



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

VICTOR RAMON MARTINEZ ZELAYA

**ESTUDO DE PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIS DE CDSE
PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

Londrina
2015

VICTOR RAMON MARTINEZ ZELAYA

**ESTUDO DE PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIS DE CDSE
PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço
Coorientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava

Londrina
2015

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

M385e Martínez Zelaya, Víctor Ramón.
Estudo de pontos quânticos coloidais de CdSe para aplicações em dispositivos fotovoltaicos / Víctor Ramón Martínez Zelaya. – Londrina, 2015.
123 f. : il.

Orientador: Sidney Alves Lourenço.
Coorientador: Carlos Eduardo Cava.
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2015.
Inclui bibliografia.

1. Física da matéria condensada – Teses. 2. Pontos quânticos – Teses. 3. Sistemas de energia fotovoltaica – Teses. 4. Optoeletrônica – Teses. I. Lourenço, Sidney Alves. II. Cava, Carlos Eduardo. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDU 539.2

VICTOR RAMON MARTINEZ ZELAYA

**ESTUDO DE PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIIS DE CDSE PARA
APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço
Universidade Estadual de Londrina – UEL
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

Prof. Dr. José Leonil Duarte
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

Londrina, 27 de março de 2015

“Para meus amados sobrinhos: Manuel,
Alheli, Lujan e Francisco”

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me cuidar sempre, me ajudar quando precisei e permitir cumprir uns dos meus sonhos.

Ao meu orientador o Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço pela paciência, sugestões apoio e acompanhamento ao longo do trabalho, da mesma forma ao meu Coorientador o Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava pelo tempo oferecido, as dicas e a grande colaboração para a conclusão do trabalho.

Ao pessoal do Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina (UEL), especialmente ao Felipe, Wesley, Ricardo, Flavio e Dionicio.

Ao Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia pela sintetize das amostras de pontos quânticos do tipo núcleo/casca de CdSe/CdS.

Ao Prof. Dr. Alexandre Urbano e ao Paulo Rogério Catarini da Silva do Laboratório de Filmes Finos e Materiais da UEL pela colaboração na deposição de filmes metálicos.

Ao pessoal do Laboratório de Nanomateriais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), especialmente ao Felipe, Pryscila e Gabriel.

Aos professores Marco A. Toledo da Silva, José Leonil Duarte pela grande colaboração em trabalhos diversos e as sugestões para a dissertação.

Ao grupo do Laboratório de Dispositivos NanoEstrutturados (DiNE) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), especialmente a Prof^a. Dra. Lucimara Stolz Roman pelo recebimento e a ajuda na confecção e caracterização dos dispositivos.

Aos meus amigos, colegas e compatriotas Edher, Fernando, Alexis, Dionicio e Diego.

Agradeço a minha família, meus pais Simona e Ramón, meus irmãos Alba, Milner, Guido e Aristides pelo carinho, apoio constante e as forças mandadas na distância.

Agradeço a minha companheira Bianca pelo carinho, apoio e compreensão.

À Universidade Estadual de Londrina.

À CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

MARTINEZ, Victor. R. **Estudo de Pontos Quânticos Coloidais de CdSe para aplicação em dispositivos fotovoltaicos**. 2015. 123 f. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

RESUMO

Este trabalho está dividido em duas partes, uma baseada no estudo das transferências de energia dos pontos quânticos de CdSe/CdS e outra na aplicação de pontos quânticos de CdSe em dispositivos fotovoltaicos. Foi realizado um estudo de caracterização óptica de materiais utilizando técnicas como fotoluminescência, absorção óptica, espectroscopia de emissão resolvida no tempo, e, nos dispositivos, um estudo de caracterização elétrica e morfológica dos mesmos com técnicas bem conhecidas como, medidas de JxV e medidas de espessura. Com tudo foi utilizado técnicas vanguardistas de deposição de filmes obtendo uma espessura bastante fina, favorável para aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

Palavras-chave: Pontos quânticos. Dispositivos fotovoltaicos. Fotoluminescência. Absorção.

MARTINEZ, Victor. R. **Study of Colloidal CdSe Quantum Dots for Applications in Photovoltaics Devices**. 2015. 123 p. Master Thesis (Graduate in Physics) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

ABSTRACT

This work is divided into two parts: one based on the study of energy transfer of CdSe/CdS quantum dots and another in the application of CdSe quantum dots in photovoltaic devices. The materials optical characterization was performed by techniques such as photoluminescence, absorption, Time Resolved Emission Spectroscopy. The CdSe/Cds photovoltaic devices were investigated concerning their morphological and electrical characteristics by current versus voltage and thickness measurements. Here, some innovative techniques of film deposition were applied in order to achieve favorable thickness and morphology for application in photovoltaic devices.

Key-words: Quantum dots. Photovoltaic device. Photoluminescence. Absorption.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Representação dos tipos de confinamento quântico e respectivas densidades de estados que portadores podem apresentar para: a) 0D, b) 1D, c) 2D e d) 3D (GAPONENKO, 1998).....25
- Figura 2 – Região de controle do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho do ponto quântico. Em (○) o gap do bulk, em (Δ) o gap de pontos quânticos com raio de 10 nm e em (▽) gap de pontos quânticos com raio de 3 nm. As retas tracejadas horizontais compreendem a região de comunicação óptica. (HARRISON, et al., 2000).....26
- Figura 3 – Variação da energia do éxciton em função do tamanho para monocristais com propriedades de confinamento quântico e de bulk (SILVA A. C., 2014).28
- Figura 4 – Esquema do espectro de energia de um semicondutor bulk (esquerda). As energias de elétrons e buracos em um ponto quântico (PQ) estão representadas no lado direito da figura (TSUDA, 1994).32
- Figura 5 – Representação esquemática do espectro contínuo, para o semicondutor bulk, comparado como espectro discreto, para o PQ (KLIMOV, 2003).32
- Figura 6 – Representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento devido ao efeito de tamanho (NETO J. A., 1992).....34
- Figura 7 – Esta figura mostra esquematicamente (a) Ligante do PQ de CdSe as partículas de TiO₂ com modificador de superfície bifuncional; (b) Coleta de luz com transferência de cargas para o TiO₂. Figura obtida da Ref. (ROBEL & SUBRAMANIAN et al., 2006).37
- Figura 8 – (a) Semicondutores tipo p e n com o nível de fermi correspondente; (b) estrutura de bandas da junção p-n no equilíbrio termodinâmico (DE OLIVEIRA PEREIRA, 2011).38
- Figura 9 – Retificação na junção p-n –Diodo Retificador- (a) polarização direta; (b) polarização reversa (DE OLIVEIRA PEREIRA, 2011).39

Figura 10 – Curva característica da junção $p-n$ (DE OLIVEIRA PEREIRA, 2011).	40
Figura 11 – Barreira Schottky entre um metal e um semiconductor tipo n : (a) separados; (b) logo depois de unidos; (c) depois de estabelecido o equilíbrio (DE OLIVEIRA PEREIRA, 2011).....	41
Figura 12 – Ilustração de uma célula Fotovoltaica da barreira Schottky.....	45
Figura 13 – Variação típica da corrente (I) em função da voltagem (V) para uma célula solar no escuro e sob iluminação (DE OLIVEIRA PEREIRA, 2011).	45
Figura 14 – Ilustração dos índices percentuais de energia recebida e assimilada pela célula solar (GHENSEV, 2006).....	47
Figura 15 – Investigação das melhores eficiências em células solares (NREL) (SolarPlaza, 2013).....	48
Figura 16 – Visão ilustrativa da absorção da luz pelos PQs semicondutores com transferência para o material polimérico.....	50
Figura 17 – Diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico na estrutura ITO/polímero/PQs/Al: (a) na ausência de iluminação há o alinhamento dos potenciais eletroquímicos e (b) sob iluminação, a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial de built-in . Na figura, n.v. significa nível de vácuo.....	52
Figura 18 – Representação da junção do Semiconductor (PQs) com o metal	53
Figura 19 – Curva característica típica JxV para um dispositivo fotovoltaico ideal no escuro e sob iluminação, indicando os parâmetros V_{oc} , J_{Sc} e FF ($Q = \text{quadrante}$) (YAMAMOTO, 2014).	54
Figura 20 – Diagrama de bandas simplificado para um dispositivo onde os eletrodos são o ITO e Alumínio e a camada ativa é composta por um NC. Em (a) tem-se os materiais antes do contato, (b) em tensão reversa aplicada, diodo retificador, (c) tensão direta aplicada igual ao potencial de built-in , (d) com o aumento da polarização, surge a corrente elétrica em tensão direta. Na figura ϕ_1 e ϕ_2 são as funções trabalho do anodo e do catodo, χ é a eletroafinidade, I_p é o potencial de ionização e E_g é a energia de banda proibida ou gap (YAMAMOTO, 2014).	54

Figura 21 – Representação de uma curva JxV em que o dispositivo apresenta uma relação linear de J em função de V, resultando no valor de FF igual a 25% (YAMAMOTO, 2014).....	57
Figura 22 – Diagrama de circuito equivalente (DCE) para uma célula solar. Figura adaptada da ref. (PINHEIRO, 2010).....	58
Figura 23 – Curva JxV ideal e real ilustrando os efeitos da resistência em serie R_s e da resistência de shunt R_{sh} . Figura adaptada (MOLITON & NUNZI, 2006).	60
Figura 24 – Curvas características JxV simuladas para (a) vários valores de R_s com R_{sh} constante igual a 10000 Ω e (b) vários valores de R_{sh} com R_s constante igual a 50 Ω (KIETZKE, 2005).....	61
Figura 25 – Transições observadas em fotoluminescência em semicondutores. A) direta, B) recombinação de um éxciton livre, C) transição entre um doador e a banda de valência, D) transição entre um aceitador e um elétron livre, e E) transição entre um doador e um aceitador (FERREIRA DA SILVA, 2000).	63
Figura 26 – Representação esquemática do sistema de medição de fotoluminescência.....	64
Figura 27 – Esquema de um equipamento de absorção óptica.....	66
Figura 28 – Montagem experimental do espectrofluorímetro com resolução temporal Fluotime 200.....	67
Figura 29 – Deposição por centrifugação.....	68
Figura 30 – Arranjo para medidas de resistividade ou resistência pelo método quatro pontas.....	69
Figura 31 – Esquema do circuito elétrico para medidas de curvas características JxV.	70
Figura 32 – Esquema de medida de espessura pelo perfilômetro: (a) ponta do equipamento percorre a superfície do filme e passa pelo risco (vale), (b) mede-se a diferença de altura entre os cursores R e M para determinação da profundidade, e portanto, da espessura do filme.....	71

Figura 33 – (a) Perfilômetro Veeco Dektak 150 (VEECO, 2009), (b) Exemplo de uma medição apresentando a rugosidade e a espessura da amostra.....	72
Figura 34 – Esquema representativo de vários tipos de sínteses de Pontos Quânticos coloidais (SILVA A. C., 2014)	73
Figura 35 – Espectro de absorção, temperatura ambiente, do grupo de amostras Lumidot CdSe (Sigma-aldrich) dissolvidas em tolueno a uma concentração de 0,25 mg/mL. O pico mais intenso se refere a transição para o primeiro estado excitado do PQ e um segundo ombro, menos intenso, na região de maior energia (menor comprimento de onda) se refere a transição do segundo estado excitado do PQ, como indicado na Figura 5 da página 30.	76
Figura 36 – Espectro de PL normalizado do grupo de amostras Lumidot CdSe a uma concentração de 0,25 mg/mL a temperatura ambiente. As medidas foram feitas no laboratório de Óptica e Optoeletrônica da UEL.	76
Figura 37 – Espectro de PL normalizado do grupo de amostras Lumidot CdSe. (Fonte: Sigma-aldrich)	78
Figura 38 – Pontos onde foram realizadas as medidas elétricas usando o sistema de quatro pontas.	79
Figura 39 – Processo de deposição de PEDOT via centrifugação.	82
Figura 40 – PQs de CdSe dissolvidos em tolueno.	83
Figura 41 – Esquema da preparação do filme de PQs antes de ser agitado.....	83
Figura 42 – Processo de formação do filme de PQs de CdSe via deposição interfacial. Figura adaptada da ref. (SALVATIERRA, OLIVEIRA, & ZARBIN, 2010).	84
Figura 43 – Imagem da Evaporadora EDWARDS EVAPORADOR® 306 Auto do DiNE da UFPR	85
Figura 44 – Sequência de confecção dos dispositivos fotovoltaicos.	85
Figura 45 – Esquema lateral do dispositivo fechado.	86
Figura 46 – Representação esquemática dos níveis energéticos do dispositivo com CdSe.....	86
Figura 47 – Absorção óptica dos PQs CdSe recobertos com CdS diluídos em água a uma concentração de 23 mg/mL. As linhas verdes	

representam componentes gaussianas dos ajustes. As linhas vermelhas representam a soma dos componentes gaussianas. Para comparação também é apresentado o <i>gap</i> óptico do <i>bulk</i> de CdSe.....	88
Figura 48 – (A) Espectros de fotoluminescência normalizados de nanocristais de CdSe/CdS recobertos com TG a temperatura de 16 K, para diferentes concentrações de TG. Em (B) e (C) estão apresentados os diagramas de energias e os processos radiativo e não radiativo no PQ sem e com a casca de CdS, respectivamente. As setas vermelhas representam as transições não radiativas (NRT) e as verdes os processos de ativação térmica (TA).....	91
Figura 49 – Potencial eletroquímico para o HOMO de uma molécula-funcionalizada tiol desenhados juntamente com o <i>gap</i> de CdSe e CdTe <i>bulk</i> (HINES & KAMAT, 2013).....	95
Figura 50 – Abertura dos níveis de energia dos orbitais hibridizados. O nível de energia do tiol (do lado esquerdo da figura) entra em ressonância com o estado de energia do NC (lado direito da figura) gerando os dois orbitais degenerados do sistema do NC (lado direito da figura) gerando os dois orbitais degenerados do sistema NC/ligante. Figura obtida da Ref. (FREDERICK, AMIN, & WEISS, 2013)	97
Figura 51 – Curvas de decaimento da fluorescência em função da quantidade de tioglicerol, detecção em 595 nm (A) e 635 nm (B). O tempo de vida foi obtido após um ajuste apropriado com uma função de decaimento exponencial triplo.	98
Figura 52 – (A) Contribuição relativa e (C) tempo de vida de cada componente na PL resolvida no tempo em função da quantidade de tioglicerol (mmol). As linhas sólidas são guias para os olhos. Na Fig. (B), os quadros representam o canal detectado em 595 nm e os círculos o canal detectado a 635 nm	100
Figura 53 – Espectro de PL de CdSe:7TG em função da temperatura.	102
Figura 54 – Intensidade Integrada de PL em escala logarítmica em função de 1/T para CdSe:7TG. A inserção mostra uma escala expandida no intervalo de baixas temperaturas. A linha vermelha, na inserção,	


representa um ajuste de $I(T) = I_0 / [1 + A \exp(-\frac{E_a}{KT})]$. Aqui E_a é a energia de ativação térmica e K é a constante de Boltzmann. 103

Figura 55 – Espectro de Absorção dos PQs CdSe (590nm) c.c.: 0,5 mg/mL depositados em cima do PEDOT via deposição interfacial, comparado com o espectro de Absorção da solução de CdSe 590 nm a 0,25 mg/mL..... 107

Figura 56 – . Curva JxV do dispositivo sem PQs..... 108

Figura 57 – . Curvas JxV do dispositivo feito com PQs de CdSe 590 nm depositado via método interfacial. 109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Raízes as funções de Bessel  (GAPONENKO, 1998).....	31
Tabela 2 – Relação e características dos compostos utilizados.	72
Tabela 3 – Conjunto-1 de Amostras de CdSe/CdS variando a quantidade de TG.	74
Tabela 4 – Conjunto-2 de amostras de PQ de CdSe (obtidas da Sigma Aldrich). Neste conjunto, os PQ de CdSe estão dispersos em tolueno. Cada franco possui 5 mL com concentração de 5mg/mL. Os valores do pico de PL obtidos do site da Sigma Aldrich. Os picos de AO foram obtidos em nosso laboratório com as amostras dispersas em tolueno na concentração de 0,25 mg/mL.	75
Tabela 5 – Medidas de Resistência (4 pontas) de PEDOT:PSS depositado em cima de vidro, variando a velocidade de rotação, tratado a 100 °C.....	104
Tabela 6 – Medidas de Resistência (4 pontas) de PEDOT:PSS depositado em cima de vidro, variando a temperatura de tratamento, a uma rotação a 2700 rpm	105
Tabela 7 – Medidas de Resistência (4 pontas) de PEDOT:PSS e DMSO depositado em cima de vidro, variando a quantidade de camadas depositadas, a uma rotação a 2700 rpm e com tratamento térmico de 80 °C.....	106
Tabela 8 – Características do dispositivo feito com PQs de CdSe de 590 nm depositado via método interfacial.	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Ampere
a_{exc}	Radio de Bohr do Éxciton
AO	Absorção Óptica
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
C	Concentração molar
c	Velocidade da Luz
cm	Centímetros
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CSPQs	Células Solares de Pontos Quânticos
DCE	Diagrama de Circuito Equivalente
DiNE	Laboratório de Dispositivos NanoEstructurados
DMSO	Dimetilsulfóxido
e	Elétrons
E_a	Energia de Ativação Térmica
E_{exc}	Energia de Excitação
E_g	Energia da Banda Proibida (<i>Energy Gap</i>)
eV	Elétron-volts
FF	Fator de Preenchimento (<i>Fill Factor</i>)
h	Constante de Plank
h^+	Buracos
HOMO	Orbital Molecular Ocupado mais Alto (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
HSSCs	Sistema Híbrido de Células Solares (<i>Hybrid sensitized Solar Cells</i>)
hs	horas
I	Corrente
I_c	Parâmetro de Rede
I_M	Corrente Máxima
I_0	Corrente Reversa de Saturação
I_p	Potencial de Ionização

I_{sc}	Corrente de Curto-Circuito
IPCE	Eficiência Quântica Externa
ITO	Oxido de Índio e Estanho (<i>Indium Tin Oxide</i>)
J	Densidade de Corrente
k	Constante de Boltzman
k^{-1}	Relaxação Eletrônica
K	Kelvin
l	Distancia
LEDs	Diodos Emissores de Luz (<i>Light Emitting Diodes</i>)
LUMO	Orbital Molecular Desocupado mais baixo (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
LNMIS	Laboratório de novos materiais isolantes e semicondutores
m	Fator de Idealidade do Diodo
m	Metros
MCP-PMT	<i>Microchannel Plate Photomultiplier Tube</i>
MOS	Oxidos de Metais Semicondutores (<i>Metals Oxides Semiconductors</i>)
mL	Mililitros
mg	Miligramas
USQDs	Pontos Quânticos de tamanho Ultrapequenos
NBOHC	(<i>Non - bridging Oxygen Hole Center</i>)
NC/s	Nanocristal/Nanocristais
N_f	Número de fótons
nm	Nanômetros
NP/s	Nanopartícula/s
NRT	Transições não Radiativas (<i>Nonradiative transition</i>)
OA_{exc}	Banda excitonica de menor energia
OPV	Células Solares Orgânicas (<i>Organic Photovoltaic</i>)
P	Potência
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(4-estireno sulfonato)
P_{in}	Potência de Luz incidente
PQ	Ponto Quântico
PL	Fotoluminescência

P_M	Potência Máxima
PROPPG	Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-graduação
PSS	<i>poly(styrene sulfonate)</i>
q	Carga do elétron
R	Radio
R_C	Resistor de Carga
rpm	Revoluções por minuto
R_s	Resistência em serie
R_{sh}	Resistência em paralelo (<i>shunt</i>)
R2R	<i>roll - to - roll</i>
s	Segundos
T	Temperatura
T	Transmitância
t	tempo
TA	Ativação Térmica (<i>Thermal Activation</i>)
TCSPC	Contagem de Tempo Correlacionado de um único Fóton (<i>TimeCorrelatedSinglePhotonCounting</i>)
TG	Tioglicerol
TOP	<i>triocetylphosphine</i>
TOPO	<i>tri - n - octylphosphine</i>
TW	Terawatts
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
V	Voltagem
V	Volts
V_{AP}	Tensão Aplicada
V_{bi}	Potencial de <i>Built - in</i>
V_{oc}	Tensão de Circuito Aberto
V_M	Tensão Máxima
V_T	Tensão Térmica
W	Watts

Z	Número Atômico
3-MPA	Ácido 3-mercaptopropiónico
ϵ	Coefficiente de Absorção
η	Eficiência de Conversão de Potência
λ	Comprimento de Onda
μ	micro
τ	Tempo de Vida
χ	Eletroafinidade
J_{nt}	Função de Bessel de ordem n
Ω	Ohm

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1	Pontos quânticos semicondutores	24
2.1.1	Pontos Quânticos Coloidais	26
2.1.2	Efeito do tratamento da superfície em pontos quânticos	34
2.2	JUNÇÃO $p-n$ E BARREIRA SCHOTTKY	37
2.3	CÉLULAS SOLARES	42
2.3.1	Células solares de Pontos Quânticos	49
2.4	CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	50
2.4.1	Densidade de Corrente de Curto Circuito (I_{sc})	50
2.4.2	Tensão de Circuito Aberto (V_{oc})	51
2.4.3	Curvas características (J_{sc})	53
2.4.4	Fator de preenchimento (FF) e Eficiência de conversão de potência (η)	56
2.4.5	Diagrama de Circuito Equivalente (DCE) para um dispositivo fotovoltaico	58
3	PROCESSOS EXPERIMENTAIS, MATERIAIS E MÉTODOS	62
3.1	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	62
3.1.1	Fotoluminescência	62
3.1.2	Absorção Óptica	64
3.1.3	Medida de tempo de vida	66
3.1.4	Técnica de deposição por centrifugação	67
3.1.5	Técnicas para medidas elétricas	68
3.1.6	Técnicas para caracterização morfológica	71
3.2	MATERIAIS	72
3.3	MÉTODOS	78
3.3.1	Análises ópticas dos PQs de CdSe/CdS	78
3.3.2	Medidas elétricas pelo método de quatro pontas- Análise da condutividade do PEDOT	79

3.3.3	Fabricação dos dispositivos	80
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	87
4.1	Estudo de transferência de energia entre os PQs de CdSe/CdS (CdSe:xTG; x = 1, 5, 7, 9, 11)	87
4.1.1	Espectro de absorção óptica	87
4.1.2	Fotoluminescência em estado estacionário e resolução temporal	89
4.1.3	Fotoluminescência em função da temperatura – Transferência térmica de portadores	101
4.2	Estudo da condutividade do PEDOT depositado sobre vidro	104
4.3	Medidas de absorção dos Pontos Quânticos de CdSe de 590 nm depositados sobre PEDOT	106
4.4	Medidas de JxV	108
5	CONCLUSÃO	111
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	112
7	TRABALHO SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO	113
	REFERÊNCIAS	115

1. INTRODUÇÃO

O consumo de energia pelo homem em 2004 foi de aproximadamente 15 TW e a maioria desta energia (87%) é derivada de fontes fóssil de combustível. A contínua industrialização dos países desenvolvidos ou em desenvolvimento, o crescimento da população mundial e o crescimento da qualidade de vida projeta um aumento de grandes proporções no consumo de energia para um futuro próximo. No ano de 2050 prevê-se que o consumo por energia deve estar entre 28-35 TW. A economia global hoje se baseia em combustíveis fósseis (carvão, óleo e gás) e, como qualquer fonte de energia fóssil, é aceito que seguirá um pico de extração, de acordo com a teoria de Hubbert. Neste pico a demanda global por petróleo excederá a taxa de produção (KREBS, 2008).

Assim, o consumo de energia mundial apresenta uma necessidade cada vez maior da utilização de fontes renováveis de energia. Nas últimas décadas, tem-se assistido a um crescente interesse da sociedade por questões ligadas a proteção ambiental, a preservação dos recursos energéticos e a procura de novas fontes alternativas de energia, não poluentes, como a utilização da energia solar (KREBS, 2008).

A tecnologia fotovoltaica atual é estável e apresenta uma eficiência de conversão relativamente alta em torno de 10-25%. Contudo, os preços elevados para se construir o dispositivo baseado na tecnologia tradicional de semicondutores inorgânicos é um fator impeditivo para sua aplicação em grande escala. Para que a tecnologia fotovoltaica se torne uma grande fonte de energia elétrica, ela deve satisfazer os seguintes critérios: deve ser estável, eficiente e de baixo custo (BRABEC, 2004), (KLEBS, 2005). Dispositivos fotovoltaicos baseados na tecnologia do Silício cristalino são muito estáveis, com tempo de vida em torno de 25 anos, e com eficiência maior que 20% (rendimento de 24,7% já foi conseguido em laboratório) (ZHAO, WANG, GREEN, &

FERRAZZA, 1998). Dispositivos fotovoltaicos de primeira e segunda geração (GREEN, 2006), são compostos de materiais bem conhecidos como o Silício e Telureto de Cádmio (CdTe), respectivamente. Para atingir altas eficiências de conversão de energia estas células requerem uma tecnologia bastante complexa, como por exemplo, processos de texturização da superfície para reduzir a refletividade e aumentar a eficiência, ou a aplicação de campos elétricos na célula para reduzir processos de recombinação (FREITAS, 2006).

Novas tecnologias fotovoltaicas que utilizam células solares de materiais orgânicos (OPV - *Organic Photovoltaic*), sensibilizadas por corantes (DSSC - *Dye – Sensitized Solar Cell*), células solares sensibilizados por pontos quânticos (CSPQs) e mais recentemente a combinação simultânea de PQs coloidais com corantes específicos a base de Rutênio gerando um sistema híbrido (HSSCs - *Hybrid sensitized Solar Cells*) apresentam grande potencial de redução de custos, a níveis competitivos com formas convencionais de geração de energia elétrica.

Os dispositivos fotovoltaicos a base de polímeros semicondutores, por exemplo, possuem grande potencial comercial por possuir tecnologia complementar as das células solares baseadas em silício. A tecnologia oferece flexibilidade, baixo custo de produção e fácil processamento. De outro lado, dispositivos fotovoltaicos poliméricos têm apresentado baixa eficiência de conversão, da ordem de 6,5% (KLEBS & SPAGGAARD, 2005). A degradação do dispositivo a base de material polimérico, principalmente no contato com os eletrodos, é um sério problema para esta tecnologia. Recentemente, avanços significativos, na redução da degradação do dispositivo, têm sido obtidos com o uso de estrutura invertida o que também leva a uma melhora na eficiência da célula (ZHICAI, et al., 2012).

A principal razão para a utilização e desenvolvimento desta tecnologia é o baixo custo de produção, rápido processamento e outras vantagens como flexibilidade, baixo peso e benefícios ao meio ambiente. Assim,

o emprego de sistemas fotovoltaicos de terceira geração na transformação de energia solar em energia elétrica só será uma opção economicamente viável a substituição das fontes energéticas convencionais, quando for resolvido o problema de baixo rendimento de conversão de luz em eletricidade. Neste sentido há uma vasta área de pesquisas buscando novos materiais que substituam o Silício e novas metodologias de preparação destes materiais (WANLI, et al., 2012), (PRALAY & SANTRA, 2012).

Pontos quânticos (PQs) semicondutores são nanomateriais que se destacam como uma opção atraente para aumentar a eficiência da transformação de energia solar nas células fotovoltaicas (PRALAY & SANTRA, 2012). Nanomateriais possuem numerosas aplicações em: fotocatalise (WEY, JASON, & ROSE, 2012), na indústria médica (JASPREET & VINOD, 2007), (KHLEBTSOV & DYKMAN, 2010) e na indústria optoeletrônica (TESSLER, MEDVEDEV, KAZES, KAN, & BANIN, 2002), dentre outras aplicações (GUERREIRO, et al., 1997). As versáteis propriedades dos PQs tais como variação do *gap* de energia com o tamanho do PQ, o alto coeficiente de absorção óptica e a geração de múltiplos elétrons, quando excitado sobre alta energia de excitação, fazem destes candidatos atrativos na corrida por células solares mais eficientes, baratas, flexíveis e de fácil desenvolvimento (KAMAT, CHRISTIANS, & RADICH, 2014).

Estruturas híbridas de PQs, polímeros e corantes podem simultaneamente satisfazer vários requerimentos importantes para estes materiais coletores luz: (i) eles estendem a região de absorção espectral por combinar o range de absorção de ambos os materiais (SHALOM, et al., 2010) (ii) eles reduzem as recombinações internas das cargas ao separar espacialmente os elétrons dos buracos (MORASERO, et al., 2010) e (iii) eles aumentam a extração das cargas pela redução das perdas devido as recombinações excitônicas nos PQs (LEVENTIS & HAQUE, 2009). Trabalhos recentes mostram um melhoramento na injeção de elétrons de PQs de CdSe em TiO₂ ao combinar pontos quânticos de CdSe com “N3-Dye” (MORASERO, et al.,

2010). Portanto, a co-dopagem de materiais poliméricos com PQs de PbS e PbSe, com absorção/emissão no infravermelho do espectro eletromagnético, possuem papel importante no aumento da eficiência de células solares poliméricas (MCDONALD, et al., 2005).

Nesta dissertação propomos um estudo dos nanomateriais semicondutores de CdSe (núcleo) e CdSe/CdS (núcleo/casca) para aplicações em sistemas fotovoltaicos. Além dos estudos das propriedades ópticas destes sistemas tivemos como objetivo a construção do primeiro dispositivo fotovoltaico do grupo de pesquisa. Este sistema consiste de ITO/PEDOT/CdSe(PQs)/Al.

O trabalho está estruturado da seguinte forma: no capítulo 2 faremos um breve resumo sobre os conceitos teóricos que são precisos para compreender o estudo, no capítulo 3 apresentamos os processos experimentais, materiais e métodos utilizados tanto para a análise dos PQs, confecção dos dispositivos e caracterização dos mesmos; continuação, no capítulo 4 são mostrados os resultados obtidos ao longo do trabalho e finalizamos no capítulo 5 com as conclusões do estudo feito.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos que servirão de base para as análises e discussões realizadas ao longo deste trabalho. Apresentando uma visão geral sobre o que são os pontos quânticos (PQs) as propriedades físicas que apresentam, assim como também um resumo dos conceitos de dispositivos fotovoltaicos baseados nos PQs.

2.1. Pontos quânticos semicondutores

Os pontos quânticos (PQs), são materiais em regime de confinamento quântico tridimensional dos elétrons e buracos, que resulta em novas propriedades físicas que são dependentes do tamanho do material. Estes materiais, geralmente são semicondutores ou metálicos, têm atraído grande interesse devido às suas potenciais aplicações como fluorescentes biológicos, elementos coletores de luz em sistemas fotovoltaicos e eficientes emissores de luz em diodos emissores de luz (LEDs) (HARRISON, et al., 2000). A intensa fluorescência observada em PQs se deve ao confinamento tanto do elétron quanto do buraco numa mesma região espacial aumentando consideravelmente a energia de ligação do éxciton (par elétron-buraco).

