste em complexo metalofalocianato polimérico [MPc(pz)]_n. Para M = Co, a condutividade elétrica é de 0,01 S.cm⁻¹, comparável de semicondutores como o Ge.

Desde a célula fotovoltaica composta por uma heterojunção p-n com CuPc e um derivado do perileno, alcançando eficiências de conversão da ordem de 1% ¹³, as ftalocianinas têm sido amplamente empregadas em dispositivos fotovoltaicos como semicondutores do tipo -p ^{138,139}. As maiores eficiências de conversão são obtidas utilizando ZnPc e CuPc. As células investigadas consistem, em sua maioria, em heterojunções de ZnPc (ou CuPc) em contato com um semicondutor do tipo n, em geral uma molécula orgânica de baixo peso molecular, como perileno, batocuproína (BCP), e mais recentemente fulerenos ¹⁴⁰. Em virtude das elevadas eficiências de conversão para junções ZnPc/C₆₀, estudos foram feitos com heterojunções e com dispositivos de multicamada, onde numa arquitetura de ITO/CuPc (3,5 nm)/CuPc:C₆₀ (16 nm, 1:4 w/w)/CuPc:C₆₀ (16 nm, 1:1 w/w)/CuPc:C₆₀ (16 nm, 1:3 w/w)/C₆₀ (5 nm)/BCP (12 nm)/Al (100 nm), apresenta eficiências de conversão de 1,36% ¹⁴¹. Contudo, apresenta sérias restrições quanto a sua aplicação prática em virtude da elevada taxa de degradação dos filmes das heterojunções dispersas quando compradas às taxas para heterojunções verdadeiras compostas por estes materiais. Dispositivos fotovoltaicos do tipo p-i-n elaborados com ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C₆₀/BCP/Al mostraram eficiências de 3,6% em condição AM 1.5 ¹⁴². Em uma estrutura do tipo *tandem*, eficiências de 5,7% foram alcançadas para multicamadas de CuPc/CuPc:C₆₀/C₆₀ ¹⁴⁰.

Apesar das elevadas eficiências, um dos problemas em utilizar heterojunções dispersas de Cu/ZnPc consiste na separação de fases, assim como observada em heterojunções dispersas polímero conjugado/fulero ⁵⁷. Uma das soluções propostas consiste em estabelecer uma ligação química entre os componentes da heterojunção ¹⁴³. Complexos supramoleculares ZnPc-C₆₀ foram utilizados em dispositivos fotovoltaicos baseados em heterojunções dispersas de MDMO-PPV:PCBM, resultando em eficiências de 2%, além ter sua janela de absorção estendida até 700nm, devido à absorção da ZnPc ^{144,145}. Os dispositivos apresentam baixos valores de J_{sc}, indicativo de problemas de transporte nestes dispositivos. Uma segunda série de complexos envolvendo ftalocianinas e fulerenos consiste na complexação da ZnPc por um pirrolidinofulero, levando à obtenção de células com eficiências de conversão de 0,75% ¹⁴⁶.

Cálculos *ab initio* sugerem que complexos supramoleculares de ZnPc com fulerenos podem permitir a obtenção de dispositivos fotovoltaicos de elevada eficiência de conversão ¹⁴⁷.

Com relação ao aumento do *light harvesting* em dispositivos fotovoltaicos híbridos obtidos em laboratório, a utilização de corantes têm sido um dos focos de estudo em células fotoeletroquímicas. Os sensibilizadores mais bem-sucedidos consistem nos complexos organometálicos de polipiridilrutênio (II), com eficiências de conversão da faixa de 10% para células solares de TiO₂ sensibilizado em contato com eletrólito líquido ^{19,148}. A fig. 6.4 ilustra a estrutura química básica de diversos corantes desta classe. Contudo, a principal restrição da aplicação destes corantes consiste no fato que não absorvem na região do vermelho do espectro eletromagnético. Assim, ftalocianinas consistem em ótimas alternativas como corantes, uma vez que sua banda Q apresenta forte absorção no vermelho e infra-vermelho próximo ¹²⁵. Mais ainda, seu espectro de absorção pode complementar aquele de diversos polímeros conjugados, em particular o P3HT. Desta forma, neste capítulo é proposta a síntese e utilização de um corante a base de ZnPc para sua utilização em dispositivos fotovoltaicos TiO₂/P3HT com dupla funcionalidade: aumentar o *light harvesting* neste dispositivo, além de constituir em um modificador da interface óxido/polímero conjugado.

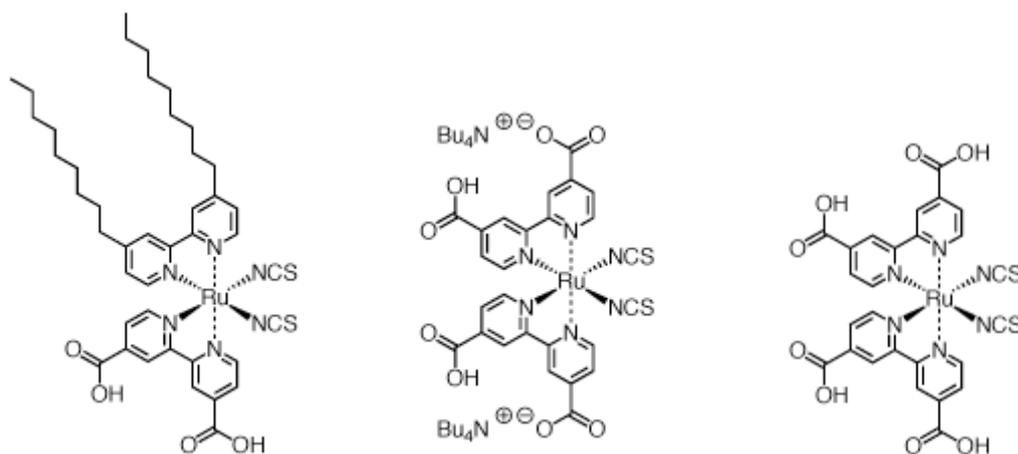


Figura 6.3 - Estruturas químicas dos corantes Z907, N719 e N3 [148].

6.2. Preparação do complexo de ZnPc-pyCOOH

Ftalocianinas metaladas são interessantes como materiais semicondutores para dispositivos fotovoltaicos por apresentarem intensa absorção na região do vermelho e infravermelho próximo. Grande parte das metaloftalocianinas são insolúveis em solventes orgânicos, devido ao elevado grau de empacotamento π entre os anéis porfirínicos. ZnPc é insolúvel em ampla gama de solventes, como diclorometano (CH_2Cl_2), álcoois, dentre outros; contudo, sua solubilidade pode ser consideravelmente aumentada por meio da ligação axial via molécula de solvente¹⁴⁹. Bons solventes consistem naqueles que atuam como bases de Lewis, como piridina (py), cianeto (CN) e imidazol (Im), formando o complexo $[\text{ZnPc}(\text{B})]$, sendo conhecido que esta ftalocianina forma apenas uma ligação axial¹⁵⁰. Neste trabalho foi utilizando um ligante axial carboxilado, o 4-ácido propiônico-piridina (vide fig. 6.5, por a da ZnPc tb). O par de elétrons não-ligante do N presente no anel piridínico pode complexar o átomo de zinco da ftalocianina, ao mesmo tempo em que o grupo carboxilato pode quimiossorver na superfície do TiO_2 , atuando como *crosslinking agent*⁶⁷.

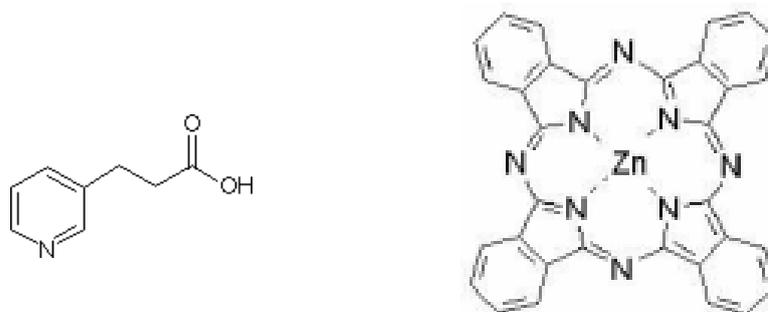


Figura 6.4 - Estrutura química do piridin-3-ácido propiônico e da ftalocianina de zinco(II).

6.2.1. Purificação da ZnPc

ZnPc foi purificada por meio de sublimação em forno, exibido na fig. 6.6. Uma barquete contendo cristais de ZnPc é introduzida em um tubo longo (0,7 m de comprimento),

que por sua vez é inserido no forno cilíndrico, onde o conjunto é levado à temperatura de sublimação do material a ser purificado, sob vácuo. Com o aumento até a temperatura de sublimação, no caso da ZnPc de $(320 - 500)^{\circ}\text{C}$, as moléculas de ZnPc evaporam e se condensam ao final do tubo, na região onde ocorre a recrystalização. Após resfriamento do forno, os cristais são removidos e recrystalizados mais uma vez.

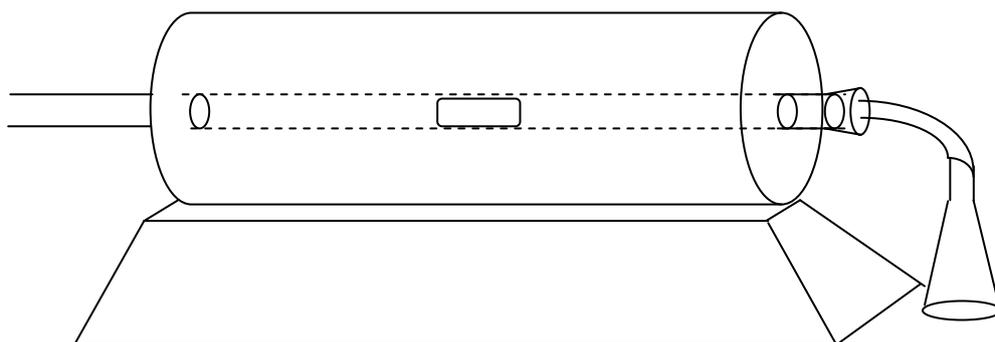


Figura 6.5 - Desenho do forno utilizado para a purificação da ZnPc utilizada na síntese do complexo ZnPc(py-COOH).

6.2.2. Síntese do complexo

Com a finalidade de verificar a formação do complexo em um primeiro momento, 2 mg do 3-ácido propiônico-piridina foram dissolvidos em 3 mL de água ultrapura com a conseqüente adição de ZnPc. A mistura reacional foi mantida por 30 min em banho ultrassônico, sendo observada a obtenção de solução de coloração azul-esverdeada, indicativo de que o complexo ZnPc-py-COOH foi formado. Contudo, este complexo é pouco solúvel em meio aquoso, onde quando deixado sob repouso houve a formação de precipitado de coloração azul com sobrenadante de coloração azul clara, conforme exibido na fig. 6.8(a), e o espectro de absorção é dado na fig. 6.9. De forma a obter a interpretação correta deste espectro, é necessário levar em conta que em meios aquoso e/ou etanólico existe a possibilidade de dimerização, e a razão dímero/monômero pode ser dependente da utilização de misturas de solventes apropriados¹⁵¹.

Desta forma, diversos solventes e misturas de solvente foram testados. Ainda utilizando água como solvente da mistura reacional, foram testadas as misturas H₂O:py:py-

COOH, H₂O:DMF e H₂O:t-BuOH⁸:DMF. Foi também testada a substituição de H₂O por etanol absoluto (EtOH), já que este é um solvente amplamente empregado para a elaboração de corantes organometálicos de Ru(II) utilizados na célula fotoeletroquímica de Grätzel, tendo sido tentadas as mesmas misturas que para aquelas utilizadas com H₂O. A substituição de água por EtOH tem apresenta o benefício adicional de minimizar a presença de moléculas de H₂O que podem quimiossorver competitivamente na superfície do óxido, deixando assim menos sítios disponíveis para a adsorção do complexo aqui sintetizado. Por estes motivos, os resultados da síntese mostrados a seguir são para o complexo sintetizado e solubilizado em meio etanólico. A reação de síntese é descrita na fig. 6.6.

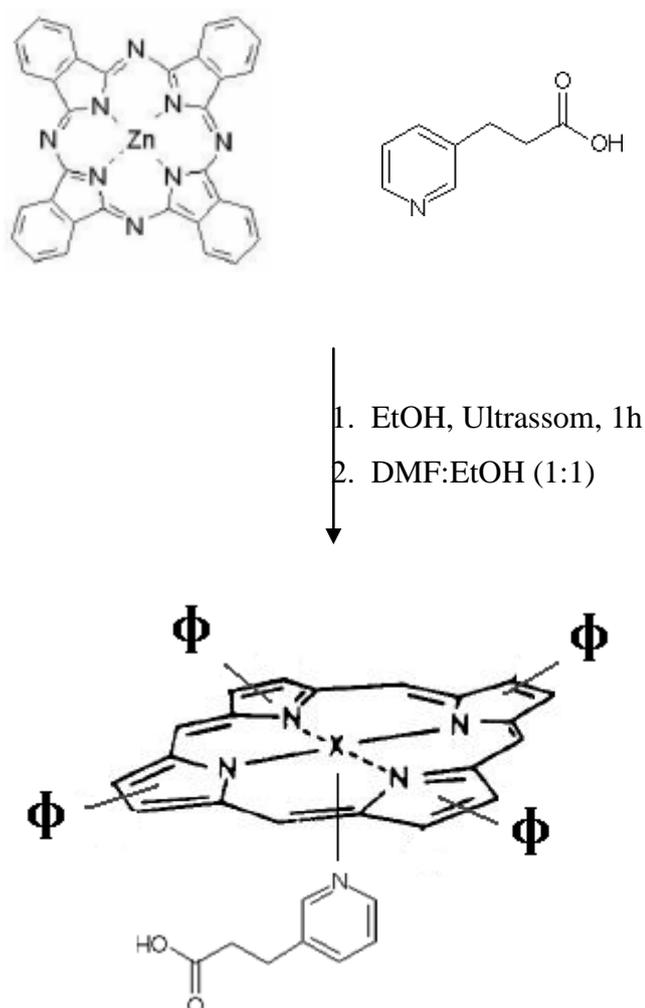


Figura 6.6 - Rota sintética para a elaboração do complexo supramolecular ZnPc-pyCOOH. (ϕ = grupos fenila).

⁸ Onde t-BuOH é o álcool *tert*-butílico, py = piridina e DMF = N,N'-dimetilformamida.

Os meios reacionais escolhidos em meio etanólico inicialmente escolhidos – EtOH e EtOH:py - permitem a formação do complexo ZnPc-pyCOOH, o que é verificado pela mudança de cor de uma solução transparente à solução fortemente azul-esverdeada, conforme exibido na fig. 6.8 e pela evolução do espectro de absorção no UV/Vis com a adição de DMF, na fig. 6.9. Neste caso também houve a formação de dímeros, pois houve a formação de precipitado azul, idêntico ao caso da síntese em meio aquoso. Desta maneira, é necessária a introdução de um solvente auxiliar, de elevada constante dielétrica, momento de dipolo e com grupos básicos do tipo de Lewis que possam solvatar cada molécula do complexo ZnPc-pyCOOH, aumentando assim a sua solubilidade no meio em questão. A *N,N'*-dimetilformamida (DMF) é candidato que atende a estes três requisitos: tem momento de dipolo de 3.05 D, constante dielétrica 30 e apresenta átomos de nitrogênio com pares de elétrons não ligantes disponíveis, de sorte que este foi o solvente auxiliar escolhido para a elaboração de misturas binárias com EtOH.

A adição de DMF em proporção 1:1 minimiza a formação de dímeros, o que pode ser acompanhado pelo espectro de absorção no UV/Vis, onde, com a formação de monômeros a banda Q (ou transição $\pi \rightarrow \pi^*$) em valores próximos a 670 nm aumenta em intensidade, sendo a banda de absorção típica para o complexo ZnPc-py. Este pico de absorção é intenso e apresenta um “ombro” para $\lambda < 670$ nm. O coeficiente de absorção molar calculado para o complexo é $\epsilon = 240.000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.



Figura 6.7 - Fotografias do complexo ZnPc-pyCOOH em: EtOH; EtOH:py (1:1, v/v) e EtOH:DMF.

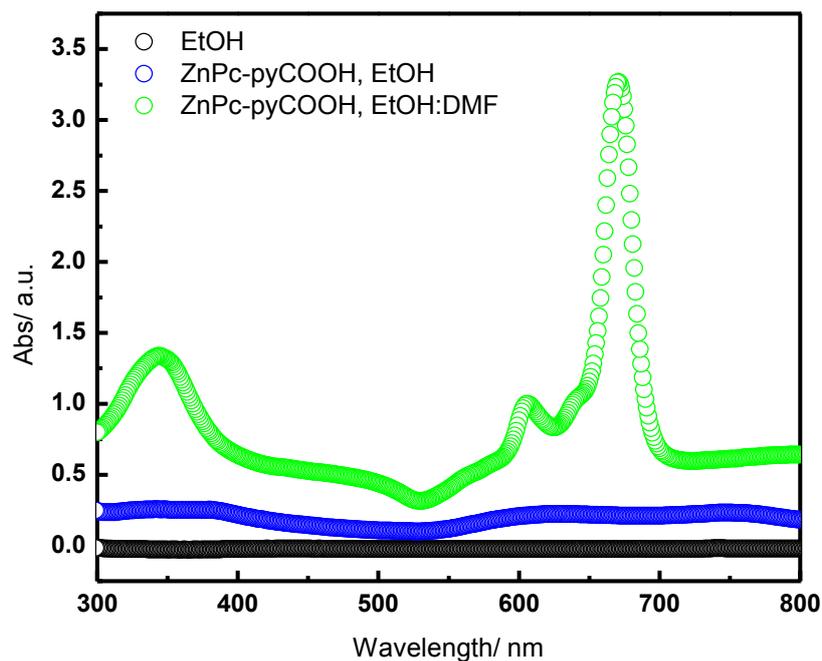


Figura 6.8 - Evolução dos espectros de absorção e emissão em solução para ZnPc em EtOH e em EtOH:DMF

Os espectros de absorção no UV/Vis e fotoemissão são exibidos na fig. 6.10.

