

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

ROBERTO MASAHIKO AOKI

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE CdS/ZnS COMO CAMADA
LDS EM DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO ORGÂNICO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LONDRINA

2019

ROBERTO MASAHIKO AOKI

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE CdS/ZnS COMO CAMADA
LDS EM DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO ORGÂNICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva

LONDRINA

2019

TERMO DE LICENCIAMENTO

Esta Dissertação está licenciada sob uma Licença Creative Commons *atribuição uso não-comercial/compartilhamento sob a mesma licença 4.0 Brasil*. Para ver uma cópia desta licença, visite o endereço <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/> ou envie uma carta para Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, Califórnia 94105, USA.



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UTFPR - Câmpus Londrina

A638s Aoki, Roberto Masahiko

Síntese e aplicação de nanopartículas de CdS/ZnS como camada LDS em dispositivo fotovoltaico orgânico / Roberto Masahiko Aoki. - Londrina : [s.n.], 2019.

71 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Londrina, 2019.

Bibliografia: f. 68-71.

1. Materiais nanoestruturados. 2. Sulfeto de zinco. 3. Cádmio. 4. Sistemas de energia fotovoltaica. 5. Luminescência. I. Silva, Marco Aurélio Toledo da, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. III. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Ficha catalográfica elaborada por Cristina Benedeti Guilhem - CRB: 9/911



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



TERMO DE APROVAÇÃO

SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE CdS/ZnS COMO CAMADA LDS EM DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO ORGÂNICO

por

ROBERTO MASAHIKO AOKI

Dissertação de Mestrado apresentada no dia **29 de abril de 2019**, como requisito parcial para a obtenção do título de **MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS** pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Câmpus Londrina, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O mestrando foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos membros abaixo assinados. Após avaliação da Dissertação, a Banca Examinadora considerou a Dissertação **APROVADA**. O presente termo assinado ficará depositado na Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM.

Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva - Orientador
(UTFPR – Londrina)

Prof. Dr. Ricardo Vignoto Fernandes – Membro Titular
(UEL – Londrina)

Prof. Dr. Edson Laureto – Membro Titular
(UEL – Londrina)

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava
Coordenador do PPGCEM

Ao meu filho, João Kenzo,
que me faz querer ser uma
pessoa melhor todos os dias

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não teria se concretizado não fosse a ajuda de pessoas amigas e dedicadas.

Meu muito obrigado aos meus pais e filho por todo incentivo e amor em todos os momentos.

Ao meu orientador, Prof Dr Marco Aurélio Toledo da Silva, por todo seu ensinamento, paciência, motivação e dedicação durante o curso.

Ao grupo de estudo “A Bela e os Feras”, Jéssica Naihara Nunes Bueno, Eduardo Lima Costa, Éverton Tiago dos Santos Torres e Guilherme Manzarotto Felix pelo companheirismo que permitiu superarmos vários obstáculos.

Ao Prof Dr Ricardo Vignoto Fernandes pelo auxílio e orientação durante o processo de montagem dos dispositivos.

Aos amigos do laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados, João Paulo Almirão de Jesus e Breno Augusto Tabosa Thome pelo auxílio nas sínteses e caracterizações dos materiais e dispositivos.

A todos os professores do Programa.

A todos os amigos que fiz durante este período.

*“If you can dream it,
you can do it”*

(Walt Disney)