O Confinamento quântico altera de forma significativa as propriedades ópticas dos materiais, pois os leva a ter uma estrutura eletrônica que consiste em estados discretos, semelhantes aos estados eletrônicos de átomos e moléculas, diferente dos “quase-contínuos” de energia presentes em semicondutores tipo *Bulk* (EFROS, et al., 1996), conforme mostrado na Figura 1. Os portadores confinados, por terem seu movimento limitado ao interior de uma região reduzida, geram um aumento da própria energia cinética. Isso faz com que os estados permitidos de energia sofram deslocamentos entre si, o que determina o deslocamento do pico de absorção para o azul (energia maiores)

(PRIERRO, 1998). Quanto menor o tamanho do material, maior é o afastamento entre os níveis de energia, tornando-os discretos.

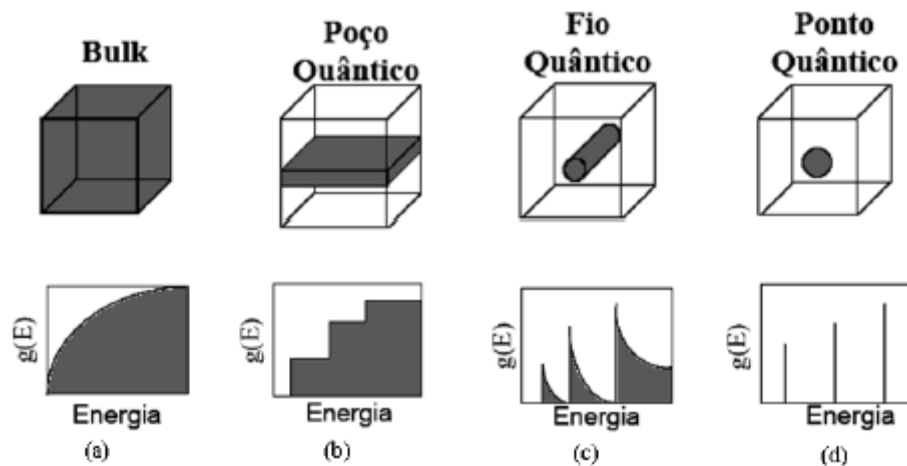


Figura 1. Representação dos tipos de confinamento quântico e respectivas densidades de estados que portadores podem apresentar para: a) 0D, b) 1D, c) 2D e d) 3D (GAPONENKO, 1998).

Quando o tamanho da estrutura cristalina é reduzido para a escala nanométrica em uma das direções e esta é envolvida por um segundo material que atua como barreira de potencial, então a liberdade de movimento dos portadores naquela direção torna-se restrita (SILVA M. J., 1999). Estes confinamentos resultam na quantização da energia em vários tipos de densidade de estados para elétrons e buracos que são as características de maior interesse para a tecnologia de semicondutores de baixa dimensionalidade. A Figura 1 apresenta os tipos de confinamento quântico com as respectivas densidades de estados.

2.1.1. Pontos Quânticos Coloidais

Pontos Quânticos semicondutores são nanocristais (NCs) que apresentam confinamento quântico nas três dimensões. Essas dimensões devem ser maiores que o parâmetro de rede e menores ou iguais ao raio de Bohr do éxciton do correspondente material *bulk*. O raio de Bohr do éxciton (a_{exc}) é a distância do par elétron-buraco, a qual é inversamente proporcional à massa efetiva dos portadores (elétrons e buracos). A massa efetiva leva em conta a massa do portador (elétron ou buraco) mais as interações entre ele e os íons da rede cristalina do material (KITTEL, 1978). Cada material apresenta uma massa efetiva dos seus portadores e conseqüentemente um dado raio de Bohr. Assim, a depender do material há diferentes faixas de tamanhos de monocristais que apresentam propriedades de confinamento quântico, como mostra a Figura 2.

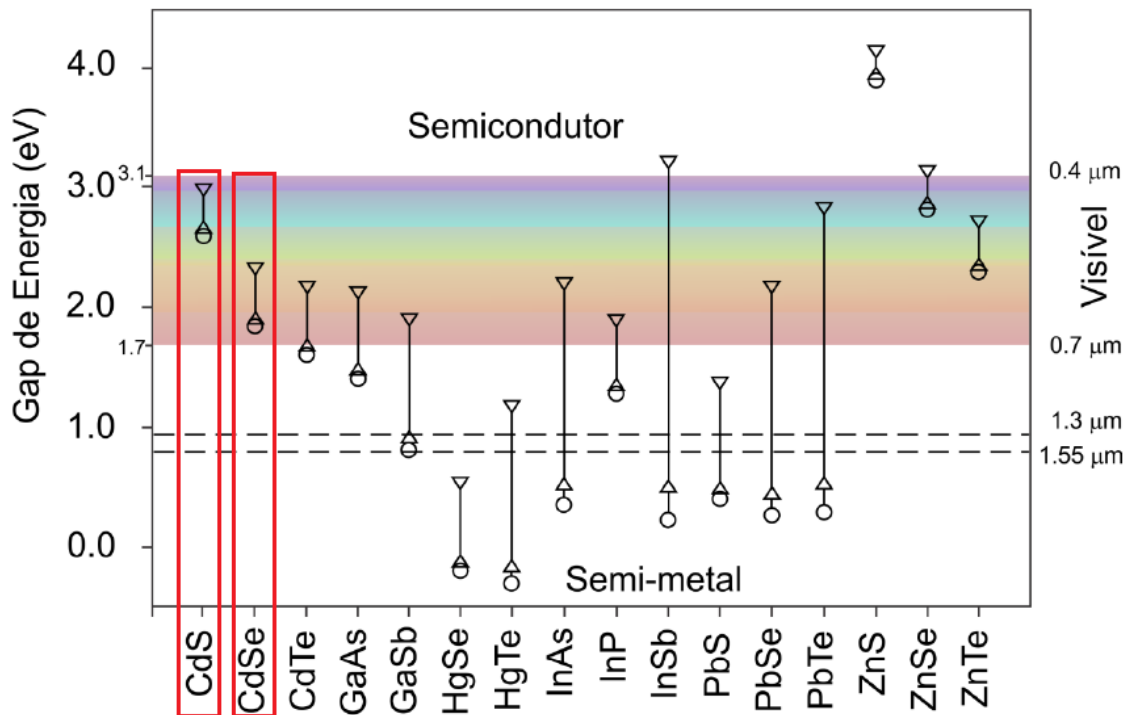


Figura 2. Região de controle do *gap* de energia de vários semicondutores em função do tamanho do ponto quântico. Em (○) o *gap* do *bulk*, em (●) o *gap* de pontos quânticos com raio de 10 nm e em (▽) *gap* de pontos quânticos com raio de 3 nm. As retas tracejadas horizontais compreendem a região de comunicação óptica. (HARRISON, et al., 2000).

Observa-se que o antimoneto de índio (InSb) apresenta a maior variação no tamanho dos pontos quânticos em comparação aos outros semicondutores. Isto ocorre, porque ele tem o maior raio de Bohr do Éxciton (GRAHN, 1999), o que faz com que ele absorva e emita na faixa visível do espectro eletromagnético visível, sendo muito utilizado para marcação biológica. Por tanto, é possível sintonizar os espectros de absorção e emissão em uma faixa predeterminada do espectro eletromagnético em função do tamanho dos pontos quânticos (NETO E. S., 2013).

A Figura 3 mostra uma representação esquemática de nanocristais esféricos que apresentam propriedades de confinamento quântico (pontos quânticos) e de *bulk*, bem como a variação da energia do éxciton com o tamanho do nanocristal. A partir de um determinado raio, maior do que o raio de Bohr do éxciton (a_{exc}), o nanocristal não apresenta propriedade de confinamento quântico e sim de *bulk*. Em nanocristais com propriedades de *bulk*, os níveis de energia são próximos uns dos outros formando bandas. Já, em pontos quânticos os níveis de energia são quantizados, o que assemelha-se a um átomo artificial. Assim, nos PQs a energia do *gap* é alterada com o tamanho, permitindo sintonizar as suas propriedades ópticas. Quanto menor o tamanho do PQ maior será o *gap* de energia (NETO E. S., 2013).

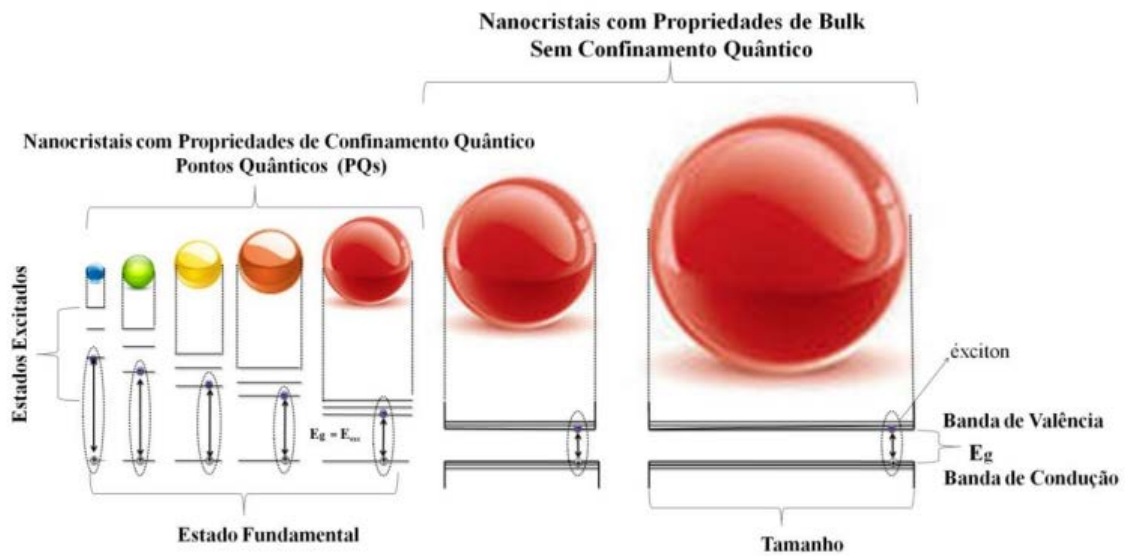


Figura 3. Variação da energia do éxciton em função do tamanho para monocristais com propriedades de confinamento quântico e de *bulk* (SILVA A. C., 2014).

2.1.1.1. Regime de Confinamento Quântico

Um nanocristal semiconductor esférico de raio R é considerado um ponto quântico se:

$$I_c \ll R \approx a_{exc} \quad (1)$$

onde I_c é o parâmetro de rede do semiconductor e a_{exc} é o rádio de Bohr dos portadores fotoexcitados, ou seja, em comparação com uma célula unitária, um ponto quântico tem um tamanho macroscópico de raio R , mas em qualquer outra escala macroscópica ele é considerado pequeno. A principal consequência da condição dada pela desigualdade é que os estados deste sistema podem ser descritos como estados de Bloch, onde as funções de onda de uma partícula são dadas por:

$$\Psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r})u(\vec{r}) \quad (2)$$

onde $\phi(\vec{r})$ é a função envelope e $u(\vec{r})$ é a função de Bloch que descreve a periodicidade da rede, isto é, $u(\vec{r} + \vec{n}) = u(\vec{r})$ onde \vec{n} é um vetor da rede de Bravais.

Assim mesmo que os estados eletrônicos acabem sendo perturbados pelo confinamento, a extensão do nanocristal é suficiente para que os núcleos atômicos se mantenham essencialmente nas mesmas posições da rede cristalina de um semiconductor *bulk*. Dessa maneira, a aproximação da massa efetiva se torna válida e o problema é simplificado.

Assim, para encontrar as autofunções e os respectivos autovalores, deve-se resolver o Hamiltoniano que governa a função envelope dos mesmos, isto é

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b^*} \nabla_b^2 + V(\vec{r}_e) + V(\vec{r}_b) - \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_b|} \quad (3)$$

onde

$-\frac{\hbar^2}{2m_i^*} \nabla_i^2$ onde $i = e, b$ representa a energia cinética do elétron e do buraco respectivamente;

$V(\vec{r}_i)$ representa o potencial experimentado pelo elétron e buraco respectivamente;

$-\frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_b|}$ representa a interação coulombiana entre o elétron e o buraco;

ϵ é a constante dielétrica do semiconductor.

Dependendo da relação entre o raio R do nanocristal e o raio de Bohr dos éxcitons (a_{exc}), três regimes de confinamento são definidos. (a) Se $R \ll$

a_{exc} , tem-se um regime de forte confinamento e ocorre a quantização de elétrons e buracos; (b) Se $R \approx a_{exc}$, tem-se um regime de confinamento intermediário e somente os elétrons têm o seu movimento quantizado; e (c) Se $R \gg a_{exc}$, obtém-se o regime de confinamento fraco e somente os éxcitons têm o seu movimento confinado (NETO E. S., 2013).

2.1.1.2. Confinamento Forte

Com a condição $R \ll a_{exc}$, tem-se o confinamento dos elétrons e buracos. Nesse caso, considera-se que as respectivas energias de confinamento dos buracos e dos elétrons ($\approx h^2/m_i * R^2$) sejam dominantes em relação à energia de interação Coulombiana ($\approx e^2/\epsilon R$).

Observa-se que a energia devido à quantização depende de $1/R^2$ e a energia devido à interação elétron-buraco depende de $1/R$. Com isso para nanocristais muito pequenos, a energia devido à quantização é muito maior do que à de interação elétron-buraco, assim pode-se desprezar o termo que carrega $1/R$ (NETO E. S., 2013) e o Hamiltoniano do sistema fica

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b^*} \nabla_b^2 + V(\vec{r}_e) + V(\vec{r}_b) \quad (4)$$

Resolvendo o Hamiltoniano temos que a energia de confinamento é;

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2\mu R^2} \quad (5)$$

onde,

E_g é a energia do *gap*;

h é a constante de Plank;

χ_{nl} é a função de Bessel esférica de ordem l ;

$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_b}$, onde m_e e m_b são as massas efetivas do elétron e do buraco respectivamente.

Algumas raízes das funções de Bessel são mostradas na Tabela 1

Tabela 1. Raízes as funções de Bessel χ_{nl} (GAPONENKO, 1998)

L	n=1	n=2	n=3
0	3,142 (π)	6,283 (2π)	9,425 (3π)
1	4,493	7,725	10,904
2	5,764	9,095	12,323
3	6,988	10,417	
4	8,183	11,705	
5	9,356		
6	10,513		
7	11,657		

Os autoestados nl são normalmente identificados com a seguinte notação: 1si, 1pi, 1di, 1fi, etc. onde n é o número principal de quantização orbital, l dá a simetria angular da função envelope e identifica se o estado é de condução ou de valência. A Figura 4 mostra dois níveis de menor energia.

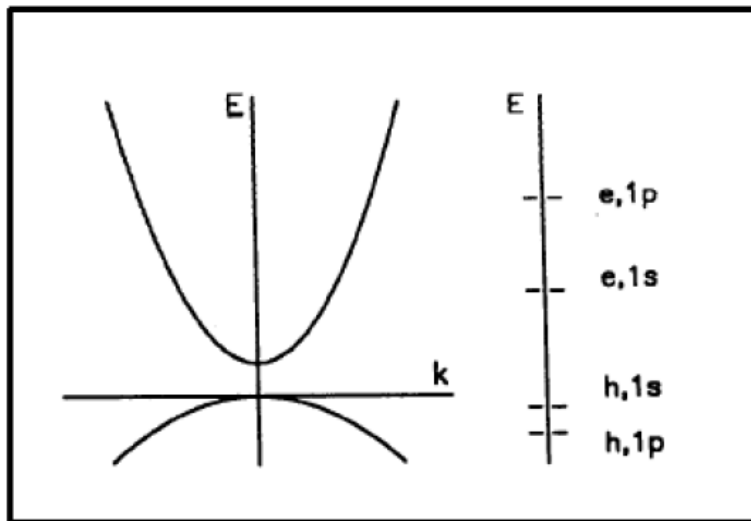


Figura 4. Esquema do espectro de energia de um semicondutor *bulk* (esquerda). As energias de elétrons e buracos em um ponto quântico (PQ) estão representadas no lado direito da figura (TSUDA, 1994).

Observa-se, na Figura 4, que o efeito do confinamento quântico de elétrons e buracos faz com que a energia da transição entre os seus primeiros estados confinados (h - 1s, e - 1s na notação da figura) seja maior do que a energia do “*gap*” do semicondutor *bulk* (transição em $k = 0$). Isto significa que o espectro de absorção de um PQ, apresenta um limiar em um valor de energia que é maior do que aquele apresentado pelo semicondutor *bulk*, sofrendo um deslocamento para o azul que pode ser visualizado na Figura 5.

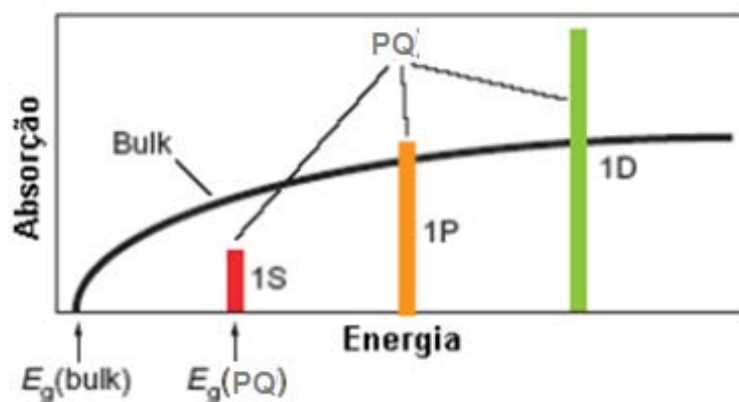


Figura 5. Representação esquemática do espectro contínuo, para o semicondutor *bulk*, comparado como espectro discreto, para o PQ (KLIMOV, 2003)

2.1.1.3. Confinamento Intermediário

Este caso é mais complexo que o anterior, pois o potencial de interação Coulombiana (REYNOSO, 1993) já não pode ser desprezado em comparação com a energia de confinamento.

O confinamento do movimento eletrônico é descrito do mesmo modo que no caso anterior, porém, para os buracos a situação se altera. Efros (EFROS & EFROS, 1982) e Brus (BRUS, 1984) estudaram este caso considerando que o elétron é mais leve que o buraco, tendo assim uma energia cinética maior, cujo potencial agindo sobre o buraco pode ser visto como uma média sobre o movimento do elétron. Brus avaliou a energia de interação Coulombiana utilizando as funções de onda para o caso de confinamento forte como uma primeira aproximação e obteve para a energia da primeira transição o valor:

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1.8 \frac{e^2}{\epsilon R} \quad (6)$$

2.1.1.4. Confinamento fraco

Neste caso os estados dos portadores são os mesmos do semiconductor *bulk*, de maneira que não ocorre o confinamento dos portadores individualmente. Entretanto, o movimento global dos portadores pode ser afetado pela superfície do nanocristal, resultando na formação de um éxciton confinado para o estado de menor energia. A função de onda do éxciton é representada por

$$\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_b) = \varphi(\vec{r}) \psi_{nlm}(\vec{R}) \quad (7)$$

onde $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_b$, $\vec{R} = [(m_e^* \vec{r}_e + m_b^* \vec{r}_b) / (m_e^* + m_b^*)]$ e $\varphi(\vec{r})$ é a função de onda do movimento relativo correspondente ao estado fundamental ou excitado do éxciton.

As energias das transições são governadas pela massa total do éxciton e a função envelope descreve o movimento do centro de massa dentro das condições de contorno impostas pela superfície do nanocristal.

Assim, a energia da transição será dada por

$$E_{conf} = E_g - E_{ex} + \frac{h\pi^2}{2MR^2} \quad (8)$$

onde $M = m_e^* + m_b^*$ e E_{ex} é a energia de ligação do éxciton no material *bulk*.

Na Figura 6 é apresentada simplificada as modificações introduzidas nos diagramas de níveis de energia devido ao efeito do tamanho.

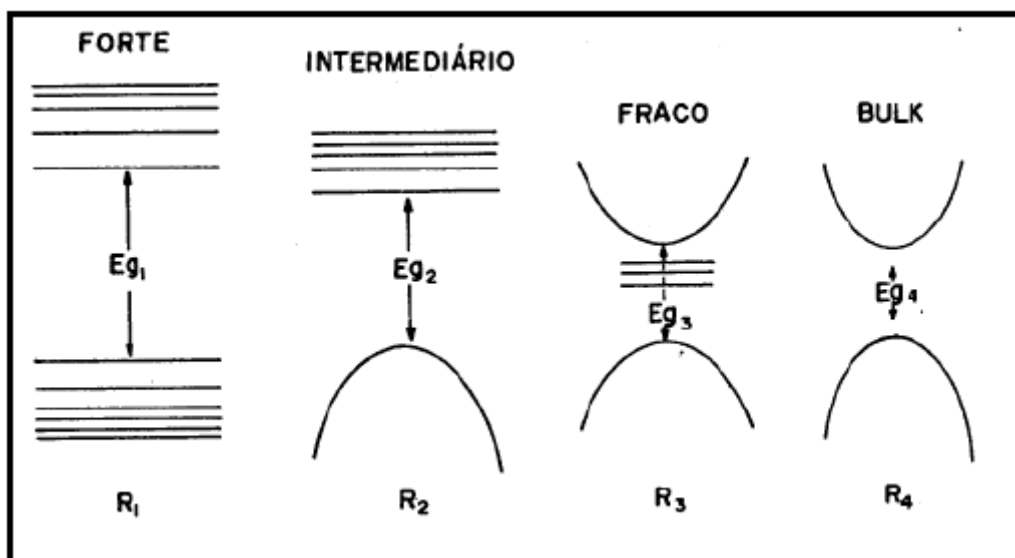


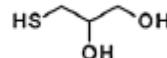
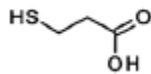
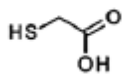
Figura 6. Representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento devido ao efeito de tamanho (NETO J. A., 1992).

2.1.2. Efeito do tratamento da superfície em pontos quânticos

Pontos quânticos semicondutores coloidais são materiais muito pequenos de forma que efeitos de superfície se tornam muito importantes e influenciam as propriedades ópticas do nanomaterial. Assim, para que estes nanomateriais preservem suas propriedades físicas, estes materiais são geralmente protegidos (encapsulados) por outro material que o protege das

ações dos materiais do meio externo. Assim, o uso de nanocristais com a estrutura caroço/casca, os conhecidos *core/shell*, onde o material da casca possui maior *gap* de energia que o material do núcleo, inibe a transferência de carga dos PQ para os níveis de defeitos da superfície. Isto ocorre pela formação de uma barreira de potencial na junção dos semicondutores que inibe a transferência de portadores por processos não radiativos para defeitos da superfície do PQ, levando a um aumento da eficiência quântica do PQ. Como exemplo, podemos citar o CdSe/CdS onde os valores dos *gaps* de energia do material *bulk* à temperatura ambiente são: 1,74 eV (CdSe) e 2,58 eV (CdS). O núcleo/casca é um material mais estável e possui maior eficiência quântica que o caso do ponto quântico de CdSe sem a proteção superficial.

Outra maneira de estabilizar a superfície de nanocristais é através de processos de passivação da superfície do nanomaterial. Neste caso moléculas orgânicas têm sido usadas com a finalidade de alterar a química na superfície dos nanomateriais conferindo-lhes propriedades específicas. O procedimento de síntese de pontos quânticos coloidais usando o óxido de *tri-n-octylphosphine* (TOPO) e *trioctylphosphine* (TOP) como agentes de estabilização já é bem estabelecida na literatura científica e tem mostrado resultados muito importantes. A síntese usando TOPO/TOP faz com que estas NPs sejam solúveis em solventes apolares. Se a aplicação requer, por exemplo, que as NPs sejam solúveis em água, solvente polar, com importante uso em aplicações médicas e farmacêuticas, então deve-se trocar o ligante da superfície da NP. Logo abaixo temos uma lista de moléculas ligantes comumente usadas para alterar as propriedades de solubilização da NP. Um bom trabalho de revisão das aplicações médicas e farmacêuticas das NPs podem ser obtidos da Ref. (GESZKE & MORITZ, 2013).



Ácido Tioglicólico,TGA Ácido 3-Mercaptrônico,MPA 1-Tioglicerol,TG Cisteína

As funcionalizações da superfície destas NPs fornecem melhorias de suas propriedades físico-químicas de acordo com a natureza do ligante na superfície da nanopartícula (NP). O efeito de confinamento quântico observado em PQs resulta na modificação das propriedades ópticas dependendo da composição, tamanho da partícula e da presença de dopantes (LOMMENS & SMET, 2006). Devido suas excelentes propriedades fotofísicas, magnéticas, elétricas e biológicas os PQs são largamente aplicados no campo da medicina como bioatratores de drogas, (ADELI & HAKIMPOOR, 2011) em bioimagem, (ISHIKAWA & BIJU, 2011) biosensores, (SARAN & SADAWANA et al., 2011) detecção de doenças, (SHARMA & PANDEY et al., 2012) terapia fotodinâmica, (WANG & CHEN, 2011) biologia molecular, (BIJU & ANAS et al., 2012) e terapia de câncer (PEER & KARP, 2007).

Para aplicações em sistemas fotovoltaicos, Robel e colaboradores (ROBEL & SUBRAMANIAN et al., 2006) usaram o SH-R-COOH que é um modificador de superfície bifuncional para alterar a coleta de elétrons do ponto quântico de CdSe para a superfície de TiO₂ como ilustra a Figura 7. Aqui a molécula de SH-R-COOH serve como uma ponte para facilitar o transporte de elétrons. Tem sido mostrado que o grupo funcional tiol (SH) possui intensa ligação com a superfície da NP de CdSe enquanto o outro grupo funcional COOH adere à superfície do TiO₂.

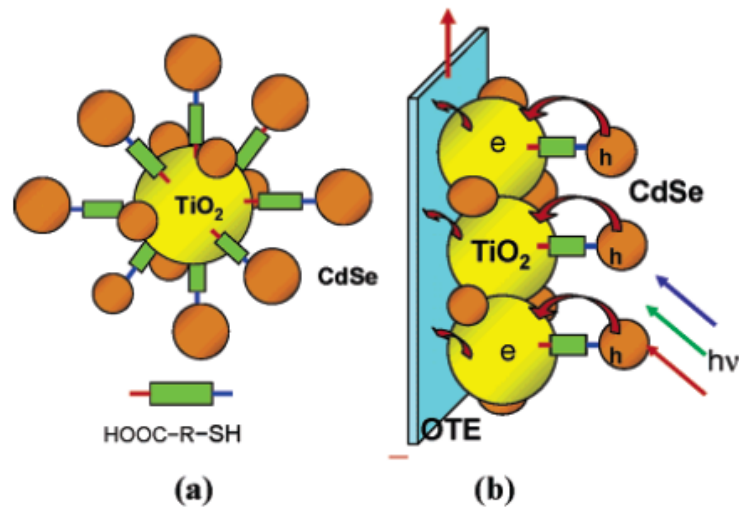


Figura 7. Esta figura mostra esquematicamente (a) Ligante do PQ de CdSe as partículas de TiO_2 com modificador de superfície bifuncional; (b) Coleta de luz com transferência de cargas para o TiO_2 . Figura obtida da Ref. (ROBEL & SUBRAMANIAN et al., 2006).

Aplicações em outras áreas de grande importância tais como: diodos emissores de luz, (COLVIN & SCHLAMP et al., 1994) lasers, (KLIMOV & MIKHAILOVSKY et al., 2000) amplificadores ópticos, (HARRISON, et al., 2000) transistores de efeito campo (FETs), (ZHAO, CHEN, & ZHU, 2004) tem sido relatado na comunidade científica.

2.2. JUNÇÃO $p - n$ E BARREIRA SCHOTTKY

Uma célula solar convencional é geralmente composta de uma junção semicondutora $p-n$, a qual é dopada por impurezas aceitadoras (tipo p) numa região e impurezas doadoras (tipo n) na outra região, e o limite entre essas regiões é denominado de junção $p-n$ (Figura 8b).

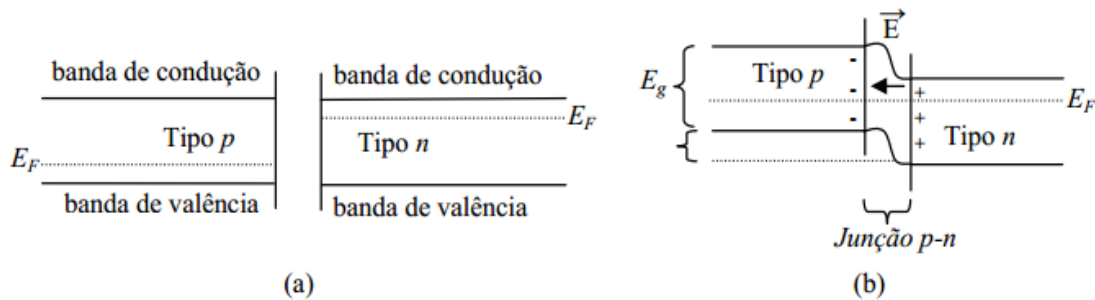


Figura 8. (a) Semicondutores tipo p e n com o nível de fermi correspondente; (b) estrutura de bandas da junção $p - n$ no equilíbrio termodinâmico (DE OLIVEIRA PEREIRA, 2011).

Quando o semicondutor tipo p se junta ao semicondutor tipo n , formando um único material, ocorre um fluxo de cargas. Elétrons livres da região n movimentam-se no material, devido à energia térmica, até atingir ocasionalmente a região p . Um elétron na vizinhança de uma impureza no lado p deixa uma carga líquida negativa nessa região. No lado n ocorre o contrário, os elétrons que foram para o lado p deixam esta região com cargas positivas. Assim, o processo de difusão dos elétrons vai polarizando a região da junção criando um campo elétrico na junção que aponta do lado n para o lado p . Note que na situação de equilíbrio termodinâmico o campo elétrico aumenta até que o fluxo de elétrons cesse (Figura 8b). (REDINZ, 2010).

Na situação de equilíbrio, as bandas de energia são curvadas como aparece na Figura 8b, dando origem a uma região conhecida como região de depleção, cuja principal característica é a falta de portadores de carga livres, elétrons ou buracos. A carga elétrica desta região é dada pela carga das impurezas que foram ionizadas por ação do campo elétrico na interface (DE OLIVEIRA PEREIRA, 2011).

A equação 9 mostra a relação entre o campo elétrico existente na região da junção e a barreira de potencial, representada pelo degrau na estrutura de bandas.

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi(x) \quad (9)$$

A energia potencial do elétron que é dada por $-e\varphi(x)$ deve ser adicionada à energia resultante da teoria de bandas e portanto ela é menor do lado n do que no lado p . Em uma região fora da junção a distribuição de carga não é afetada, pois o campo elétrico é nulo e o potencial elétrico constante ($\varphi = \text{constante}$). Devido ao campo elétrico entre as regiões n e p , a diferença de energia é dada por $\Phi_0 = -e(\varphi(p) - \varphi(n))$ como mostra na Figura 8b, estrutura de bandas da junção $p - n$.