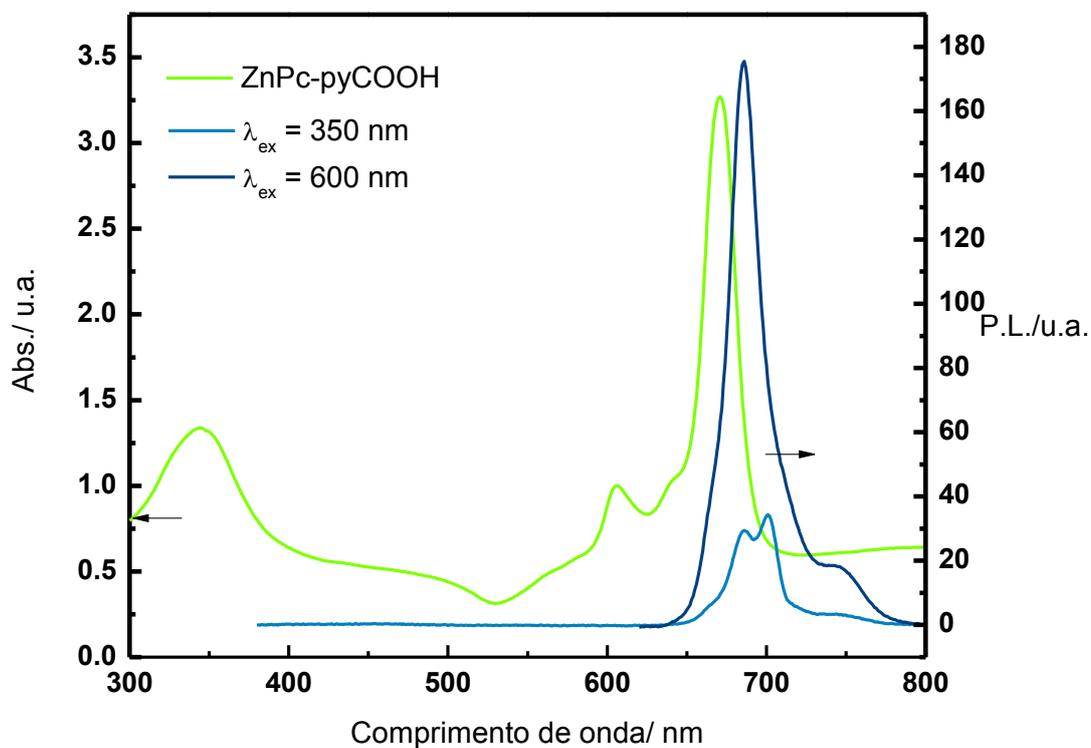


Figura 6.9 - Espectros de absorção e emissão para o corante ZnPc-pyCOOH.

A discussão dos espectros deve levar em consideração a descrição geral das propriedades espectrais, efeitos de transferência de carga e efeitos de agregação ¹⁵². A chamada banda Q de absorção para as ftalocianinas ocorre em torno do valor de (650 – 660) nm, sendo uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Para o complexo em questão, como um dos resultados mais interessantes, é observado espectro de absorção complementar ao do P3HT, mas com níveis de energia de HOMO e LUMO similares ao deste polímero, conforme exibido na fig. 6.11. Mais ainda, apresenta grupo carboxilato que pode quimiossorver seletivamente sobre o TiO₂. Assim, este complexo é bom candidato para aumentar o *light harvesting* em um dispositivo fotovoltaico híbrido TiO₂/P3HT, havendo a possibilidade de atuar tanto como um corante como um modificador de interface.

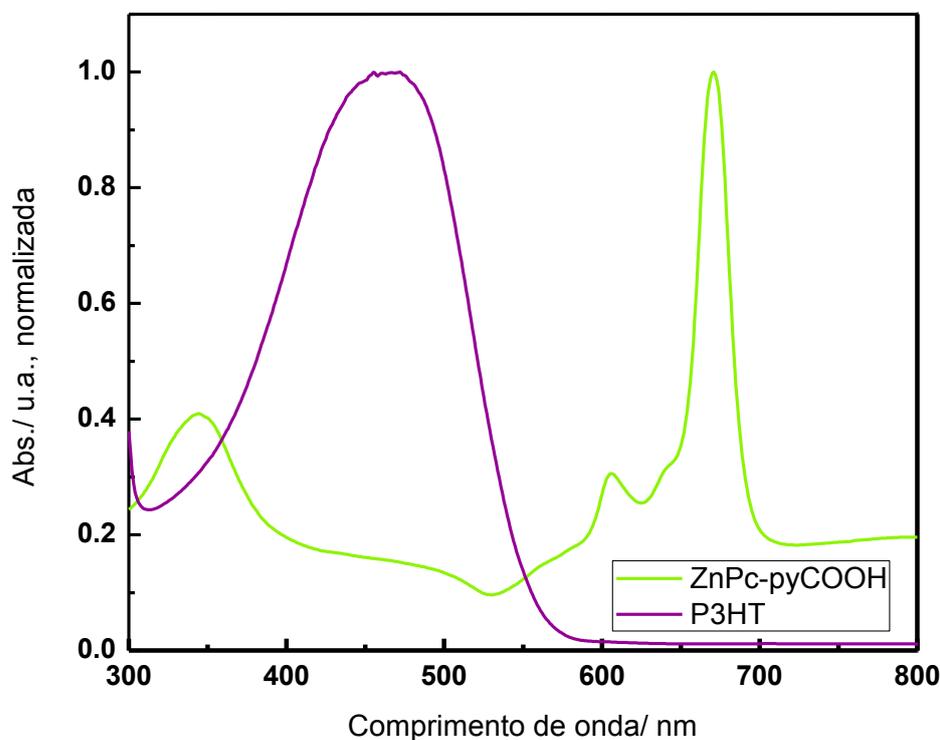


Figura 6.10 - Espectros de absorção para o complexo ZnPc-pyCOOH e para o P3HT em solução em EtOH:DMF e 1,2-DCB, respectivamente.

6.3. Curvas J/V

Por razões de prova de conceito e de simplicidade para interpretação dos dados, os dispositivos foram elaborados com TiO₂ compacto, em procedimento descrito no capítulo 3,

seção 3.3. A quimiossorção do complexo ZnPc-pyCOOH foi feita em meio etanólico à concentração de 10^{-5} mol.L⁻¹ de corante, a 80°C, por 30 minutos. Em seguida o filme foi rinsado com EtOH e seco com jato de N_{2(g)}. P3HT foi depositado por *drop casting* de sua solução em 1,2-DCB a 1% (w/w). Finalmente, 100 nm de Au foram termicamente evaporados. Os resultados obtidos para este dispositivo foram comparados com aqueles obtidos para a heterojunção TiO₂/P3HT sem modificação da interface do óxido.

As curvas J/V são exibidas na fig. 6.11, onde os parâmetros obtidos são listados na tab. 6.1. A curva de IPCE é exibida na fig. 6.12.

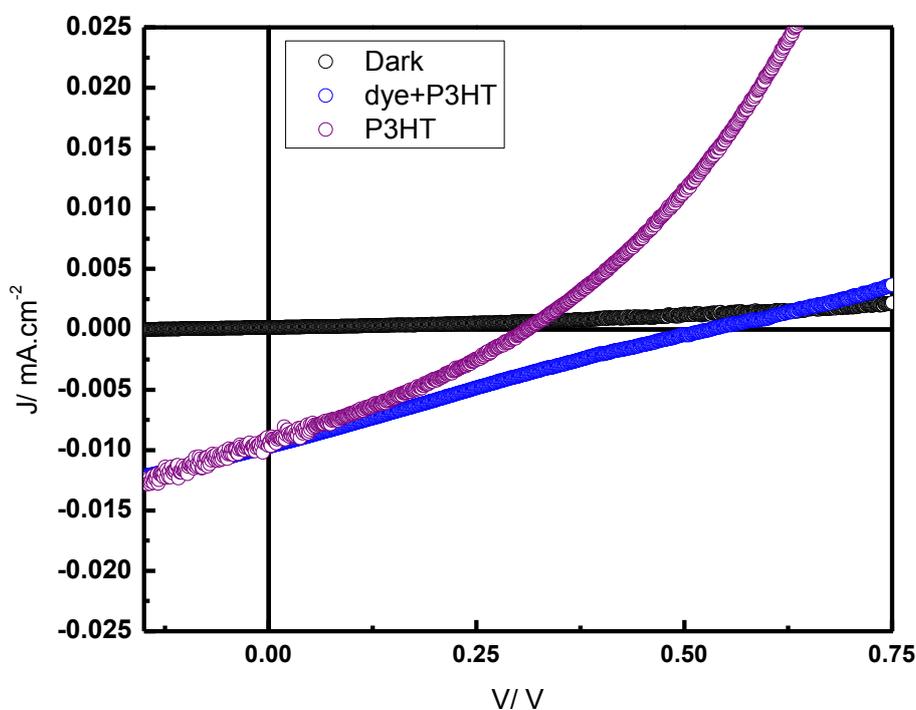


Figura 6.11 - Curvas J/V para dispositivos híbridos TiO₂/P3HT com e sem a adição de ZnPc-pyCOOH como modificador da interface.

Tabela 6.1 - Parâmetros obtidos para as células estudadas nesta seção.

Dispositivo	Voc/ mV	Jsc/mA.cm ⁻²	FF
Sem ZnPc-pyCOOH	313	0,01	0,29
Com ZnPc-pyCOOH	533	0,01	0,25

Os dispositivos elaborados com TiO_2 sem modificação de sua superfície apresentam resultados similares àqueles apresentados no capítulo IV, estando dentro do esperado. Os valores de correntes de curto-circuito são mais baixos que aqueles apresentados no capítulo V em virtude da área superficial ser menor que os filmes de TiO_2 nanocristalinos, o que ocasiona uma menor região na qual os éxcitons fotogerados podem ser dissociados. O FF se encontra dentro dos valores reportados para dispositivos elaborados desta maneira. A introdução do corante ZnPc-pyCOOH ocasiona aumento da V_{oc} para 533 mV, enquanto a J_{sc} apresenta mesma magnitude que para o dispositivo sem corante, mas o FF é reduzido para 0.25. Assim, a eficiência de conversão para os 2 tipos de dispositivos é similar, uma vez que o aumento da V_{oc} no dispositivo com corante é compensado pela queda no FF.

Apesar dos baixos valores de densidade de corrente, as curvas de IPCE mostram comportamento simbiótico, e de fato há aumento de fotocorrente na região do vermelho com a introdução do corante sintetizado, mostrando que sua potencialidade como corante para ser aplicado em dispositivos fotovoltaicos híbridos.

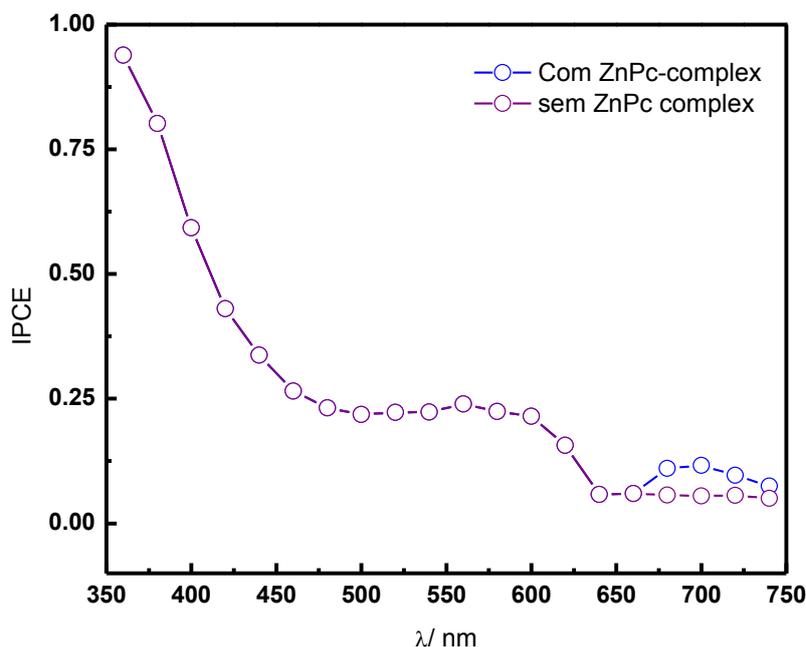


Figura 6.12 - Curvas de IPCE para os dispositivos híbridos com e sem corante.

Alguns comentários acerca do corante aqui sintetizado são pertinentes. Em primeiro lugar, seria interessante utilizar uma ftalocianina com substituintes alquil -R ou grupos alcoxi -OR como ramificações dos anéis, assim como ilustrado na fig. 6.14. A presença de grupos mais volumosos do ponto de vista estereoquímico, como grupos $R = \text{tert-butil}$ podem

aumentar a solubilidade do complexo em diversos solventes orgânicos, como alcoóis, acetonitrila, dentre outros. Por outro lado, grupos alcoxi e derivados de éteres, como $R = O - R_1 - O - R_2$, onde R_1 e R_2 podem ser cadeias carbônicas de tamanho variado. A utilização de substituintes desta ordem pode não apenas aumentar a solubilidade destes compostos em solventes orgânicos, mas também contém átomos de oxigênio que pode interagir com a superfície o TiO_2 . A agregação em solução aqui encontrada, ainda que controlada por meio da adição de DMF, pode constituir em um problema para a incorporação em filmes de TiO_2 nanocristalino. Mais ainda, é importante também levar em conta a influência dos grupos substituintes na direcionalidade dos orbitais do corante no estado excitado ¹⁵³, de sorte que exista uma boa sobreposição do LUMO do corante com orbitais 3d dos átomos de Ti presentes na superfície do óxido, resultando em eficiente transferência de carga entre o corante fotoexcitado injetando elétrons na BC do óxido. Para tanto, estudos posteriores devem ser conduzidos a fim de elucidar estas considerações. Finalmente, a geometria de adsorção é outro ponto interessante. No presente estudo o complexo contém um ligante-ponte em que o grupo carboxilado está ligado ao anel piridínico na posição 3; isso pode levar à uma adsorção de forma que os anéis da ftalocianina se disponham inclinados com relação a um plano tangente à superfície, conforme representação esquemática na fig. 6.15. Isso permite que maior quantidade de moléculas de corante possa adsorver na superfície. Caso contrário aconteceria caso tivesse sido utilizada uma piridina substituída na posição 4. Assim, a utilização de uma ftalocianina com substituintes como tert-Bu aumentará a solubilidade enquanto a conformação da piridina permite maior concentração de corantes por área superficial.

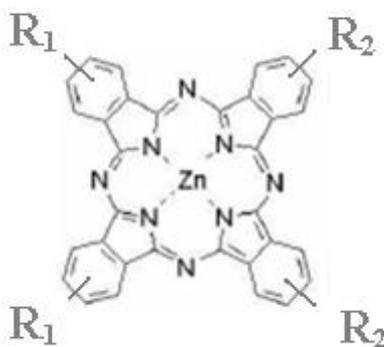


Figura 6.13 - Sugestão de utilização de ftalocianina substituída com grupos alquil e/ou alcóxi para aumentar a solubilidade do complexo $ZnPc-pyCOOH$.

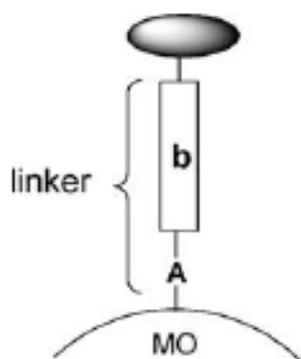


Figura 6.14 - Representação esquemática para a quimiossorção do ZnPc-pyCOOH no TiO₂.

Outros derivados de ZnPc foram utilizados como corante. ZnPc com grupos carboxil como substituintes no anel piridínico foi proposto por Nazeeruddin e colaboradores ¹⁵⁴, mostrado na fig. 6.16. Esta ftalocianina apresenta a vantagem de ter grupos tert-Bu nos anéis fenílicos, aumentando sua solubilidade, o mesmo tempo em que contém grupos carboxil que podem adsorver na superfície do TiO₂. No entanto, uma desvantagem com relação a este complexo é que os 2 grupos carboxil estão em posições muito próximas. O ideal seria uma ZnPc substituída em pelo menos 2 anéis fenílicos com grupos carboxil, de forma que esta pode quimiossorver em diferentes sítios no óxido, como ilustrado para um corante de Ru(II) na fig. 6.17.

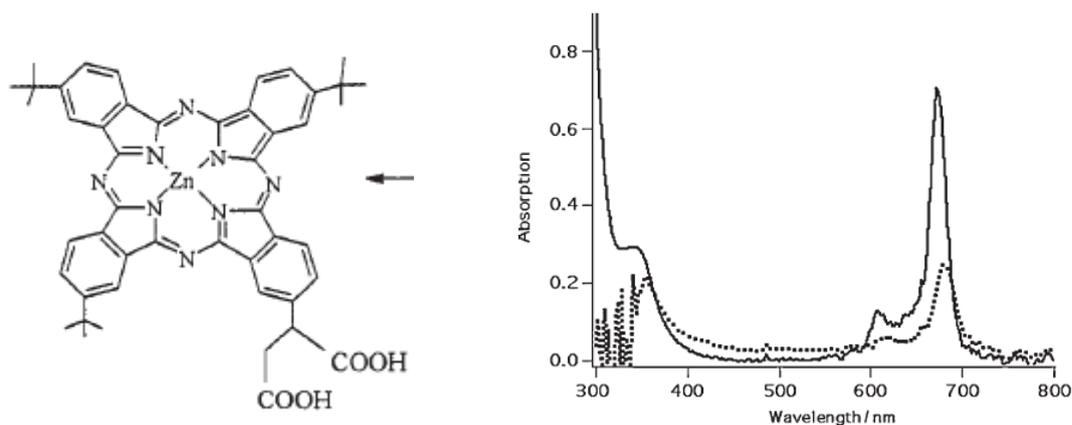


Figura 6.15 - Estrutura química proposta em [154], para o qual o espectro de absorção no UV/Vis é mostrado à direita.