RESUMO

O presente trabalho inicia-se com uma revisão bibliográfica sobre os conceitos fundamentais referentes ao deslocamento de elétrons através da luz observado por Hertz e Lenard conhecido como efeito fotoelétrico e o fenômeno da geração de corrente através da iluminação de eletrodos em uma solução eletrolítica chamado efeito fotovoltaico. A revisão avança abordando as propriedades elétricas e ópticas dos materiais utilizados em dispositivos fotovoltaicos e finaliza conceituando pontos quânticos que foram utilizados como camada filtro Ultravioleta (UV) e *Luminescence Down Shifting Effect* (LDS) com objetivo de atuar como proteção contra a radiação UV e para aumentar a eficiência de um dispositivo orgânico. A camada ativa utilizada foi composta de Poli(3-hexil)tiofeno e 1-(3-metoxycarbonil)-propil-1-fenil-[6,6]C61 (P3HT:PCBM). Nanocristais de Sulfeto de Cádmio (CdS) foram sintetizados com tempos de 180 segundos, 320 segundos e 600 segundos e após serem opticamente caracterizados escolheu-se a amostra com maior potencial para servir de LDS. Entretanto a simulação mostrou que o uso da amostra poderia levar a uma pequena perda na eficiência comparado com a referência. A baixa eficiência poderia estar relacionada aos defeitos superficiais comuns em nanopartículas semicondutoras devido à alta razão superfície/volume. Os nanocristais de CdS da amostra de 320 s foram passivados por uma casca de Sulfeto de Zinco (ZnS), formando uma estrutura núcleo/casca, as amostras foram opticamente caracterizados e a de CdS/ZnS de 120 s foi utilizada como camada LDS. Os resultados obtidos demonstram que a aplicação de nanopartículas de CdS/ZnS como camada LDS aumentou a expectativa de vida útil do dispositivo fotovoltaico orgânico.

PALAVRAS CHAVE: Células Fotovoltaicas Orgânicas; Pontos Quânticos; Camada LDS

ABSTRACT

The present work begins with a bibliographical review on the fundamental concepts regarding the displacement of electrons through the light observed by Hertz and Lenard known as photoelectric effect and the phenomenon of current generation through the illumination of electrodes in an electrolytic solution called photovoltaic effect . The review advances by addressing the electrical and optical properties of the materials used in photovoltaic devices and ends by conceptualizing quantum dots that have been used as the Ultraviolet (UV) and Luminescence Down Shifting Effect (LDS) filter layer to act as protection against UV radiation and increase the efficiency of an organic device. The active layer used was composed of Poly (3-hexyl) thiophene and 1- (3-methoxycarbonyl) -propyl-1-phenyl- [6,6] C61 (P3HT: PCBM). Cadmium Sulphide Nanocrystals (CdS) were synthesized with times of 180 seconds, 320 seconds and 600 seconds and after being optically characterized the sample with the highest potential to serve as LDS was chosen. However the simulation showed that the use of the sample could lead to a small loss in efficiency compared to the reference. The low efficiency could be related to the common surface defects in semiconductor nanoparticles due to the high surface / volume ratio. The CS nanocrystals of the 320 s sample were passivated by a Zinc Sulphide (ZnS) shell, forming a core / shell structure, the samples were optically characterized and the CdS / ZnS of 120 s was used as the LDS layer. The results showed that the application of CdS / ZnS nanoparticles as LDS layer increased the life expectancy of the organic photovoltaic device.