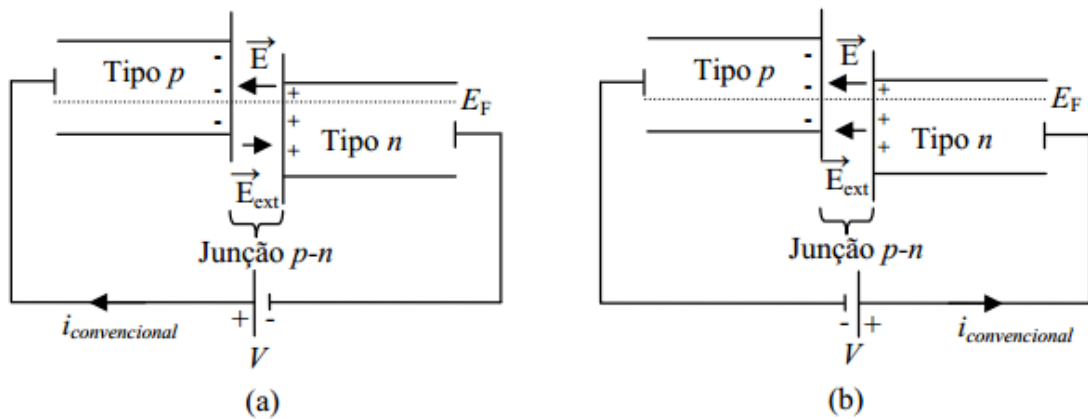


Figura 9. Retificação na junção $p - n$ —Diodo Retificador- (a) polarização direta; (b) polarização reversa (DE OLIVEIRA PEREIRA, 2011).

Pode-se estabelecer um potencial elétrico externo constante através de uma junção $p - n$ com duas polaridades diferentes. Quando uma bateria de força eletromotriz (f.e.m.) V é conectada com o terminal positivo ligado ao lado p e o terminal negativo no lado n , diz-se que a polarização é direta. Se o terminal positivo for conectado no lado n e o terminal negativo ao lado p ; a polarização é reversa (Figura 9). Na polarização direta, Figura 9(a), o campo elétrico externo aplicado pela bateria na junção é contrário ao campo criado pela separação de cargas na junção, tendo como consequência um campo elétrico resultante menor que o campo da distribuição de carga, e um decréscimo na altura do desnível de energia e Φ_0 . Dessa forma, um grande número de

portadores de cargas escoam através do semicondutor e em direção à junção, como fica evidenciado por uma corrente considerável do lado p para o lado n . Por outro lado, ligando-se o terminal positivo da bateria ao lado n e o terminal negativo ao lado p , polarização reversa, o campo elétrico externo se soma com o campo elétrico da distribuição de carga da junção resultando em um campo maior. Como consequência a barreira de energia ϕ_0 aumenta. Com isso o equilíbrio entre as correntes é quebrado e circula uma pequena corrente reversa do lado n para o lado p , como requer a bateria e o semicondutor aumenta a sua resistividade (SANTOS DE ABREU, 2006).

Assim, a curva característica $J \times V$ da junção $p - n$, Figura 10.

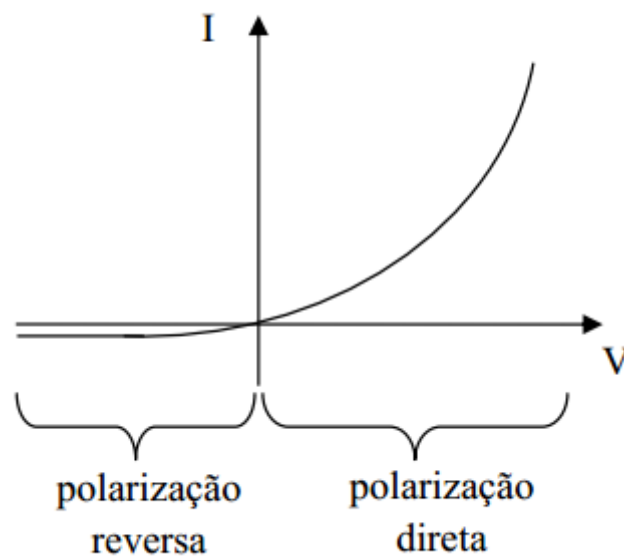


Figura 10. Curva característica da junção $p - n$ (DE OLIVEIRA PEREIRA, 2011).

A junção $p - n$ é uma estrutura de extrema importância no desenvolvimento de dispositivos emissores de luz (LEDS - do inglês *light emitting diodes*) (Wikipedia, 2015), que leva a uma grande economia de energia elétrica quando usados em iluminação (lâmpadas de LEDS possuem um consumo de aproximadamente 80% em relação às lâmpadas incandescentes), sistemas fotovoltaicos de primeira e segunda geração e o transistor de junção

NPN. As tradicionais células solares de Si, por exemplo, usam esta tecnologia (GREEN, 2006).

Um outro tipo de junção, a barreira Schottky é o nome dado à junção de um metal com um semicondutor. Nesta junção, se o semicondutor possuir um nível de Fermi acima do metal, elétrons do semicondutor são transferidos para o metal, pois os níveis de Fermi coincidem no equilíbrio térmico. A Figura 11 mostra essa situação, um semicondutor tipo n em contato com um metal, onde os elétrons são transferidos do semicondutor para o metal até que o nível de Fermi seja o mesmo nos dois materiais. Isto faz com que surja no semicondutor uma região praticamente desprovida de elétrons, conhecida como região de depleção. (KITTEL, 1978).

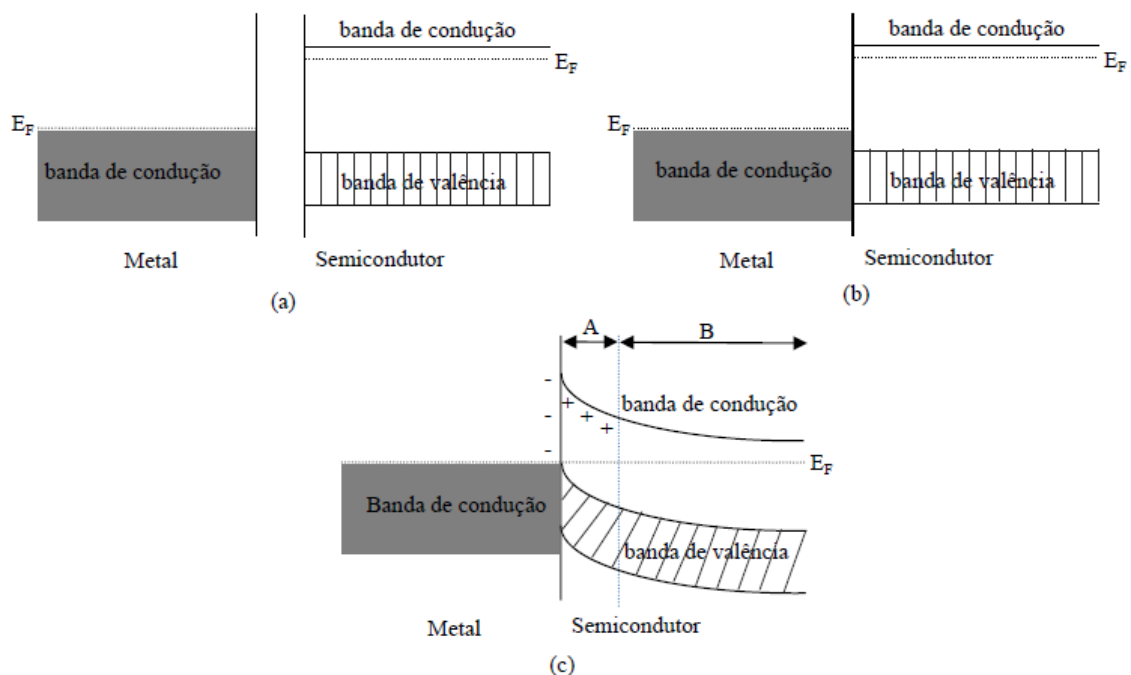


Figura 11. Barreira Schottky entre um metal e um semicondutor tipo n : (a) separados; (b) logo depois de unidos; (c) depois de estabelecido o equilíbrio (DE OLIVEIRA PEREIRA, 2011).

Como a densidade de elétrons no metal é grande, praticamente não ocorrem alterações na sua estrutura de bandas, mas do lado do

semicondutor aparece uma distribuição espacial de cargas positivas devido à queda de densidade de elétrons. Assim, existe um campo elétrico na pequena região A da Figura 11c que tem o sentido do semicondutor para o metal e uma barreira de potencial que aparece devido à essa distribuição espacial de carga que é conhecida como Barreira Schottky, por ter sido analisada por Walter Schottky em 1938 (SARCHS, 1978).

A curva característica I_xV da barreira Schottky apresenta um comportamento semelhante a junção $p - n$, Figura 10, onde a diferença da junção $p - n$ com a barreira Schottky é a corrente reversa de saturação (I_0) (CIMILLI, SALGLAM, & TURUT, 2007) (KOSYACHENKO, SKLYARCHUK, SKLYARCHUK, & GANATYUK, 2007).

A corrente reversa de saturação e o fator de idealidade na junção $p - n$ e na barreira Schottky dependem dos processos de fabricação e dos materiais envolvidos. Por exemplo, células solares de diodos Schottky Au/CdTe apresentam uma corrente reversa de saturação de $2,39 \times 10^{-8}$ A e um fator de idealidade de 1,85 (valor esperado é 2), enquanto que na célula solar de CdTe/CdS a corrente reversa de saturação é da ordem de 10^{-11} e 10^{-10} e o fator de idealidade em torno de 1,8. No caso das células solares de silício cristalino a corrente de saturação é da ordem de 10^{-8} até 10^{-13} A e o fator de idealidade próximo de 1. O valor esperado para o fator de idealidade na barreira Schottky é 2 e na junção $p - n$ é 1 (KONTGES, SCHRODER, BREITENMOSER, & BJORNEKLETT, 2011).

2.3. CÉLULAS SOLARES

As células solares são dispositivos fotovoltaicos que transformam a luz solar (radiação eletromagnética) em energia elétrica. Esses dispositivos consistem geralmente de uma junção semicondutora $p - n$ ou de

uma Barreira Schottky, que ao sofrer a incidência da luz estabelecem uma barreira de energia potencial e cria-se o par elétron-buraco onde o sistema é capaz de separar elétrons e buracos gerados pela absorção da luz que produz uma corrente elétrica (RADEFELD & MEIRELLES, 2002) (LIMA, 2000).

As células solares podem ser construídas com diferentes tipos de materiais semicondutores. Os mais utilizados são o silício (Si), o arseneto de gálio (GaAs), o disseleneto de cobre e índio (CuInSe_2) e o telureto de cádmio (CdTe).

Uma propriedade fundamental para as células fotovoltaicas é a possibilidade de fótons, na faixa do visível e com energia suficiente, excitar os elétrons para a banda de condução. Mas para garantir o funcionamento da célula é necessária uma estrutura apropriada, em que os elétrons excitados possam ser coletados, gerando uma corrente útil (SANTOS DE ABREU, 2006).

Tecnologias de células solares são tradicionalmente divididas em três gerações. Células solares de primeira geração são baseados principalmente em lâminas de silício e demonstram tipicamente um desempenho de cerca de 15-20%. Estes tipos de células solares dominam o mercado e são principalmente aquelas vistas hoje em dia nos telhados de residências. Embora este sistema possua um rendimento relativamente alto, quando comparados as células de terceira geração, seus preços ainda estão altos de forma a inviabilizar a disseminação em larga escala. As células solares de segunda geração são baseadas em silício amorfo, CIGS e CdTe, onde o desempenho típico é de 10-15%. Desde a segunda geração de células solares foi possível evitar o uso de lâminas de silício e têm um menor consumo de materiais para sua fabricação, foi possível reduzir os custos de produção desses tipos de células solares em comparação com a primeira geração. No entanto, como a produção de células de segunda geração incluem processos à vácuo e tratamentos à altas temperaturas, ainda há um grande consumo de energia associados à produção das células solares. Além disso, as células solares de segunda geração são

baseadas em elementos escassos na natureza e este é um fator limitativo no preço.

A terceira geração de células solares usam materiais orgânicos, nanomateriais, tais como: pequenas moléculas ou polímeros. As células solares de polímeros são uma sub-categoria de células solares orgânicas. Este tipo tem apenas em certa medida uma aplicação comercial por causa do preço muito elevado de produção. Células solares de polímero ou células solares de plástico, por outro lado, oferecem várias vantagens: tal como uma produção em grande escala de forma simples, rápido e barato e utilização de materiais que estão facilmente disponíveis, e que são potencialmente baratos. Células solares poliméricas industriais podem ser fabricadas com as tecnologias bem conhecidas, tais como, *roll – to – roll* (R2R), que pode ser comparada com a impressão de jornais. Embora o desempenho e estabilidade da terceira geração de células solares ainda são limitadas em comparação com células solares primeira e segunda geração, que têm grande potencial. O interesse dos pesquisadores em células solares de polímeros tem aumentado significativamente nos últimos anos e agora é possível produzi-las a um preço que permite projetos tais como a livre iniciativa OPV (KREBS, et al., 2013).

Numa célula solar de barreira Schottky, mostrada na Figura 12, a luz incidente deve atravessar o filme do metal ou do semicondutor para atingir a junção. No caso em que a luz incide no filme do semicondutor tem-se que ocorrem reflexões dentro deste, onde uma porcentagem de energia volta para o meio de onde veio, uma porcentagem é absorvida no filme e outra transmitida para dentro do filme de metal.

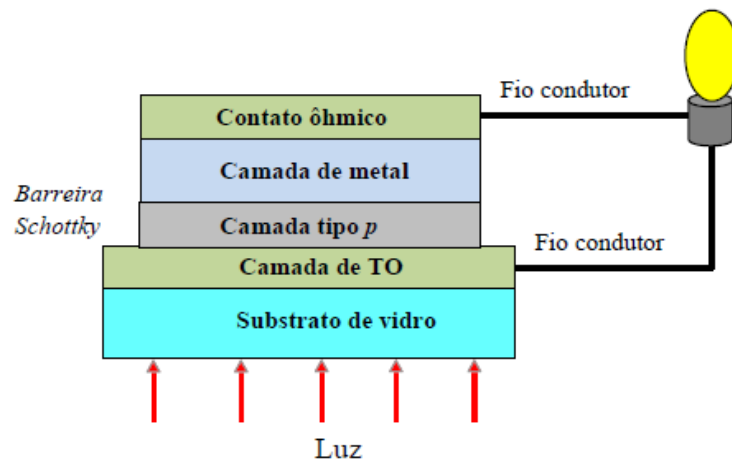


Figura 12. Ilustração de uma célula Fotovoltaica da barreira Schottky.

Na incidência de luz, a corrente constituída por elétrons ou buracos será acrescentada de uma corrente gerada pela luz, devido ao grande número de elétrons-buraco gerados, onde o elétron vai para um sentido e o buraco para o outro. A partir da Figura 13, pode discutir as características entre corrente-tensão elétrica da célula e compreender os processos físicos envolvidos na conversão de energia solar em energia elétrica.

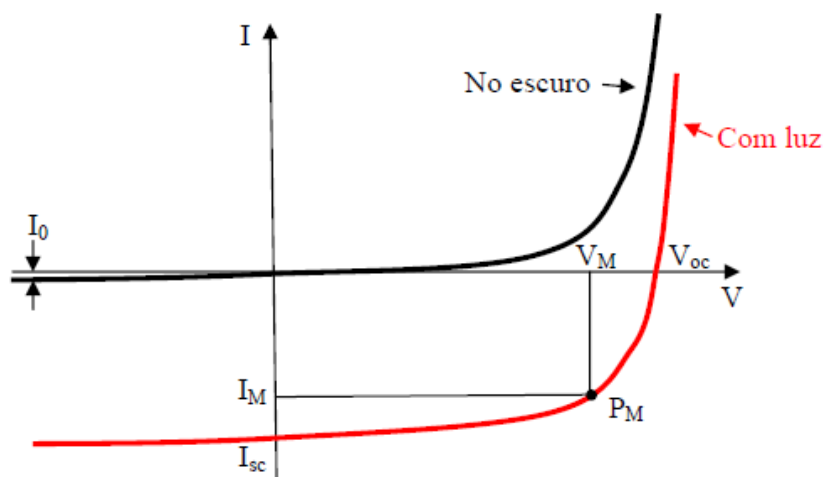


Figura 13. Variação típica da corrente (I) em função da voltagem (V) para uma célula solar no escuro e sob iluminação (DE OLIVEIRA PEREIRA, 2011).

A célula solar é caracterizada por meio de uma curva JxV que a partir dela é possível obter os principais parâmetros para determinar a qualidade e desempenho (RADEFELD & MEIRELLES, 2002).

Os principais índices dos parâmetros funcionais específicos e característicos de cada célula fotovoltaica são descritos a seguir:

- I_{SC} – Corrente de curto-circuito: é a corrente máxima que circula por uma célula sob a incidência de luz, quando seus terminais estão na condição de curto-circuito, tensão nula ($V = 0 \text{ Volts}$). Neste caso, corresponde a uma resistência de carga igual a zero ($R_L = 0\Omega$). Os efeitos de temperatura e distribuição uniforme do espectro da radiação solar, podem alterar esse valor.
- I_0 – Corrente reversa de saturação da junção do diodo;
- V_{OC} – Tensão de circuito-aberto: é a tensão máxima produzida entre os terminais de uma célula sob a incidência de iluminação, quando seus terminais estão em aberto e a corrente que circula por ela é nula ($I = 0 \text{ A}$), o que corresponde a uma resistência infinita ($R_L = \infty \Omega$). Essa variável é dependente da temperatura da célula.
- P_M – Ponto de potência máxima: é o ponto da curva JxV em que o produto entre a tensão e a corrente apresenta o valor máximo; assim, é o ponto de operação da célula de maior eficiência.
- V_M – é a tensão no ponto em que a potência é máxima ou a tensão máxima de operação produzida pela célula.
- I_M – é a corrente produzida no ponto de potência máxima ou corrente máxima de operação produzida pela célula.

A radiação solar incidente numa célula solar desencadeia o fenômeno do efeito fotovoltaico, mas apenas uma pequena parcela de radiação incidente é transformada em energia elétrica. A Figura 14, ilustra as perdas e a eficiência de uma célula solar tradicional. (GHENSEV, 2006).

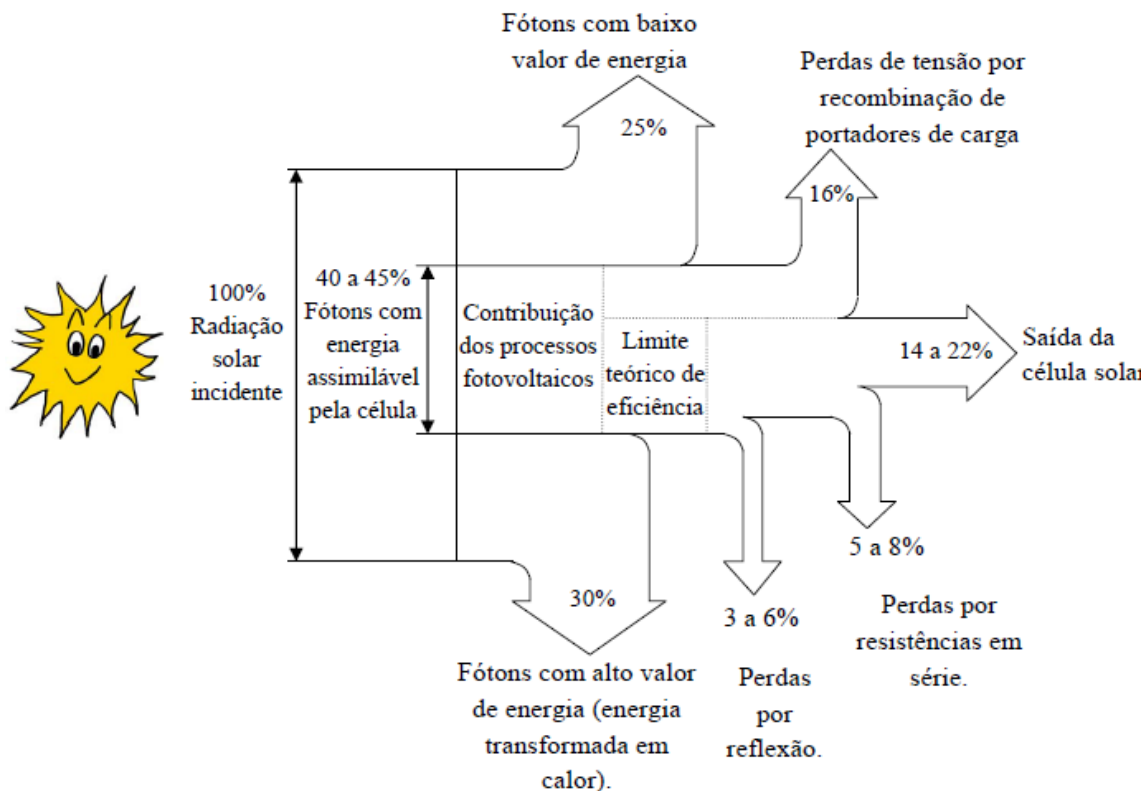


Figura 14. Ilustração dos índices percentuais de energia recebida e assimilada pela célula solar (GHENSEV, 2006).

Em uma célula solar de Si, com absorção da luz na região do espectro visível, da relação de 100% da radiação solar incidente sobre uma célula fotovoltaica, parcelas de energias são dispersas no processo: aproximadamente 25% dessa radiação que atravessa o material da célula fotovoltaica não é absorvida pela mesma, pois os fótons não possuem energia suficiente para transferência dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Cerca de 30% da radiação apresenta fótons com energia muito grande, gerando portadores que iriam gerar fônons antes de serem coletados, e dessa forma esta energia é transformada em calor.

O percentual de radiação que realmente é aproveitado, gerando pares elétrons-buraco que irão produzir corrente elétrica, varia na faixa de 40 a 45%. Mas deste percentual, cerca de 16% são perdidos por recombinação dos

pares elétrons-buraco no material, enquanto que 5 a 8% são perdidos nos contatos elétricos. Um valor de 3 a 6% é perdido pelos efeitos de reflexões nas diversas interfaces e apenas 14 a 22% são transformados em energia elétrica (GHENSEV, 2006). Como pode ser observado, existe um grande campo de estudo para se melhorar a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos atuais, onde novos procedimentos e novos materiais poderão contribuir de forma significativa para levar a uma evolução destes sistemas. Na Figura 15 podemos ver a evolução da eficiência das células solares nos últimos anos.

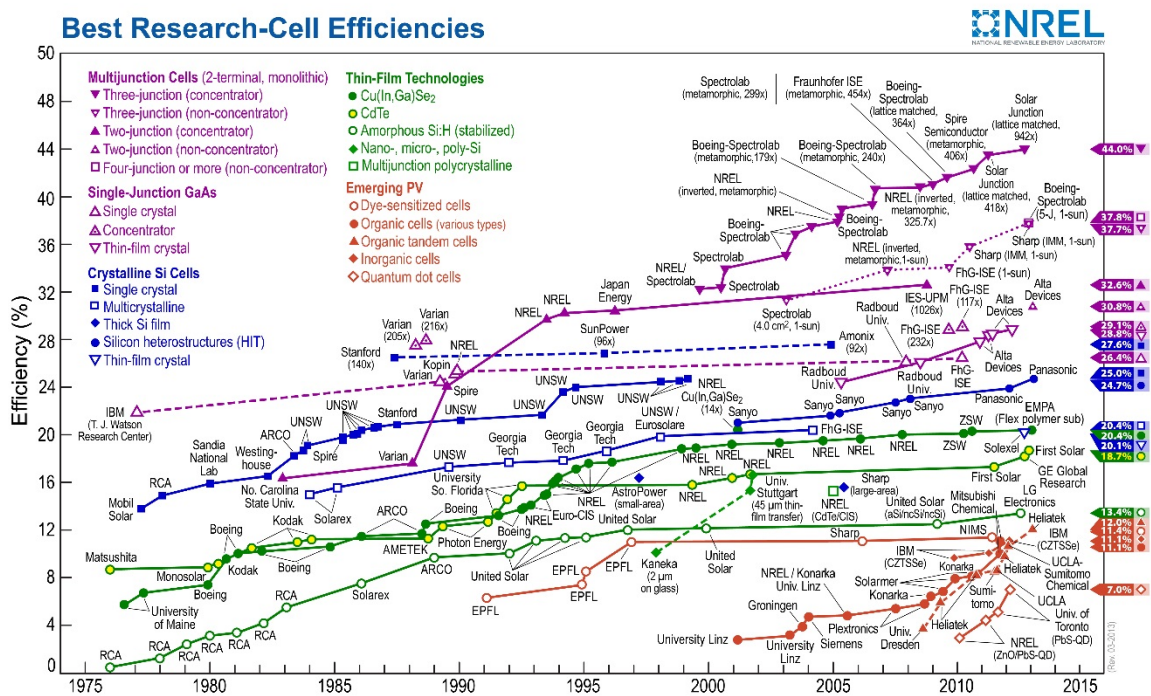


Figura 15. Investigação das melhores eficiências em células solares (NREL) (SolarPlaza, 2013)

Pode-se ver nesta figura que as células solares baseadas em Pontos Quânticos chegaram a uma eficiência de aproximadamente 7% em 2012, estudo feito pela Universidade de Toronto com PQs de PbS. Observa-se também que algumas tecnologias estão estagnadas (a eficiência não está

aumentando com o passar do tempo) enquanto outras tecnologias estão em franca evolução, como é o caso das células solares de PQs.

2.3.1. Células solares de Pontos Quânticos

Células solares de pontos quânticos (CSPQs) surgiram como uma alternativa viável para outras células solares de terceira geração, tais como células solares orgânicas sensibilizadas por corantes e do tipo heterojunção *bulk* (KAMAT, 2012). De particular interesse é a variação da absorção da radiação incidente com a variação do tamanho do nanocristal semiconductor e a facilidade destes nanocristais para transferir elétrons para os eletrodos de óxido metálicos, como é o caso do ITO (KAMAT, 2012). Nanocristais, ou pontos quânticos (PQs), de semiconductor calcogênios, ou seja, CdS, CdSe, PbS, PbSe, PbSSe, CuInS₂, CuInSe₂, CdSSe e CuInSe_xS_{2-x}, têm sido a escolha mais popular para uso em CSPQs porque esses semicondutores podem absorver a luz nas regiões visível e infravermelho próximo com a variação do tamanho. Além disso, alguns destes PQs semicondutores oferecem a possibilidade de geração múltiplos éxcitons, que pode permitir superar o limite Shockley-Quessier (KAMAT, CHRISTIANS, & RADICH, 2014).

Uma visão ilustrativa do processo de absorção de luz dos PQs logo após a excitação dos transportadores de cargas e sua transferência para o eletrodo é mostrado na Figura 16.

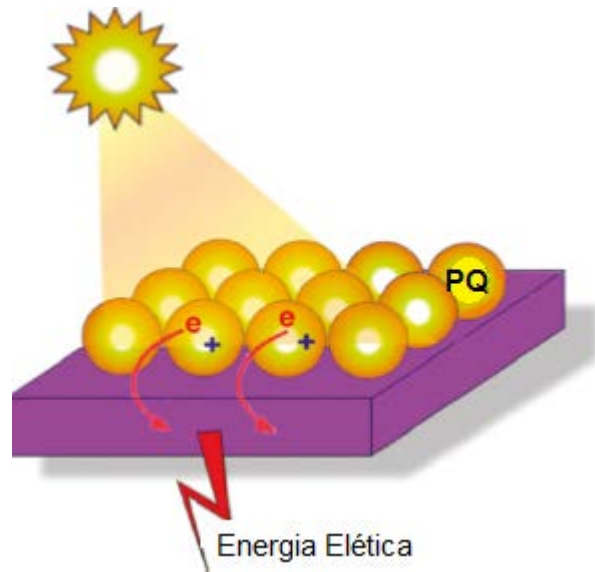


Figura 16. Visão ilustrativa da absorção da luz pelos PQs semicondutores com transferência para o material polimérico.

2.4. CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Para caracterizar e comparar dispositivos fotovoltaicos construídos com diferentes materiais, alguns parâmetros são importantes para classificar o desempenho dos mesmos. A partir da resposta espectral e das curvas características de densidade de corrente em função da tensão aplicada ($J - V$) são determinados os seguintes parâmetros que permitem a comparação dos dispositivos: densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}) fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência (η).

2.4.1. Densidade de Corrente de Curto Circuito (J_{sc})

A densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) é o valor máximo de densidade de corrente que pode ser obtido em um dispositivo sem aplicação

de tensão ($V = 0$), quando o dispositivo está submetido a uma iluminação. J_{sc} está diretamente relacionada com a eficiência de conversão de fótons em portadores de cargas livres e com a mobilidade dos portadores de cargas nos materiais (YAMAMOTO, 2014).

2.4.2. Tensão de Circuito Aberto (V_{oc})

Quando os eletrodos, o polímero e os nanocristais são colocados em contato, existe um balanceamento de cargas entre os materiais com diferentes funções trabalho até que se atinja o equilíbrio. Nesta situação, existe um nivelamento do potencial eletroquímico dos eletrodos e um campo elétrico criado no interior do dispositivo, conforme mostra a Figura 17(a). Quando o dispositivo é sujeito à iluminação, após a dissociação dos éxcitons, os portadores de cargas são transportados aos eletrodos devido à presença do campo elétrico interno (campo elétrico de *built in*). Isso fará com que o potencial químico do catodo aumente e o potencial químico do anodo diminua, quase atingindo a condição de banda plana, criando uma diferença de potencial conhecida como tensão de circuito aberto (V_{oc}) Figura 17(b).

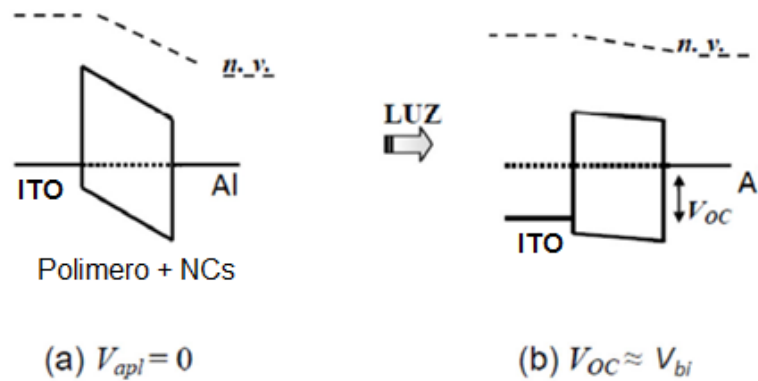


Figura 17. Diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico na estrutura ITO/polímero/PQs/Al: (a) na ausência de iluminação há o alinhamento dos potenciais eletroquímicos e (b) sob iluminação, a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial de *built in*. Na figura, n.v. significa nível de vácuo.

Em baixas temperaturas, a iluminação poderá trazer a condição de banda plana e a tensão de circuito aberto terá o mesmo valor do potencial de *built in* (V_{bi}). Este potencial é definido como a diferença de função trabalho entre os eletrodos, ou seja, o potencial intrínseco do dispositivo. Em temperatura ambiente, a condição de banda plana não é totalmente atingida e uma pequena correção deve ser adicionada ao V_{oc} para se obter V_{bi} (MALLIARAS, SALEM, BROCK, & SCOTT, 1998).