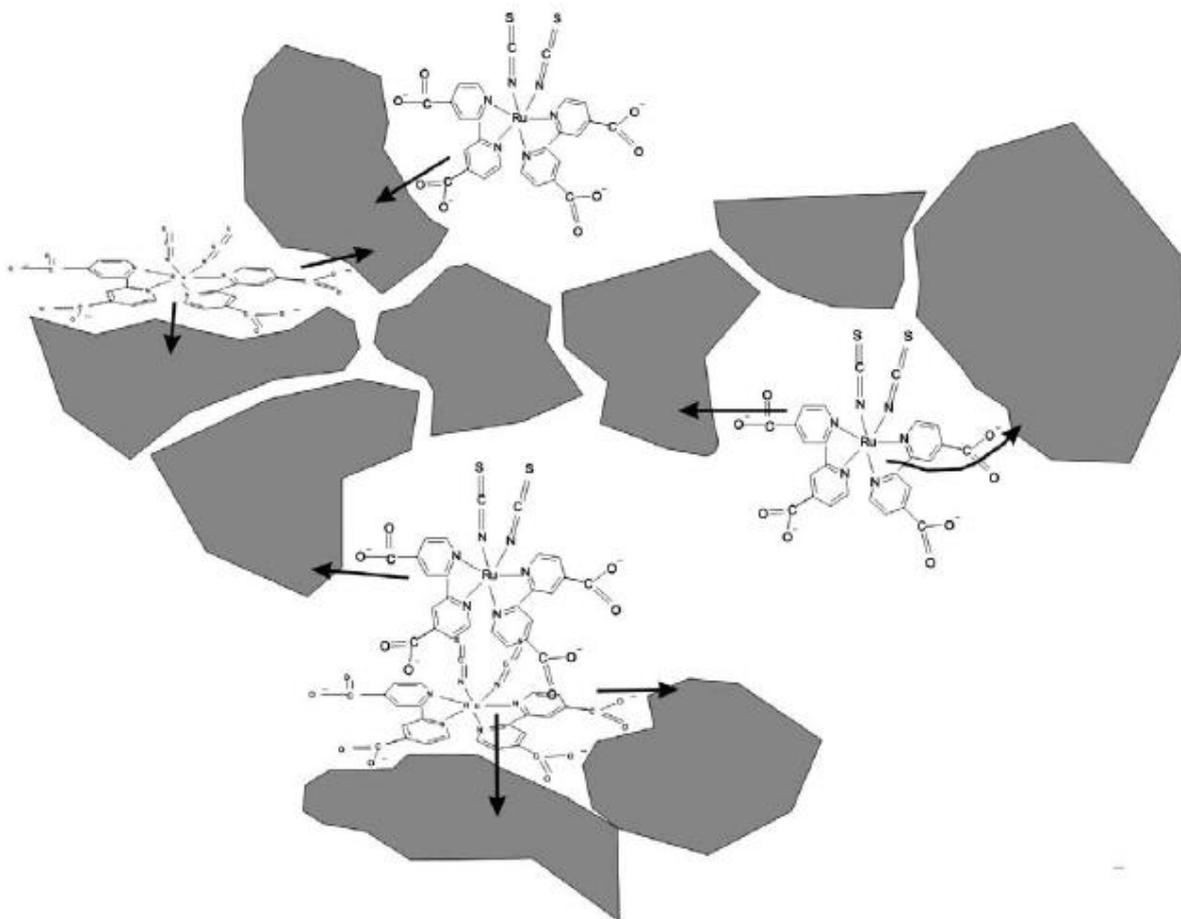


Figura 6.16 - Representação dos modos de adsorção do corante Ru535 a diferentes sítios no TiO_2 , o que permite distintos mecanismos de injeção e expondo espécies oxidadas a sítios com diferente reatividade química interfacial¹⁵⁵.

Para comparação, as curvas no escuro e sob iluminação para ambos os dispositivos são exibidas nas fig. 6.17 e 6.18.

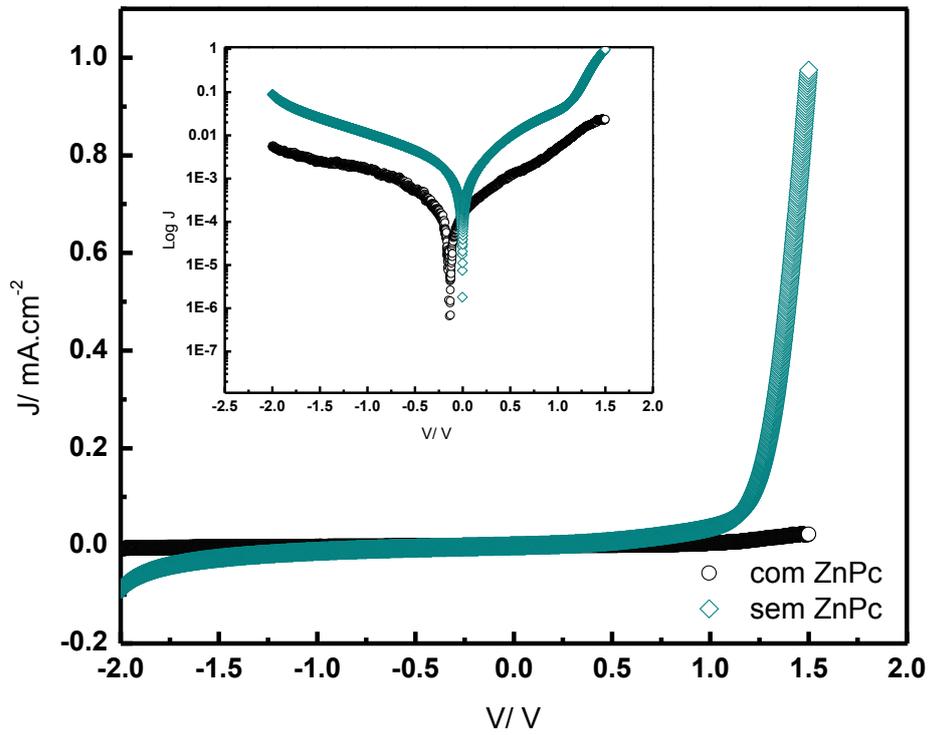


Figura 6.17 - Curvas de escuro para dispositivos com e sem ZnPc-pyCOOH.

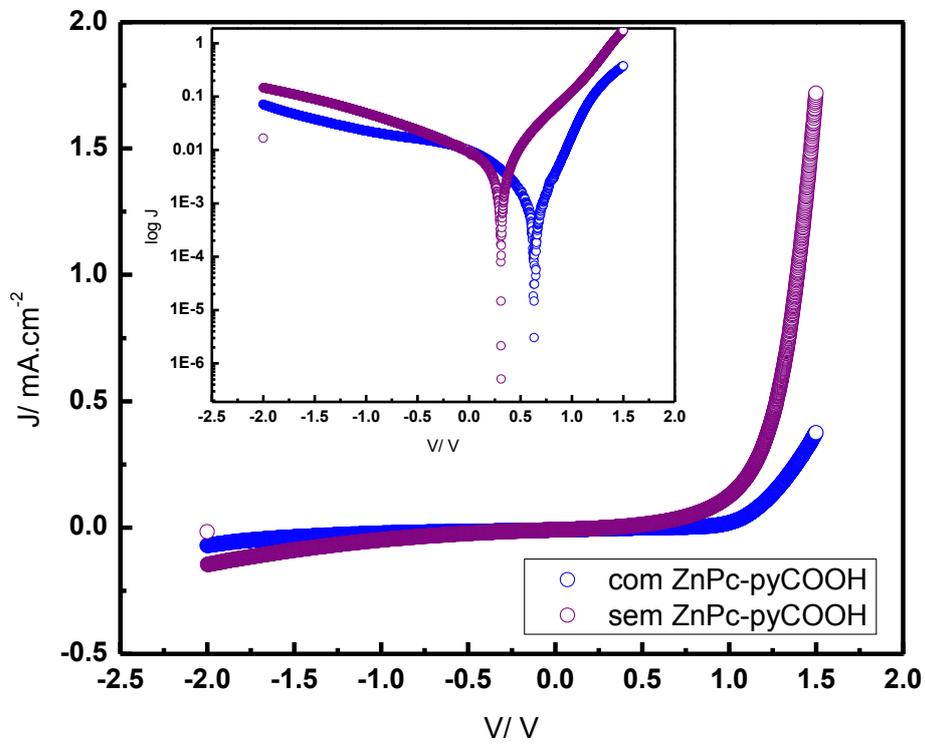


Figura 6.18 - Curvas para os dispositivos sob iluminação.

Ao comparar as correntes no escuro e sob iluminação para dos dispositivos com o corante ZnPc-pyCOOH, é possível perceber que o deslocamento na corrente de escuro segue tendência similar à corrente sob iluminação, conforme exibido na fig. 6.17 e 6.18. Sem a modificação da superfície do TiO₂ com o complexo, comparado à superfície modificada, é observado o deslocamento das curvas J/V no escuro, onde a retificação é maior para os dispositivos em que a superfície não foi modificada. Sob iluminação houve aumento da Voc em 220 mV quando se utiliza o eletrodo de TiO₂ modificado.

A adição do complexo ZnPc-pyCOOH introduz dipolos provenientes do grupo carboxilato presente nas ramificações, que desloca os quasi-níveis de Fermi, alterando a Voc observada. Além disso, é importante também considerar que o momento de dipolo do grupo carboxilato aponta em direção oposta ao do átomo de nitrogênio no anel piridínico. Desta forma, o grupo carboxil pode ter sua afinidade eletrônica reduzida quando comparado caso o monômero contivesse grupos retiradores de elétrons⁸⁵. Isso pode significar que os dipolos podem estar apontando do TiO₂, conforme ilustrado na fig. 5.23 (vide Capítulo V). Resultados encontrados com derivados do ácido benzóico com grupos retiradores e doadores de elétrons em filmes de titania também seguem a mesma tendência observada neste trabalho^{27,123}. A corrente de curto-circuito foi a mesma para ambos os tipos de dispositivos, e o aumento do FF pode estar relacionado ao aumento da Rs em virtude da adição do corante, indicando que o dispositivo precisa ser otimizado.

Neste capítulo foi proposta uma alternativa para estender a janela espectral para a absorção da luz em dispositivos fotovoltaicos híbridos TiO₂/P3HT. O complexo ZnPc-pyCOOH foi sintetizado de maneira simples e rápida, cujo espectro de absorção complementa aquele do P3HT, com forte absorção no vermelho e infravermelho próximo. Apesar dos valores de J_{sc} serem baixos, o espectro de ação mostra que de fato o corante também contribui para a fotocorrente, sendo candidato promissor para a aplicação em dispositivos fotovoltaicos híbridos TiO₂/P3HT. As aplicações de utilizar TiO₂/ZnPc se estende também também à fotocatalise. Diversas metaloporfirinas podem ser prontamente foto-oxidadas na presença de CH₂Cl₂ anidro [149]. Suspensões de TiO₂/ ZnPc apresentam propriedades catalíticas, com o aumento da eficiência de geração de radicais hidroxila para a fotodegradação de efluentes.

CAPÍTULO VII ESTUDO DE FOTOCONDUÇÃO

Neste capítulo é apresentado um estudo de processos de transporte elétrico em dispositivos fotovoltaicos híbridos $\text{TiO}_2/\text{Poli}(3\text{-hexil tiofeno})$ que foram descritos no capítulo IV. As medidas foram feitas em conjunto com o estudante de mestrado Carlos Eduardo Zanetti de Souza. Foi usada a estrutura $\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{P3HT}/\text{Al}$, e algumas medidas em $\text{ITO}/\text{P3HT}/\text{Al}$ para comparação, feitas no escuro e sob iluminação.

7.1 Absorção do RRP3HT, do ITO/TiO_2 e do Al

A figura 7.1a apresenta a curva de absorção do ITO/TiO_2 em função do comprimento de onda no espectro visível, e abaixo mostramos os espectros de absorção de um filme fino de P3HT régio-regular e de uma película de alumínio depositada em vidro. Das medidas de transmissão da figura 5.2, de ITO e ITO com TiO_2 , infere-se que a absorção da camada de TiO_2 na região visível é muito pequena. O RRP3HT começa a absorver a partir de 1,9 eV, com um máximo em 2,4 eV, e um ombro de absorção em torno de 2,1 eV, o qual é atribuído à absorção de éxcitons moleculares. Além de 3,2 eV a absorção do RRP3HT é muito pequena e cai assintoticamente. A figura 7.1b mostra a curva de transmissão de uma fina camada de alumínio (~ 200 nm), da qual vemos que sua absorção na região visível é muito baixa.

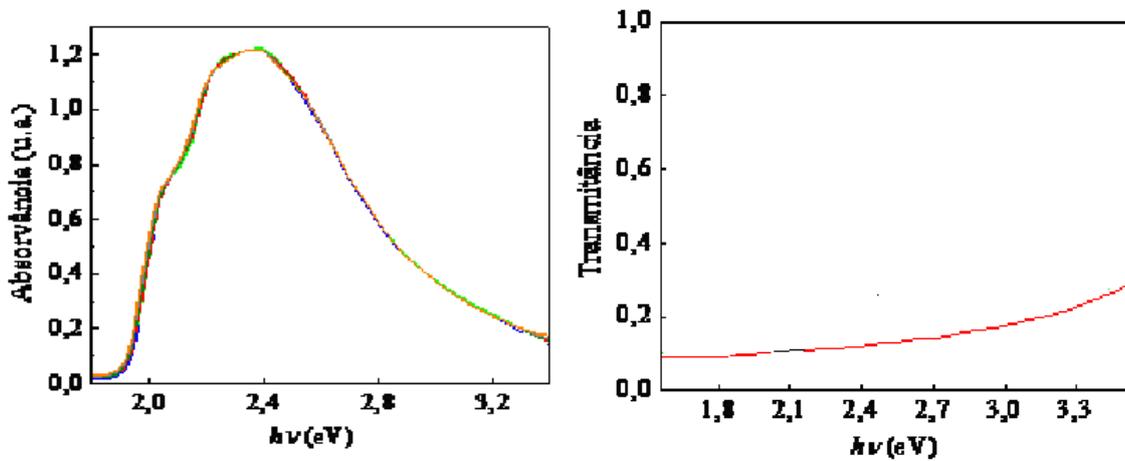


Figura 7.1- (a) Curva de absorção do RRP3HT e, (b) curva de transmissão do Al.

7.2 Curvas de Corrente por Tensão

A figura 7.2 mostra uma série de medidas de corrente–tensão, no escuro e iluminadas com diferentes comprimentos de onda, em ambas as estruturas (com e sem TiO_2), e fica claro que o dispositivo sem a camada de TiO_2 não apresenta efeito fotocondutivo. A iluminação é feita através do ITO. As medidas foram obtidas para diferentes comprimentos de onda, varrendo o espectro visível. Da figura 7.2b observa-se que sob iluminação a condutividade aumenta substancialmente, exibindo maior fotocondutividade para comprimentos de onda maiores.

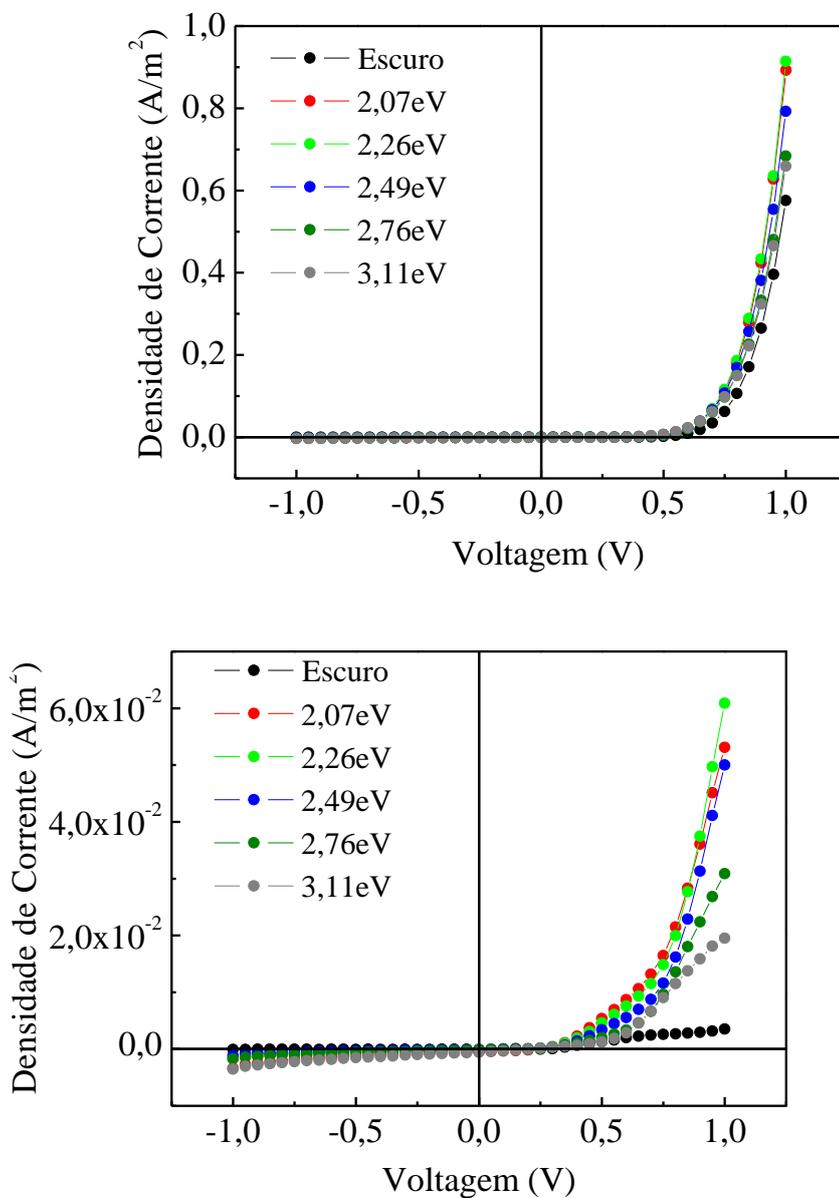


Figura 7.2 - Medidas de corrente-tensão obtidas para dispositivos com estruturas (a) ITO/P3HT/Al e (b) ITO/TiO₂/P3HT/Al, no escuro e sob iluminação com comprimentos de onda selecionados.