KEYWORDS: Organic Photovoltaic Cells; Quantum Dots; LDS Layer

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Consumo de energia mundial, 1990 -2040	1
Figura 2 - (a) foto corrente i em função da tensão do anodo V para uma luz de frequência e duas intensidades I_1 e I_2 , com $I_2 > I_1$. A tensão de corte V_0 é a mesma nos dois casos. (b) Para I constante e duas frequências f_1 e f_2 , com $f_2 > f_1$, a interpretação de Einstein do efeito fotoelétrico sugere que o valor absoluto da tensão de corte deve ser maior para f_2 , e que deve haver uma frequência de corte f_1 abaixo da qual não são emitidos elétrons. (c) Energia potencial dos elétrons nas proximidades da superfície de um metal. Um elétron do metal com a maior energia hf . (ou $h\nu$).....	7
Figura 3 - a variação da condutividade elétrica de uma substância com a temperatura é a base de sua classificação como um condutor metálico, um semiconductor ou um supercondutor. A condutividade é expressa em Siemens por metro ($S\ m^{-1}$, ou como $S\ cm^{-1}$), em que $1\ S = 1\ \Omega^{-1}$ (a resistência é expressa em ohms, Ω).....	10
Figura 4 – Formação de bandas de níveis de energia devido à aproximação dos átomos em um sólido	11
Figura 5 – Do lado esquerdo da figura a representação convencional da estrutura da banda de energia eletrônica para um material sólido na separação Inter atômica de equilíbrio. Do lado direito, a energia eletrônica em função da separação Inter atômica para um agregado de átomos, ilustrando como é gerada a estrutura da banda de energia na separação de equilíbrio representado pelo lado esquerdo.	11
Figura 6 – (a) um dopante com menos elétrons do que o material original pode formar uma banda estreita que aceita elétrons da banda de valência. Os buracos nesta banda são móveis e a substância é um semiconductor do tipo p. (b) Um dopante com mais elétrons do que o material original forma uma banda estreita que pode fornecer elétrons à banda de condução. Os elétrons supridos são móveis e a substância é um semiconductor do tipo n.....	13
Figura 7 – Espectro da radiação eletromagnética, incluindo as faixas de comprimentos de onda para várias cores no espectro visível.	14
Figura 8 – Mudança de direção de um feixe de luz ao mudar de meio.....	17
Figura 9 – (a) Mecanismo de absorção de fótons para materiais não metálicos em que um elétron é excitado através do espaçamento entre bandas, deixando para trás um buraco na banda de valência. A energia do fóton absorvido é ΔE , necessariamente maior que a energia do espaçamento entre as bandas, E_g (b) Emissão de um fóton de luz por uma transmissão eletrônica direta através do espaçamento entre bandas	18

Figura 10 - representação das frações de luz refletida, absorvida e transmitida através de vidro verde	20
Figura 11 - Espectro típico de irradiância solar.....	20
Figura 12 - (A) esquematização de uma estrutura típica (B) ilustração do diagrama de energia do princípio geral de operação.....	22
Figura 13 - Estrutura do dispositivo e estrutura química	23
Figura 14 - (a) esquema dos níveis de energia; (b) modelo do dispositivo.....	23
Figura 15 - Níveis de energia eletrônica em função do número de átomos ligados. Aumentando o número de átomos, os níveis discretos de energia dos orbitais atômicos se fundem em bandas de energia.....	26
Figura 16 - (A) transição 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) transição entre um doador e um aceitador	30
Figura 17 - Curva da EQE de dispositivo com camada ativa P3HT:PCBM	32
Figura 18 - Curva característica J-V.....	35
Figura 19 - Circuito equivalente de uma célula solar de diodo único sob irradiação de luz...	36
Figura 20 - valores invertidos das resistências em série e em paralelo relacionados com as inclinações características em Voc e em Isc.....	37
Figura 21 - Ilustração do dispositivo fotovoltaico e suas camadas	41
Figura 22 - Espectro de absorbância dos pontos quânticos de CdS. Em azul, o material retirado em 180 s, em verde 320 s e em vermelho 600 s.	44
Figura 23 - Espectro de fotoluminescência de pontos quânticos de CdS. Em azul, o material retirado em 180s, em verde 320s e em vermelho 600s.....	47
Figura 24 – Curva EQE referência da camada ativa P3HT:PCBM (verde) e os Espectros de Absorbância (azul) e Fotoluminescência (vermelho) das amostras: (a) CdS-180; (b) CdS-320; (c) CdS-600	48
Figura 25 - Comparação entre as curvas EQE experimental (na cor preta) e simulada (na cor vermelha) da amostra CdS320s como camada LDS em um dispositivo com P3HT:PCBM como camada ativa.	49
Figura 26 - Espectro de absorbância dos pontos quânticos de CdS/ZnS. Em vermelho, o material retirado em 30 s; em rosa, 120s; em verde, 300 s; e em azul 600 s.....	51
Figura 27 - Espectros de fotoluminescência (PL) normalizado das amostras de Pontos Quânticos tipo Núcleo/Casca de CdS/ZnS. Em vermelho, amostra retirado após 30 segundos;	