Para um dispositivo de pontos quânticos, a separação das cargas fotogeradas pela barreira Schottky formada da junção do semiconductor com o eletrodo metálico (Al) pode ser observado na Figura 18 (LUTHER, et al., 2008).

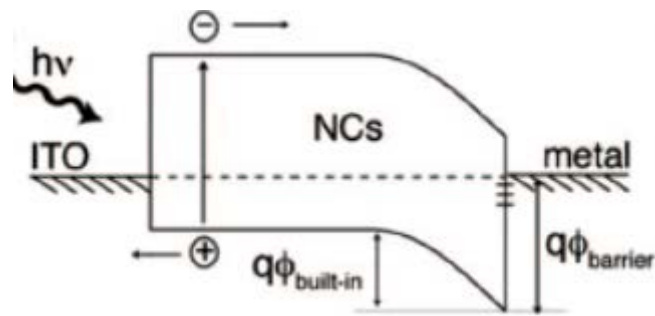


Figura 18. Representação da junção do Semicondutor (PQs) com o metal

O potencial V_{oc} de uma célula solar de Schottky deve variar linearmente com a altura da barreira de potencial, $q\phi_B$, e para um contato ideal entre um metal e um semicondutor do tipo p , $q\phi_B = E_g - q(\phi_m - \chi)$, onde ϕ_B é a função trabalho do metal e χ a afinidade eletrônica do semicondutor (SZE S. , 1981).

2.4.3. Curvas características ($J \times V$)

A curva característica de densidade de corrente em função da tensão aplicada ($J \times V$) fornece a resposta elétrica dos dispositivos fotovoltaicos. A Figura 19 mostra uma curva característica para um dispositivo na ausência de luz e sob iluminação. A tensão de circuito aberto V_{oc} e a densidade de corrente de curto circuito J_{sc} estão indicadas na curva sob iluminação. Trata-se de uma representação para o comportamento ideal de um dispositivo fotovoltaico. A curva no escuro representa a resposta para um diodo retificador onde há corrente elétrica apenas para tensão direta aplicada. Este fenômeno pode ser explicado pela análise de diagrama de bandas simplificado apresentado na Figura 20.

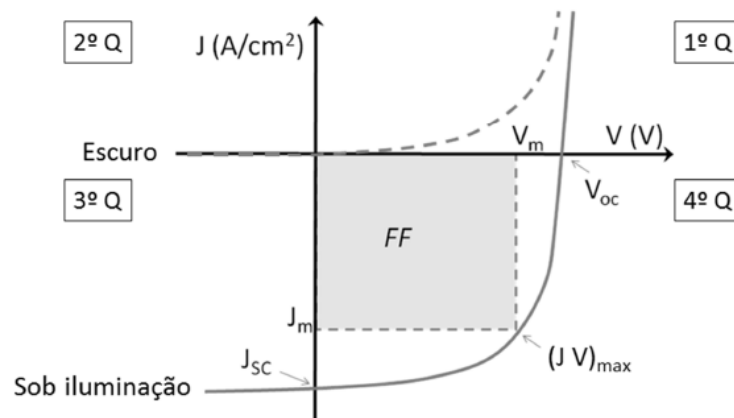


Figura 19. Curva característica típica JxV para um dispositivo fotovoltaico ideal no escuro e sob iluminação, indicando os parâmetros V_{oc} , J_{sc} e FF ($Q =$ quadrante) (YAMAMOTO, 2014).

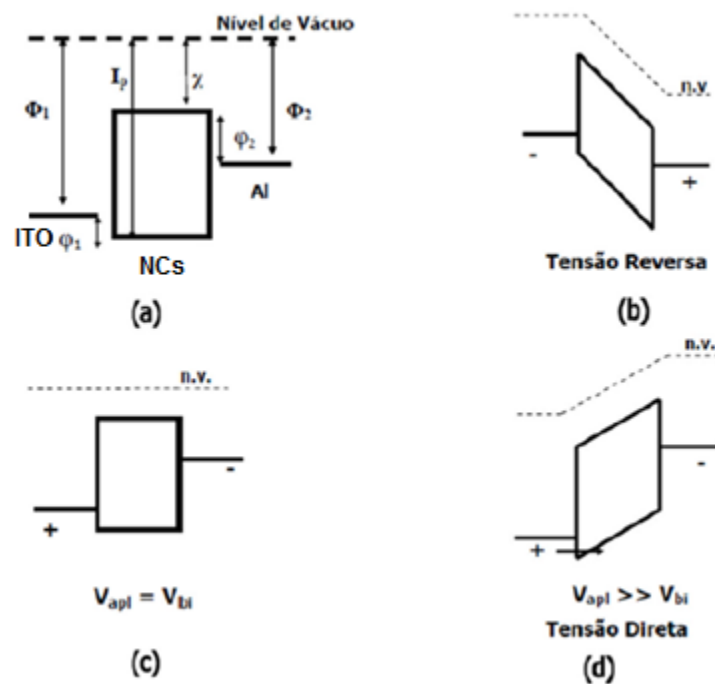


Figura 20. Diagrama de bandas simplificado para um dispositivo onde os eletrodos são o ITO e Alumínio e a camada ativa é composta por um NC. Em (a) tem-se os materiais antes do contato, (b) em tensão reversa aplicada, diodo retificador, (c) tensão direta aplicada igual ao potencial de *built-in*, (d) com o aumento da polarização, surge a corrente elétrica em tensão direta. Na figura Φ_1 e Φ_2 são as funções trabalho do anodo e do catodo, χ é a eletroafinidade, I_p é o potencial de ionização e E_g é a energia de banda proibida ou *gap* (YAMAMOTO, 2014).

Na Figura 20 estão representados os níveis de energia para os materiais ITO e Al como eletrodos e uma camada de PQs semicondutores como camada fotossensível nas seguintes situações: antes do contato (a), em tensão reversa aplicada (b), quando a tensão aplicada é igual ao potencial de *built-in* (c) e quando a tensão aplicada é maior que o potencial de *built-in* (d). Em tensão reversa aplicada (correspondente ao segundo quadrante da Figura 19), o ITO é polarizado negativamente e o alumínio, positivamente. Desta forma, as alturas de barreira para injeção de elétrons pelo ITO e injeção de buracos pelo alumínio são altas o suficiente para impedirem a geração de corrente elétrica no dispositivo (Figura 20 (b)). Assim, o diodo não conduz corrente elétrica em tensão reversa.

À medida que se aplica tensão direta ao dispositivo, o ITO fica polarizado positivamente e o Al, negativamente. Ocorrerá então a situação onde o potencial aplicado irá igualar-se ao potencial de *built-in* (V_{bi}) e a condição de banda volta a ser plana, como representado na Figura 20(c), que corresponde ao terceiro quadrante da Figura 19. Após este valor, com o aumento da polarização positiva do ITO e negativa do alumínio ($V_{apl} \gg V_{bi}$), surge uma corrente elétrica devido à injeção de buracos do ITO para o nível HOMO do NC, como mostra a Figura 20(d) (primeiro quadrante da Figura 19).

A criação de portadores de carga pela absorção de luz gera uma corrente elétrica em tensão reversa aplicada. Com a criação de éxcitons pela absorção de luz (buracos no nível HOMO e elétrons no nível LUMO) e posterior dissociação, o campo elétrico interno à camada fotossensível irá favorecer o transporte de cargas aos eletrodos, gerando a fotocorrente.

2.4.4. Fator de preenchimento (FF) e Eficiência de conversão de potência (η)

A quantidade de energia elétrica que pode ser extraída de uma célula fotovoltaica é proporcional à razão entre a potência máxima fornecida pelo dispositivo e a potência nominal do mesmo. Esta razão é chamada de fator de preenchimento (FF) e é dada pela expressão:

$$FF = \frac{(JV)_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (10)$$

onde J e V são valores para densidade de corrente e tensão aplicada que maximizam o produto (JV) . Os fatores $(JV)_{max}$ e $J_{sc}V_{oc}$ estão indicados na Figura 19.

Um dos maiores interesses em dispositivos fotovoltaicos é a eficiência de conversão da energia solar em energia elétrica (η), que relaciona a potência elétrica máxima gerada pela célula (P) com a potência de luz incidente (P_{in}). Assim, temos que:

$$\eta = \frac{P}{P_{in}} = \frac{(JV)_{max}}{I_0} \quad (11)$$

onde I_0 é a intensidade de luz incidente no dispositivo. Em termos do fator de preenchimento FF, a expressão para o cálculo de η é (YAMAMOTO, 2014):

$$\eta = FF \frac{J_{sc}V_{oc}}{I_0} \quad (12)$$

O procedimento padrão para determinação da eficiência η de uma célula solar consiste na realização da medida $J - V$ sob iluminação de luz branca com intensidade de 100 mW/cm^2 (equivalente a 1 sol) com filtro AM 1,5. O fator de preenchimento e a eficiência de conversão de potência dependem do formato das curvas $J - V$. No caso de um dispositivo ideal, sem considerarmos perdas por recombinação e dissipação de energia por efeito Joule nos contatos e no interior da camada ativa, a potência máxima que o dispositivo pode extrair

é o produto de J_{sc} por V_{oc} , o que resulta em um FF igual a 1 (ou 100%). O aumento das resistências de contato e da espessura da camada ativa leva a um aumento da resistência em série do dispositivo. Com isso, a célula sob iluminação comporta-se como um resistor e apresenta uma relação linear entre a corrente e a tensão aplicada (linha tracejada na Figura 21). Neste caso, o FF é igual a 0,25 ou 25%.

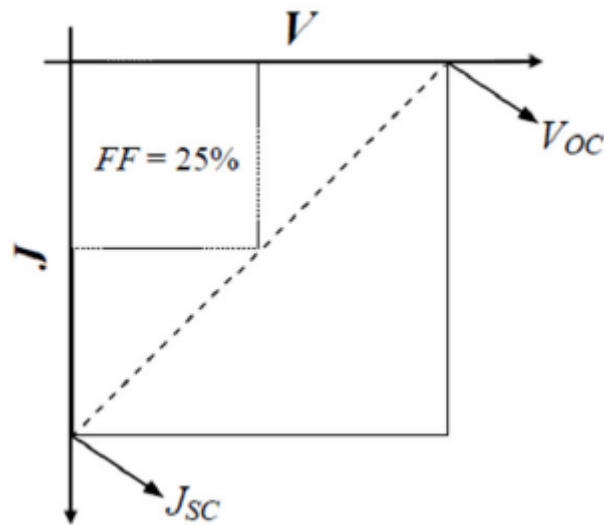


Figura 21. Representação de uma curva $J \times V$ em que o dispositivo apresenta uma relação linear de J em função de V , resultando no valor de FF igual a 25% (YAMAMOTO, 2014).

Os efeitos de resistências, recombinação de cargas e dissipação de energia, que resultam em eficiências mais baixas podem ser discutidos através do diagrama de circuito equivalente (DCE) para um dispositivo fotovoltaico (YAMAMOTO, 2014).

2.4.5. Diagrama de Circuito Equivalente (DCE) para um dispositivo fotovoltaico

Os diagramas de circuitos equivalentes (DCE) são frequentemente utilizados para descrever o comportamento das curvas características ($J - V$) de dispositivos fotovoltaicos e permitem a visualização de efeitos que podem afetar a eficiência dos mesmos. Para esta discussão, as propriedades elétricas serão descritas pela corrente do dispositivo (I) ao invés da densidade de corrente (J). A Figura 22 apresenta um DCE para uma célula fotovoltaica sob iluminação. O circuito consiste dos seguintes componentes: uma fonte de corrente I_L , a qual é gerada pela luz incidente, um diodo D que responde pela dependência não-linear com a tensão, um resistor em série R_s e um resistor em paralelo R_{sh} (*shunt resistance*). A queda de tensão V sobre um resistor de carga R_c e a corrente I que o atravessa também são indicados na Figura 22.

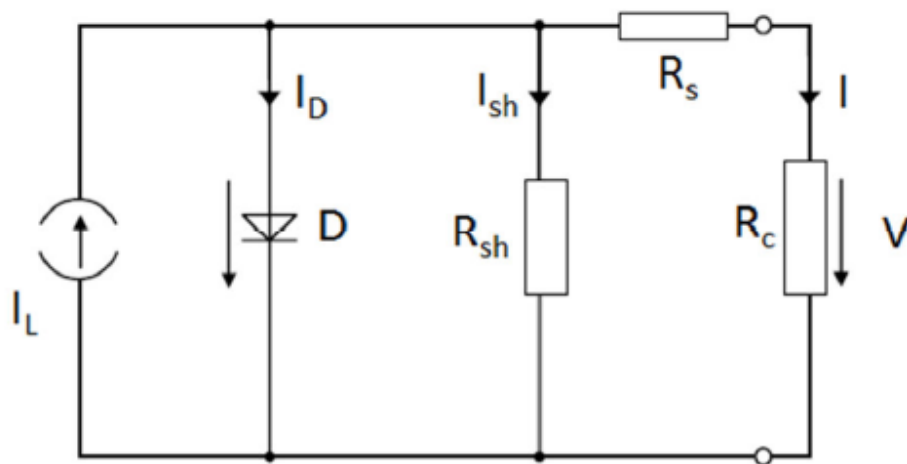


Figura 22. Diagrama de circuito equivalente (DCE) para uma célula solar. Figura adaptada da ref. (PINHEIRO, 2010).

Os seguintes processos estão envolvidos na análise do DCE (KIETZKE, 2005):

1. A corrente I_L , que é gerada pela incidência de luz representa o número de cargas dissociadas por intervalo de tempo imediatamente após a geração dos éxcitons, antes de qualquer tipo de recombinação. Neste modelo de DCE, supõe-se que I_L seja independente da tensão aplicada.
2. O diodo D é responsável pela forma não-linear das curvas $I - V$. A curva $I - V$ somente será igual ao comportamento $I - V$ de um dispositivo fotovoltaico ideal se $R_s = 0 \Omega$ e $R_{sh} = \infty \Omega$.
3. O resistor em paralelo R_{sh} está associado às perdas devido a recombinação das cargas em centros de dissociação e armadilhas de portadores de cargas.
4. O resistor em série R_s descreve as propriedades de transporte de cargas para os eletrodos. Assim, valores mais altos de mobilidade de portadores de cargas resultam em valores mais baixos de R_s . O R_s aumenta com a distância percorrida pelas cargas, ou seja, com o aumento da espessura da camada fotossensível. A resistência em série também é responsável pela perda de energia em forma de calor nos contatos elétricos e no interior do dispositivo e por isso, dá origem ao aspecto linear das curvas $I - V$, afetando o FF.

Quando a tensão aplicada é próxima de zero, o diodo D está bloqueado. Supondo que $R_s \ll R_{sh}$, R_{sh} é dada pelo inverso do coeficiente angular da curva $I - V$:

$$R_{sh}(V \approx 0) = \left(\frac{dI}{dV} \right)^{-1} \quad (13)$$

No caso em que a tensão aplicada é alta, na qual o diodo está conduzindo, R_s pode ser negligenciado e R_s é dado pelo inverso do coeficiente angular da curva $I - V$:

$$R_s(V \approx V_{oc}) = \left(\frac{dI}{dV} \right)^{-1} \quad (14)$$

Para se obter uma curva $I - V$ ideal exibindo altos valores de FF, de J_{sc} e de V_{oc} , R_s deve ser baixo (alta mobilidade eletrônica) e R_{sh} alto (baixas perdas por recombinação radiativas e não radiativas), conforme ilustra a Figura 23.

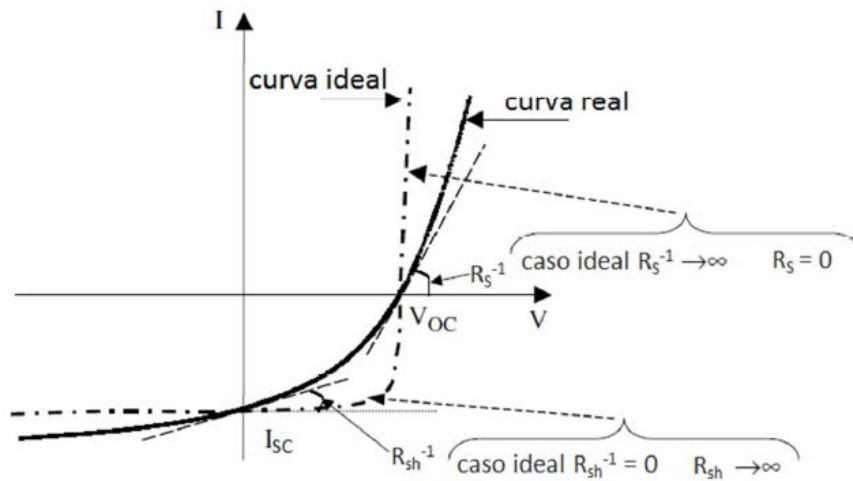


Figura 23. Curva JxV ideal e real ilustrando os efeitos da resistência em serie R_s e da resistência de shunt R_{sh} . Figura adaptada (MOLITON & NUNZI, 2006).

A Figura 24 ilustra os efeitos de R_s e R_{sh} em curvas características JxV simuladas. Na Figura 24(a) é ilustrado o caso em que R_s é mantido constante e o aumento em R_s resulta no decréscimo do valor de I_{sc} . Para R_s constante, o decréscimo de R_{sh} diminui drasticamente o valor de V_{oc} e de FF, porém sem afetar I_{sc} (Figura 24(b)).

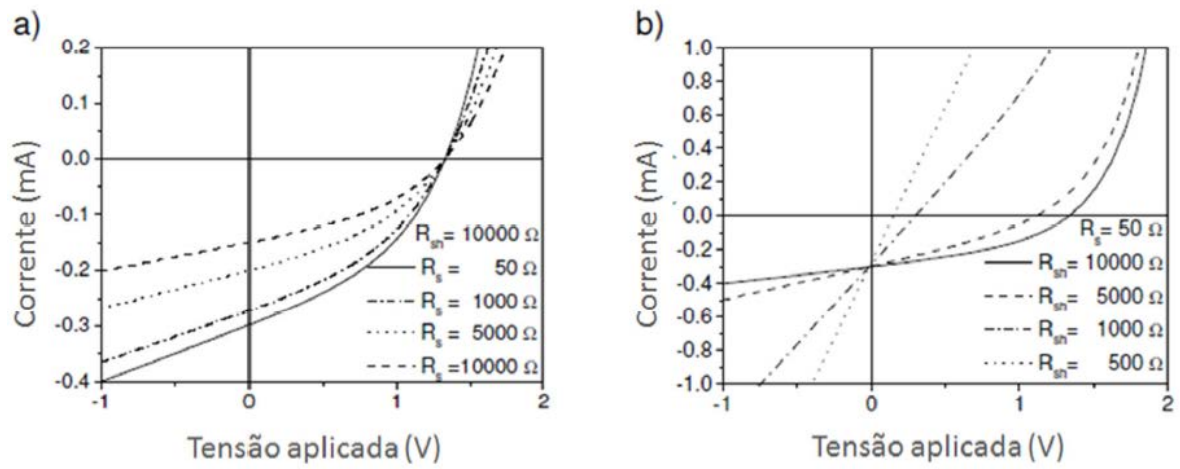


Figura 24. Curvas características JxV simuladas para (a) vários valores de R_s com R_{sh} constante igual a 10000Ω e (b) vários valores de R_{sh} com R_s constante igual a 50Ω (KIETZKE, 2005).

3. PROCESSOS EXPERIMENTAIS, MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo deste capítulo é relatar os procedimentos experimentais, materiais e os métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

3.1. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1.1. Fotoluminescência

Existe uma extensa variedade de métodos utilizados na caracterização dos materiais e estruturas de materiais semicondutores, os quais exploram os mais diversos aspectos da amostra sob análise. Podemos citar as técnicas de espectroscopia óptica, como fotoluminescência (PL), Absorção óptica (AO), etc. Essas técnicas ópticas podem fornecer muitas informações sobre as características de um determinado material ou estrutura semicondutora.

Um semicondutor puro a temperatura do zero absoluto é um material isolante. Nesta condição idealizada, todos os elétrons encontram-se na banda de valência e todos os estados disponíveis na banda de condução estão vazios. A aplicação de um campo elétrico externo produzirá corrente elétrica nula, já que os elétrons na banda de valência não possuem energia suficiente para vencer o *gap* de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. Ao incidir luz de energia maior que o *gap*, fornecemos energia suficiente para promover um elétron de seu estado fundamental para um estado excitado disponível na banda de condução. A absorção da luz gera portanto um par elétron-buraco através de transições verticais no espaço dos momentos. Durante esta etapa, o semicondutor passa para um estado excitado:

tanto o elétron na banda de condução quanto o buraco na banda de valência possuem excesso de energia em comparação ao estado fundamental das respectivas bandas. No estágio seguinte através de um processo de relaxação intrabanda por emissão de fônons ópticos e acústicos (transição não radiativa) o elétron atinge o fundo da banda de condução e o buraco com topo da banda de valência. Em um estágio final, ocorre a recombinação do elétron com o buraco através da perda do excesso de energia correspondente à energia do *gap* do semiconductor. A recombinação no caso de semicondutores de *gap* direto (Figura 25A), se dá verticalmente no espaço dos momentos e pode ocorrer diretamente entre o mínimo de energia da banda de condução e o máximo de energia na banda de valência, ou precedida pela captura do portador por estados que, eventualmente, estejam presentes, devido a presença de impurezas ou defeitos. É esta radiação emitida em um processo de recombinação (denominada luminescência) que é medida em uma experiência de fotoluminescência (KITTEL, 1978). Os outros tipos de emissões são mostrados na Figura 25.

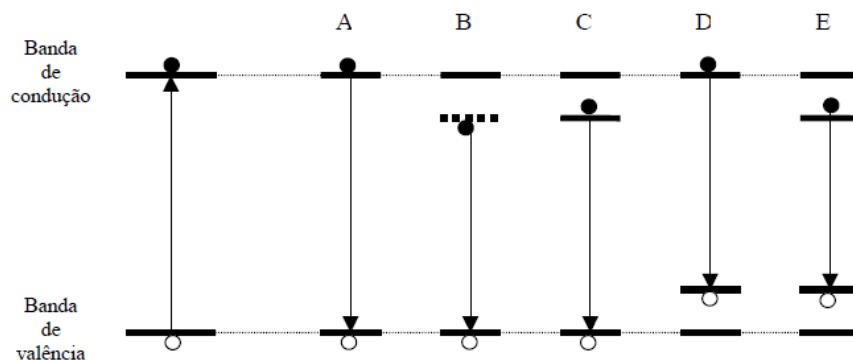


Figura 25. Transições observadas em fotoluminescência em semicondutores. A) direta, B) recombinação de um éxciton livre, C) transição entre um doador e a banda de valência, D) transição entre um aceitador e um elétron livre, e E) transição entre um doador e um aceitador (FERREIRA DA SILVA, 2000).

A técnica de fotoluminescência consiste na excitação da amostra por meio de um laser. A detecção da emissão da amostra é realizada em função do comprimento de onda, e pode ser feita através de um

espectrofotômetro, as medidas foram realizadas no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da UEL uma configuração experimental é mostrado na Figura 26.

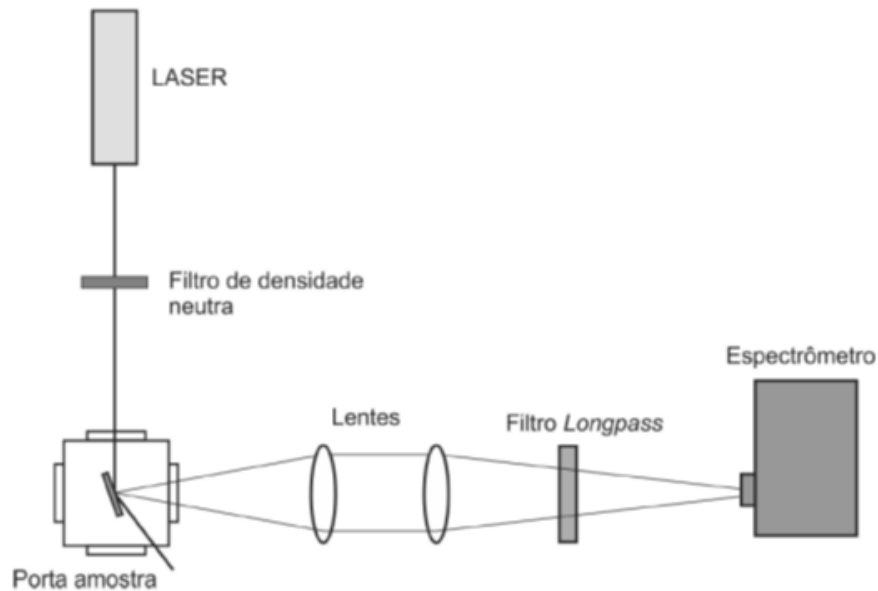


Figura 26. Representação esquemática do sistema de medição de fotoluminescência.

3.1.2. Absorção Óptica

Para entender o princípio de absorção precisamos notar que a medida realizada é uma medida de transmissão ou transmitância, onde se consegue medir a intensidade da radiação que atravessa a amostra e a intensidade da radiação incidente, a razão entre estes dois parâmetros é o que define a transmitância:

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (15)$$

onde I é a intensidade da radiação que atravessa a amostra, e I_0 é a intensidade da radiação incidente. A intensidade transmitida varia com a distância (l) que a radiação percorre de acordo com a seguinte equação:

$$I = I_0 10^{\varepsilon c l}, \quad (16)$$

onde ε é o coeficiente de absorção, c a concentração molar, e l a espessura do material ao qual a luz atravessa, esta é conhecida como a Lei de Beer-Lambert, a partir disso pode se definir a absorbância como (FRANCHELLO, 2014):

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(T) \quad (17)$$

Experimentalmente, a medida realizada é de transmitância, e a absorbância é obtida através do cálculo desse logaritmo. Outra consideração fundamental que deve ser feita é que a radiação refletida não é levada em conta assim é necessário que a reflexão da radiação incidente não seja considerável (< 5%) para que os resultados obtidos sejam confiáveis (FRANCHELLO, 2014).

Para realizar as medidas de absorção óptica usamos o espectrofotômetro UV - visível DR5000 da marca HACH da UFTPR, que trabalha em uma faixa de λ variando entre 190 – 1100 nm. Sua resolução para pequenas faixas de λ chega a 0,1 nm. O equipamento conta com uma fonte de luz branca, um monocromador que separa a luz em diversos comprimentos de onda, um semi-espelho que divide o feixe principal de luz em dois feixes, um deles direcionado para um sensor de referência e o outro incide diretamente sobre a amostra, finalmente a luz transmitida pela amostra é recolhida por um sensor e em seguida comparada com a luz de referência, a Figura 27 esquematiza o sistema.

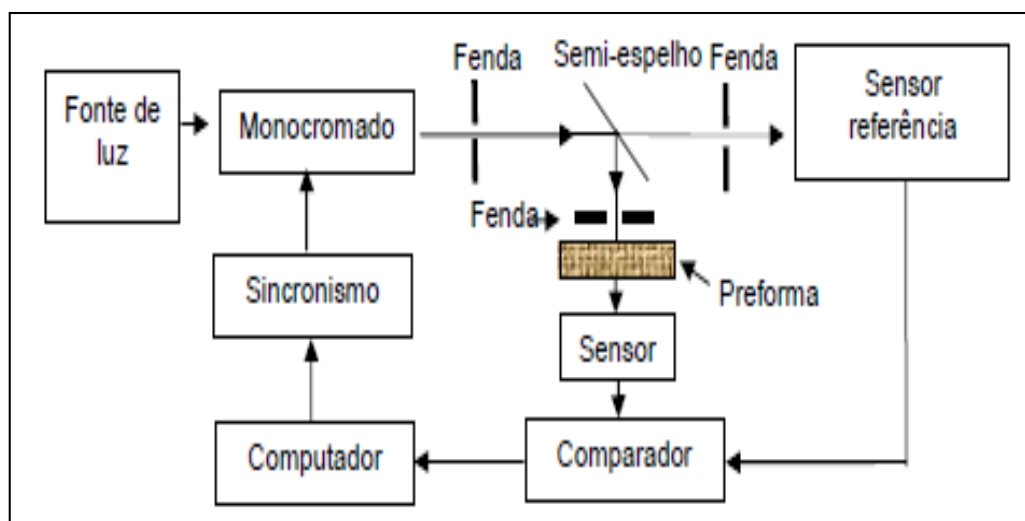


Figura 27. Esquema de um equipamento de absorção óptica

3.1.3. Medida de tempo de vida

O tempo de vida da emissão τ , equivale ao inverso da constante de velocidade ou taxa do processo envolvido numa relaxação eletrônica (k^{-1}). A absorção de um fóton no ultravioleta leva aproximadamente 10^{-15} s, enquanto que o tempo de relaxação de moléculas em solventes orgânicos é da ordem de 10^{-11} s. Por outro lado a fosforescência caracteriza-se por tempos de vida longos que variam desde 10^{-4} s até valores na faixa de segundos. Neste trabalho utilizou-se o espectrofluorímetro com resolução temporal Fluotime 200, localizado no Laboratório de Espectroscopia da Central de Multiusuários da PROPPG da Universidade Estadual de Londrina.

O equipamento conta com cinco diferentes lasers, com emissão em: 375, 405, 440, 470 e 510 nm, todos pulsados, com possibilidade de variação na frequência dos pulsos. A detecção das emissões é realizada por um *Microchannel Plate Photomultiplier Tube* (MCP-PMT) da Hamamatsu, modelo R3809U-5X, com possibilidade de variação da detecção de 300 a 850 nm, em uma resolução temporal da ordem de 50 ps.

Na Figura 28 podemos ver o diagrama deste equipamento, mostrando o caminho óptico da luz e as conexões eletrônicas.

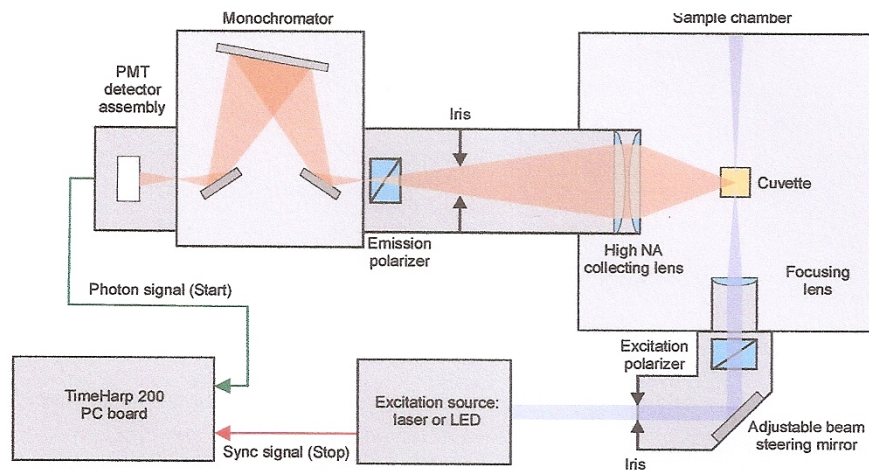


Figura 28. Montagem experimental do espectrofluorímetro com resolução temporal Fluotime 200.