7.3 Espectros de fotocorrente

Medidas de resposta espectral de fotocorrente do dispositivo ITO/TiO₂/P3HT/Al foram feitas à temperatura ambiente (~300K). Como o dispositivo é fotovoltaico, os registros de corrente se dão para tensões V_{bias} maiores ou menores que V_{oc} . As medidas foram

realizadas tanto para o dispositivo iluminado através do eletrodo de ITO, quanto através do eletrodo de Al.

Espectros para $V_{BIAS} > V_{oc}$

A figura 7.3 mostra as curvas de fotocorrente medidas com o dispositivo submetido a voltagens maiores que V_{oc} e iluminado através do ITO (7.3a), e iluminado através do Al (7.3b).

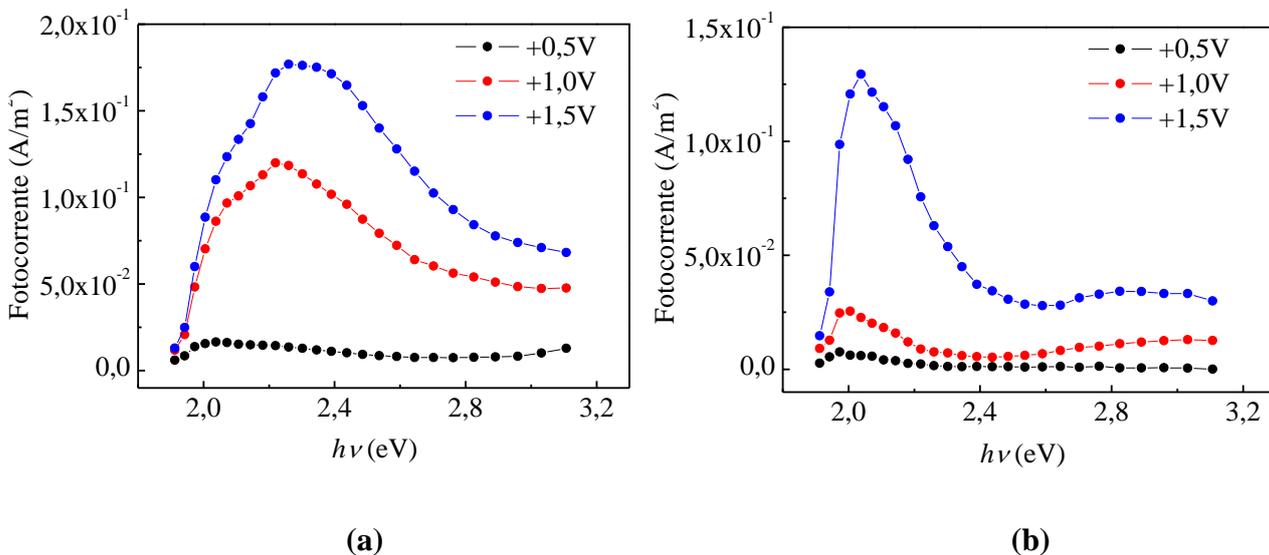


Figura 7.3 - Resposta espectral de fotocorrente do dispositivo ITO/TiO₂/P3HT/Al para $V_{BIAS} > V_{oc}$, quando iluminado através do (a) ITO e do (b) Al.

As medidas mostram que a fotocorrente aumenta com o aumento da tensão aplicada. As curvas de fotocorrente obtidas quando o dispositivo é iluminado através do ITO mostram um perfil semelhante ao da curva de absorção do RRP3HT. Por esse motivo elas são conhecidas como resposta simbática. Na verdade, a curva de fotocorrente é mais simbática quanto mais intensa for a tensão aplicada. Por outro lado, as medidas de fotocorrente para iluminação através do Al apresentam um comportamento distinto. Nelas, aparece um pico proeminente em torno de 2,0 eV (região de baixa absorção pelo RRP3HT), mais intenso quanto maior a voltagem aplicada, e valores bem menores no máximo de absorção do RRP3HT ($\sim 2,4$ eV). Esse comportamento leva o nome de resposta antibática. Observa-se

que, independente do eletrodo iluminado (ITO ou Al), o pico de fotocorrente desloca-se para energias maiores com o aumento da voltagem aplicada.

Espectros para $V_{BIAS} < V_{oc}$

Medidas semelhantes foram feitas com tensão agora menor que V_{oc} . As figuras 7.4 a e 7.4b mostram as curvas de fotocorrente medidas quando o dispositivo é iluminado, respectivamente, pelo ITO e pelo Al. Também para esse caso há um aumento considerável da fotocorrente com a tensão aplicada.

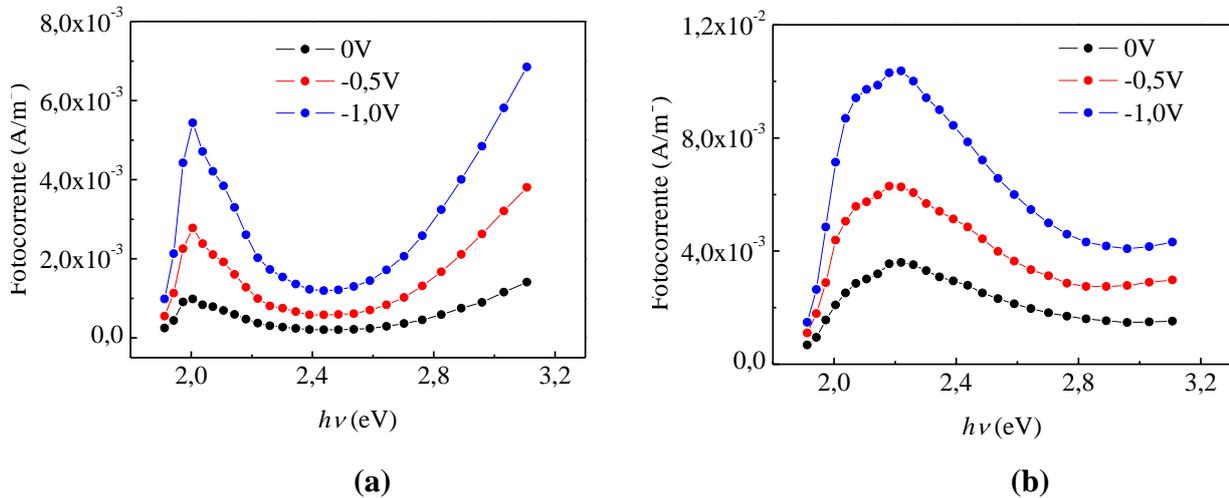


Figura 7.4 - Resposta espectral de fotocorrente do dispositivo ITO/TiO₂/P3HT/Al para $V_{BIAS} < V_{oc}$, quando iluminado através do (a) ITO e do (b) Al.

Nessa situação as características das respostas invertem-se: quando o dispositivo é iluminado através do eletrodo de ITO o espectro de fotocorrente apresenta resposta antibática, sendo simbática quando iluminado pelo Al.

7.4 Modelo para fotocondução

As medidas JV e de fotocorrente proporcionam uma análise quantitativa sobre os fenômenos de transporte e mecanismos de condução nos dispositivos estudados, e a partir dos

resultados acima mostrados, vamos propor um modelo que explique a geração e o transporte de portadores através do filme de RRP3HT, assim como a influência da camada de TiO₂ nesse processo. No escuro, o comportamento retificador dos dispositivos é explicado pelo controle da injeção de portadores, seja por barreira Schottky na interface RRP3HT/Al, seja por efeito de tunelamento¹⁶¹^{156,158} Para dispositivos sem camada TiO₂ a retificação vem do fato do eletrodo de ITO ter o nível de Fermi próximo ao nível do HOMO do polímero. É bom destacar que o processo de condução ao longo do filme de RRP3HT se dá pelos portadores positivos (buracos), uma vez que a mobilidade dos negativos (elétrons) é muito baixa^{157, 158}. No modo direto a fácil injeção dos portadores positivos explica o aumento de corrente com a tensão; já no modo reverso, o bloqueio da injeção de positivos pelo Al, assim como a de negativos pelo ITO, está de acordo com a corrente bem inferior observada (Fig. 7.2a).

Os dispositivos com camada de TiO₂ apresentam corrente bem menores, mesmo no modo direto, devido ao aumento da resistência causado pela camada do óxido, mas isso permite o aparecimento da fotocondução (Fig. 7.2b), e com isso a análise dos mecanismos de geração e transporte envolvidos no filme de RRP3HT.

Considerando I_o a intensidade do feixe incidente que alcança o eletrodo, e que o feixe incide perpendicularmente ao eletrodo, e sendo T a transmitância do eletrodo, a intensidade da radiação que chega ao filme polimérico é dada por TI_o . A intensidade da radiação ao longo do filme polimérico é descrita por $I(x,t)=hvY(x,t)$, onde h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton e $Y(x,t)$ é a densidade de corrente de fótons. A densidade de fótons depositada no filme $n(x,t)$ é obtida, então, pela expressão¹⁵⁹:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial Y(x,t)}{\partial x} - \Phi(x,t) \quad (7.1)$$

onde $\Phi(x,t)$ é a taxa com que os fótons são absorvidos. No estado estacionário, temos:

$$\Phi(x) = -\frac{1}{h\nu} \frac{dI(x)}{dx} \quad (7.2)$$

Assumimos que o feixe incidente é absorvido obedecendo a lei de Beer-Lambert, $I(x)=I'_o e^{-\alpha x}$, onde α é chamado coeficiente de absorção e depende da energia dos fótons incidentes e I'_o a intensidade da radiação transmitida pelo eletrodo, a expressão acima fica:

$$\Phi(x) = \frac{\alpha I'_0}{h\nu} e^{-\alpha x}. \quad (7.3)$$

A taxa de fotogeração de portadores positivos $G(x)$ é pontualmente proporcional à taxa de absorção de fótons $\Phi(x)$, sendo dada pela expressão:

$$G_p(x) = \eta\Phi(x) \quad (7.4)$$

Onde a constante de proporcionalidade η é o rendimento quântico, isto é, o número de portadores gerados por fóton absorvido. Portanto, a taxa de fotogeração de portadores fica dada por:

$$G(x) = \frac{\eta\alpha I'_0}{h\nu} e^{-\alpha x} \quad (7.5)$$

Por outro lado, a taxa de recombinação $R(x,t)$ de portadores existentes no interior do filme polimérico, em considerando-se a recombinação monomolecular, é proporcional à sua densidade $p(x,t)$ e inversamente proporcional a um tempo de vida médio τ , ou seja:

$$R(x,t) = \frac{p(x,t)}{\tau} \quad (7.6)$$

Sendo $J(x,t)$ a densidade de corrente de portadores positivos no filme polimérico, podemos escrever a seguinte equação de continuidade:

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x,t)}{\partial x} + G(x,t) - R(x,t) \quad (7.7)$$

que no estado estacionário resulta em:

$$\frac{dJ(x)}{dx} = G(x) - R(x) \quad (7.8)$$

O que resulta na expressão diferencial para a densidade de corrente:

$$\frac{dJ(x)}{dx} = \frac{\eta\alpha I_0}{h\nu} e^{-\alpha x} - \frac{p(x)}{\tau} \quad (7.9)$$

Assumindo ainda que a dependência ôhmica para a densidade de corrente:

$$J(x) = \mu E p(x) \quad (7.10)$$

onde E é campo elétrico uniforme em todo o filme e a mobilidade μ é definida como $\mu = v/E$, onde v é a velocidade com que a partícula se desloca na direção do campo. Essas equações podem ser adequadamente rearranjadas, resultando na seguinte equação diferencial:

$$\frac{dp(x)}{dx} + \frac{1}{\mu E \tau} p(x) - \frac{1}{\mu E} \frac{\eta\alpha I_0}{h\nu} e^{-\alpha x} = 0 \quad (7.11)$$

Cuja solução com as condição de que para $x=0$, $p(0)=0$, fica:

$$p(x) = \frac{\eta\alpha I_0 \tau}{h\nu(\mu E \tau \alpha - 1)} \left(e^{-x/\mu E \tau} - e^{-\alpha x} \right) \quad (7.12)$$

Finalmente, substituindo essa equação para a densidade de portadores na expressão da densidade de corrente, obtém-se a equação que rege o transporte dos portadores foto gerados no interior do filme polimérico:

$$J_p = \frac{\eta\alpha I_0}{h\nu \left(\alpha - \frac{1}{\mu E \tau} \right)} \left(e^{-x/\mu E \tau} - e^{-\alpha x} \right) \quad (7.13)$$

Logo, a fotocorrente que atravessa toda a mostra e chega ao eletrodo em $x=l$ é:

$$J_{FOT}(h\nu) = \frac{e\eta\alpha(h\nu)I_0}{h\nu\left(\alpha(h\nu) - \frac{1}{\mu E\tau}\right)} \left(e^{-\frac{1}{\mu E\tau}} - e^{-\alpha(h\nu)l} \right) \quad (7.14)$$

Esta é a equação que utilizaremos para analisar as curvas de repostas espectrais simbática mostradas no início deste capítulo. Antes porém, algumas considerações e alguns dados experimentais se fazem necessários. Os campos elétricos são considerados uniformes ao longo dos dispositivos e, pelas tensões aplicadas e espessuras dos dispositivos, considerados da ordem de 10^5 V/cm. A resistência da camada de TiO_2 é superior a uma ordem de grandeza à resistência do filme de RRP3HT. Portanto, o campo estimado no polímero é cerca de 10^4 V/cm. O tempo de vida médio (τ) para os buracos é considerado da ordem de milissegundos. Esta é a ordem de grandeza dos tempos de recombinação dos pólarons fotogerados em filmes de P3HT. A mobilidade (μ) dos buracos em filmes de P3HT é, no máximo, 10^{-3} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. O valor da intensidade da radiação incidente sobre o filme polimérico (I'_o) é de 1 W/m^2 e a espessura média (l) da camada polimérica é de 150nm.

7.5 Deconvolução do Espectro de Absorção Ótica e ajuste da fotocorrente

A curva experimental de absorção ótica do RRP3HT foi recomposta pela superposição de cinco gaussianas, como mostra a figura 7.5. Cada gaussiana é centrada sobre uma energia do espectro, na qual se observa um pico ou um ombro na curva experimental. Essa deconvolução foi tirada de uma medida obtida a 300 K, mas o espectro de absorção ótica quase não variou mesmo a temperaturas tão baixas quanto 50 K.

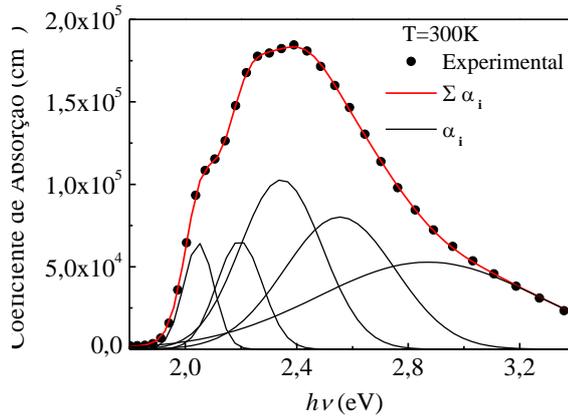


Figura 7.5 - Curva experimental do espectro de absorção do RRP3HT (pontos pretos) e curva ajustada (traçado vermelho) pela superposição das cinco gaussianas mostradas na figura.

O coeficiente de absorção do polímero é derivado da expressão de Beer-Lambert e dado por:

$$\alpha = (\ln 10) \frac{A}{l} \quad (7.15)$$

onde a relação A é a absorvância do filme e l sua espessura, e $\alpha = \sum \alpha_i$. Portanto, a resposta espectral da fotocorrente é também representada pela soma de cinco componentes de fotocorrentes:

$$J_{FOT} = J_{FOT}^1 + J_{FOT}^2 + J_{FOT}^3 + J_{FOT}^4 + J_{FOT}^5 \quad (7.16)$$

onde cada termo J_{FOT}^i se relaciona α_i através da equação:

$$J_{FOT}^i = \frac{e\eta_i\alpha_i I_0}{h\nu \left(\alpha_i - \frac{1}{\mu E \tau} \right)} \left(e^{-1/\mu E \tau} - e^{-\alpha_i l} \right) \quad (7.17)$$

A cada componente gaussiana há um valor correspondente de rendimento quântico η_i . Para as regiões de maiores energias o rendimento quântico tende a aumentar com a energia do fóton e, para conseguir ajustes mais satisfatórios, utilizamos a expressão¹⁶⁰ $(h\nu - E_G)^2$ para o

rendimento η_5 na equação da fotocorrente J_{FOT}^5 . O parâmetro E_G é a energia do *gap* do polímero. Os valores para η_5 correspondem ao rendimento quântico na energia referente à posição central da gaussiana α_5 .

As figura 7.6 e 7.7 mostram, respectivamente, os ajustes das curvas de fotocorrente medidas em temperatura ambiente para incidências pelo ITO e pelo Al, com o dispositivo submetido a diferentes tensões.