3.1.4. Técnica de deposição por centrifugação

A técnica de centrifugação vem sendo empregada há décadas para a deposição de filmes finos. Esta técnica consiste em gotejar uma solução usando uma micropipeta sobre um substrato e submetê-lo a uma rotação controlada mediante o emprego de um centrifugador, de forma a espalhar homogeneamente a solução. No centrifugador são controlados a aceleração (dada em rotações por segundo – rpm/s), a velocidade (rpm) e o tempo de deposição da solução (s). No processo de deposição da solução, diversas forças – gravitacional, viscosa, rotacional e centrífuga – agem para formar o filme. O substrato (onde é gotejada a solução) é submetido a uma rotação que se inicia após o gotejamento. O resultado final é uma película fina de filme sobre o substrato. As principais características do filme obtido por centrifugador são a uniformidade na espessura e a ausência de defeitos mecânicos. Na figura mostra-se o processo de deposição.

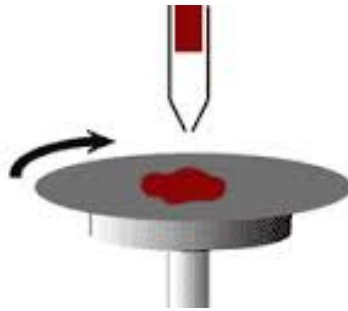


Figura 29. Deposição por centrifugação.

A técnica permite obter filmes homogêneos com as espessuras requeridas na faixa dos nanômetros com boa reprodutibilidade e com ótima qualidade óptica. A espessura e a morfologia do filme dependem além dos parâmetros já citados; como a aceleração, velocidade de rotação e tempo de rotação; do tipo de solvente, tipo de material, da concentração relativa soluto/solvente bem como de processos pós-deposição de todo o dispositivo, o que envolve também o processo de preparação dos contatos (metalização) (DIAS & DA SILVA, 2012).

3.1.5. Técnicas para medidas elétricas

3.1.5.1. Medida de quatro pontas

O método de quatro pontas foi originalmente proposto por F. Wenner (WENNER, 1915) em 1915 para medir a resistividade elétrica da terra (globo terrestre) e é conhecido em geofísica como método de Wenner. Em 1954, L. B. Valdes adotou a técnica para realizar medidas de resistividade elétrica em *wafers* de materiais semicondutores e, por esse motivo, é conhecida até hoje como um método analítico para medidas de resistividade elétrica em sólidos,

principalmente em semicondutores. A Figura 30 mostra um esquema da medição.

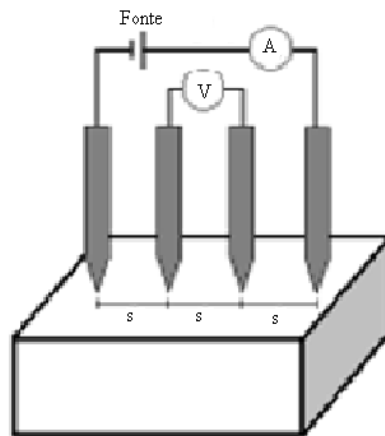


Figura 30. Arranjo para medidas de resistividade ou resistência pelo método quatro pontas.

Recentemente, o método da sonda quatro pontas tem encontrado muita utilização na caracterização de filmes ultrafinos (10 a 40 nm), monocamadas (< 7nm). Sem dúvida, o método quatro pontas é o mais utilizado para a determinação da resistividade e resistência elétrica de condutores metálicos e semicondutores, nas suas mais diversas formas (amostras cilíndricas, circulares, quadradas, etc.) ou arranjos substrato/amostra (e.g. filmes finos depositados sobre substrato condutor ou sobre substrato isolante) (GIROTTI & SANTOS, 2002).

Neste método, as sondas que monitoram a corrente e a tensão são contatos pontuais, usualmente montados em um suporte especial com as pontas da sonda dispostas em linha, a uma distância equivalente umas das outras. Para este trabalho só precisamos medir a resistência do filme e não a resistividade. Foi utilizado um multímetro digital Tektronix DMM 4020 5-1/2.

3.1.5.2. Medidas JxV do dispositivo fotovoltaico

Para as medidas JxV dos dispositivos foi usado o sistema montado no laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DINE) da Universidade Federal do Paraná.

As medidas de JxV foram coletadas no programa SICADI tendo em conta os seguintes parâmetros: voltagem de -0,2 a 1,2 V; passo de 0,05 V; espera de 200 ns; Lambda 550 nm; ciclo: 1. As medidas experimentais foram realizadas tanto no escuro quanto no claro (sob iluminação a uma intensidade de 100 mW/cm^2 (1 Sol)). Os equipamentos utilizados nas medidas são uma lâmpada de Xenônio Oriel 6902 com potência máxima de 150 W acoplada a um monocromador Oriel 77700. A amostra é conectada a um picoamperímetro Keithley 6487 para medir a fotocorrente gerada. O picoamperímetro é conectado em série com a amostra conforme mostra a Figura 31.

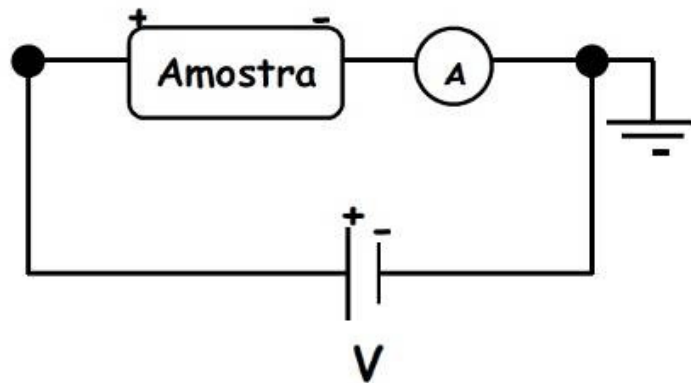


Figura 31. Esquema do circuito elétrico para medidas de curvas características JxV.

A partir destas curvas, pode-se calcular parâmetros importantes como densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}), tensão de circuito aberto (V_{OC}), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência (η).

3.1.6. Técnicas para caracterização morfológica

3.1.6.1. Medidas de espessura

Os filmes obtidos foram analisados no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados - DiNE, localizado no Departamento de Física da UFPR, utilizando um perfilômetro Veeco Dektak 150. O procedimento consiste em riscar o filme com a ponta de um alfinete ou um bisturi e fazer com que a ponta do perfilômetro percorra uma determinada distância na direção transversal ao risco. Mede-se então, a diferença de altura entre um ponto de referência R na superfície do filme e o fundo do vale M, conforme mostra a Figura 32.

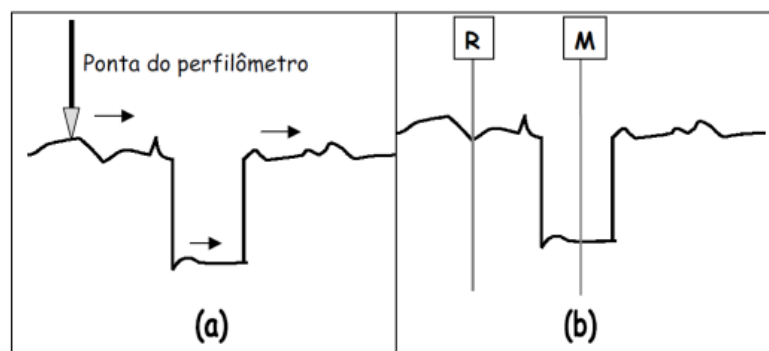


Figura 32. Esquema de medida de espessura pelo perfilômetro: (a) ponta do equipamento percorre a superfície do filme e passa pelo risco (vale), (b) mede-se a diferença de altura entre os cursores R e M para determinação da profundidade, e portanto, da espessura do filme.

Seu funcionamento se baseia em um perfilômetro em forma de L com ponta de diamante com diâmetro de $12,5 \mu\text{m}$ e peso variável de 1 g a 15 g. A ondulação da superfície é captada por essa ponta e transmitida para um transformador diferencial (Figura 33 a) e este a um conversor analógico/digital, que em conjunto com os programas instalados em um computador dedicado, que interpreta as ondulações analógicas e converte-as em medidas digitais, traçando então os gráficos dos perfis (Figura 33 b), mostrando os resultados gráficos e numéricos das medidas em um monitor de vídeo de alta resolução,

além da imagem da superfície da amostra a partir da câmara USB (VEECO, 2009).

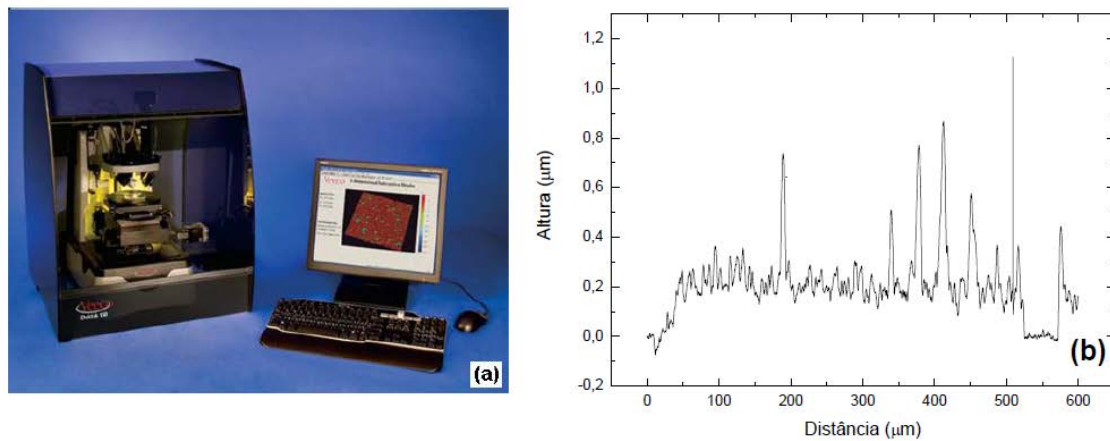


Figura 33. (a) Perfilômetro Veeco Dektak 150 (VEECO, 2009), (b) Exemplo de uma medição apresentando a rugosidade e a espessura da amostra.

3.2. MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho estão relacionados na Tabela 2.

Tabela 2: Relação e características dos compostos utilizados.

Materiais	Nomenclatura	Fornecedor
Conjunto-1 (Core-Shell) PQs CdSe/CdS	Pontos Quânticos de Seleneto de Cádmio encapsulados com Sulfeto de Cádmio	Sintetizados na Universidade Federal de Uberlândia
Conjunto-2 PQs CdSe	Pontos Quânticos de Seleneto de Cádmio	Sigma-Aldrich

PEDOT:PSS	Poli (3,4-etileno dioxitofeno) Poli(4-estireno sulfonato) Concentração de 1,3 mg/mL em água	Sigma-Aldrich
DMSO	Dimexilsulfoxido	Anidrol

O conjunto-1 de pontos quânticos do tipo núcleo/casca (do inglês, *Core – Shell*) foram Sintetizados no Grupo liderado pelo Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia. Os outros materiais foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich.

1) Conjunto -1: Pontos Quânticos do tipo núcleo/casca (do inglês, *Core – Shell*)

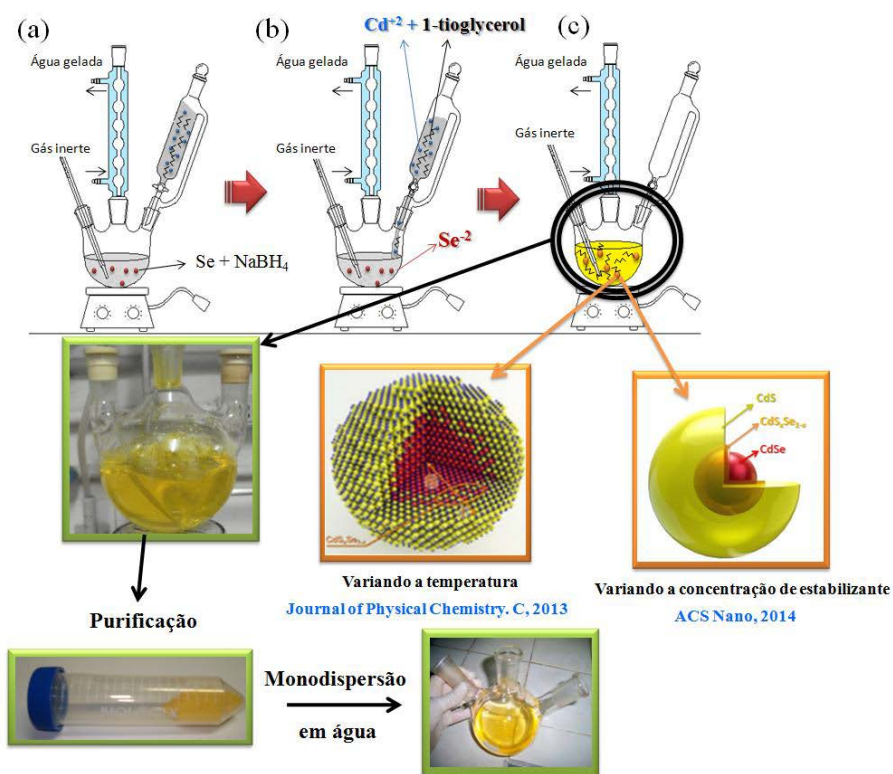


Figura 34. Esquema representativo de vários tipos de sínteses de Pontos Quânticos coloidais (SILVA A. C., 2014)

Os nanocristais foram sintetizados em soluções aquosas a temperatura ambiente de acordo com os seguintes passos: 1 mmol de selênio metálico (Se, 99,999%) e 2 mmol de borohidreto de sódio (NaBH_4 , 98%) foram dispersos em 20 mL de água ultra-pura em um balão de três bocas, sob atmosfera de argônio. Posteriormente, preparou-se uma solução contendo 2 mmol de perclorato de cádmio ($\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,999%) e x mmol de 1-tioglicerol (>97%) em 40 mL de água ultra-pura, sendo o pH ajustado para 11 pela adição de 0,1 M de NaOH. As quantidades x de 1-tioglicerol foram 1, 3, 5, 7, 9 e 11 mmol. A solução dos íons de cádmio foi injetada na solução de íons de selênio sob agitação magnética, ocorrendo a formação instantânea dos nanocristais. A solução foi mantida por agitação magnética por 30 min. As soluções foram precipitadas com etanol e centrifugadas quatro vezes a 6000 rpm por 10 min. Os nanopós foram secos a vácuo, temperatura ambiente e dispersos em água ultra-pura com concentração de 1,4 mg/mL. As amostras foram nomeadas como CdSe:1TG, CdSe:3TG, CdSe:5TG, CdSe:7TG, CdSe:9T e CdSe:11TG. O grupo de amostras que recebemos foram CdSe:1TG, CdSe:5TG, CdSe:7TG, CdSe:11TG. Os dados completos sobre a síntese deste conjunto de amostra podem ser obtidos da Referência: (SILVA, DA SILVA, MORAIS, & DANTAS, 2014)

Tabela 3: Conjunto-1 de Amostras de CdSe/CdS variando a quantidade de TG.

Ponto Quântico	Pico de Absorção (nm)	Tamanho do núcleo (nm)	Tamanho da Casca (nm)
CdSe:1TG	446	1,9	Não contém
CdSe:5TG	423	1,7	0,514
CdSe:7TG	430	1,7	0,665
CdSe:11TG	438	1,7	0,975

2) Conjunto-2: Pontos quânticos de CdSe (Sigma-Aldrich)

Pontos Quânticos de Seleneto de Cádmiu organicamente estabilizado em tolueno. O conjunto contém seis soluções de PQ de CdSe dissolvidos em tolueno. Estes pontos quânticos possuem emissão de fluorescência no espectro visível:

Tabela 4. Conjunto-2 de amostras de PQ de CdSe (obtidas da Sigma Aldrich). Neste conjunto, os PQ de CdSe estão dispersos em tolueno. Cada franco possui 5 mL com concentração de 5mg/mL. Os valores do pico de PL obtidos do site da Sigma Aldrich. Os picos de AO foram obtidos em nosso laboratório com as amostras dispersas em tolueno na concentração de 0,25 mg/mL.

Ponto Quântico	Pico de PL (nm)	Pico de AO (nm)	Diâmetro do núcleo (nm)
Lumidot™ CdSe 480	480	465	~2,2
Lumidot™ CdSe 520	520	500	~2,8
Lumidot™ CdSe 560	560	540	~3,8
Lumidot™ CdSe 590	590	565	~4,5
Lumidot™ CdSe 610	610	590	~5,4
Lumidot™ CdSe 640	640	630	~7,3

Na Tabela 4 os cálculos do diâmetro do núcleo foram realizados utilizando os dados do Pico de Absorção Óptica do PQ convertendo em energia e usando a equação de confinamento intermediário (Equação 6) para o CdSe, com: $E_{gCdSe} = 1,7$ eV; $m_{e^*,CdSe} = 0,11$; $m_{h^*,CdSe} = 0,44$; e $\epsilon_{CdSe} = 5,8$ (ROGACH, KORNOWSKI, GAO, EYCHMULLER, & WELLER, 1999).

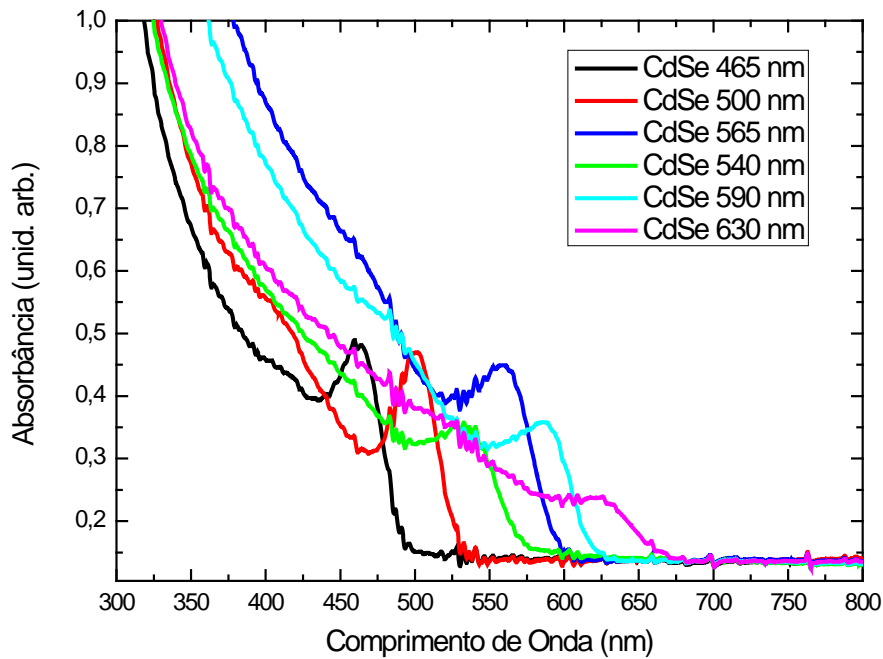


Figura 35. Espectro de absorção, temperatura ambiente, do grupo de amostras Lumidot CdSe (Sigma-aldrich) dissolvidas em tolueno a uma concentração de 0,25 mg/mL. O pico mais intenso se refere a transição para o primeiro estado excitado do PQ e um segundo ombro, menos intenso, na região de maior energia (menor comprimento de onda) se refere a transição do segundo estado excitado do PQ, como indicado na Figura 5 da página 30.

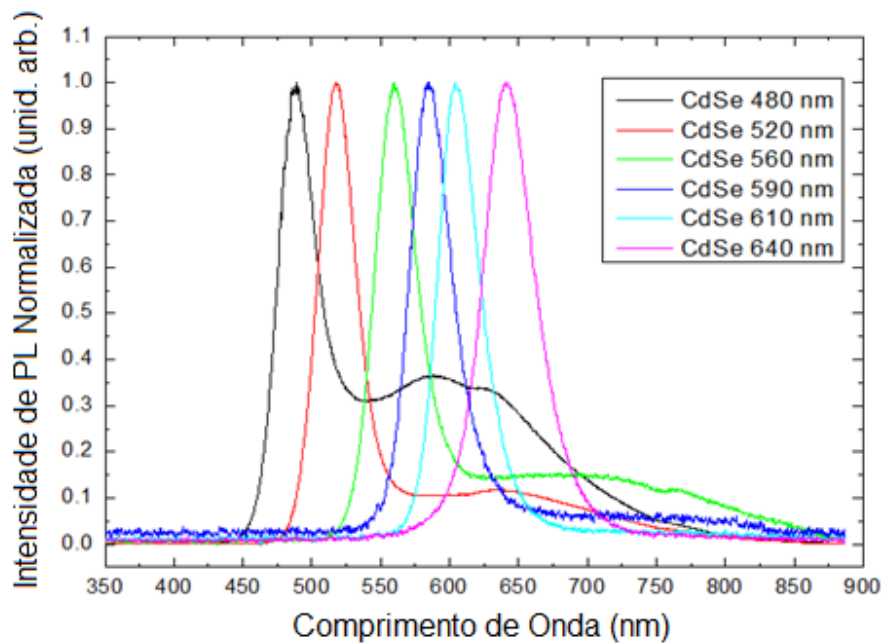


Figura 36. Espectro de PL normalizado do grupo de amostras Lumidot CdSe a uma concentração de 0,25 mg/mL a temperatura ambiente. As medidas foram feitas no laboratório de Óptica e Optoeletrônica da UEL.

Como informação complementar, obtivemos o espectro de absorção no laboratório multiusuários da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e PL no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina (UEL), os resultados foram os esperados como são mostrados na Figura 35 e Figura 36, respectivamente.

É importante salientar que embora este conjunto de amostras seja considerado como tendo somente núcleo de CdSe dissolvido em tolueno, estes PQ foram estabilizados com: Nanocristais de Lumidot™ CdSe 480-610 foram estabilizados com hexadecilamina, um grupo funcional amina. Já o PQ Lumidot™ CdSe 640 teve sua superfície estabilizada com o ligante hexadecilamina/*trioctylphosphine*. Assim, como discutido no item 2.1.3 (capítulo 3) os agrupamentos amina e tiol podem gerar efeitos de superfície modificando suas propriedades ópticas. Realmente, os espectros de luminescência da Figura 38 apresenta um ombro na região de menor energia que fica mais intenso para os PQs de tamanhos menores. Este ombro está associado aos estados de superfície dos PQs como será discutido no item 4.1.2 dos resultados experimentais de fotoluminescência para as amostras do conjunto -1.

Na Figura 37 é mostrado o espectro de PL normalizado obtido do site da Sigma-aldrich. Podemos ver que as nossas medidas conferem com os resultados obtidos da empresa fornecedora dos PQs.

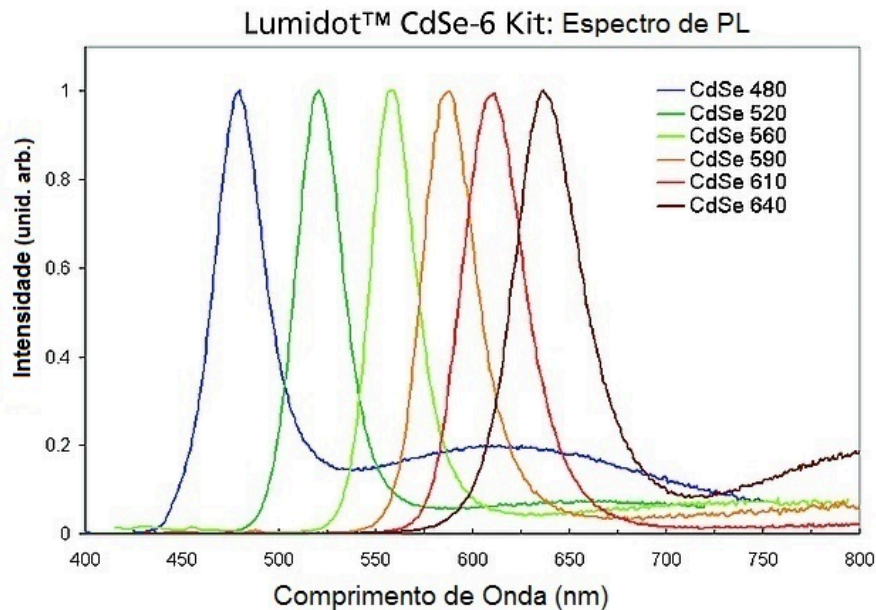


Figura 37. Espectro de PL normalizado do grupo de amostras Lumidot CdSe. (Fonte: Sigmaaldrich)

3.3. MÉTODOS

3.3.1. Análises ópticas dos PQs de CdSe/CdS

Primeiramente foi realizado um estudo das propriedades ópticas dos PQs de CdSe/CdS mediante absorção óptica à temperatura ambiente e fotoluminescência variando a temperatura no intervalo 15 – 300 K. Para as medidas de PL foi utilizado um laser de excitação em 405 nm à uma potência de 1,34 mW; as amostras primeiramente obtidas em forma de pó foram colocadas dentro do criostato em alto vácuo para realizar as medidas. Para isto foi construído um porta amostra para a realização das medidas. As medidas de AO foram realizadas com os PQs dispersos em tolueno a uma concentração de 0,25 mg/mL (conjunto-2), e dispersos em água, conjunto -1 (23 mg/mL). As medidas de AO das amostras do conjunto-1 foram realizadas pela Doutorando Anielle

Silva no laboratório de Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia sob a supervisão do Prof. Dr. Noelio O. Dantas.

3.3.2. Medidas elétricas pelo método de quatro pontas- Análise da condutividade do PEDOT

Para este processo foram preparados alguns substratos de vidro com as dimensões de 2,4x1,05 cm. Estes substratos foram lavados usando o mesmo método que será explicado no seguinte item. Uma vez limpos os substratos, fizemos a deposição de PEDOT:PSS via centrifugação para análise da condutividade. Esta análise foi realizada utilizando o sistema de quatro pontas e medindo a resistência da camada de PEDOT:PSS em três pontos distintos como é mostrado na Figura 38.

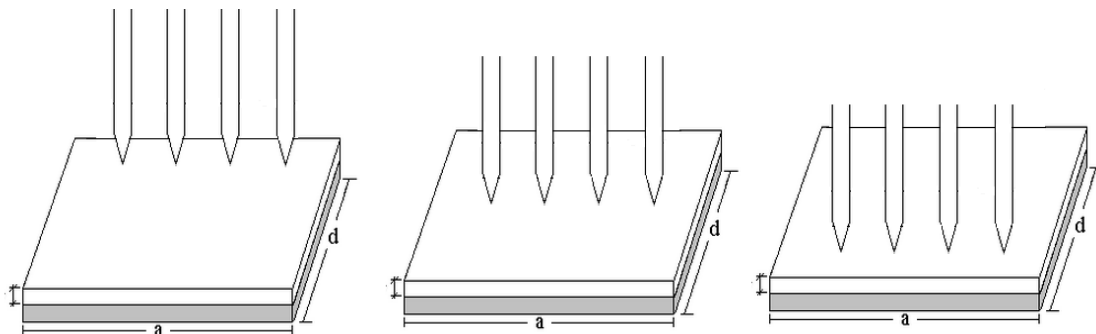


Figura 38. Pontos onde foram realizadas as medidas elétricas usando o sistema de quatro pontas.

Este processo foi utilizado para a análise da condutividade do PEDOT, tanto variando a velocidade de rotação, o tratamento térmico e as camadas de PEDOT:PSS com DMSO.

3.3.3. Fabricação dos dispositivos

O processo de confecção do dispositivo aqui apresentado vai desde o corte dos substratos de Vidro:ITO, até a deposição dos contatos metálicos, utilizando uma evaporadora.

3.3.3.1. Preparação dos substratos

Primeiramente os substratos foram preparados a partir de uma lamina de ITO, cortando em dimensões de 2,4x1,05 cm seguido com o processo de lavagem nos seguintes 3 passos:

1. Lavagem rápida: consiste em colocar os substratos em um Béquer de 100 mL, seguidamente é colocado água destilada com 3 gotas de detergente. O Béquer é levado ao ultrassom por 5 minutos. Este processo é repetido duas vezes.
2. Lavagem com álcool isopropílico: uma vez feita a lavagem rápida, segue a lavagem com álcool isopropílico, essa vez o Béquer é levado ao ultrassom por 10 minutos.
3. Secagem dos substratos: uma vez limpos os substratos são secados com um secador de cabelo.

Uma vez limpos, os substratos vão ao processo de corrosão do ITO.

O processo de corrosão começa preparando os substratos, é preciso utilizar uma fita protetora na região onde vai ficar o ITO. Uma vez colocada a fita protetora prossegue a corrosão.

Para isto é utilizado pó de Zinco, Ácido Clorídrico, e água destilada. O processo começa colocando uma pequena quantidade de pó de Zinco num Béquer seguido de algumas gotas de água até ficar “pastoso”. Pronta

a pasta de Zinco, coloca-se o ácido misturado com água destilada numa proporção de 1:1 num Béquer e num outro Béquer só água destilada.

Agora começa a corrosão propriamente dita, coloca-se o pó de Zinco sobre o substrato na região do ITO, seguidamente é mergulhado no ácido onde o Zinco reage com o Ácido clorídrico e coroe o ITO, logo depois é mergulhado em água e o substrato é separado para uma última lavagem.

Uma vez feita a corrosão em todos os substratos procede-se à a última lavagem que consiste simplesmente nos processos 2 e 3 citados anteriormente.

Dessa maneira são obtidos os substratos já prontos para deposição do polímero, no caso o PEDOT.

3.3.3.2. Deposição de PEDOT via centrifugação

A deposição de PEDOT é feita por centrifugação, utilizando o PEDOT:PSS e o DMSO para obter PEDOT. O processo consiste em uma primeira deposição de PEDOT:PSS sobre o substrato a uma rotação determinada (Figura 39B), uma vez depositado o filme de PEDOT:PSS é tratado termicamente a 80 °C (a escolha dessa rotação e tratamento térmico vai ser discutida na seção de resultados e discussões). Feito o tratamento térmico o DMSO é depositado via centrifugação sobre o PEDOT:PSS com a mesma velocidade de rotação e após a rotação é realizado o mesmo tratamento a 80 °C (Figura 39C), o processo é repetido mais uma vez formando assim um sistema ITO/PEDOT:PSS/DMSO/PEDOT:PSS/DMSO, o resultado final é mostrado a Figura 39 D.

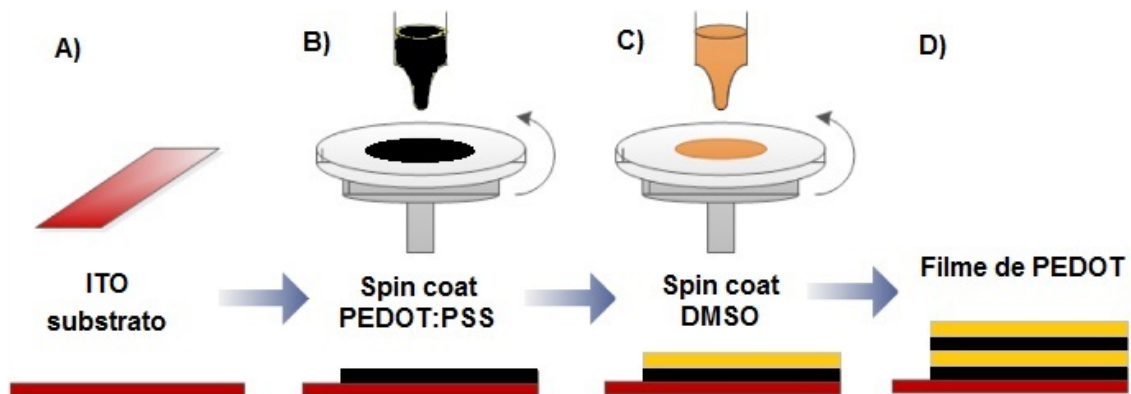


Figura 39. Processo de deposição de PEDOT via centrifugação.

O resultado da deposição do PEDOT:PSS com o DMSO resulta em PEDOT, isto é, o DMSO tira o PSS na estrutura do polímero e optemos PEDOT (Figura 39D). Aqui surge de alguns relatórios indicando que o mecanismo responsável do aumento da condutividade está relacionado com o aumento do tamanho médio da partícula de PEDOT, e a diminuição da barreira isolada de PSS entre os grãos de PEDOT, esse efeito aumenta conforme a quantidade de camada de DMSO é adicionada (CRUZ, REYES, AGUILAR, RODRIGUEZ, & SANDOVAL, 2010), (UNSWORTH, et al., 2014).

O seguinte processo é a deposição da camada de PQs de CdSe.

3.3.3.3. Deposição dos PQs via método interfacial

Esta técnica consiste em formar um filme entre as interfaces de dois solventes insolúveis, no caso específico deste trabalho foram utilizados tolueno e água.

Primeiramente coloca-se 2000 μL de uma solução nanocristais cuja concentração já foi indicada (5 mg/mL) em um Béquer com 20 mL de

tolueno, esta solução final terá uma concentração de 0,5 mg/mL, logo vai para o ultrassom por uns 30 minutos obtendo a solução como se mostra na figura.

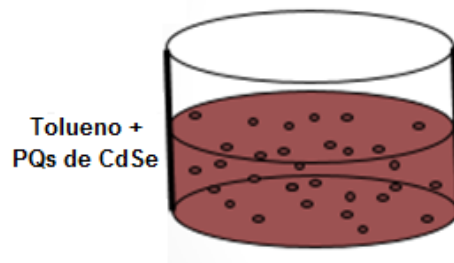


Figura 40. PQs de CdSe dissolvidos em tolueno.

Após, é utilizado um balão de 100 mL que contém 40 mL de água destilada e uma barra magnética em seu interior, onde a solução de PQs é colocado. A Figura 41 esquematiza o sistema.

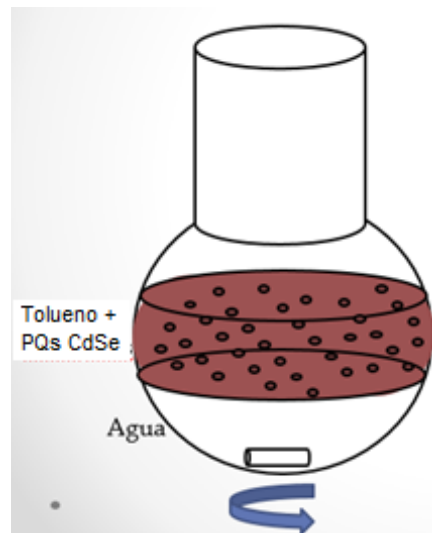


Figura 41. Esquema da preparação do filme de PQs antes de ser agitado.

Agora os solventes estão prontos para serem misturados em um agitador magnético durante 20 hs. Após isso o agitador é desligado o filme fica com uma espessura bastante fina. Uma vez obtido o filme, toda a solução do

balão é colocada em outro recipiente contendo os substratos que serão utilizados para a deposição. O filme é pescado e depositado. A Figura 42 mostra todo o processo.

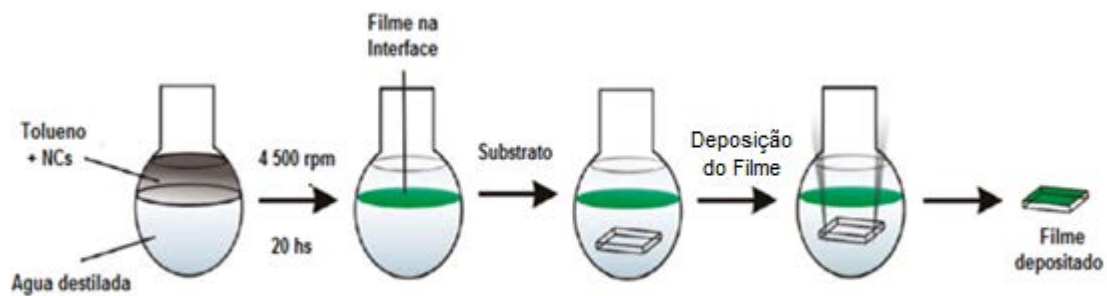


Figura 42. Processo de formação do filme de PQs de CdSe via deposição interfacial. Figura adaptada da ref. (SALVATIERRA, OLIVEIRA, & ZARBIN, 2010).

Feita a deposição do filme este é tratado termicamente a 100 °C. Este processo de deposição também é feito variando o número de camadas.

3.3.3.4. Deposição de Alumínio

Para a deposição de alumínio foi utilizada uma evaporadora de metais EDWARDS EVAPORADOR® 306 Auto do laboratório DiNE da UFPR. Foi utilizado um fio de Alumínio com 99,99 % de pureza. A evaporadora é mostrada na Figura 43.



Figura 43. Imagem da Evaporadora EDWARDS EVAPORADOR® 306 Auto do DiNE da UFPR

3.3.3.5. Dispositivo fechado

Finalmente uma vez feita a deposição de alumínio o dispositivo está pronto para ser testado através de medidas elétricas. O esquema da sequência de deposição até fechar o dispositivo, com uma visão lateral das camadas, é mostrado na Figura 44 e na Figura 45.

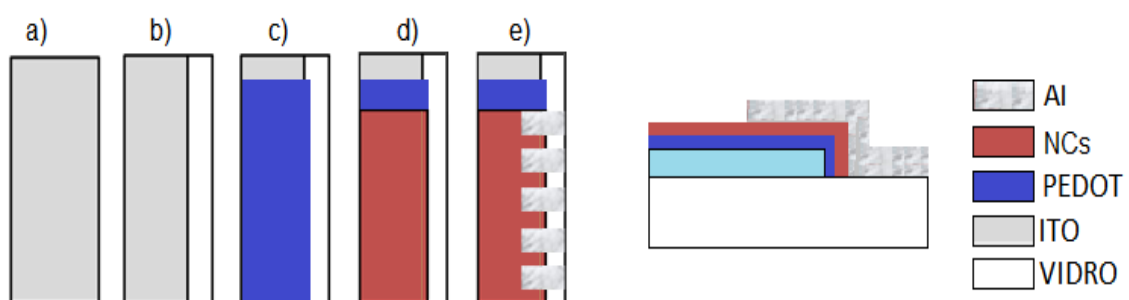


Figura 44. Sequência de confecção dos dispositivos fotovoltaicos.

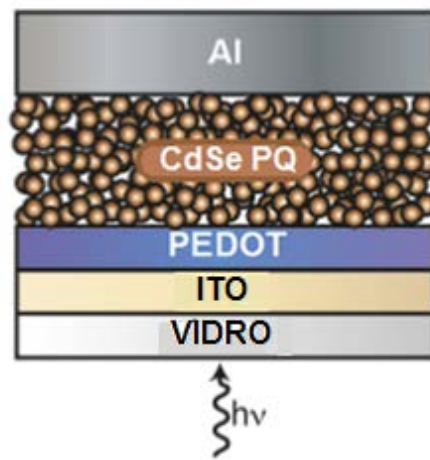


Figura 45. Esquema lateral do dispositivo fechado.

A representação esquemática dos níveis de energia dos dispositivos que foram confeccionados é mostrada na Figura 46.

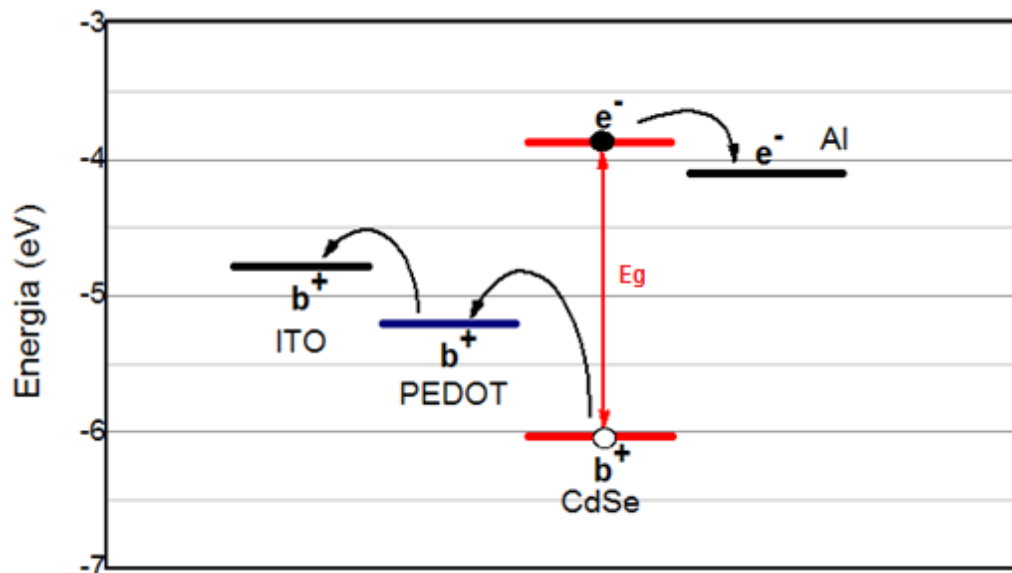


Figura 46. Representação esquemática dos níveis energéticos do dispositivo com CdSe.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Estudo de transferência de energia entre os PQs de CdSe/CdS (CdSe:xTG; x = 1, 5, 7, 9, 11)

Neste tópico serão apresentados os resultados e as discussões das análises ópticas dos PQs de CdSe/CdS (conjunto-1).

4.1.1. Espectro de absorção óptica

Com o aumento da quantidade de TG, obteve-se cinco amostras que foram analisadas neste estudo. Eles foram identificados como: CdSe:1TG, esta amostra tem núcleo CdSe com tamanho médio de 1,9 nm; CdSe:5TG, CdSe/CdS núcleo-casca com o tamanho do núcleo de 1,7 nm e tamanho casca de 0,514 nm; CdSe:7TG, CdSe/CdS núcleo-casca com o tamanho do núcleo de 1,7 nm e tamanho casca de 0,665 nm; CdSe:9TG, CdSe/CdS núcleo-casca com o tamanho do núcleo de 1,7 nm e tamanho casca de 0,869 nm e CdSe:11TG, CdSe/CdS núcleo-casca com o tamanho do núcleo de 1,7 nm e tamanho casca de 0,975 nm. Os tamanhos do núcleo e casca foram obtidos a partir da análise de absorção óptica, difração de raios-X e técnicas de Raman (SILVA, DA SILVA, MORAIS, & DANTAS, 2014). O espectro para as diferentes concentrações de TG são mostrados na Figura 47.

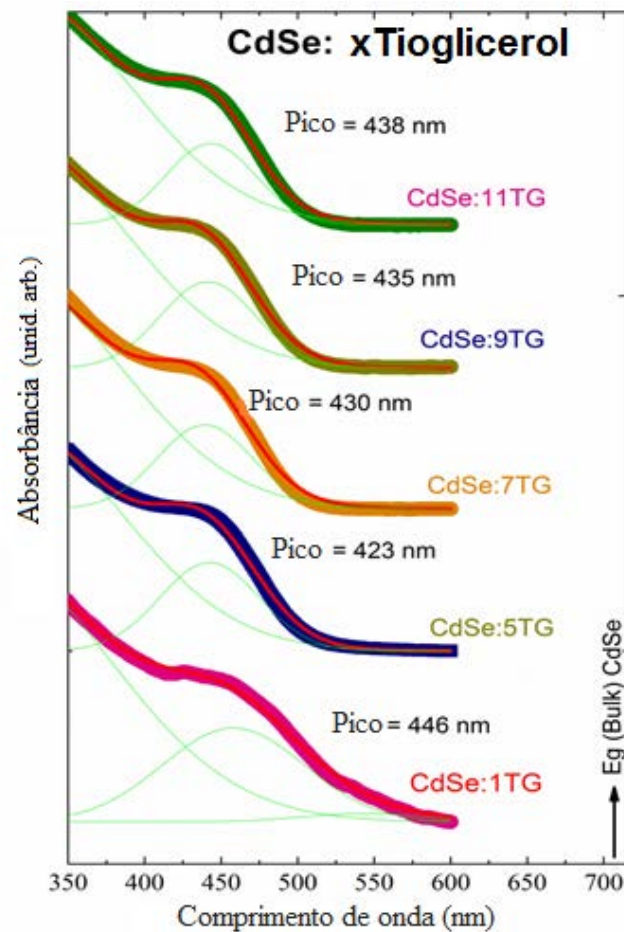


Figura 47. Absorção óptica dos PQs CdSe recobertos com CdS diluídos em água a uma concentração de 23 mg/mL. As linhas verdes representam componentes gaussianas dos ajustes. As linhas vermelhas representam a soma dos componentes gaussianas. Para comparação também é apresentado o *gap* óptico do *bulk* de CdSe.

Em todos os espectros de Absorção óptica da Figura 47, a banda excitônica de menor energia (OA_{exc}) foi encontrada com maior energia em comparação com CdSe *Bulk* ($1,74 \text{ eV} = 712 \text{ nm}$). Isto indica que todos os nanocristais à base de CdSe exibem o efeito de confinamento quântico. Além disso, os níveis de energia excitônicos observados foram encontradas no intervalo de tamanho esperado para os PQs de tamanho Ultrapequenos, isto é PQs com tamanhos menores que 2 nm. A amostra de CdSe:1TG tem uma banda de absorção larga, apresenta um *red – shift* (deslocamento para o vermelho) em relação às outras amostras à base de CdSe. Isto explica-se pela quantidade

relativamente mais baixa do estabilizador (tioglicerol) utilizado no protocolo de preparação e consequente revestimento da superfície que facilita o crescimento dos nanocristais (SILVA, DA SILVA, MORAIS, & DANTAS, 2014)

Observa-se uma mudança de pico de absorção de 423 nm (para CdSe: 5TG) a 438 nm (para CdSe: 11TG). Este deslocamento do pico de AO para o vermelho (100 meV) corresponde a um aparente aumento de tamanho dos PQs.

Recentemente foi demonstrado, que uma quantidade mais baixa de tioglicerol (3 mmol) limita o crescimento do núcleo de CdSe, e para maiores quantidades (5 - 11 mmol) promove o crescimento da casca de CdS na superfície do núcleo de CdSe de um modo muito controlável, com um aumento de 0,50-1,25 nm de espessura da casca (SILVA, DA SILVA, MORAIS, & DANTAS, 2014).

4.1.2. Fotoluminescência em estado estacionário e resolução temporal

A Figura 48 apresenta as medidas de fotoluminescência dos pontos quânticos de tamanhos ultrapequenos do tipo núcleo/casca (USQDs) em função da quantidade de tioglicerol (TG) à temperatura de 15 K. Em todos os espectros foram observadas cinco recombinações bem definidas. A recombinação com emissão em ~540 nm está associada com a transição excitônica do PQ. As emissões em 708 nm e 768 nm são devidas aos níveis de defeitos profundos bem conhecidos, rotulados como (E_1) e (E_2) para os PQs de CdSe. Os níveis de defeitos profundos em PQs de CdSe com estrutura hexagonal wurtzita, uma fase comum para estes materiais, estão relacionados com dois defeitos energeticamente diferentes, divacância, $V_{Cd} - V_{Se}$, associados à ausência de íons Cd^{2+} e Se^{2-} na estrutura cristalina do PQ (BABENTSOV, et al., 2005). Uma divacância está orientada ao longo do eixo-c da estrutura hexagonal wurtzita de CdSe e atribuída a armadilha (E_1), enquanto que a outra

está orientada ao longo das direções basais da ligação Cd-Se e é rotulada como armadilha (E_2). A dependência destes níveis ligados com o tamanho dos PQs tem sido confirmada para os PQs de CdSe (BABENTSOV, et al., 2005), (NETO, DANTAS, BARBOSA NETO, GUEDES, & CHEN, 2011) e é usado para explicar as emissões detectadas dos PQs (identificadas pelas transições E_1 e E_2) na Figura 48 (A). Além das divacâncias nos PQs, se os PQs de CdSe não forem adequadamente passivados, o selênio pode facilmente oxidar e ser removido da superfície do NC, criando uma vacância adicional de selênio (HENGLEIN, 1993). Assim, as estruturas núcleo/casca de CdSe/CdS de 1TG pode ter mais vacâncias de selênio do que os USQDs com maior quantidade de TG.

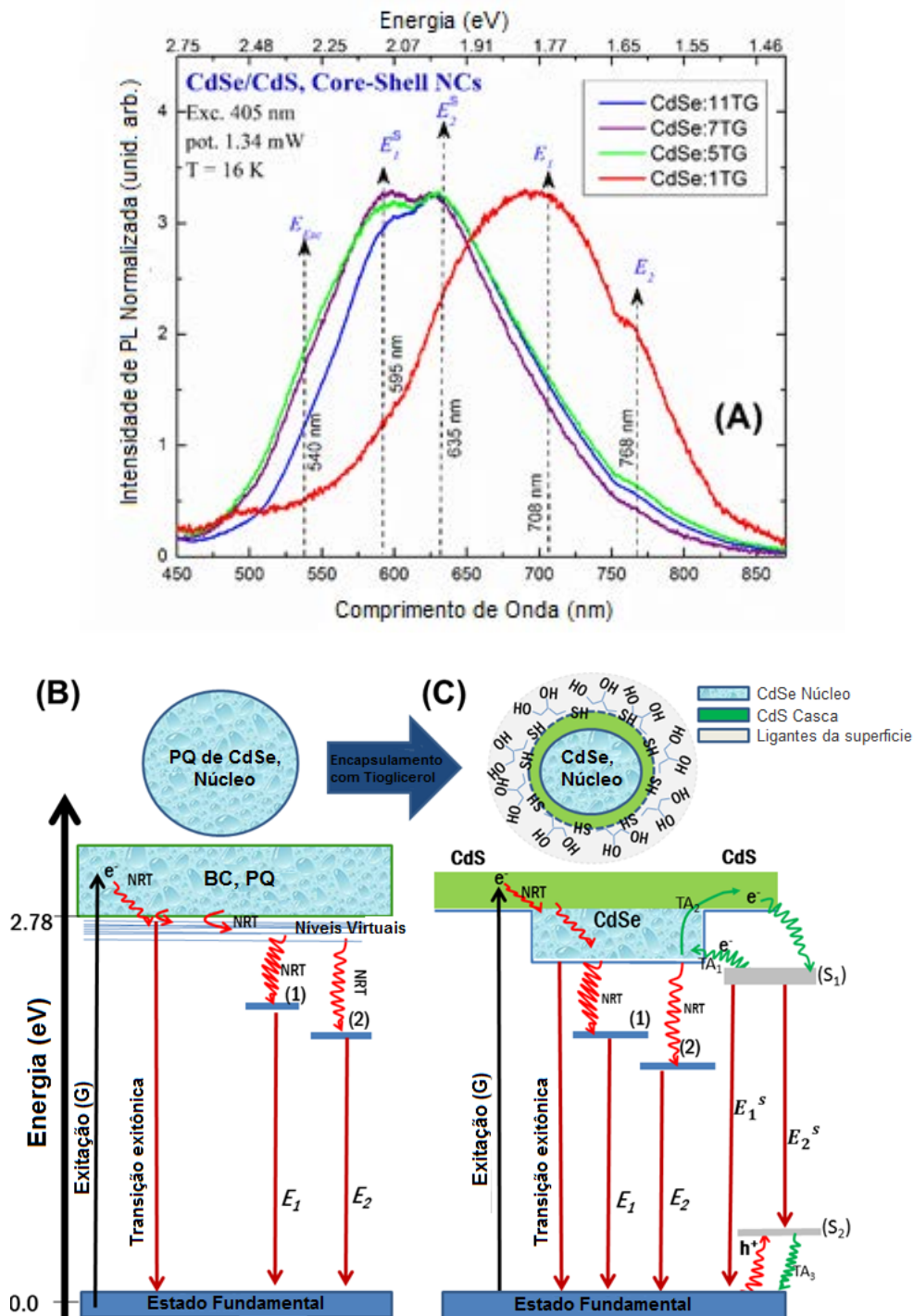


Figura 48. (A) Espectros de fotoluminescência normalizados de nanocristais de CdSe/CdS recobertos com TG a temperatura de 16 K, para diferentes concentrações de TG. Em (B) e (C) estão apresentados os diagramas de energias e os processos radiativo e não radiativo no PQ sem e com a casca de CdS, respectivamente. As setas vermelhas representam as transições não radiativas (NRT) e as verdes os processos de ativação térmica (TA).

A Figura 48 (B) e (C) mostram os modelos de bandas e os processos de recombinações das NPs de CdSe sem a casca de CdS e com a casca, respectivamente. As recombinações estão representadas pelas setas vermelhas descendentes, onde as emissões, tanto do PQ (E_{exc}) quanto dos estados de vacância (E_1) e (E_2) estão claramente identificados. Também é apresentada a emissão característica dos estados de superfície localizados em 595 e 635 nm, E_1^s e E_2^s , respectivamente.

Para o CdSe:1TG, há ligações pendentes residuais na superfície do PQ devido à pouca quantidade de TG o que leva à não total cobertura do núcleo de CdSe. Neste caso, os níveis virtuais (armadilhas rasas de portadores de cargas) podem emitir radiação. Com o aumento gradativo da quantidade de TG, o espectro de PL do USQDs exibiu alterações significativas. Primeiramente ocorre um sensível deslocamento para o azul (*blue – shift*) da posição do pico de PL que pode ser associado à formação da casca de CdS.

Tiols formam uma importante classe de moléculas estabilizantes que, com um grupo de cabeça polar, são utilizados para sintetizar PQs solúveis em água. No entanto, os tiols também podem gerar níveis eletrônicos na superfície do PQ (estados ligados) (HINES & KAMAT, 2013). Estudos anteriores de PQs de CdSe recobertos com o grupo tiol tem observado dois picos de emissão próximos a 600 e 640 nm. Estas emissões têm sido observadas somente para PQs menores que 3,6 nm (HINES & KAMAT, 2013). Acreditamos que as emissões em 595 nm (E_1^s) e em 635 nm (E_2^s), Figura 48, são originados dos estados localizados devido ao grupo tiol, com um estado de superfície (S_1), próximo da banda de condução, e outro estado profundo (S_2), próximo da banda de valência do PQ.

Quando a quantidade de TG aumenta de 1 para 5 mmol, a blindagem superficial melhora, reduzindo ligações pendentes e os níveis de defeitos, intensificando as recombinações excitônicas (PAL, MATHEWS, SANTIAGO, & MATHEW, 2012), (WUISTER & MEIJERINK, 2003). Nesse

momento formase uma casca fina de CdS em torno do núcleo de CdSe. Para o estabilizador maior que 7 mmol, a intensidade da emissão excitônica diminui (ver Figura 48A). Resultados similares foram observados na análise de fluorescência, em temperatura ambiente (SILVA, DA SILVA, MORAIS, & DANTAS, 2014). Como veremos mais adiante, medidas de tempo de vida também corroboram para este comportamento. A redução da intensidade da recombinação excitônica para alta espessura da casca já foi relatada por outros grupos de pesquisa (WINTER, GOMEZ, GRATZERT, SCHMIDT, & KORGEL, 2005), (MURASE, GAPONIK, & WELLER, 2007). Este comportamento pode estar associado a dois efeitos possíveis: (1) a redução da interação entre a molécula do estabilizador de CdS e a estrutura núcleo-casca. As moléculas estabilizadoras, no nosso caso tioglicerol, geram níveis eletrônicos na superfície do CdS que podem ser acoplados por tunelamento dos portadores de carga aos estados estendidos do sistema CdSe/CdS, dependendo da espessura da casca. Este processo pode aumentar a probabilidade de recombinação não radiativa do par elétron-buraco (LIU, et al., 2008); (2) níveis de defeitos decorrente das tensões oriundas da diferença entre os parâmetros de rede do CdSe e CdS, levando à transições não radiativas. Depois de cerca de duas monocamadas de espessura da casca do sistema CdSe/CdS, uma transição morfológica do regime de crescimento epitaxial coerente para o regime de crescimento incoerente é esperada (SANTHOSH ed al., 2011), (VINAYAKAN & SHANMUGAPRYA ed al., 2007). Esta incoerência pode ser atribuída à diferença de casamento dos parâmetros de rede entre os materiais CdSe/CdS (~3,9%). Nas amostras, a espessura da casca muda de ~ 1 monocamada, para o 5-TG, para ~3 monocamadas, para 11-TG. A espessura média de uma monocamada de CdS é considerada 0,35 nm (LU, XU, LIANG, & LU, 2007).

A criação de estados de armadilhas de elétrons na superfície do PQ após a ligação do grupo funcional tiol pode desempenhar um papel importante, influenciando na cinética de transferência de elétrons. Resultados recentes da interação de ligantes com PQs têm sido relatadas considerando a

deslocalização da função de onda do portador carregado no ligante orgânico, baseado na estrutura do ligante e do grupo funcional, e especificamente na habilidade aceitadora de buracos do grupo funcional amina e tiol (FREDERICK, AMIN, SWENSON, HO, & WEISS, 2013), (TAN, JIN, & HAMERS, 2013). Assim, a passivação de PQs com tioglicerol pode criar estados ligados na superfície do PQ que servem como centros de aprisionamento de elétrons na superfície que impedem a transferência de elétrons para núcleo de CdSe, agindo como reservatório de carga (HINES & KAMAT, 2013).

Sabe-se que os defeitos de superfície desempenham um papel importante em PQs, principalmente na transferência de energia entre o PQ e seu meio ambiente (BAKER & KAMAT, 2010), (ROSA, NASSAR, & SERRA, 1998). Em nanocristais de SiO₂, por exemplo, dois picos largos de luminescência, no espectro eletromagnético visível, dos PQs de sílica foram reportados nos últimos anos (GLINKA, LIN, & CHEN, 2002). A estável banda de emissão de luz em ~ 1,79 eV (692 nm) nos PQs de sílica foi associada a ligações pendentes do oxigênio na superfície do PQ (*non-bridging oxygen hole center*- NBOHC - ($\equiv\text{Si-O}^*$)) (GLINKA, LIN, & CHEN, 2002), (RAHMAN, VEJAYAKUMARAN, SIPAUT, ISMAIL, & CHEE, 2009). Os grupos OH na superfície dos nanocristais de SiO₂ são outra importante fonte de emissão de luz verde em NCs de SiO₂. (ZHAO, CHEN, & ZHU, 2004) Os estados de superfície são susceptíveis a aprisionar elétrons e/ou buracos, induzindo a recombinação.

O par de emissões E_1^s e E_2^s também foram observado em outros PQs de CdSe (WUISTER, DONEGA, & MEIJERINK, 2004) e CdS (CHEN, HUANG, XU, CHEN, & FENG, 2000) recobertos com tiol. Embora duas emissões distintas são observadas visivelmente, essas emissões características do tiol foram relacionadas ao nível eletrônico de buraco, próximo da banda de valência do PQ de CdSe. É conhecido que PQs de CdSe possuem alta eficiência em converter tióis (grupo -SH) em dissulfuretos através de uma reação fotocatalítica (NATAN, THACKERAY, & WRIGHTON, 1986). O primeiro passo deste processo envolve o aprisionamento de um buraco fotogerado em uma molécula de tiol que

é fortemente adsorvida na superfície do CdSe. Wuister et al., (WUISTER, DONEGA, & MEIJERINK, 2004) e Baker et al., (BAKER & KAMAT, 2010) mostraram que o aprisionamento de buracos na molécula de tiol é o principal processo que leva à redução da PL em PQs de CdSe recobertos com tiols. Neste caso, um nível de energia redox tiol surge acima da banda de valência dos semicondutores induzindo uma barreira de energia natural para buracos. Este processo pode ser visualizado na Figura 49. Para o caso de NC de CdTe, tem sido verificado que a intensidade da luminescência sempre aumenta com a deposição do tiol em sua superfície. Assim, a diferença entre os dois comportamentos apresentados para NC de CdSe e CdTe foi explicado por Wuister (WUISTER, DONEGA, & MEIJERINK, 2004) pela posição relativa da energia entre o nível do tiol e das bandas de valência dos dois NCs. A Figura 49 ilustra esta diferença. Enquanto que buracos podem ser transferidos do NC de CdSe para o estado HOMO do tiol, desacoplando as funções de onda do par elétron-buraco levando a uma redução da intensidade da emissão, esta transferência não ocorre no caso de NC de CdTe devido a uma barreira de potencial entre a BV do CdTe e o estado HOMO do tiol.

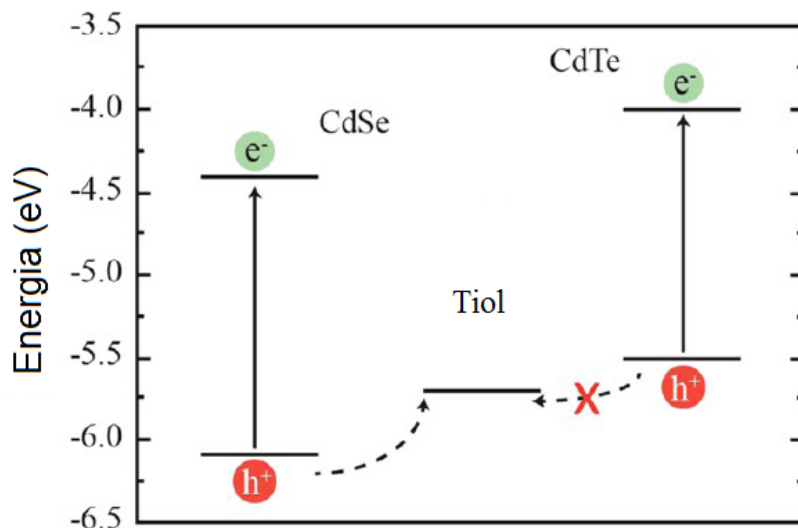


Figura 49. Potencial eletroquímico para o HOMO de uma molécula-funcionalizada tiol desenhados juntamente com o *gap* de CdSe e CdTe *bulk* (HINES & KAMAT, 2013).