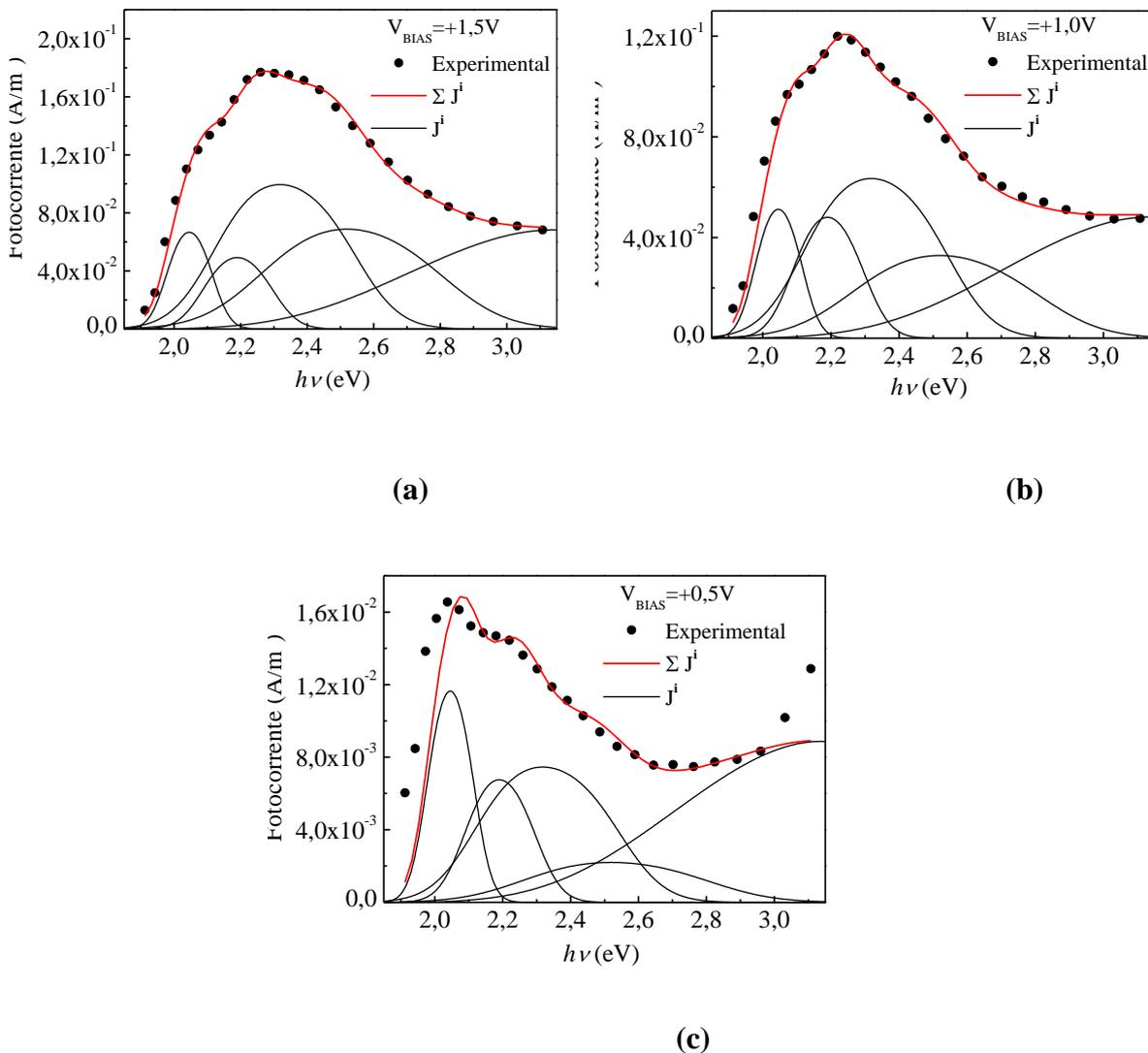


Figura 7.6 - Ajustes das curvas de fotocorrente com o dispositivo iluminado pelo ITO e submetido às tensões: (a) +1,5V, (b) +1,0V e (c) +0,5 V. Pontos pretos são os valores experimentais e linha vermelha o ajuste.

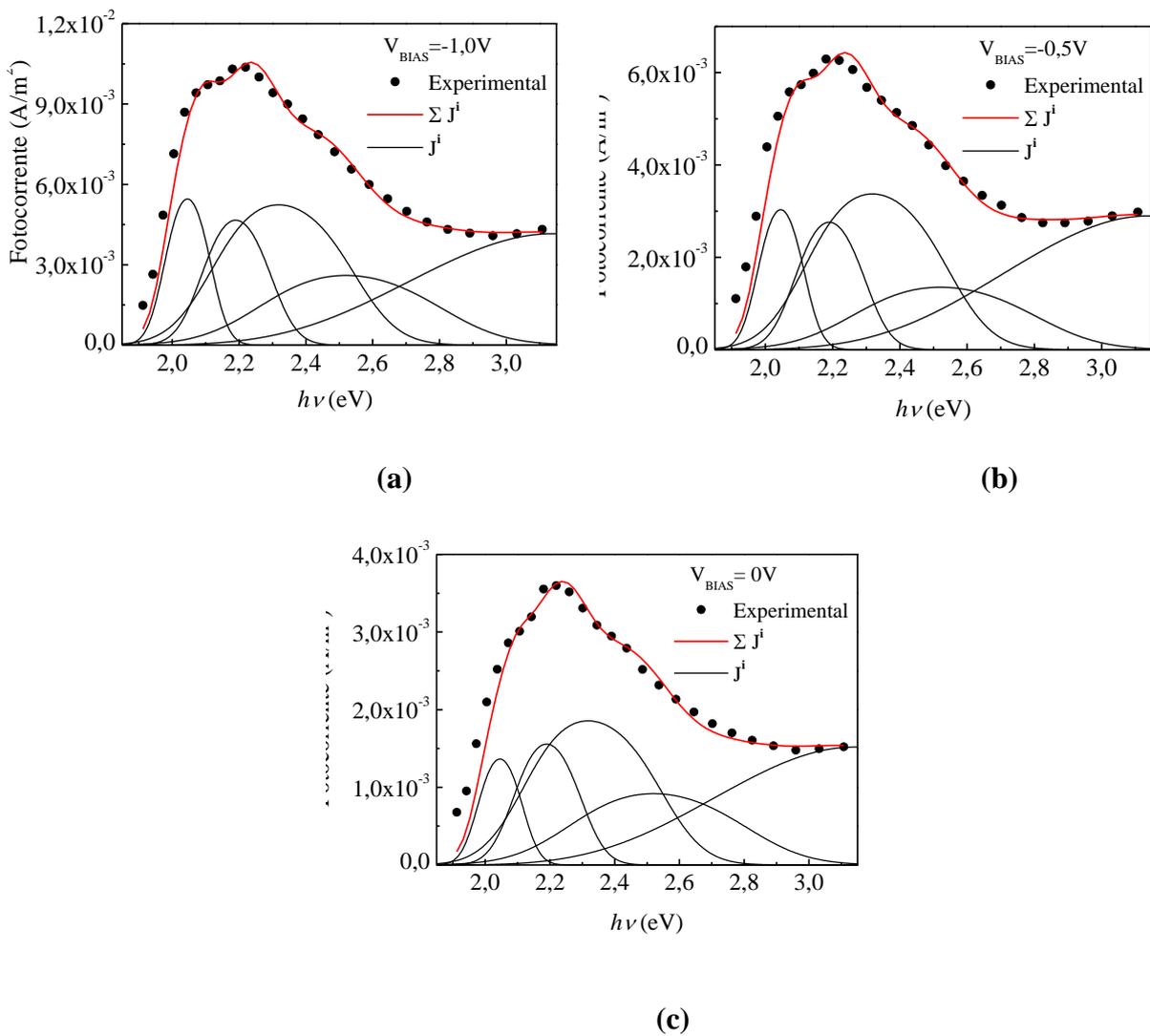


Figura 7.7 - Ajustes das curvas de fotocorrente com o dispositivo iluminado pelo Al e submetido às tensões: (a) – 1,5V, (b) – 1,0V e (c) – 0,5 V. Pontos pretos são os valores experimentais e linha vermelha o ajuste.

As Tabelas 7.1 e 7.2 exibem os valores de rendimento quântico obtidos a partir dos ajustes para os resultados dos ajustes mostrados, respectivamente, nas figuras 7.6 e 7.7.

Tabela 7.1 - Valores de rendimento quântico obtidos nos ajustes.

$V_{\text{BIAS}} \text{ (ITO)}$	A1	A2	A3	A4	A5
+0,5V	3,84	2,30	2,19	0,80	3,68
+1,0V	16,90	16,36	18,60	11,95	20,39
+1,5V	22,00	16,75	29,17	25,03	28,88

Tabela 7.2 - Valores de rendimento quântico obtidos nos ajustes

$V_{\text{BIAS}} \text{ (Al)}$	A1	A2	A3	A4	A5
0V	0,45	0,53	0,54	0,33	0,64
-0,5V	1,00	0,94	0,99	0,49	1,23
-1,0V	1,80	1,59	1,54	0,95	1,76

Nesse modelo o rendimento quântico está diretamente associado a mecanismos de fotogeração de cargas no dispositivo. Observa-se que os valores de η tendem a crescer para energias mais altas. Uma possível explicação para isso é que fótons mais energéticos tendem a gerar éxcitons mais fracamente ligados e, portanto, com maior probabilidade de dissociação. Dos valores tabelados vemos que, como era esperado, o rendimento quântico mostra uma forte dependência com o campo elétrico. Estudos detalhados de fotocondução realizados com dispositivos a base de polímeros derivados do PPV^{161,162}, tanto intrínseca quanto extrínseca no estado estacionário, mostraram que o rendimento quântico aumenta com o campo elétrico. No caso da fotocondução extrínseca esse fato foi atribuído ao aumento na dissociação de éxcitons, devido à dissociação tipo Onsager¹⁶³. O aumento do campo elétrico diminui a barreira energética que as cargas têm de vencer para se libertarem uma da outra, aumentando a probabilidade de se dissociarem.

CAPÍTULO VIII - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Esse trabalho consistiu num estudo sistemático de materiais e estruturas usados em dispositivos fotovoltaicos híbridos orgânico-inorgânicos. O principal material a ser usado foi o polímero eletrônico regiorregulador poli(3-hexiltiofeno) (P3HT). A incidência de luz nesse polímero, dependendo do comprimento de onda, gera éxcitons moleculares, os quais podem se dissociar gerando pares positivos e negativos de portadores. A ação de espécies aceitadoras de elétrons, isto é, grupos de elevada eletronegatividade, contribui para a eficiência de dissociação dos éxcitons. Partículas nanométricas de óxido de titânio fazem parte desta categoria de espécies aceitadoras, as quais apresentam alta eficiência de dissociação em células fotovoltaicas híbridas poliméricas. Boa parte desse trabalho foi realizada sobre essas estruturas mistas, isto é, estruturas compostas de filmes de RRP3HT e de filmes de TiO_2 . Um capítulo dessa tese foi dedicado ao trabalho de caracterização dos materiais usados e da fabricação e caracterização dos dispositivos. Técnicas de espectroscopia UV-Vis e de emissão fotoluminescente, de difração de raios-X, de microscopias AFM e MeV, entre outras, foram utilizadas na caracterização dos materiais preparados e dos filmes produzidos. Os filmes foram obtidos por técnicas de *casting* e *spincoating*. Como substrato aos dispositivos foi usado ITO depositado em vidro (comercial), o qual sempre passou por limpeza específica antes de ser depositado sobre ele o polímero eletrônico ou a camada de titânia.

Modificações na estrutura do polímero ativo foram realizadas, como a introdução de grupos carboxilato nas ramificações 3-hexil dos anéis tiofenos da cadeia polimérica. Essa modificação permitiu uma interação muito mais efetiva com o dióxido de titânio via quimiossorção do polímero na superfície do óxido. Essa ligação química é comprovada através da observação de um deslocamento para o vermelho no espectro de absorção e de fotoluminescência do polímero. Outra vantagem que se obtém com a introdução do grupo carboxilado é o fato de que, após tratamento térmico, ele age sobre movimentos conformacionais, “congelando” movimentos de rotação ao longo do eixo cadeia principal, concomitante à quimiossorção ser favorecida em regimes de temperaturas mais elevados. Com isso, alterações na estrutura eletrônica do polímero são evitadas, estabilizando as propriedades elétricas dos dispositivos. Em nosso trabalho observamos também que a tensão de circuito aberto (V_{oc}) aumentou em até 200 mV quando usamos o grupo carboxilado. Isso se deve ao fato que o polímero, ao formar a heterojunção com o TiO_2 , introduz momentos de

dipolo que podem deslocar as posições relativas das bandas de energia do óxido. Mais ainda, a quimiossorção dos grupos ácido carboxílico do polímero é dissociativa, cujo formalismo pode ser estimado pela equação de Nernst levando em consideração a concentração de grupos carboxilato do polímero.

No capítulo VI foram discutidas propriedades de dispositivos fotovoltaicos com a introdução de um corante à base de ftalocianina de zinco complexada com piridina carboxilada. Esse complexo estende a janela de absorção da camada ativa até a região do infravermelho próximo, sendo complementar ao do polímero utilizado, o P3HT, cujo pico de absorção ocorre no verde (~ 500 nm), indo até apenas ~ 620 nm. Essa ampliação favorece a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos, sobretudo os aplicados a células solares. Mais ainda, analogamente ao caso da utilização do derivado carboxilado do P3HT, a presença do complexo modificando a interface introduz dipolos que podem alterar as posições relativas das bandas do metalóxido.

O capítulo VII foi dedicado ao estudo de fenômenos de transporte na camada ativa, o filme de RR-P3HT. Para isso foram realizadas medidas de espectro de fotocondutividade em duas estruturas distintas: ITO/RRP3HT/Al e ITO/TiO₂/RRP3HT/Al. Foi observado que, apesar de aumentar a impedância do dispositivo e com isso a sua corrente elétrica, a introdução da camada de titânica proporcionou o estudo da fotocorrente no dispositivo. As medidas foram feitas incidindo luz ora através do ITO, ora através do eletrodo de alumínio, e combinando com a polaridade da alimentação elétrica, sendo obtidas respostas simbáticas ou antibáticas. O estudo detalhado permitiu obter a eficiência de geração de pares de portadores em função do campo aplicado ao dispositivo, resultado esse extraído do modelo de condução que foi proposto na dissertação de mestrado do estudante Carlos Eduardo Zanetti de Souza. O modelo de transporte mostrado no capítulo VII, que explicou muito bem a resposta fotocondutiva simbática, pode ser estendido para um modelo mais completo que contemple também as curvas antibáticas

Esta tese teve o mérito de abrir várias possibilidades de trabalhos futuros. Em primeiro lugar, seria interessante avaliar o grau de infiltração dos polímeros utilizados neste trabalho. As medidas de MEV-FeG da criofratura não foram conclusivas, talvez em virtude do elevado grau de polimerização dos polímeros aqui empregados, conferindo elevada elasticidade a fratura. Neste sentido, medidas de SIMS e espectroscopia Auger podem fornecer subsídios complementares às imagens de MEV.

Mais ainda, a síntese de copolímeros contendo unidades de 3-hexil e unidades de 3-hexil-carboxilado pode ser uma alternativa interessante, pois estas estruturas devem conferir

ao filme ativo o controle do valor da tensão de circuito aberto através da razão molar das unidades do copolímero. Um estudo quantitativo do deslocamento das bandas de energia do TiO_2 em função da concentração de grupos carboxil na cadeia polimérica pode constituir uma possibilidade de conjugar no mesmo material grupos que permitam melhor interação com o óxido, ao mesmo tempo em que permite ajustar as posições relativas das bandas eletrônicas no óxido de forma a obter os melhores parâmetros fotovoltaicos observados para células solares híbridas deste tipo. A polimerização *in situ* na matriz de TiO_2 nanocristalino também consiste em uma possibilidade interessante, uma vez que pode permitir um preenchimento mais efetivo dos poros. Entretanto, convém ressaltar que existe a possibilidade da obtenção de cadeias mais curtas, devendo-se ajustar os parâmetros de síntese a fim de balancear peso molecular com preenchimento dos poros.

No estudo dos sistemas com ftalocianinas a dificuldade encontrada para a sua aplicação foi a reduzida solubilidade da ZnPc em diversos solventes orgânicos comumente empregados em laboratório. Outro fato digno de nota foi que em algumas misturas de solvente testadas foi observado elevado grau de dimerização, sendo neste caso também obtidos dímeros de baixa solubilidade. A mistura de solventes mais próxima da ideal consiste em uma mistura binária de EtOH:DMF. A introdução desta mistura aumentou enormemente a solubilidade do complexo e minimizou a formação de dímeros, embora a solubilidade ainda possa ser aumentada. Isso impediu a fabricação de dispositivos com maior eficiência. Uma possibilidade de solucionar esse problema é a síntese de ftalocianinas com grupos alquil, em especial o *tert*-butil, ligados ao anel porfirínico, de forma que por repulsão estérica, deve prevenir o empacotamento π dos anéis das ftalocianinas.

REFERÊNCIAS

- 1 International Energy Agency. Disponível em: www.iea.org. Acesso em 12/2009
- 2 AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Rio de Janeiro: ANEEL, 2008.
- 3 GÖTZBERGER, A.; HEBLING, C.; SCHOCK, H.-W. Photovoltaic Materials, history, status and outlook, **Material Science and Engineering R**, v. **40**, p. 1 – 46, 2003.
- 4 JÄGER-WALDAU, A. Research and development roadmap for photovoltaics, **Thin Solid Films**, v. **451-45**, n.2, p. 448-454, 2004.
- 5 OHSHITA, Y. Nobel materials and structures for super high-efficiency multi-junction solar cells, oral presentation. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS, 11, Rio de Janeiro, 2009. **Proceedings**. Sociedade Brasileira de Materiais, Rio de Janeiro, 2009
- 6 Ministério de Minas e Energia. Disponível em: www.mme.gov.br. Acesso: 12/09
- 7 Agência Nacional de Energia Elétrica. Disponível em: www.aneel.gov.br. Acesso: 12/09
- 8 CHAPIN, D. M.; PEARSON, C. S.; FULLER, G. L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical energy, **Journal of Applied Physics**, v. 25, n.5, p. 676-677, 1954.
- 9 RAYNOLDS, D. C.; LEIES, G.; ANTES, L. L.; MARBURGER, R. E. **Physical Review**, v. 96, n. 2, p.533, 1954.
- 10 ELLIOT, S. **The Physics and Chemistry of Solids**. Chichester: John Wiley & Sons, 1998.
- 11 GUTMANN, F.; LYONS, L. E. **Organic Semiconductors**, New York: John Wiley & Sons, 1967.
- 12 CHAMBERLAIN, G. A., Organic solar cells: a review, **Solar Cells**, v. 8, n. 2, p. 47 – 83, 1983.

13 TANG, C. W. Two layer organic photovoltaic cell, **Applied Physics Letters**, v.48, n.2, p. 183 – 185, 1986.

14 CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R., JR.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J. Electrical conductivity in doped polyacetylene, **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098 – 1101, 1977.

15 MCDIARMID, A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers, **Synthetic Metals**, v. 125, n.2, p.11 – 22, 2004.

16 BURROUGHES, J. H., BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R., MARKS, R. N.; MACKAY, K.; FRIEND, R.; BURNS, P. L.; HOLMES, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers, **Nature**, v.347, n.6293, p. 539-541, 1990.

17 SARICIFITCI, N. S.; SMILOWITZ, L.; HEEGER, A. J.; WUDL, F. Photoinduced electron-transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene, **Science**, v. 258, n. 5087 p. 1474-1476, 1992.

18 GAO, Y.; HUMMELEN, J. C.; WUDL, F.; HEEGER, A. J. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. **Science**, v. 270, n. 5243, 1789-1791, 1995.

19 O'REAGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films, **Nature**, v. 353, n. 4, p. 737 – 740, 1991.

20 GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells, **Nature**, v. 414, n. 2, p. 338 – 344, 2001.

21 BACH, U.; LUPO, D.; COMTE, P.; MOSER, J. E.; WEISSÖRTEL, F.; SALBECK, J.; SPREITZER, H.; GRÄTZEL, M. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies, **Nature**, v. 395, n. 3, p.583 – 585, 1998..

22 NOGUEIRA, A. F.; DURRANT, J. R.; DE PAOLI, M. A. Dye-sensitized nanocrystalline solar cells employing a polymer electrolyte, **Advanced Materials**, v. 13 , n.11, p. 826 – 830, 2001

23 SAVENIJE, T.; WARMAN, J. M.; GOOSENS, A. Visible light sensitization of titanium dioxide using a phenylene vinylene polymer, **Chemical Physics Letters**, v. 287, p.148 – 153, 1998.

24 GOH, C.; SCULLY, S. R.; MCGEHEE, M. D. Effects of molecular interface modification in hybrid organic-inorganic photovoltaic devices, **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 12, p. 114503 -1 – 114503-12, 2007.

25 GÜNES, S. **Nanostructured electrodes from inorganic materials for hybrid solar cells.** 2006, 125 p. Tese de Doutorado, Johannes Kepler Universität, Linz, 2006.

26 ZHU, S. R.; JIANG, C.-Y.; LIU, B.; RAMAKRISHNA, S. Highly efficient nanoporous TiO₂-polythiophene hybrid solar cells based on interfacial modification using a metal-free organic dye, **Advanced Materials**, v. 21, n. 9, p. 994 – 1000, 2009.

27 COAKLEY, K. M.; LIU, Y.; GEHEE, M. D.; FRINDELL, K. L.; STUCKY, G. D. Infiltrating semiconducting polymers into self-assembled mesoporous titania films for photovoltaic applications, **Advanced Functional Materials**, v. 13, n. 4, p. 301 – 306, 2003.

28 BARTHOLOMEW G. P., HEEGER A. J., Infiltration of regioregular poly[2,2'-(3-hexylthiophene)] into random nanocrystalline TiO₂ networks, **Advanced Functional Materials**, v. 15, n. 8, p. 677 – 682, 2005.

29 RAVIRJAN P., HAQUE S. A., DURRANT J. R, BRADLEY D. D. C, NELSON J., The effect of polymer optoelectronic properties on multilayer hybrid polymer/TiO₂ solar cells, **Advanced Functional Materials**, v. 15, n. 8, p. 609 – 618, 2005.

30 BECQUEREL, E. Memoires sur les effets eletriques produits sous l'influence des rayons solaires, **Comptes Rendus Académie Sciences** v. **9**, p. 561-567, 1839.

31 SMITH, W., Effect of light on Selenium during the passage of a electric current, **Nature**, v.7, n.173, p. 303, 1873.

32 POCHETTINO, A., Sul comportamento foto-elettrico dell'antracene. **Accademia di Lincei, Rediconti della classe di scienze fisiche, matematiche e naturali**, v. 15, n.1, p.355, 1906.

33 SZE, S. M., **Physics of Semiconductors**. New York: John Wiley & Sons, 1981.

34 KELLY, J. M., **Low-dimensional Semiconductors**, Oxford: Clarendon Press, 1995.

35 LI G., SHROTRYIA V., HUANG J., YAO Y., MORIARTY T., EMERY K., YANG Y., High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends, **Nature Materials**, vol. 4, p. 864 – 868, 2005.

36 PETRITSCH K., **Organic Solar Cells Architectures**, 2002, 159p. Thesis (PhD), Technischen Universität Graz/ University of Cambridge, 2002

37 JABOUR, G. E. **Applied Physics Letters** v. 71, n 2, p. 1762, 1972.

38 BRABEC, C. J.; DYAKONOV, V.; PARISI, J.; SARICIFTCI, N. S.; **Organic Photovoltaics – Concepts and Realization**. Heidelberg: Springer-Verlag, 2003.

39 WÜRFEL P. **Physics of Solar Cells**, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

40 GREEN, M. A. Solar cell efficiency tables (version 13), **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 7, n. 1, p. 31 - 37, 1999.

41 MEYERS, P. V.; ALBRIGHT, S. P. Technical and economic opportunities for CdTePv at the turn of the millennium, **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 8, n.1, p.161 – 169, 2000.

42 WAGNER, S.; SHAY, J. L.; MIGLIORATO, P. P.; KASPER, H. M.; n-CdS heterojunction solar cells, **Applied Physics Letters**, v. 25, n.1, p. 434, 1974.

43 NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger principles of Biochemistry**, New York: Worth Publishers, 2000.

44 HEEGER, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials, **Synthetic Metals**, v. 125, n. 1, p. 23 – 42, 2000.

45 KANICKI, J. in **Handbook of Conducting Polymers**, New York: Marcel Dekker, 1985.

46 GLENIS, S.; TOURILLON, G.; GARNIER, F.; Influence of the doping on the photovoltaic properties of poly(3-methyl thiophene). **Thin Solid Films**, v. 139, n. 3, p. 221-231, 1986.

47 MARKS, R. N.; HALLS, J. J. M.; BRADLEY, D. D.; FRIEND, R. H.; HOLMES, A. B. **Journal of Physics the Condensed Matter**, v. 6, p. 1379, 1994.

48 MILNES, A. G.; FEUCHT, D. L. **Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions**, New York: Academic Press, 1972.

49 KARG, S.; RIESS, W.; DYAKONOV, V.; SCHWÖRER, M. Electrical and optical characterization of poly(phenylene vinylene) light emitting diodes, **Synthetic Metals**, v. 54, n. 1-3, p. 427 - 433, 1993.

50 KIM J. S., GRANSTRÖM M., FRIEND R. H., JOHANSSON N., SALANECK W. R., DALK R., FEAST W. J., CACIALLI F., Indium-tin oxide treatments for single and double layer polymeric light-emitting diodes: the relation between the anode physical, chemical and morphological properties and the device performance, **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 12p. 6859 -6870, 1998.

51 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (84th edition, David R. Lide (editor-in-chief), CRC Press, Boca Raton, 2003-2004)

52 LLOYD, M. T.; ANTHONY, J. E.; MALLIARAS, G. G. Photovoltaics from soluble small molecules, **Materials Today**, v. 10, p. 34 - 41, 2007.

53 YANG, F.; SHTEIN, M.; FORREST, S. R. Controlled growth of a molecular bulk heterojunction solar cell, **Nature Materials**, v.4, p. 37 – 41, 2005.

54 KROTO, H.; WALTON, D. M. **The fullerenes: New horizons for the Chemistry, Physics and Astrophysics of carbon**, Cambridge: Cambridge University Press, 1993.

55 KORUGA, D.; HAMEROFF, S.; WITHER, J.; LOUTFY, R.; SUNDARESHAN, M.; **FullereneC₆₀ - history, physics, nanobiology and nanotechnology** Amsterdam: North-Holland Publishers, 1993.

56 SKOTHEIM, REYNOLDS, **Handbook of conducting polymers: processing and applications** Boca Raton: CRC, 2003.

57 HOPPE, H. **Nanomorfology-efficiency relationship in organic bulk heterojunction plastic solar cells**, 2004, 103 p. Tese de Doutorado, Johannes Kepler Universität, Linz, 2004.

58 PEUMANS, P.; UCHIDA, S.; FORREST, S. R. Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films, **Nature**, v. 425, n. 6954, p. 158-162, 2003.

59 SHAHEEN S. E., BRABEC C. J., SARICIFTCI N. S., PADINGER F., FROMHERZ T., HUMMELEN J. C., 2.5% efficient organic plastic solar cells, **Applied Physics Letters**, v. 78, n.6, p. 841- 843, 2001.

60 Fraunhofer Institut für Solarenergiesysteme, **Organic Solar Cells for new applications** (flyer, 2009), disponível in www.ise.fraunhofer.de.

61 GERISCHER, H.; MICHEL-BEYERLE, M. E.; REBENTROST, F.; TRIBUTSCH, H.; Sensitization of charge injection into semiconductors with large band gap, **Electrochimica Acta**, v. 13, n. 5, p. 1509 – 1515, 1968.

62 FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, **Nature**, v. 238, n. 5358, p.37-38, 1972.

63 KUO C. N., CHEN H. F., LIN J. N., WAN B. Z, Nano-gold supported on TiO₂ coated glass fiber for removing toxic Co from air, **Catalysis Today**, v. 122, n. 270 – 276, 2007.

64 BROWN F. C., The photographic process, cap. 7 in **Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 4 – Reactivity of Solids**, ed. N. B. Hannay New York: Plenum Press, 1976.

65 GERISCHER, H., Sensitization of ZnO, **Photochemistry and Photobiology**, v. 16, n. 2, p. 243, 1972.

66 ALIVISATOS, A. P., Semiconductor nanocrystals, **MRS Bulletin**, v. 20, n.8, p. 23 – 32, 1995.

67 IBALDO A. P., **Estudo de curvas de varredura corrente-potencial usando como sinal de excitação de potencial pulso diferencial e ondas quadradas: mecanismos de oxidação/redução envolvendo a surfactação com *crosslinking agents* em colóides magnéticos**, 2005, 125 p.. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2005

68 BARBÉ, C. J.; ARENDSE, F.; COMTE, P.; JIROUSEK, M.; LENZMANN, F.; SHKLOVER, V.; GRÄTZEL, M. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. p. 3157-3171, 1997.

69 MEMMING, R. Photoelectrochemical solar energy conversion, In: **Current Trends on Modern Electrochemistry**. Heidelberg: Springer-Verlag, 1989.

70 TRIBUTSCH, H. Reaction of excited chlorophyll molecules at electrodes and in photosynthesis, **Photochemistry and Photobiology**, v. 16, n. 4, p. 261 – 269, 1975.

71 GLERIA, M.; MEMMING, R. Photoelectrochemical studies of tris[2,2'-bipyridyl]-ruthenium(II) at semiconductor electrodes, **Zeitschrift für Physicalische Chemie**, v. 98, n. 1-6, p. 303-316, 1975.

72 CLARK, W. D. K.; SUTIN, N. Spectral sensitization of n-type TiO₂ electrodes by polypyridinruthenium(II) complexes, **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n.14, p. 4676 - 4682, 1977.

73 FUJIHIRA, M.; OSA, T. Photocell using covalently-bound dyes on surface semiconductors, **Nature**, v. 264, n. 5584, p.349 – 350, 1976.

74 FUJISHIMA A., HONDA K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, **Nature**, vol. 238, n.5358, p. 37 – 38, 1972.

75 BACH, U.; LUPO, D.; COMTE, P.; MOSER, P.; WEISSÖRTEL, F.; SALBECK, S.; SPREITZER, H.; GRÄTZEL, M. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. **Nature**, v. 395, n. 6702, p. 583 – 585, 1998.

76 SAVENIJE, T.; WARMAN, J. M.; GOOSENS, A. Visible light sensitization of titanium dioxide using a phenylene vinylene polymer. **Chemical Physics Letters**, v. 287, n. 1-2, p. 148 – 153, 1998.

77 GOH, C.; SCULLY, S. R.; MCGEHEE, M. D.; Effects of molecular interface modification in hybrid organic-inorganic photovoltaic devices, **Journal of Applied Physics** v. 101, n. 11, p. 114503 -1 – 114503-12, 2007.

78 KAVAN, L.; GRÄTZEL, M. Highly efficient TiO₂ photoelectrodes prepared by aerosol pyrolysis, **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 5, p. 643 - 652, 1995.

79 BRINKER, J. C.; SCHERRER, G. W. **Sol-gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. New York: Academic Press, 1990.

80 JOLIVET; J.-P. **De La solution à l'oxyde**. Paris: Savoirs Actuelles, CNRS Publications, 1994.

81 COTTON, F. A. **Advanced Inorganic Chemistry**. New York: John Wiley & sons, 1981.

82 SIRRINGHAUS, H.; BROWN, P.J.; FRIEND, R. H.; NIELSEN, M. M.; BECHGAARD, K., LANGEVELD-VOSS, B. M. W.; SPIERING, A. J. H.; JANSSEN, R. A. J.; MEIJER, E. W.; HERWIG, P.; DE LEEUW D. M. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers, **Nature**, v. 401, n. 6754, p. 685 – 688, 1999.

83 HOTH C. N., SCHILINSKY P., COULIS S. A, BRABEC C. J., Printing highly efficient organic solar cells, **Nano Letters**, v. 8, n. 1, p. 2806 – 2813, 2008.

84 FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry**. Ithaca: Cornell University Press, 1953.

85 MCMURRY, J. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1998.

86 LIDE, D. R. **Handbook of Organic Solvents**. Boca Raton: CRC Press, 1995.

87 KRÜGER, J. **Control of the electronic properties of titanium dioxide by chemical interface engineering**, 1998, Diplomarbeit. Universität Heidelberg, 1998.

88 WELLS, A. F. **Structural Inorganic Chemistry**. Oxford: Claredon Press, 1975.

89 BURKE, J. E.; ROSOLOWSKI, J. H. Sintering, Cap. 10 In *“Treatise on Solid State Reactivity, vol. 4 – Reactivity of Solids”*, ed. N. B. Hanay. New York: Plenum Press, 1976.

90 LI G., SHROTRYIA V., HUANG J., YAO Y., MORIARTY T., EMERY K., YANG Y., High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends, **Nature Materials**, vol. 4, p. 864 – 868, 2005.

91 DREES, M.; DAVIS, R. M.; HEFLIN, J. H. Improved morphology of polymer-fullerene photovoltaic devices with thermally induced concentration gradients, **Journal of Applied Physics**, v. 97, n.3, p. 361031 – 3610313, 2005

92 COAKLEY, K. M.; MCGEHEE, M. D.; Photovoltaic cells made from conjugated polymers infiltrated into mesoporous titania, **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 16, p. 3380 - 3382, 2003.

93 SALAFSKY, J. S. Exciton dissociation charge dissociation and recombination in ultrathin, conjugated polymer-TiO₂ nanocrystal intermixed composites, **Physical Review B**, v. 59, n.16, p. 10885 – 10894, 1999.

94 PARKER, I. D. Carrier tunneling and device characteristics in polymer-light emitting diodes, **Journal Applied Physics**, v. 75, n. 3, p. 1656 - 1666, 1994.

95 PENG, B.; JUNGSMANN, G.; JÄGER, C.; HAARER, D.; SCHMIDT, H.-W.; TELAKKAT, M. Systematic investigation of the role of the compact TiO₂ layer in solid state dye-sensitized TiO₂ solar cells, **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13-14, p. 1479 – 1489, 2004.

96 DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide, **Surface Science Reports**, vol.48, p. 53 – 299, 2003.

97 DIEBOLD, U.; LI, M.; DULUB, O.; HEBENSTREIT, E. L. D.; HEBENSTREIT, W. Redox reactions on TiO₂, **Surface Review Letters**, vol. 5-6, p. 613 - 6, 2003

98 BRANDÃO, F. D. Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂, 2008, 130 p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

99 PADINGER, F.; RITTBERGER, R. S.; SARICIFTCI, N. S. Effects on post-production treatment on plastic solar cells, **Advanced Functional Materials**, vol. 13, n.1, p. 85 – 88, 2003.

100 SLOOFF, L. H.; WIENK M. M.; KROONS J. M. Hybrid TiO₂:polymer photovoltaic cells made from a titanium oxide precursor, **Thin Solid Films**, vol. 451-452, n. 1-3, p. 634-638, 2004.

101 HOLDCROFT, S. A phenomenological model for predicting thermochromism of regioregular and non-regioregular poly(3-alkyl thiophenes), **Macromolecules**, vol. 29, n. 20 p. 6510 – 6517, 1996.

102 OHLWEILER, O. **Fundamentos de Análise Instrumental**, São Paulo: Livros Técnicos e Científicos, 1981.

103 EWING, G. W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**. São Paulo: Edgard Blücher, 1972.

104 PATIL, A. O.; IKENOUE, Y.; BABESCU, N.; COLANERI, N.; CHEN, J.; WUDL, F.; HEEGER, A. J. Self-doped conducting polymers, **Synthetic Metals**, vol. 20, n. 2, p. 151 – 159, 1987.

105 IKENOUE, Y.; CHIANG, J.; PATIL, A. O.; WUDL, F.; HEEGER, A. J. Verification of cation-popping doping mechanism of self-doped polymers, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 110, n. 9, p. 2983-2985, 1988.

106 GUR, I.; FROMER, N. A.; GEIER, M. L.; ALIVISATOS, A. P.; Air-stable all inorganic nanocrystal solar cells processed from solution, **Science**, vol. 310, n. 5747, p. 462-465, 2005.

107 GUR, I.; FROMER, N. A.; CHEN, C.-P.; KANARAS, A. G.; ALIVISATOS, A. P. Hybrid solar cells with prescribed nanoscale morphologies based on hyperbranched semiconductor nanocrystals, **Nano Letters**, vol 7, n. 2, p. 409 – 412, 2007.

108 VAN HAL, P.; WIJENK, M.; KROON, J.; VERHEES, W.; SLOOFF, L.; VAN GENNIP, W.; JONKHEIJM, P.; JANSSEN, R. A. J. Photoinduced electron transfer and photovoltaic response of a MDMO-PPV: TiO₂ bulk heterojunction. **Advanced Materials**, vol. 15, n. 2, p. 118, 2003.

109 BEEK, W. J. E.; WIJENK, M. M.; JANSSEN, R. A. J. Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer. **Advanced Materials**, vol. 16, n. 12, p. 1009, 2004.