No entanto, esta descrição não explica o duplo pico de emissão observado no espectro de PL da Figura 48. Baker et. al, (BAKER & KAMAT, 2010) sugere que a emissão está relacionada com estados de vacâncias. Contudo, observa-se uma clara diferença entre a energia das emissões dos estados de superfície (E_1^s e E_2^s) e dos defeitos de divacância, $V_{Cd} - V_{Se}$.

Analisando a cinética de transferência de elétrons na interface PQ-metal óxido em PQs de CdSe encapsulado com ácido 3-mercaptopropiônico (3-MPA), um dos grupos tiol, Hines et al. (HINES & KAMAT, 2013) mostra que o MPA cria estados de elétron na superfície de PQs de CdSe que dificultam a transferência de elétrons para óxidos metálicos. Esta pode ser a origem dos estados rasos S_1 . Recentemente, Frederick et al. (FREDERICK, AMIN, SWENSON, HO, & WEISS, 2013), propuseram, dentro da teoria de perturbação de segundo ordem e dados experimentais, um forte acoplamento eletrônico entre orbitais deslocalizados da superfície da BV de PQ de CdSe com os orbitais HOMO do ligante. A mistura dos orbitais do ligante com os orbitais do PQ, que são deslocalizados tanto no núcleo quanto na superfície, geram novos orbitais hibridizados que diferem da energia dos orbitais isolados (HINES & KAMAT, 2013). Estes resultados sugerem que estados de superfície em PQs podem acoplar-se com estados eletrônicos de PQs levando a novas possibilidades para o processo de transferência de carga da superfície para o núcleo, ou vice-versa.

Essa discussão está de maneira mais clara ilustrada na Figura 50.

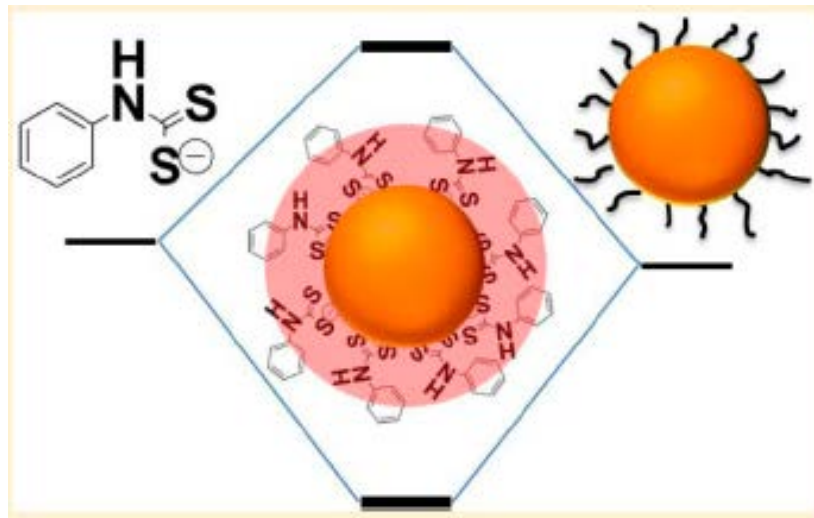


Figura 50. Abertura dos níveis de energia dos orbitais hibridizados. O nível de energia do tiol (do lado esquerdo da figura) entra em ressonância com o estado de energia do NC (lado direito da figura) gerando os dois orbitais degenerados do sistema do NC (lado direito da figura) gerando os dois orbitais degenerados do sistema NC/ligante. Figura obtida da Ref. (FREDERICK, AMIN, & WEISS, 2013)

A Figura 51 mostra o decaimento da fluorescência dos pontos quânticos de CdSe:xTG ($x = 1, 5, 7, 9$ e 11 mmol) com decaimentos monitorados em 595 nm, emissão de E_1^s (Figura 51A), e em 635 nm, emissão de E_2^s , (Figura 51B). O decaimento da PL do PQ recoberto de CdSe tem uma forma multiexponencial, resultado que está em acordo com estudos anteriores (DIBBELL & WATSON, 2009), (HINES & KAMAT, 2013), (YUN, PAIK, EDLEY, BAXTER, & MURRAY, 2014). Os dados experimentais de tempo de vida foram ajustados com uma função com decaimento triexponencial, resultando em tempo de vida longo ($\tau_1 \sim 23,0$ ns), médio ($\tau_2 \sim 3,5$ ns), e rápido ($\tau_3 \sim 0,36$ ns), usando a seguinte equação:

$$I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3) \quad (18)$$

onde I é a intensidade de emissão, A_1, A_2 , e A_3 são fatores pré-exponenciais, e τ_1, τ_2 e τ_3 os tempos de vida. Como as recombinações mediadas por estados ligados são geralmente mais lentas do que as recombinações de portadores da BC para a BV, (BAKER & KAMAT, 2010), (MOHAMED, et al., 2014)

consideramos que o tempo de vida de 0,36 ns é a transição excitônica e os outros dois tempos estejam associadas aos estados localizados na superfície do PQ. Estas figuras mostram que o tempo de vida médio (verificar a evolução dos espectros com aumento de TG) aumenta quando aumentamos a quantidade de tioglicerol de 1 para 7 mmol e diminui para maiores quantidades. Medidas recentes de fluorescência em USQDs CdSe (mesmo conjunto de amostras analisados neste trabalho), mostram que com o aumento da quantidade de tioglicerol, aumenta a intensidade de fluorescência no intervalo de 1 mmol a 9 mmol e depois a fluorescência diminui para concentrações maiores, (SILVA, DA SILVA, MORAIS, & DANTAS, 2014) de forma semelhante ao observado em nossos dados de tempo de vida.

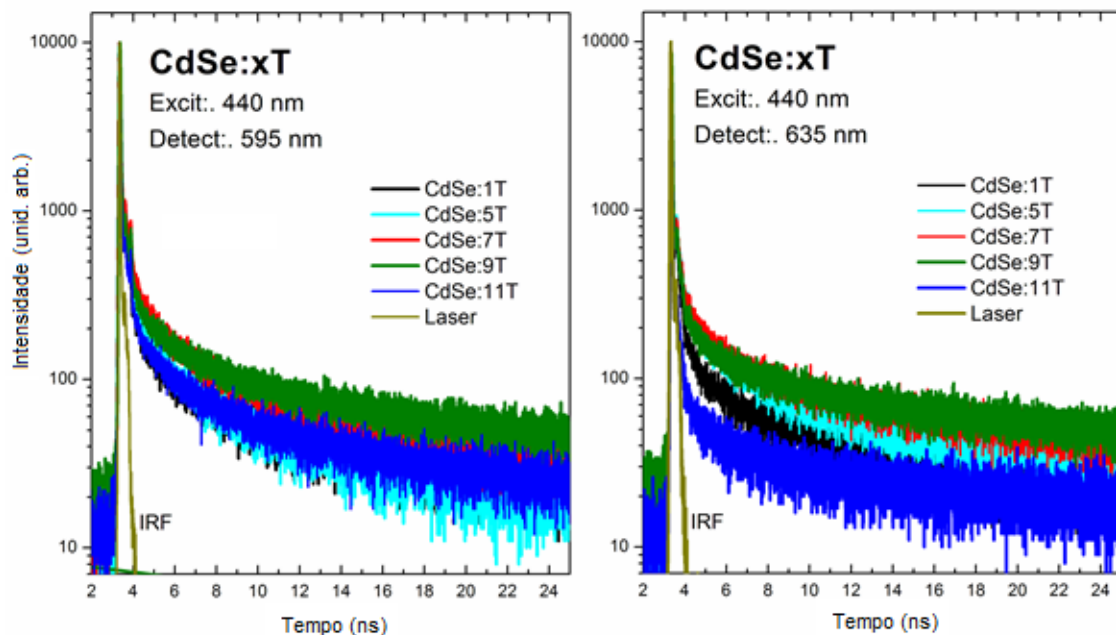


Figura 51. Curvas de decaimento da fluorescência em função da quantidade de tioglicerol, detecção em 595 nm (A) e 635 nm (B). O tempo de vida foi obtido após um ajuste apropriado com uma função de decaimento exponencial triplo.

As contribuições relativas dos três tempos de vidas para o decaimento geral do estado excitado foram quantificadas pela contribuição fracional da intensidade de cada emissão:

$$f_n = \frac{A_n \tau_n}{\sum_n A_n \tau_n} \quad (19)$$

O tempo de vida de cada componente não apresenta mudança com a quantidade de TG, como pode ser visto na Figura 52C. No entanto, a contribuição de cada componente muda com o comprimento de onda e com a quantidade de tioglicerol, Figura 52A e Figura 52B respectivamente. A Figura 52A mostra que os canais 2 e 3 têm comportamentos similares, ou seja, eles reduzem sua contribuição com o aumento do comprimento de onda em concorrência com o canal 1. Esse comportamento sugere que o canal 1 tem origem diferente dos canais 2 e 3. Assim, consideramos que os canais 3 e 2 estão associadas, respectivamente, com o decaimento de portadores de estados estendidos ($BC \rightarrow VB$ e $S_1 \rightarrow BV$) e o canal 1 está associado ao estado mais localizado ($S_1 \rightarrow S_2$).

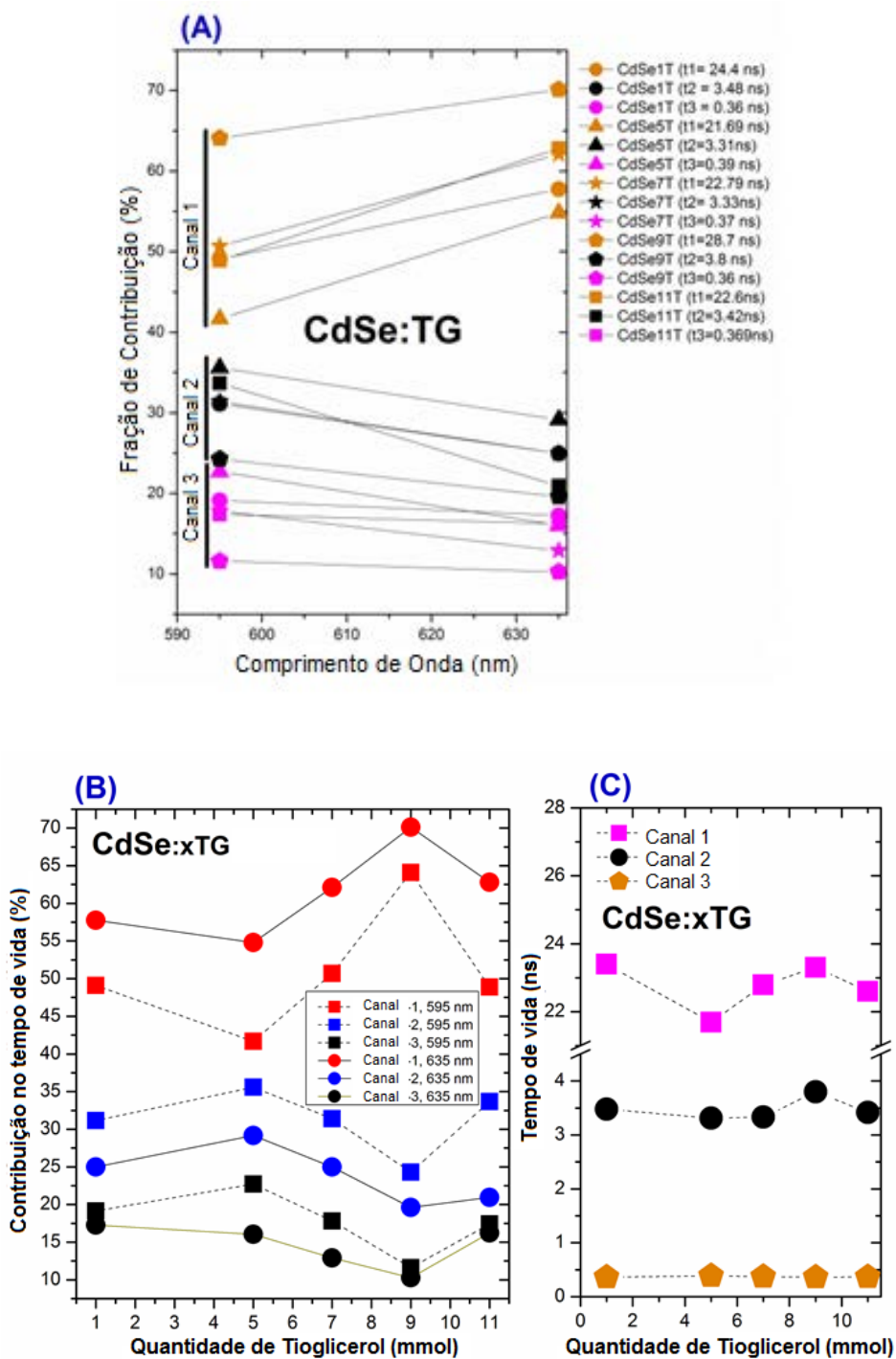


Figura 52. (A) Contribuição relativa e (C) tempo de vida de cada componente na PL resolvida no tempo em função da quantidade de tioglicerol (mmol). As linhas sólidas são guias para os olhos. Na Fig. (B), os quadros representam o canal detectado em 595 nm e os círculos o canal detectado a 635 nm

Sabe-se que, estados localizados muito próximos ou ressonantes com estados estendidos da BC têm tempos de vidas próximos aos estados estendidos da BC. Neste caso, o estado de mais baixa energia, estado localizado com tempo de vida mais longo, pode funcionar como um reservatório de cargas para o estado com tempo de vida mais curto. Este reservatório de carga pode ser acessado por ativação térmica. (VLASKIN, JANSSEN, VAN RIJSSEL, BEAULAC, & GAMELIN, 2010) Resultados semelhantes de tempos de vida foram obtidos recentemente por Mohamed et al., ao analisarem a recombinação de filmes finos de nanopartículas de CdS cobertas com tiol (MOHAMED, et al., 2014).

A Figura 52B mostra que o canal mais lento (canal 1) tem maior contribuição e sua contribuição aumenta com o aumento da quantidade de tioglicerol. Este aumento ocorre até o de 9 mmol. A partir desta quantidade, a contribuição deste canal começa a diminuir. Por outro lado, os canais com tempos de vida intermediário ($\tau_2 \sim 3,5 \text{ ns}$) e rápido ($\tau_3 \sim 0,36 \text{ ns}$) têm um comportamento oposto ao canal lento, isto é, elas reduzem sua contribuição com o aumento da quantidade de TG (até 9 mmol) e em seguida aumenta para maiores quantidades de TG. Esse comportamento evidencia um processo de transferência de portadores entre os canais lentos e rápidos como o aumento da quantidade de TG.

4.1.3. Fotoluminescência em função da temperatura – Transferência térmica de portadores

A fim de esclarecer um pouco mais sobre a emissão em 595 e 635 nm de estados de superfície de PQs de CdSe recobertos com TG, analisamos a PL em função da temperatura, Figura 53, onde pode ser observado indiretamente o processo de transferência de energia entre estados de superfície e no estado limite de banda PQ.

A partir de 16-39 K o espectro PL tem uma redução da intensidade sensível com o aumento da temperatura.

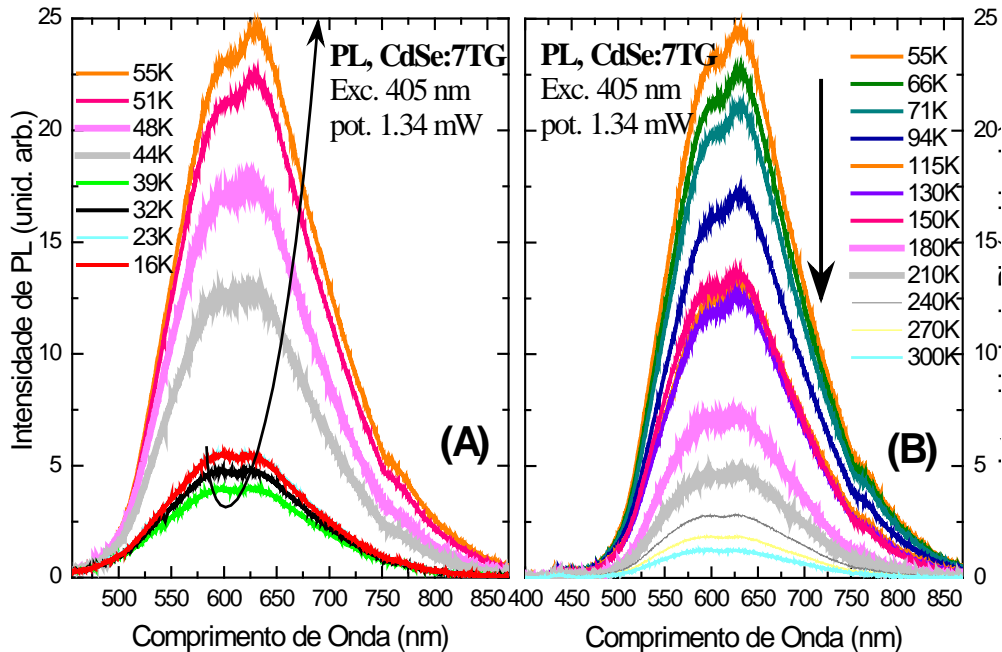


Figura 53. Espectro de PL de CdSe:7TG em função da temperatura.

Entre 39 – 55 K a intensidade PL sofre um aumento repentino e inesperado. Este aumento na intensidade, no entanto, não é simétrico entre os componentes E_1^s e E_2^s . No caso, a intensidade de emissão de E_2^s tem o maior aumento e, em seguida, a intensidade de emissão de E_1^s . Para temperaturas superiores a 55 K, a intensidade da PL volta a diminuir. Esses comportamentos de PL(T) mostra os complexos processos de transferência de energia por ativação térmica de estados eletrônicos em materiais de CdSe:XTG.

A Figura 54 mostra a intensidade integrada de PL da amostra CdSe:7TG em função do inverso da temperatura. No intervalo de 16-39 K a intensidade PL sofre uma extinção térmica moderado com energia de ativação de 14,5 meV. Neste intervalo de temperatura, acreditamos que a extinção térmica é relativamente fraca devido à transferência de portadores de carga a

partir dos estados S_1 para os níveis eletrônicos do PQ, por ativação térmica TA_1 , como é mostrado na Figura 48C. Esta energia de baixa ativação, mostra uma proximidade entre os estados S_1 e o nível eletrônico do PQ. Aos 39 K a intensidade integrada PL aumenta rapidamente até 55 K, onde ele vai voltar devido à ativação térmica de um canal não radiativo com uma energia de 28,9 meV. A partir de 39 K a energia térmica torna-se suficiente para superar a barreira de potencial entre os estados eletrônicos do núcleo de CdSe e a casca de CdS, ativação térmica TA_2 . Neste modelo simples, a energia de ativação de 28,9 meV está associada com a energia térmica necessária para bombear os buracos do estado S_2 para o topo da banda de valência, o que leva a uma maior redução na intensidade de emissão E_2^s do que a emissão E_1^s , de acordo com o observado na Figura 53B. A partir de 152 K a intensidade integrada de PL passa por outro processo de extinção térmica onde a intensidade diminui rapidamente com a temperatura. Este processo tem uma energia de ativação de 301,9 meV.

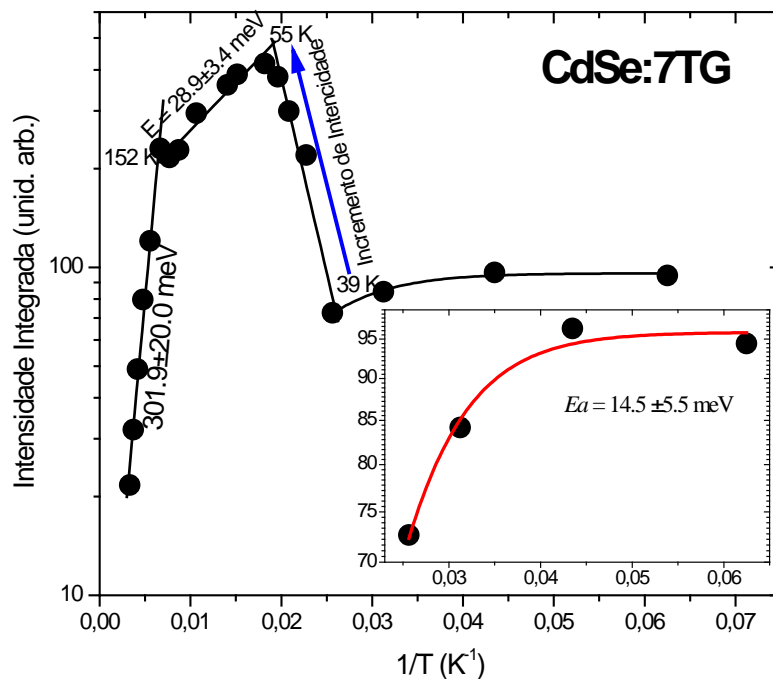


Figura 54. Intensidade Integrada de PL em escala logarítmica em função de $1/T$ para CdSe:7TG. A inserção mostra uma escala expandida no intervalo de baixas temperaturas. A linha vermelha, na inserção, representa um ajuste de $I(T) = I_0 / \left[1 + A \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \right]$. Aqui E_a é a energia de ativação térmica e K é a constante de Boltzmann.

4.2. Estudo da condutividade do PEDOT depositado sobre vidro

A fim de se obter melhores resultados para resposta fotovoltaica dos nossos dispositivos foi feito previamente um estudo quantitativo baseado na velocidade de rotação na deposição por centrifugação, tratamento térmico e adição de DMSO na superfície do PEDOT:PSS. Estes parâmetros mencionados influenciam na condutividade do PEDOT sobre vidro (lâmina de microscópio). Para obter os dados da condutividade foram feitas medidas de resistência pelo método de quatro pontas. Embora pareça um procedimento relativamente simples poucos trabalhos apresentam os dados da resistência da camada transportadora de buracos em função da velocidade de rotação e da temperatura de tratamento. Assim, decidimos fazer um estudo sobre este tema antes de montarmos os dispositivos.

Primeiramente foi feita uma análise das resistências do PEDOT:PSS sobre vidro, variando a velocidade de rotação, e com tratamento térmico de 100 °C, medindo em 3 pontos diferentes do substrato.

Tabela 5. Medidas de Resistência (4 pontas) de PEDOT:PSS depositado em cima de vidro, variando a velocidade de rotação, tratado a 100 °C

Velocidade de Rotação (rpm)	Resistência 1º Ponto	Resistência 2º Ponto	Resistência 3º Ponto	Resistência media
2700	0,6 MΩ	1,1 MΩ	1,2 MΩ	0,97 MΩ
4300	3,3 MΩ	2,7 MΩ	2,9 MΩ	2,97 MΩ
5600	11 MΩ	7 MΩ	9 MΩ	9 MΩ
6800	14,5 MΩ	8,7 MΩ	13,5 MΩ	12,23 MΩ
7700	14,5 MΩ	5,5 MΩ	13,2 MΩ	11,07 MΩ

A Tabela 5 mostra que a menor resistência, e portanto a maior condutividade, é quando a deposição é realizada a uma velocidade de 2700 rpm, obtendo assim, uma resistência média de 0,97 M Ω . Agora tendo fixado o primeiro parâmetro, realizamos um estudo da resistência a uma rotação fixa de 2700 rpm variando o tratamento térmico. Os resultados são vistos na Tabela 6.

Tabela 6. Medidas de Resistência (4 pontas) de PEDOT:PSS depositado em cima de vidro, variando a temperatura de tratamento, a uma rotação a 2700 rpm

Temperatura de tratamento (°C)	Resistência 1º Ponto	Resistência 2º Ponto	Resistência 3º Ponto	Resistência media
60 °C	0,9-1 M Ω	~ 0,92 M Ω	~ 0,72 M Ω	~ 0,86 M Ω
80 °C	~ 0,82 M Ω	~ 0,78 M Ω	~ 0,89 M Ω	~ 0,83 M Ω
100 °C	~ 0,6 M Ω	~ 1,1 M Ω	~ 1,2 M Ω	~ 0,97 M Ω
120 °C	~ 6,6 M Ω	~ 4,2 M Ω	~ 4,8 M Ω	~ 5,2 M Ω

Podemos observar que a menor resistência é quando a amostra foi tratada a 80 °C tendo uma resistência média de ~ 0,83 M Ω .

Para finalizar o estudo foi realizado o mesmo tipo de análise, mas agora com a velocidade de rotação e temperatura de tratamento fixas a 2700 rpm e 80 °C, respetivamente, e depositando o DMSO sobre o PEDOT:PSS em diferentes números de camadas.

1. Vidro/PEDOT:PSS/DMSO;
2. Vidro/PEDOT:PSS/DMSO/PEDOT:PSS;
3. Vidro/PEDOT:PSS/DMSO/PEDOT:PSS/DMSO.

Os resultados são mostrados na Tabela 7

Tabela 7. Medidas de Resistência (4 pontas) de PEDOT:PSS e DMSO depositado em cima de vidro, variando a quantidade de camadas depositadas, a uma rotação a 2700 rpm e com tratamento térmico de 80 °C

Camadas	Res. 1º Ponto	Res. 2º Ponto	Res. 3º Ponto	Res. media
Vid/PEDOT:PSS/DMSO	~ 40-47 kΩ	~ 42-46 kΩ	~ 23-25 kΩ	~ 37,16 kΩ
Vid/PEDOT:PSS/DMSO/ PEDOT:PSS	~ 33-43 kΩ	~ 24-27 kΩ	~ 30-40 kΩ	~ 32,83 kΩ
Vid/PEDOT:PSS/DMSO/ PEDOT:PSS/DMSO	~ 5 kΩ	~ 3,6-3,7 kΩ	~ 3,5 kΩ	~ 4,05 kΩ

Feito essa análise chegamos à conclusão que duas camadas de PEDOT:PSS/DMSO depositadas via centrifugação a uma velocidade de rotação equivalente a 2700 rpm e com um tratamento térmico a 80 °C durante 30 min resultando em uma resistência média de ~ 4,05 kΩ.

Como os dispositivos foram fabricados no DiNE da UFPR estes tinham estabelecidos os padrões de rotação a 3000 rpm por um minuto e tratamento térmico a 100 °C. Padronizamos também a preparação dos nossos dispositivos com essas características.

4.3. Medidas de absorção dos Pontos Quânticos de CdSe de 590 nm depositados sobre PEDOT.

Uma vez concluído o estudo da condutividade do PEDOT foi depositado o filme de PQs de CdSe, no caso, Lumidot™ CdSe 590 nm sobre o PEDOT. As medidas de absorção a uma concentração de 0,5 mg/mL são mostradas na Figura 55.

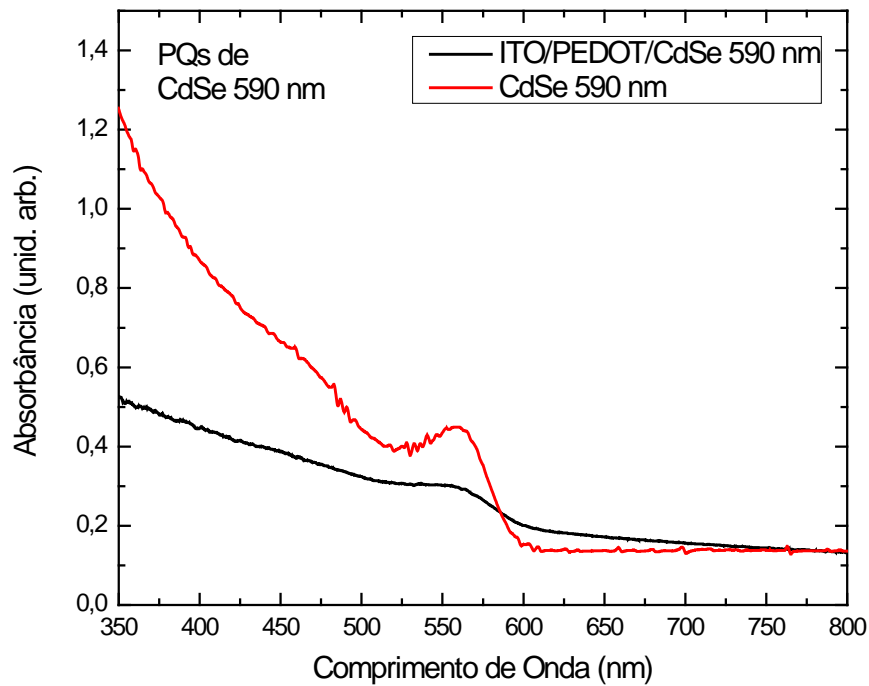


Figura 55. Espectro de Absorção dos PEs CdSe (590nm) c.c.: 0,5 mg/mL depositados em cima do PEDOT via deposição interfacial, comparado com o espectro de Absorção da solução de CdSe 590 nm a 0,25 mg/mL.

É possível apreciar que tanto o filme depositado em cima do PEDOT quanto a solução de PEs com uma concentração de 0,25 mg/mL tiveram um deslocamento para o azul comparado com o pico de PL, o que é esperado. Também observa-se que o filme de PEs de CdSe apresenta um pico de absorção bem mais fraco do que o pico de absorção da solução de PEs de CdSe 590 nm, mas o objetivo desta medida é mostrar e comparar o pico de absorção do filme de PE com a solução do mesmo.

4.4. Medidas de JxV

Feita a deposição nos PQs de CdSe e medindo o espectro de absorção agora fechamos com Alumínio, o dispositivo está pronto para as análises elétricas, mas antes de fazer isso para tomar como referência fizemos um dispositivo sem os PQs, isto é ITO/PEDOT/Al para assim comparar a mudança na curva de JxV no dispositivo ITO/PEDOT/PQs/Al. Os resultados obtidos na curva JxV do dispositivo sem PQs foram os esperados como mostra a Figura 56.

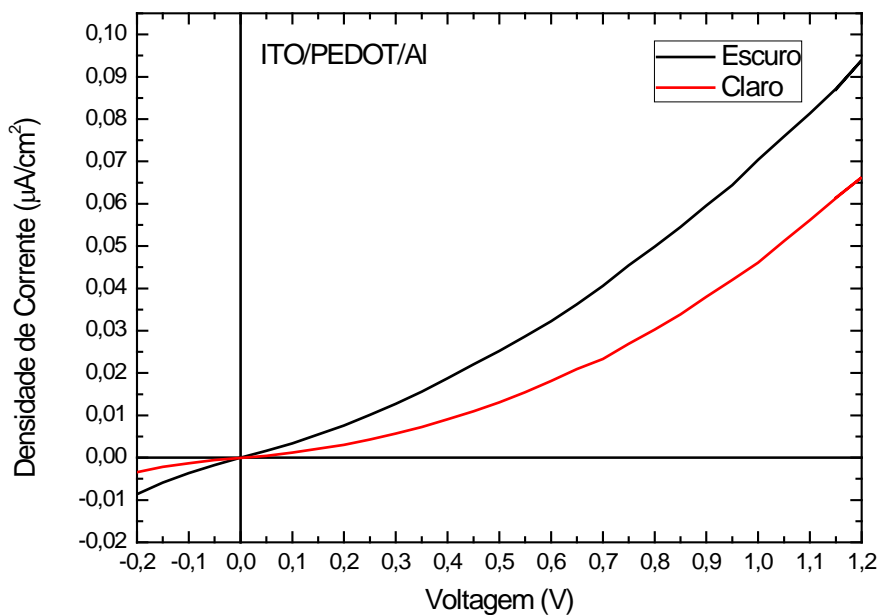


Figura 56. Curva JxV do dispositivo sem PQs.