110 RAVIRAJAN, P.; PIERO, A. M.; NAZEERUDIN, M. K.; GRÄTZEL, M.; BRADLEY, D. D. C.; DURRANT, J. R.; NELSON, J. Hybrid polymer/zinc oxide photovoltaic devices with vertically oriented ZnO nanorods and an amphiphilic molecular interface layer. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n.15, p. 7635 - 7639, 2006.

111 KRUGER, J.; BACH, U.; GRÄTZEL, M. Modification of TiO₂ heterojunctions with benzoic acid derivatives in hybrid molecular solid-state devices. **Advanced Materials**, v. 12, n.6, p. 447, 2000.

112 ASHKENASY, G.; CAHEN, D.; COHEN, R.; SHANZER, A.; VILLAN, A. Molecular engineering of semiconductor surfaces and devices. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 2, p. 121-128, 2002.

113 GEBEYAHU, D. **Realization and Characterization of Organic and Polymeric Solar Cells**, 2003, 102 p. Tese de Doutorado, Universidade Johannes Kepler, Linz, 2003.

114 RAVIRAJAN, P.; HAQUE, S. A.; DURRANT, J. R.; BRADLEY, D. D. C.; NELSON, J. The effect of polymer optoelectronic properties on the performance of multilayer hybrid TiO₂/polymer solar cells, **Advanced Functional Materials**, v. 15, n. 4, p. 609 – 618, 2005.

115 BARTHOLOMEW, G. P.; HEEGER, A. J. Infiltration of poly[2,2'-(3-hexylthiophene)] into random nanocrystalline TiO₂ networks, **Advanced Functional Materials**, v.5, n. 4, p. 677 – 682, 2005.

116 JIANG, H.; ZHAO, X.; SHELTON, A. H.; LEE, S. H.; REYNOLDS, J. R.; SCHANZE, K. S. Variable-band-gap poly(arylene ethynylene) conjugated polyelectrolytes adsorbed on nanocrystalline TiO₂: photocurrent efficiency as a function of the band gap, **Applied Materials and Interfaces**, vol. 1, n.1, p. 381 – 387, 2009.

117 LIU, Y.; SCULLY, S. R.; MCGEHEE, M. D.; LIU, J.; LUSCOMBE, C. K.; FRÉCHET J. M.; SHAHEEN, S. E.; GINLEY, D. S. Dependence of band offset and open-circuit voltage on the interfacial interaction between TiO₂ and carboxylated polymers, **Journal of Physical Chemistry B**, vol. 110, n. 7, p. 3257 – 3261, 2006.

118 CHIANG, Y.-M.; SU, W.-F.; WANG, L. Photoactive polythiophene:titanium hybrids with excellent miscibility for use in polymer photovoltaic cells, **Macromolecules Rapid Communications**, vol. 29, n. 9, p. 1303 – 1308, 2008.

119 TAN, S.; ZHAI, J.; FANG, H.; JIU, T.; GE, J.; LI, Y.; JIANG, L.; ZHU, D. Novel carboxylated oligomers as sensitizers in photoelectric conversion systems, **Chemistry, a European Journal**, vol. 11, n. p. 6272 – 6276, 2005.

120 PATTHEY, L.; RENSMO, H.; PERSSON, P.; WESTERMARK, K.; VAYSSIERES, L.; STASHANS, A.; PETERSSON, A.; BRÜHWILER, P. A.; SIEGBAHN, H.; LUNELL, S.; MARTENSON, N. Adsorption of bi-isonicotinic acid on rutile TiO₂ (110), **Journal of Chemical Physics**, vol. 110, n. 12, p. 5913-5918, 1999.

121 PERSSON, P.; LUNELL, S.; BRÜHWILER, P. A.; SCHNADT, J.; SODERGREN, S.; O'SHEA, J. N.; KARIS, O.; SIEGBAHN, H.; MARTENSON, N.; BASSLER, M.; PATTHEY, L. N1s X-ray absorption study of the bonding interaction of bi-isonicotinic acid adsorbed on rutile TiO₂ (110), **Journal of Chemical Physics**, vol. 112, n. 9, p. 3945-3948, 2000.

122 MORRISON, R. S. **Electrochemistry of metal and metal oxide electrodes**. New York: Plenum Press, 1981.

123 ZHU, S. R.; JIANG, C.-Y.; LIU, B.; RAMAKRISHNA, S. Highly efficient nanoporous TiO₂-polythiophene hybrid solar cells based on interfacial modification using a metal-free organic dye, **Advanced Materials**, vol. 21, n. 9, p. 994 – 1000, 2009.

124 YANG, C.; ORFINO, F. P.; HOLDCROFT, S. A phenomenological model for predicting thermochromism of regioregular and non regioregular poly(3-alkyl thiophenes), **Macromolecules**, vol. 29, n. 20, p. 6510 – 6517, 1996.

125 LEZNOFF, C. C.; LEVER, A. B. P. **Phtalocyanines: properties and applications**. New York: VCH, 1989.

126 MCINTOSH, A. R.; SIEMIARCZUK, A.; BOLTON, J. R.; STILLMAN, M. J.; HO, T.-F.; WEEDON, A. C. Intramolecular photochemical electron-transfer. 1. Electron paramagnetic response and optical absorption evidence for stabilized charge separation in linked porphyrin-quinone molecules. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 105, n. 25, p. 7215- 7223, 1983.

127 DARWENT, J. R., Photo-reduction of methyl-viologen in micellar solutions sensitized by zinc phtalocyanine. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 17, p. 805 - 807, 1980.

128 DARWENT, J. R.; MCCUBBIN, I.; PHILLIPS, D. Intermolecular energy-transfer between phenantrene and lanthanide ions in aqueous micellar solution, **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, vol 78, n. 6, p. 347, 1982.

129 WUDL, F., From organic metals to superconductors: managing conduction electrons in organic solids, **Accounts of Chemical Research**, vol. 17, p. 224 – 232, 1984.

130 VÖGTLE F., **Supramolecular Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 1991.

131 LINSTEAD, R. P. Phtalocyanines, part I: A new type of synthetic coloring matters, **Journal of the Chemical Society**, p. 1016 - 1017, 1934.

132 DENT, C. E.; LINSTEAD, R. P.; LOWE, A. R. Phtalocyanines, part VI : the structure of the phtlocyanines, **Journal of the Chemical Society**, p. 1033 - 1039, 1934.

133 FÖRSTER, T., Zwischenmolekulare energiewanderung und fluorezenz, **Annalen der Physik**, v. 437, n. 1 - 2, p. 55 - 75, 1948.

134 MINOR, P. C.; GOUTERMAN, M.; LEVER, A. B. P. Electronic spectra of phtalocyanine radical anions and cations, **Inorganic Chemistry**, vol. 24, n. 12, p. 1894-1900, 1985.

135 DODD, J. W.; HUSH, N. S. Negative ions of some porphyrins, phtalocyanines derivatives and their electronic spectra, **Journal of the Chemistry Society**, p. 4607, 1964.

136 CLACK, D. W.; YANDLE, J. R. Electronic spectra of the negative ions of some metal phtalocyanines, **Inorganic Chemistry**, vol. 11, n. 8, p. 1738, 1972.

137 TAUBE, R.; DREVS, H. 6 oxidation states for iron phtalocyanine, **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 6, n. 4, p. 358, 1967.

138 HOPPE, H.; SARICIFTCI, N. S. Organic solar cells: a review, **Journal of Material Research**, vol. 19, n. 7, p. 1924 – 1945, 2004.

139 PEUMANS, P.; YAKIMOV, A.; FORREST, S. R. Small-molecular weight photodetectors and solar cells, **Journal Applied Physics**, vol. 93, n. 7, p. 3693 – 3723, 2003.

140 XUE, J.; UCHIDA, S.; RAND, B. P.; FORREST, S. R. Assymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions, **Applied Physics Letters**, vol. 85, n. 23, p. 5757 – 5759, 2004.

141 HEUTZ, S.; SULLIVAN, P.; SANDERSON, B. M.; SCHULTES, S. M.; JONES, T. S. Influence of molecular architecture and intermixing on the photovoltaic, morphological, and spectroscopic properties of CuPc-C60 heterojunctions, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, vol. 83, n. 2-3, p. 229 – 245, 2004.

142 PEUMANS, P.; FORREST, S. R.; Very-high-efficiency double-heterostructure copper phtalocyanine/C60 photovoltaic cells, **Applied Physics Letters**, vol. 79, n. 1, p. 126 – 128, 2001.

143 KÖPPE, R.; TROSHIN, P. A.; FUCHSBAUER, A.; LYUBOVSKAYA, R. N.; SARICIFTCI, N. S. Photoluminescence studies on the supramolecular interactions between a pyrrollidinofullerene and zinc phtalocyanine used in organic solar cells, **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, vol. 14, n. 2-3, p. 441-446, 2006.

144 NEUGEBAUER, H.; LOI, M. A.; WINDER, C.; SARICIFTCI, N. S.; CERULLO, G.; GOULOUMIS, A.; VÁZQUEZ, P.; TORRES, T. Photophysics and photovoltaic device properties of phtalocyanine dyad:conjugated polymer mixtures, **Solar Energy & Solar Cells**, vol. 83, n. 2 – 3, p. 201 – 209, 2004.

145 LOI, M. A.; DENK, P.; HOPPE, H.; NEUGEBAUER, H.; WINDER, C.; MEISSNER, D.; BRABEC, C. J.; SARICIFTCI, N. S.; GOULOUMIS, A.; VÁZQUEZ, P.; TORRES, T.

Long-lived photoinduced charge separation for solar cell applications in phthalocyanine-fulleropyrrolidine dyad thin films, **Journal of Materials Chemistry**, vol. 13, n. 4, p. 700 – 704, 2003.

146 KÖPPE R., **Advanced photon harvesting techniques for organic solar cells**, 2007, 91 p. PhD Thesis, Johannes Kepler Universität, Linz, 2007.

147 MIZUSEKI, H.; IGARASHI, N.; BELOSLUDOV, R. S.; FARAJIAN, A. A.; KAWAZOE, Y.; Theoretical study of phthalocyanine-fullerene complex for a high-efficiency photovoltaic device using ab initio electronic structure calculation, **Synthetic Metals**, vol. 138, n. 1 – 2, p. 281 – 283, 2003.

148 NAZEERUDIN, M. K., Michael Grätzel Festschrift, **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 248, n. 13 – 14, p. 1161-1164, 2004.

149 NYOKONG, T.; GASZYNA, Z.; STILLMAN, M. J. Phthalocyanine π -cation radical species: photochemical and electrochemical preparation of $[\text{ZnPc}(-1)]^-$ in solution, **Inorganic Chemistry**, vol. 26, n. p. 548 – 554, 1987.

150 TAUBE R., New aspects of the chemistry of transition metal phthalocyanines, **Pure Applied Chemistry**, vol. 38, p. 427 – 439, 1974.

151 WÖHRLE D., **Phthalocyanines in polymer phases**, em **Phthalocyanines: properties and applications**, LEZNOFF, C. C. E LEVER, A. B. P., editors. New York: John Wiley and Sons, 1989.

152 NYOKONG T., GASZYNA Z., STILLMAN M. J., Analysis of the absorption and magnetic circular dichroism spectra of zinc phthalocyanine and the pi-cation radical species $[\text{ZnPc}(-I)]$, **Inorganic Chemistry**, vol. 26, n. 7, p. 1087-1095, 1987.

153 NAZEERUDIN, M. K.; PÉCHY, P.; RENOARD, T.; ZAKEERUDIN, S. M.; GRÄTZEL, M.; WÖHRLE, D.; SCHNURPFEIL, G.; SCHNEIDER, G.; HIRTH, A.; TROMBACH, N. Efficient near-IR sensitization of nanocrystalline TiO_2 films by zinc and aluminum phthalocyanines, **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, vol. 3, n. 3, p. 230 – 237, 1999.

154 REDDY, P. Y.; GIRIBABU, L.; LYNESS, C.; SNAITH, H. J.; VYJAYKUMAR, V.; CHADRAMSEKHARAM, M.; LAKSHMIKATAM, M.; YUM, J.-H.; KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL, M.; NAZEERUDDIN, M. K. Efficient sensitization of nanocrystalline TiO_2 films by a near-infrared-absorbing unsymmetrical zinc phthalocyanine, **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 46, n. 3, p. 373 – 376, 2007.

155 TRIBUSTCH H., Dye-sensitization solar cells: a critical assessment of the learning curve, **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 248, n. 13 – 14, p. 1511 – 1530, 2004.

156 KANETO, K.; TAKASHIMA, W. Fabrication and characteristics of Schottky diodes based on regioregular poly(3-hexyl thiophene)/Al junction. **Current Applied Physics**, v.1, n.4-5, p. 355-361, 2001.

157 FORRO, L.; CHAUVET, O.; EMIM, D.; ZUPIROLI, L.; BERGER, H.; LÉVI, F. High mobility n-type charge carriers in large single crystals of anatase (TiO₂). **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 1, p. 633-635, 1994.

158 XIE, Z.; BURLAKOV, V. M.; TSUKUHARA, Y. Intensity-dependent relaxation of photoconductivity in nanocrystalline titnia films, **Physical Review B**, v. 73, n. 11, p. 113317, 2006.

159 ZANETTI, C. E. **Análise Fotocondutiva de estruturas fotovoltaicas baseadas em TiO₂ e poli(3-hexil tiofeno)**, 2009, 83 p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2009.

160 BARTH, S.; BÄSSLER, H.; ROST, H., HORHOLD, H.H. Extrinsic and intrinsic dc photoconductivity in conjugated polymer. **Physical Review B**, v.56, n. 7, p. 3844-3851, 1997.

161 ANTONIADIS, H.; HSHIEH, B. R.; ABKOWITZ, M. A.; JENEHKE, S. A.; STOLKA, M. photovoltaic and photoconductive properties of aluminium/poly(p-phenylene vinylene) interfaces. **Synthetic Metals**, v. 62, n. 3, p. 265-271, 1994.

162 GREENHAM, N. C.; XIAOGANG, P.; ALIVISATOS, A. P. Charge separation and transport in conjugated polymer/semiconductor nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity, **Physical Review B**, v. 54, n. 20, p. 17628-17637, 1996.

163 KAO, K. C.; HWANG, W. **Electrical transport in solids**. Oxford: Pergamon Press, 1981.

APÊNDICE A - FILMES DE TiO₂

O TiO₂ pode ocorrer em 11 polimorfos: 3 de ocorrência natural, rutilo, anatase e brookita, 3 polimorfos sintéticos metaestáveis, TiO₂(B), TiO₂(H) e TiO₂(R), e 5 outras formas em regimes de alta pressão, do tipo TiO₂(II)-α-PbO₂, do tipo baddeleyita, TiO₂(OII) do tipo cotunnita (tipo PbCl₂), TiO₂(OI) e TiO₂ cúbico⁹⁶. Estes polimorfos pertencem a sistemas cristalinos variando do sistema tetragonal ao ortorrômbico, monoclinico e cúbico, conforme listado tabela A.1. Na área de dispositivos optoeletrônicos e catálise o polimorfo de maior aplicação é o anatase, sendo o polimorfo obtido na síntese de nanopartículas e materiais nanoestruturados. O rutilo também encontra aplicações, especialmente por motivos históricos de monocristais, embora mais recentemente sua utilização seja mais restrita em virtude do alto espalhamento de luz ocorrido nesta forma.

O rutilo, anatase e a brookita, apresentam distintas domínios de estabilidade termodinâmica e podem ser obtidas/encontradas em diferentes condições de temperatura e pressão. Nestas três fases cristalinas mais comuns, cada átomo de Ti(IV) tem número de coordenação de 6 átomos de oxigênio. O rutilo é a forma mais estável do ponto de vista termodinâmico, sendo encontrado em temperaturas elevadas. A estrutura da célula unitária, de simetria tetragonal ($a = 4,58$ nm e $c = 2,95$ nm), há 2 moléculas ($Z = 2$) e pode ser descrita por um arranjo dos átomos de oxigênio formando octaedros cujos interstícios contêm átomos de Ti, conforme ilustrado na fig. A.1 (a). Verifica-se uma distorção no plano central do octaedro, com 2 átomos de O distorcidos com relação aos outros 2, cujo ângulo com relação ao eixo z do octaedro de $98,93^\circ$, contra 90° encontrado em um octaedro regular. Por outro lado, o anatase é a forma cristalina obtida quando a síntese é realizada em condições ordinárias de temperatura em pressão. O anatase também apresenta simetria tetragonal, porém com maior alongação do eixo c da célula unitária ($a = 3,77$ nm e $c = 9,57$ nm), e contém 4 fórmulas na célula unitária ($Z = 4$), conforme exibido na fig. A.1(b). Também há distorção no octaedro, com ângulo de $102,3^\circ$ com relação ao eixo z do octaedro, e entre 2 oxigênios do ‘plano’ central de $92,6^\circ$. A partir das estruturas cristalinas descritas, é possível verificar que o rutilo consiste em uma fase mais densa que o anatase ($\rho_{\text{rutilo}} = 4,24$ g.cm⁻³ e $\rho_{\text{anatase}} = 3,83$ g.cm⁻³).

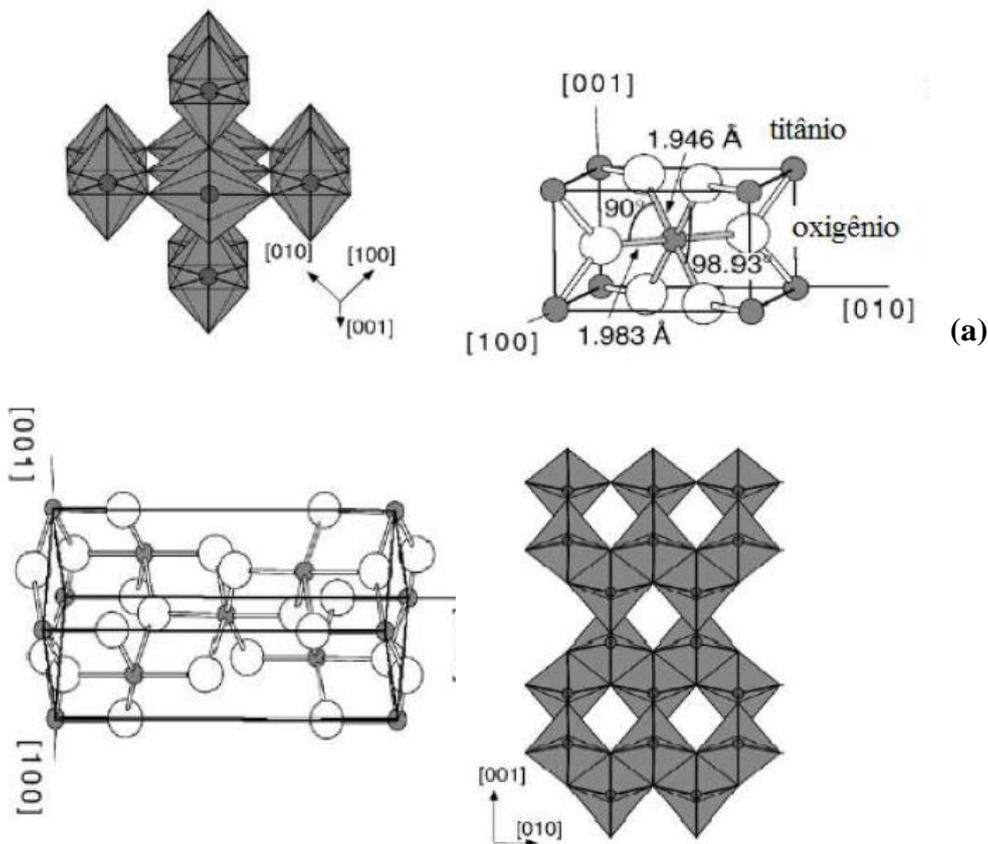


Figura A.2 - Representações gráficas das células unitárias e dos poliedros de coordenação para (a) rutilo e (b) anatase.

Tabela A.1 - Polimorfos do TiO_2 ⁹⁶

Polimorfo	Sistema cristalino
rutilo	tetragonal
anatase	Tetragonal
brookita	ortorrômbico
$\text{TiO}_2(\text{B})$	monoclínico
$\text{TiO}_2(\text{H})$, H = hollandita	tetragonal
$\text{TiO}_2(\text{R})$, R = ramsdellita	ortorrômbico
$\text{TiO}_2(\text{II})$-(α-PbO_2-like)	ortorrômbico
baddeleyite-like (7 coordinated Ti)	monoclínico
TiO_2 -OI	ortorrômbico
TiO_2 -OII (tipo PbCl_2)	ortorrômbico
TiO_2 cúbico	cubico

Do ponto de vista eletrônico, este óxido é um semiconductor do tipo -n, cujo *gap* eletrônico situa-se em torno de 3,05 eV para o rutilo e 3,2 eV para o anatase. A estrutura eletrônica de bandas pode ser descrita mais sucintamente com banda de valência formada pelos orbitais 2p dos átomos de O²⁻ e a banda de condução formada orbitais 3p e 3d dos átomos de Ti⁴⁺, com os níveis doadores introduzidos por impurezas e/ou defeitos. A condução elétrica se deve aos elétrons 3d, cujos valores são de 1 cm².V⁻¹.s⁻¹ para o rutilo e 10 cm².V⁻¹.s⁻¹ para o anatase. Dentre as propriedades ópticas do TiO₂, destacam-se suas elevada transmissão para comprimentos de onda abaixo de 400 nm, bem como os elevados índices de refração, o que permite seu uso como coberturas anti-reflexo.

Para a preparação de filmes mesoporosos de TiO₂ é necessária a utilização de uma dispersão coloidal estável de nanopartículas deste óxido dispersas em um líquido carreador apropriado. O princípio que rege esta escolha é aquele da sinterização, que consiste em um procedimento de elaboração de filmes feitos a partir de pós inorgânicos, no qual um conjunto de nanopartículas de dimensões micrométricas é aquecido em temperaturas situadas entre (0,5 – 0,75)T_{fusão} do material em janela de tempo da ordem de 1 hora, cuja porosidade e área superficial podem ser modulados em função dos parâmetros de sinterização⁸⁹. A temperatura de sinterização ocorre em temperaturas mais baixas quando se utilizam nanopartículas; isso se deve ao fato que as nanopartículas apresentam maior energia superficial, de sorte que o *necking* é facilitado, necessitando de menor energia para ocorrer. Os fatores que influenciam os tempos e temperaturas de processamento, bem como a microestrutura e as propriedades desejadas do filme final, podem ser ajustados.

A preparação de uma dispersão coloidal estável de nanopartículas de TiO₂ obedece as etapas principais para a preparação de dispersões coloidais estáveis de metalóxidos: hidrólise/(co)precipitação, peptização e crescimento hidrotermal. Apesar da variedade de procedimentos e reagentes propostos para a sua preparação, estas rotas seguem estas etapas. As nanopartículas são obtidas a partir da reação de hidrólise e subsequente condensação de um organotitanato (IV), como o tetrakisopropóxido, tetra-n-butil, dentre outros, o qual é adicionado à solução aquosa ácida, em geral contendo ácido nítrico (HNO₃), ocorrendo a formação nanopartículas e aglomerados de nanopartículas de TiO₂. O tamanho médio destas, bem como a polidispersão em tamanho, são resultado de um *interplay* entre as velocidades de nucleação e crescimento dos grãos, que por sua vez são fortemente influenciadas pela velocidade de adição dos reagentes ao longo da hidrólise, bem como pH e a reatividade do alcóxido de Ti(IV), bem como de etapas posteriores como crescimento hidrotermal. A

peptização diz respeito à dispersão destas nanopartículas em um líquido carreador, quando há o balanço das forças atrativas entre as nanopartículas. Uma representação esquemática das forças atuantes em um colóide de TiO_2 é exibido na figura A.2, onde duas nanopartículas de raio R e volume V , a distância interpartículas r , $x = R/r$ k_B a constante de Boltzmann e $A = 10^{-9}$ J.

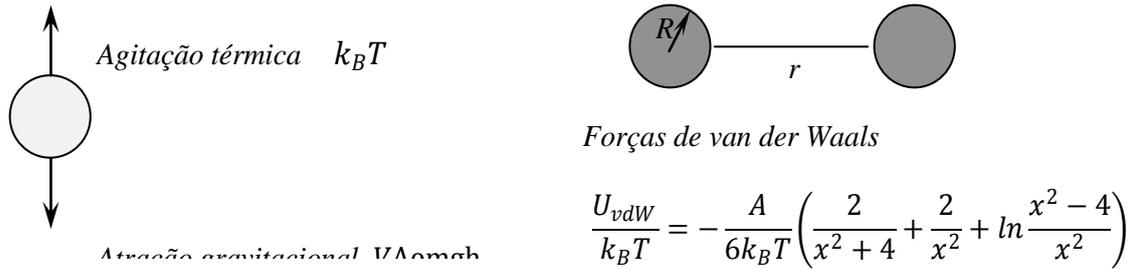


Figura A.2 - Representação esquemática das forças atuantes em sistemas coloidais de TiO_2 .

Em primeiro lugar, é preciso considerar a atração gravitacional exercida sobre as partículas. Desta forma, é fundamental que as dimensões das partículas sejam de ordem nanométrica, de forma a impedir a sua precipitação via sedimentação devido à atração gravitacional. Esta força pode ser compensada pela agitação térmica $k_B T$, permitindo que as partículas permaneçam em suspensão no líquido carreador. As propriedades físicas e físico-químicas das partículas e do solvente utilizado também desempenham papel relevante no que tange à estabilidade coloidal destes sistemas. As interações interpartículas atrativas devem ser compensadas, de sorte seja possível evitar a aglomeração dos grãos com conseqüente sedimentação. Para tanto, é preciso considerar as forças atrativas de van der Waals atuantes. Desta forma, para balancear estas forças atrativas interpartículas, deve-se introduzir forças repulsivas entre estas, o que pode ser procedido por meio do condicionamento da sua superfície.

Com a quebra da simetria de translação da célula unitária, estabelece-se uma insaturação de coordenação, na qual as faces cristalográficas expostas há sítios com número de coordenação reduzido, podendo ser tanto o Ti quanto O. O estabelecimento de equilíbrios ácido-base é uma propriedade importante, uma vez que determina a química de superfície do óxido em questão. De uma maneira geral, é possível verificar que a superfície do óxido pode tanto se encontrar hidratada e/ou hidroxilada, como ilustrado na fig. A.3(a), como parcialmente hidroxilada, conforme na fig. A.3(b).

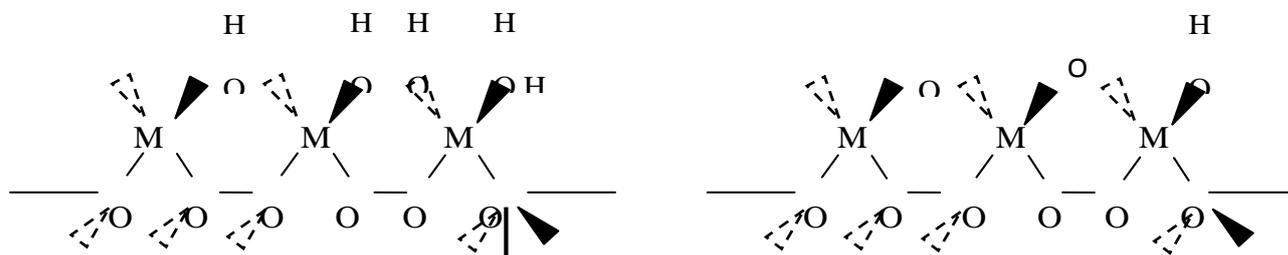
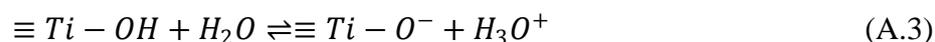
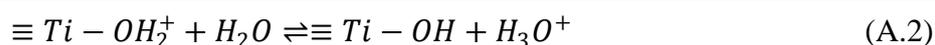


Figura A.3 - Representação esquemática de uma superfície de um óxido: (a) superfície hidroxilada de um metalóxido; (b) parcialmente hidroxilada, onde verifica-se a existência de sítios com número de coordenação reduzido.

A representação na fig. A.3 consiste em uma aproximação, pois considera os sítios localizados na superfície idênticos, diferentemente do modelo de complexação multisite (MUSIC) ⁸⁰**Error! Bookmark not defined.**. Uma representação mais próxima da realidade considera que a reatividade dos sítios superficiais é função da face cristalográfica na qual estão situados, uma vez que esta determina os números de coordenação dos íons, bem como sua posição relativa, dentre outros fatores. Numa descrição mais geral, de acordo com a literatura encontrada, diversas faces cristalográficas tanto do rutilo quanto do anatase em geral apresentam superfícies hidroxiladas e com adsorção de água, de forma que uma discussão prévia acerca da acidez/basicidade destas superfícies pode ser mais prontamente compreendida utilizando este modelo mais geral descrito na fig. A.3. Ainda acerca sobre a química de superfície, para o anatase, polimorfo do TiO₂ utilizado neste trabalho, existem poucos estudos em anatase monocristalino, uma vez que estes são muito difíceis de serem obtidos experimentalmente ou encontrados na natureza cristais de dimensões da ordem de mm; porém, os poucos estudos em investigações química de superfície de monocristais de anatase indicam que a aproximação acima é válida.

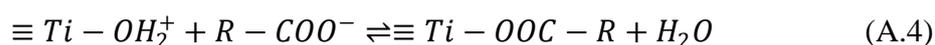
O TiO₂ apresenta em sua superfície sítios que podem participar de equilíbrios ácido-base de Brønsted, tanto com os sítios de Ti como com O expostos das faces cristalográficas nas quais ocorre a quebra de simetria de translação da célula unitária. Para os sítios de Ti, a quimiossorção de moléculas de água é descrita pela eq. (A.1), também conhecida como *aquation reaction*. Mais ainda, podem ser descritos os equilíbrios pH-dependentes descritos nas eq. (A.2 - A.3):





Em virtude destes equilíbrios ácido-base, estes sítios apresentam diagramas de especiação pH-dependentes, segundo, em função do pH do meio em contato, há frações para os sítios carregados positivamente, negativamente assim como para os sítios neutros⁶⁷. Em faixas de pH ácido (pH < 3,5), há a predominância de sítios positivamente carregados, ao passo que em pH básico (pH > 8) há a prevalência de sítios carregados negativamente. Em faixa de pH intermediário, há a predominância de sítios neutros, mas há também a coexistência de sítios carregados positiva e negativamente, de sorte que a carga total é zero. O valor de pH no qual esta situação ocorre é chamado de ponto de carga nula, que para o TiO₂ situa-se na faixa de pH entre 4,5 a 6,3. Devido à química de superfície do TiO₂, é possível proceder à peptização a partir do carregamento das nanopartículas em meio aquoso, bastando ajustar ao pH adequado. A peptização pode ser feita em meio nítrico, em pH em torno de 1-2, e é mais eficiente mais o pH da dispersão se afasta do pH do ponto isoelétrico. O envelhecimento (*Ostwald ripening*) é pronunciado em meio básico, uma vez que nesta faixa de pH o crescimento das nanopartículas leva a partículas maiores⁸⁰. Um colóide resultante deste tipo de condicionamento da superfície das nanopartículas pode ser chamado de colóide de dupla camada elétrica, em virtude do arranjo dos contra-íons presentes no líquido carreador, como por exemplo, o nitrato.

Além da introdução de uma densidade de carga superficial nas nanopartículas, é possível dispersá-las também por meio da adsorção de moléculas volumosas, introduzindo uma repulsão estérica devido ao volume das cadeias do adsorvente. Isso é possível graças ao fato de, analogamente aos equilíbrios ácido-base de Brønsted, os mesmos sítios localizados na superfície podem sofrer aqueles de Lewis, conforme a eq. (A.4):



Grupos funcionais como carboxilato, sulfonato, fosfonato, piridil e amino são conhecidos por quimiossorverem na superfície do TiO₂. O tamanho e estrutura química da cadeia carbônica -R determina em que líquido carreador as nanopartículas podem ser dispersas⁶⁷. Se -R não possui grupos polares e/ou ionizáveis, os grãos podem ser dispersos em óleos, graxas e demais solventes apolares, sendo um colóide surfactado. A dispersão em

solvente polares pode ser alcançada procedendo à dupla surfactação das nanopartículas levando à obtenção de um colóide duplamente surfactado, ou então via a utilização de adsorventes com mais de um grupo funcional ionizável, resultando num colóide misto. Estas possibilidades de condicionamento da superfície são ilustradas na fig. A.4. Além de permitir a estabilização destas nanopartículas, a surfactação previne contra o envelhecimento (*Ostwald ripening*), acarretando na obtenção de dispersões estáveis por períodos de tempo relativamente longos, bem como também possibilita adicionar agentes formadores de poros.

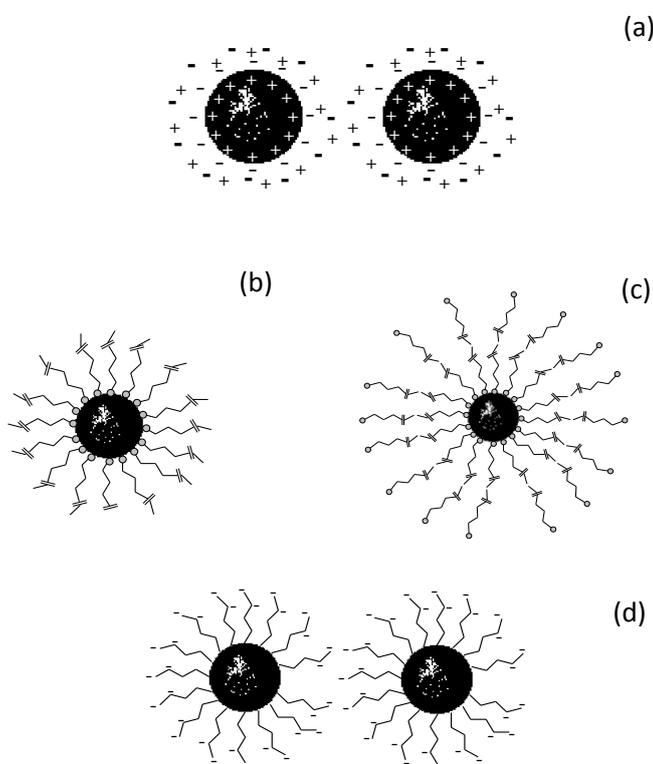


Figura A.4 - (a) Representações gráficas dos tipos de colóides em função do condicionamento da superfície. (a) colóide de dupla camada elétrica; (b) colóide surfactado; (c) colóide duplamente surfactado e (d) colóide do tipo misto.

Finalmente, o crescimento hidrotérmal é feito com a finalidade de promover o crescimento dos grãos em condições de temperatura moderada (entre 200 - 250°C) . O tamanho médio dos grãos é determinado pela temperatura e tempo do tratamento térmico. A fração de material sólido disperso pode se ajustado pro meio da evaporação controlada do líquido carreador.

A formação dos poros, bem como o tamanho médio destes, pode ser manipulado por meio da adição de agentes formadores de poros à dispersão coloidal de TiO₂. Em geral são

utilizadas moléculas de médio e alto peso molecular, como o *carbowax*/polietilenoglicol (PEG), álcool polivinílico (PVA), dentre outras. Também é verificado que a adição de moléculas de baixo peso molecular, como o ácido acético, contribuem para a formação de filmes de melhor qualidade, permitindo a obtenção de células de performance superior enquanto parte de dispositivos fotovoltaicos, pois permitem a melhor dispersão das nanopartículas no colóide inicialmente sintetizado, resultando em aumento da área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) quando comparado a filmes obtidos de colóides sem a adição de ácido acético. Isso se deve ao fato que o ácido acético contém grupo carboxilato que quimiossorve na superfície das nanopartículas, estabilizando o colóide, prevenindo a formação de aglomerados de nanopartículas ainda quando parte do sol, os quais podem formar regiões mais compactas durante a sinterização.

A atividade fotoeletroquímica também é função não apenas do tamanho dos nanocristais, mas também da reatividade química da superfície, da polaridade da superfície, dos sites disponíveis p adsorção, razão de sítios ácidos/básicos/defeitos de superfície, sensibilidade a comprimentos de onda, morfologia dos cristalitos, densidade de dopagem e/ou tratamentos da superfície.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)