É apreciável que a junção é formada mas obviamente sem resposta fotovoltaica pela falta do gerador de par elétron-buraco. Agora depositando os PQs vemos os resultados na Figura 57.

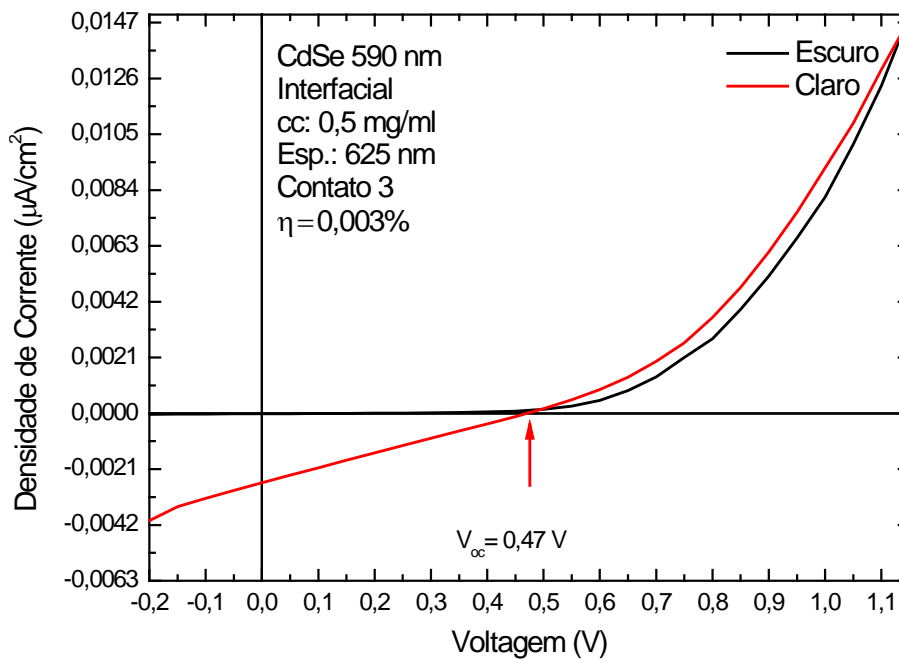


Figura 57. Curvas JxV do dispositivo feito com PQs de CdSe 590 nm depositado via método interfacial.

O dispositivo com a camada de PQs de CdSe apresenta resposta fotovoltaica tendo $V_{oc} = 0,47 \text{ V}$, $J_{sc} = 2,373 \times 10^{-2} \text{ mA}/\text{cm}^2$ com uma eficiência de conversão de potência de 0,003 % (Figura 57). A espessura do filme de PQs foi de 625 nm. De acordo com a teoria desenvolvida no item 2.4.5, observa-se que a curva para baixos valores de tensão, dispositivo sob iluminação, possui uma inclinação relativamente grande, levando a um baixo valor de R_{sh} . Acreditamos que este baixo valor de R_{sh} esteja associado às perdas devido a recombinação radiativas e a centros de armadilhas de portadores de cargas que levam a recombinações não radiativas que se formam no PQ devido aos defeitos de superfície. Também observa-se que para altos valores de tensão a resistência em série R_s é alta (verifique a Figura 23 do capítulo 3 para comparação de um sistema ideal) indicando que as propriedades de transporte podem ser melhoradas. A R_s aumenta com a distância percorrida pelas cargas, ou seja, com o aumento da espessura da camada fotossensível.

As características do dispositivo são resumidas na Tabela 8.

Tabela 8. Características do dispositivo feito com PQs de CdSe de 590 nm depositado via método interfacial.

Esp. (nm)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	R_{VOC} (Ω cm ²)	R_{jsc} (Ω cm ²)	P_{max} (mW/cm ²)	FF (%)	η (%)
625	0,4714	2,373x10 ⁻²	18796,71	1,938x10 ⁴	2,762x10 ⁻³	0,247	0,003

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho de mestrado analisamos as propriedades ópticas de pontos quânticos coloidais de CdSe recobertos com o tioglicerol em diferentes concentrações usando as seguintes técnicas: absorção óptica, fotoluminescência em função da temperatura (10 - 300 K) e fotoluminescência com resolução temporal. Ao aumentar a quantidade das moléculas de tioglicerol, na superfície dos PQs, inicia-se a formação de uma casca de CdS. Assim, o resultado final é um sistema do tipo núcleo/casca de CdSe/CdS. Adicionalmente, observamos que o tioglicerol forma estados eletrônicos na superfície do NC, os quais podem transferir cargas para o NC. Estes estados superficiais no sistema CdSe/CdS poderão ser usados para alterar as propriedades de transporte eletrônico do NC com possível aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

De outro lado, construímos um dispositivo fotovoltaico usando nanopartículas semicondutoras com a seguinte estrutura: ITO/PEDOT/NC/Al. Em sua estrutura usamos nanocristais coloidais de CdSe adquiridos da empresa Sigma-Aldrich com pico de absorção em 590 nm. Assim, também foi possível confeccionar dispositivos fotovoltaicos baseados em PQs de CdSe utilizando novas técnicas como a de deposição interfacial e a adição do composto DMSO no PEDOT provando que ele aumenta a condutividade do material diminuindo a camada de PSS no polímero. Este dispositivo apresentou um valor de $V_{oc} = 0,47$ V, $FF = 0,27\%$ e $\eta = 0,003\%$. Embora este dispositivo tenha apresentado baixo valor de eficiência de conversão fotovoltaica devemos destacar que este se trata do primeiro dispositivo construído no grupo de pesquisa e construído todo ele em atmosfera ambiente. Deve-se destacar que o objetivo não era obter dispositivos com altas eficiências, mas sim, compreender os processos envolvidos em sua construção. Futuros trabalhos poderão ter como objetivo o aumento da eficiência. Wanli et al., (WANLI, et al., 2011) por exemplo, conseguiu uma eficiência de 4,5% em um sistema semelhante ao desenvolvido neste trabalho modificando os NCs semicondutores.

6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Vemos que os resultados obtidos neste trabalho indicam uma serie de melhoras que poderiam ser realizadas tais como:

Alterar a espessura da camada de nanomateriais;

Na estrutura do dispositivo, adicionar um material que favoreça o transporte de elétrons entre o NC, PEDOT e o ITO. Pode ser C60, F8T2 ou algum outro material. Mesma ideia para o transporte de elétrons, materiais como TiO₂ etc.

Modificar a concentração dos materiais utilizados com o fim de obter melhores resultados.

Realizar tratamento térmico da camada dos nanomateriais em diferentes temperaturas.

Construir dispositivos variando o tamanho dos PQs.

Utilizar novas nanopartículas de materiais com níveis menos energéticos para uma melhor eficiência, como por exemplo pontos quânticos de PbS.

7. TRABALHO SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO

ACS Applied Materials & Interfaces

This document is confidential and is proprietary to the American Chemical Society and its authors. Do not copy or disclose without written permission. If you have received this item in error, notify the sender and delete all copies.

Control of energy transfer between CdSe/CdS core-shell ultrasmall quantum dots by thioglycerol ligand surface concentration

Journal:	<i>ACS Applied Materials & Interfaces</i>
Manuscript ID:	Draft
Manuscript Type:	Article
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Lourenço, Sidney; Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Almeida Silva, Anielle; Universidade Federal de Uberlândia, Zelaya, Victor; Universidade Estadual de Londrina, da Silva, Marco; Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Duarte, José; Universidade Estadual de Londrina, Franchello, Flavio; Universidade Estadual de Londrina, Dantas, Noelio; Universidade Federal de Uberlândia,

SCHOLARONE™
Manuscripts

ACS Paragon Plus Environment

Control of energy transfer between CdSe/CdS core-shell ultrasmall quantum dots by thioglycerol ligand surface concentration

Sidney A. Lourenço,^{1*} Anielle Christine A. Silva² Victor M. Zelaya,³ Marco A. T. da Silva,¹ José L. Duarte,³ Flavio Franchello,³ Noelio O. Dantas.²

¹*Departamento de Física, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, CEP 86.812-460, Londrina, PR, Brazil.*

²*Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMS), Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, CP 593, 38.400-902, Uberlândia, MG, Brazil.*

³*Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, CP86051-970, Londrina, PR, Brazil.*

In this study, we report on the optical properties and energy transfer process of CdSe/CdS core-shell ultrasmall quantum dots (CS-USQDs) capped with thioglycerol ligand in an aqueous solution. Samples were produced by a chemical route that uses increasing concentration of thioglycerol to grow the CdS shell on top of the as-precipitated CdSe core, in a controllable way, as already reported in a recent paper. Time-resolved photoluminescence at room temperature, as well as photoluminescence from 15 to 300 K measurements were used to study optical characteristics of CS-USQDs as a function of ligand thioglycerol concentration. Addition of thioglycerol on CS-USQDS enhances the QD excitonic emission up to a characteristic concentration. Two emission peaks at 595 and 635 nm were attributed to surface localized state. Anomalous increases in the luminescence intensity of the surface states, with increasing temperature, and a continuous red-shift in the optical absorption peak, as a function of ligand concentration, evidence a strong electronic coupling between surface localized states and delocalized excitonic CdSe QDs. This coupling results in a relaxation of the exciton confinement and a strong energy transfer between core and ligand shell.

REFERÊNCIAS

- ADELI, M., & HAKIMPOOR, F. e. (2011). Quantum dot-pseudopolyrotaxane supramolecules as anticancer drug delivery systems. *Polymer* 52(11), 2401-2413.
- BABENTSOV, V., RIEGLER, J., SCHNEIDER, J., EHLERT, O., NANN, T., & FIEDERLE, M. (2005). *Journal of Crystal Growth*, 280, 502-508.
- BAKER, D. R., & KAMAT, P. V. (2010). *Langmuir*, 26, 11272-11276.
- BIJU, V., & ANAS et al., A. (2012). FRET from Quantum Dots to Photodecompose Undesired Acceptors and Report the Condensation and Decondensation of Plasmid DNA. *Acs Nano* 6(5), 3776-3788.
- BLOM, P. W., & JONG, M. J. (1996). *Appl. Phys. Lett.*, 68, 3308.
- BRABEC, C. J. (2004). Organic Photovoltaics: technology and Market. *Sol. Energy Matter. Sol. Cells*, 83, 273.
- BRUS, L. E. (1984). Electron-electron and Electron-hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State. *Journal of Chemical Physics* 80 (9), 4403 - 5409.
- CAMPBELL, A. J., BRADLEY, D. D., & LIDZEY, D. G. (1997). *J. Appl. Phys.*, 82, 6326.
- CHEN, H. M., HUANG, X. F., XU, L., CHEN, K. J., & FENG, D. (2000). *Superlattices and Microstructures*, 27, 1-5.
- CIMILLI, F. E., SALGLAM, M., & TURUT. (2007). Determination of the lateral barrier height of inhomogeneous Au/ n-type InP/In Schottky barrier diodes . *Semiconductor Science And Technology* 22 , 851 – 854.
- COLVIN, V. L., & SCHLAMP et al., M. C. (1994). LIGHT-EMITTING-DIODES MADE FROM CADMIUM SELENIDE NANOCRYSTALS AND A SEMICONDUCTING POLYMER. *Nature* 370(6488), 354-357.
- CRUZ, I., REYES, M., AGUILAR, M. A., RODRIGUEZ, A. G., & SANDOVAL, R. (2010). Study of the effect of DMSO concentration on the thickness of the PSS insulating barrier in PEDOT:PSS thin films. *Synthetic Metals* 160, 1501-1506.
- DE OLIVEIRA PEREIRA, D. (2011). CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULA SOLAR TIPO BARREIRA SCHOTTKY CdTe/Al. Minas Gerais, Brasil.
- DIAS, I. F., & DA SILVA, M. A. (2012). *Polímeros Semicondutores*. São Paulo: LF.

- DIBBELL, R. S., & WATSON, D. F. (2009). *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 3139-3149.
- EFROS, A. L., ROSEN, M., KUNO, M., NIRMAL, M., NORRIS, D. J., & BAWENDI, M. G. (1996). *Phys. Rev.*, B. 54, 4843.
- EFROS, A., & EFROS, A. (1982). Interband Absorption Light in a Semiconductor Sphere. *Soviet Physics of Semiconductors* 16, 772 - 775.
- FERREIRA DA SILVA, I. (2000). *Espectroscopia de Fotoluminescência*. Campinas.
- FRANCHELLO, F. (2014). *Estudo das propriedades ópticas e dos processos fotofísicos em blendas poliméricas de PFO-DMP:P3HT*. Tesis de Doutorado. Universidade Estadual de Londrina - Londrina.
- FREDERICK, M. T., AMIN, V. A., & WEISS, E. A. (2013). *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 634-640.
- FREDERICK, M. T., AMIN, V. A., SWENSON, N. K., HO, A. Y., & WEISS, E. A. (2013). *Nano Letters*, 13, 287-292.
- FREITAS, F. E. (2006). Célula Solar de SnO₂/TiO₂ preparada por "spray" – pirólise ativada com Corante Orgânico. *Tesis (Maestría en Ciencia de los Materiales) Facultad de Engenharia, Universidade Estadual Paulista*.
- GAPONENKO, S. V. (1998). *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge University Press, Cambridge.
- GESZKE, M., & MORITZ, M. (2013). Quantum dots as versatile probes in medical sciences: Synthesis, modification and properties. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications* 33(3), 1008-1021.
- GHENSEV, A. (2006). *Materiais e Processos de Fabricação de Células Fotovoltaicas*. Monografia, Universidade Federal de Lavras.
- GIROTTO, E. M., & SANTOS, I. A. (2002). Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos. *Química Nova* 25, 639-647.
- GLINKA, Y. D., LIN, S. H., & CHEN, Y. T. (2002). *Physical Review B*, 66.
- GRAHN, H. T. (1999). *Introduction to Semiconductor Physics*. New York: World Scientific Publishing, 183p.
- GREEN, M. A. (2006). *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion* Springer-Verlag. Berlin.
- GUERREIRO, P. T., TEM, S., BORRELLI, N. F., BUTTY, J., JABBOUR, G. E., & PEYGHAMBARIAN, N. (1997). PbS quantum-dot doped glasses as saturable absorbers for mode locking of a Cr:forsterite laser. *Appl. Phys. Lett.* 71, 22.

- HALLIDAY, D. (2003). *Fundamentos da física 4*. Rio de Janeiro.
- HARRISON, T., KERSHAW, S. V., BURT, M. G., ROGACH, M. G., KORNOWSKI, A., EYCHMÜLLER, A., & WELLER, H. (2000).
- HENGLEIN, A. (1993). *J. Phys. Chem.*, 97, 5457-5471.
- HERRMANN, K. H., RAKHSHANI, A. E., & ALSHAMARY, L. (1999). Some properties of Au/n-CdTe Schottky barriers as established by I-V characteristics and photocurrent spectroscopy. *Solid-State Electronics* 43, 1251-1258.
- HINES, D. A., & KAMAT, P. V. (2013). *Journal of Physical Chemistry C*, 117, 14418-14426.
- ISHIKAWA, M., & BIJU, V. (2011). Luminescent Quantum Dots, Making Invisibles Visible in Bioimaging. *Nanoparticles in Translational Science and Medicine. A. Villaverd*, 104: 53-99.
- JASPREET, K. V., & VINOD, L. (2007). Biodegradable nanoparticles for cytosolic delivery of therapeutics. *Advanced Drug Delivery Reviews* 59, 718.
- KAMAT, P. V. (2012). Boosting the efficiency of quantum dot sensitized solar cells through modulation of interfacial charge transfer. *Acc. Chem. Res.*, 45, 1906-1915.
- KAMAT, P. V., CHRISTIANS, J. A., & RADICH, J. G. (2014). Quantum Dot Solar Cells: Hole Transfer as a Limiting Factor in Boosting the Photoconversion Efficiency. *ACS*.
- KHLEBTSOV, N. G., & DYKMAN, L. A. (2010). Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 111, 1.
- KIETZKE, T. (2005). *Solar cells based on novel nanostructured blends of semiconducting polymers*. Tese de Doutorado, Institut für Physik, Universität Potsdam.
- KITTEL, C. (1978). *Introdução a Física do Estado Sólido*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois,. 572p.
- KLEBS, F. C. (2005). *Alternative PV*. Refocus.
- KLEBS, F. C., & SPAGGAARD, H. (2005). Significant improvement of polymer solar cells stability. *Chem. Matter.*, 17, 5235.
- KLIMOV, V. I. (2003). Nanocrystal Quantum Dots. From fundamental photophysics to multicolor Lasing. *Los Alamos Science*, 28.
- KLIMOV, V. I., & MIKHAILOVSKY et al., A. A. (2000). Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots. *Science* 290(5490), 314-317.

- KOEHLER, M. (2000). *Moderação das Propriedades Elétricas de Dispositivos de Polímeros Conjugados, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina*. Santa Catarina.
- KONTGES, M. K., SCHRODER, S. K., BREITENMOSER, X., & BJORNEKLETT, B. (2011). The risk of Power loss in crystalline silicon based photovoltaic modules due to micro-cracks. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, 1131-1137.
- KOSYACHENKO, L. A., SKLYARCHUK, V. M., SKLYARCHUK, O. F., & GANATYUK, V. A. (2007). Features of generation – recombination processes in CdTe – based Schottky diodes. *Semiconductor Science And Technology* 22, 911 – 918.
- KREBS, F. C. (2008). *Polymer photovoltaics : a practical approach*. Bellingham, Wash.
- KREBS, F. C., HÖSEL, M., CORAZZA, M., ROTH, B., MADSEN, M. V., GEVORGYAN, S. A., . . . JØRGENSEN, M. (2013). Freely available OPV—The fast way to progress. *Energy Technology*.
- LAMPERT, M. A., & MARK, P. (1970). Current Injection in Solids. *Academic*,.
- LEVENTIS, H. C., & HAQUE, S. A. (2009). Control of Charge Recombination at Nanostructured Quantum-Dot Sensitized TiO₂ Interfaces Employing a Multi-Step Redox Cascade . *Energy Environ. Sci.* 2, 1176.
- LIMA, S. M. (2000). *Variações Microestruturas em Filmes Finos de CdTe Submetidos ao Tratamento Térmico com CdCl₂, Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia*. Rio de Janeiro.
- LIU, I. S., LO, H.-H., CHIEN, C.-T., LIN, Y.-Y., CHEN, C.-W., CHEN, W.-F. S., & LIOU, S.-C. (2008). *Journal of Materials Chemistry*, 18, 675-682.
- LOMMENS, P., & SMET, P. F. (2006). Photoluminescence properties of Co²⁺-doped ZnO nanocrystals. *Journal of Luminescence* 118(2), 245-250.
- LU, L., XU, X.-L., LIANG, W.-T., & LU, H.-F. (2007). *Journal of Physics-Condensed Matter*, 19.
- LUTHER, J. M., LAW, M., BEARD, M. C., QING, S., REESE, M. O., ELLINGSON, R. J., & NOZIK, A. J. (2008). *Nano Lett., No. 1, 8*.
- LUTHER, J. M., Matt, L., Matthew, C. B., Qing, S., Matthew, O. R., Randy, J. E., & and Arthur, J. N. (2008). Schottky Solar Cells Based on Colloidal Nanocrystal Films. *Nano Letters* v8, 3488-3492.
- MALLIARAS, G. G., & SALEM, J. R. (1998). *Physical Review B*, 68, R13411.
- MALLIARAS, G. G., SALEM, J. R., BROCK, P. J., & SCOTT, C. (1998). *Appl. Phys.*, 84,1583.

- MCDONALD, S. A., KONSTANTATOS, G., ZHANG, S., CYR, P. W., KLEM, E. J., LEVINA, L., & SARGENT, E. H. (2005). Solution-Processed PbS Quantum Dot Infrared Photodetectors and Photovoltaics. *Nat. Mater.* 4, 138.
- MOHAMED, N. B., HAOUARI, M., ZAABOUB, Z., NAFOUTTI, M., HASSEN, F., MAAREF, H., & OUADA BEN, H. (2014). *Journal of Nanoparticle Research*, 16.
- MOLITON, A., & NUNZI, J. M. (2006). *Polym. Int.*, 55, 583.
- MORASERO, I., GROSS, D., MITTEREDER, T., LUTICH, A. A., SUSHA, A. S., DITTRICH, T., . . . ROGACH, A. L. (2010). Nanoscale Interaction between CdSe or CdTe Nanocrystals and Molecular Dyes Fostering or Hindering Directional Charge Separation. *Small* 6, 221.
- MORASERO, I., LIKODIMOS, V., GIMENEZ, S., MARTÍNEZ, E., ALBERO, J., PALOMARES, E., . . . BISQUERT, J. (2010). Fast Regeneration of CdSe Quantum Dots by Ru Dye in Sensitized TiO₂ Electrodes. *J. Phys. Chem. C*, 114, 6755.
- MOTT, N. F., & GURNEY, R. W. (1940). *Electronic Process in Ionic Crystals*. New York.
- MURASE, N., GAPONIK, N., & WELLER, H. (2007). *Nanoscale Research Letters*, 2, 230-234.
- NATAN, M. J., THACKERAY, J. W., & WRIGHTON, M. S. (1986). *J. Phys. Chem.*, 90, 4089-4098.
- NETO, E. S. (2013). Estudo de Pontos Quânticos Semicondutores e Semimagnéticos . *Tese de Doutorado*.
- NETO, E. S., DANTAS, N. O., BARBOSA NETO, N. M., GUEDES, I., & CHEN, F. (2011). *Nanotechnology*, 22.
- NETO, J. A. (1992). *Desenvolvimento e Caracterização de Nanoestruturas do Tipo CdTe_{1-x}S_x em Vidros Borossilicatos*. 104f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- NING, Z., VOZNYI, O., JUN, P., HOOGLAND, S., ADINOLFI, V., XU, J., . . . GRAHAM, C. (2014). Air-stable n-type colloidal quantum dot solids. *Nature Materials* 13, 822–828.
- PAL, M., MATHEWS, N. R., SANTIAGO, P., & MATHEW, X. (2012). *Journal of Nanoparticle Research*, 14.
- PEER, D., & KARP, J. M. (2007). Nanocarriers as an emerging platform for cancer therapy. *Nature Nanotechnology* 2(12), 751-760.
- PEREZ, D. M. (2009). *J. Am. Chem. Soc.* , 131, 9281.
- PINHEIRO, W. A. (2010). *Construção de um sistema CSS para deposição de células solares de CdS/CdTe sem quebra de vácuo*. Dissertação de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia .

- POPE, M., & SWENBERG, C. (1999). *Electronic Processes in Organic Crystal and Polymers*, Oxford University Press.
- PRALAY, K., & SANTRA, P. V. (2012). Mn-Doped Quantum Dot Sensitized Solar Cells: A Strategy to Boost Efficiency over 5%. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 2508.
- PRIERRO, R. E. (1998). *Tese de doutorado: Dinâmica de Femtossegundos em Pontos Quânticos de CdTe*. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.
- RADEFELD, B., & MEIRELLES. (2002). Fabricação de Células Solares, Relatório Final de Atividades, Instituto de Física Gleb Wataghin.
- RAHMAN, I. A., VEJAYAKUMARAN, P., SIPAUT, C. S., ISMAIL, J., & CHEE, C. K. (2009). *Mater. Chem. Phys.*, 114, 328-332.
- RAND, B. P., BURK, P. D., & FORREST, S. R. (2007). *Phys. Rev. B*, 75, 115327.
- REDINZ, J. A. (2010). *A junção p-n e o Diodo Retificador*. Universidade Federal de Viçosa.
- RESNICK, E. (1979). *Física Quântica*, Rio de Janeiro: 20th Ed.
- REYNOSO, V. C. (1993). *Estudo do Controle do Crescimento de Nanoestruturas Semicondutoras do tipo CdTe e CdTexS1-x em Matrizes Vítreas Borosilicatos*. Tese de Doutorado em Física – Unicamp.
- ROBEL, I. V., & SUBRAMANIAN et al., V. (2006). Quantum dot solar cells. Harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO₂ films. *Journal of the American Chemical Society* 128(7), 2385-2393.
- ROGACH, A. L., KORNOWSKI, A., GAO, M., EYCHMULLER, A., & WELLER, H. (1999). Synthesis and Characterization of a Size Series of Extremely Small Thiol-Stabilized CdSe Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 3065-3069.
- ROSA, I. L., NASSAR, E. J., & SERRA, O. A. (1998). *Journal of Alloys and Compounds*, 275, 315-317.
- SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., & ZARBIN, A. J. (2010). One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films. *Chem. Mater.*, 5222-5234.
- SANTHOSH et al., K. (2011). *Chemphyschem*, 12, 2735-2741.
- SANTOS DE ABREU, R. A. (2006). *Caracterização Elétrica de Células Solares de Tripla Junção – GaInP/GaAs/Ge*, Dissertação de Mestrado, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

- SARAN, A. D., & SADAWANA et al., M. M. (2011). An optimized quantum dot-ligand system for biosensing applications: Evaluation as a glucose biosensor." *Colloids and Surfaces a- Physicochemical and Engineering Aspects*. 384(1-3): 393-400.
- SARCHS, A. d. (1978). Fabricação e Estudo de Célula Solar de Barreira Schottky. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual de Campinas.
- SCHORDER, D. K. (1990). *Semiconductor Material and Device Characterization*. John Wiley & Sons Edn.
- SHALOM, M., ALBERO, J., TACHAN, Z., MARTINEZ, E., ZABAN, A., & PALOMARES, E. (2010). Quantum Dot-Dye Bilayer-Sensitized Solar Cells: Breaking the Limits Imposed by the Low Absorbance of Dye Monolayers. *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 1134.
- SHARMA, A. C., & PANDEY et al., C. M. (2012). Chitosan encapsulated quantum dots platform for leukemia detection. *Biosensors & Bioelectronics* 38(1), 107-113.
- SILVA, A. C. (2014). Pontos Quânticos Semicondutores Sintetizados via Soluções Coloidais Aquosas: Estudos e Aplicações Nanobiotecnológicas. *Tese de Doutorado*.
- SILVA, A. C., DA SILVA, S. W., MORAIS, P. C., & DANTAS, N. O. (2014). *ACS Nano*, 8, 1913-1922.
- SILVA, M. J. (1999). Crescimento e Caracterização de Pontos Quânticos de InAs Auto-formados. *Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo*.
- SolarPlaza. (2013). *1975-2013: All solar efficiency records in one chart*. Fonte: <http://www.solarplaza.com/article/1975-2013-all-solar-efficiency-records-in-one-char>
- SZE, S. (1981). *Physics of Semiconductor Devices* (2da ed.). New York: John Wiley & Sons.
- SZE, S. M. (1981). *Physics of Semiconductor Devices* (2da. Ed. ed.). New York: Wiley-Interscience.
- TAN, Y., JIN, S., & HAMERS, R. J. (2013). *Journal of Physical Chemistry C*, 117, 313-320.
- TANG, J., LIU, H., ZHITOMIRSKY, D., HOOGLAND, S., WANG, X., FURUKAWA, M., . . . SARGENT, E. (2012). Quantum Junction Solar Cells. *Nano Letters* 12 (9), 4889-4894.
- TESSLER, N., MEDVEDEV, V., KAZES, M., KAN, S., & BANIN, U. (2002). Efficient Near-Infrared Polymer Nanocrystal Light-Emitting Diodes. *Science*, 295, 1506.
- TSUDA, S. (1994). Tese de Doutorado: Espectroscopia de Femtossegundos em Vidros Dopados com CdSxSe1-x e Pontos Quânticos de CdTe. *Instituto de Física Gleb Wataghin*.
- UNSWORTH, N. K., HANCOX, I., ARGENT DEARDEN, C., SULLIVAN, P., WALKER, M., & LILLEY, R. S. (2014). Comparison of dimethyl sulfoxide treated highly conductive poly(3,4-

ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) electrodes for use in indium tin oxide-free organic electronic photovoltaic devices. *Organic Electronics* 15, 2624-2631.

VANDEWAL, K. (2009). *Nature Mater.*, 8, 904.

VEECO, I. I. (2009). *USER'S MANUAL. DEKTAK 150 SURFACE PROFILER* (Vol. 1).

VINAYAKAN, R., & SHANMUGAPRYA ed al., T. (2007). *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 10146-1014.

VLASKIN, V. A., JANSSEN, N., VAN RIJSSEL, J., BEAULAC, R., & GAMELIN, D. R. (2010). *Nano Letters*, 10, 3670-3674.

WANG, Y., & CHEN, L. (2011). Quantum dots, lighting up the research and development of nanomedicine. *Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine* 7(4), 385-402.

WANLI, M., CHUNZE, Y., GUANYING, C., PARAS, N. P., TYMISH, Y. O., ZHIJUN, N., . . . HANS, A. (2012). Use of colloidal upconversion nanocrystals for energy relay solar cell light harvesting in the near-infrared region. *J. Mater. Chem.*, 22, 16709.

WANLI, M., SARAH, L. S., TREVOR, E., ENGEL, J., FERRY, V. E., ATWATER, H. A., & AND ALIVISATOS, A. P. (2011). Photovoltaic Performance of Ultrasmall PbSe Quantum Dots. *ACS Nano* 5 (10), 8140-8147.

WENNER, F. (1915). *Bulletin of the Bureau of Standards*.

WEY, Y. T., JASON, A. S., & ROSE, A. (2012). Progress in Heterogeneous Photocatalysis: From Classical Radical Chemistry to Engineering Nanomaterials and Solar Reactors. *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 629.

Wikipedia. (Março de 2015). Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/Light-emitting_diode

WINTER, J. O., GOMEZ, N., GRATZERT, S., SCHMIDT, C. E., & KORGEL, B. A. (2005). Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects. 254, 147-157.

WUISTER, S. F., & MEIJERINK, A. (2003). *Journal of Luminescence*, 105 , 35-43.

WUISTER, S. F., DONEGA, C. D., & MEIJERINK, A. (2004). *J. Phys. Chem. B*, 108, 17393-17397.

WÜRFEL, P. (2005). *Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts*. Wiley-VCH, Weinheim.

YAMAMOTO, N. A. (2014). *Células Solares Orgânicas baseadas nas estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná - Curitiba.

YUN, H. J., PAIK, T., EDLEY, M. E., BAXTER, J. B., & MURRAY, C. B. (2014). *Acs Applied Materials & Interfaces*, 6, 3721-3728.

ZHAO, J., WANG, A., GREEN, M. A., & FERRAZZA, F. (1998). Novel 19.8% efficient honeycomb textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cell. *Applied Physics Letters*, 73, 1991.

ZHAO, Q. C., CHEN, W. M., & ZHU, Q. R. (2004). *Nanotechnology*, 15, 958-961.

ZHICAI, H., CHENGMEI, Z., SHIJIAN, S., MIAO, X., HONGBIN, W., & YONG, C. (2012). Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. *Nature Photonics* 6, 591.