em rosa, 120 segundos; em verde, 300 segundos; e em azul, 600 segundos. Em preto, CdS-320 (material do núcleo).....	52
Figura 28 - Curva EQE referência da camada ativa P3HT:PCBM (verde) e os Espectros de Absorbância (azul) e Fotoluminescência (vermelho) das amostras: (a) CdS/ZnS-30; (b) CdS/ZnS-120; (c) CdS/ZnS-300; (d) CdS/ZnS-600.....	53
Figura 29 -gráficos da simulação de desempenho das amostras como camada LDS	55
Figura 30 - Curva J - V da amostra de célula fotovoltaica orgânica com camada ativa P3HT:PCBM (em vermelho) e amostra com aplicação de nanopartículas CdS/Zns como camada LDS (em azul)	56
Figura 31 - Comparação dos valores do Fator de Preenchimento (FF) normalizado em função do tempo de exposição à luz em minutos. Em preto, sem camada de LDS; em vermelho, com camada LDS	58
Figura 32 – Comparação dos valores da Tensão de Circuito Aberto (Voc) normalizada em função do tempo de exposição à luz em minutos. Em preto, sem camada de LDS; em vermelho, com camada LDS.....	60
Figura 33 - Comparação dos valores da Densidade de Corrente (Jsc) normalizada em função do tempo de exposição à luz em minutos. Em preto, sem camada de LDS; em vermelho, com camada LDS	61
Figura 34 - Comparação dos valores da Resistência em paralelo (Rsh) normalizada em função do tempo de exposição à luz em minutos. Em preto, sem camada de LDS; em vermelho, com camada LDS	62
Figura 35 - Comparação dos valores da Resistência em série (Rs) normalizada em função do tempo de exposição à luz em minutos. Em preto, sem camada de LDS; em vermelho, com camada LDS.	62
Figura 36 - Comparação dos valores da Eficiência de Conversão de Potência (η) normalizada em função do tempo de exposição à luz em minutos. Em preto, sem camada de LDS; em vermelho, com camada LDS	63
Figura 37 - Reação da PL à exposição de luz em função do tempo (em minutos)	64
Figura 38 - Integral da PL em função do tempo (em minutos)	64

SUMÁRIO

SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE CdS/ZnS COMO CAMADA LDS EM DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO ORGÂNICO	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivos;.....	5
1.1.1. Objetivo geral.....	5
1.1.2. Objetivos específicos.....	5
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	7
2.1. Efeito fotoelétrico	7
2.2. Efeito fotovoltaico	8
2.3. Propriedades Elétricas dos Materiais	9
2.4. Estrutura das Bandas de Energia	10
2.5. Materiais Semicondutores.....	12
2.6. Propriedades Ópticas dos Materiais.....	13
2.6.1 Refração.....	15
2.6.2. Reflexão.....	17
2.6.3. Absorção.....	18
2.6.4. Transmissão.....	19
2.7. Células Fotovoltaicas	20
2.8. Células Fotovoltaicas Orgânicas.....	21
2.8.1. Degradação das Células Fotovoltaicas Orgânicas.....	24
2.8.2. Camada LDS	24
2.9. Pontos Quânticos	25
2.10. Síntese de Pontos Quânticos	28
2.11. Caracterização Óptica	29
2.11.1 Espectroscopia Ultravioleta Visível (UV-Vis).....	29
2.11.2 Fotoluminescência.....	30

2.11.3	Rendimento Quântico de Fotoluminescência (PLQY).....	31
2.11.4	Eficiência Quântica Externa (EQE)	32
2.12.	Caracterização Elétrica	35
2.12.1.	Curva J -V	35
2.12.2.	Diagrama de Circuito Equivalente para Células Fotovoltaicas.....	36
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1.	Síntese para produção de Pontos Quânticos	38
3.1.1	Síntese de nanopartículas de sulfeto de cádmio (CdS).....	39
3.1.2.	Síntese de nanopartículas núcleo/casca de sulfeto de cádmio/sulfeto de zinco (CdS/ZnS).....	39
3.1.3.	Preparação da solução da camada ativa P3HT:PCBM.....	40
3.1.4.	Montagem dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos.....	40
3.2.	Caracterização dos materiais	41
3.2.1.	Caracterização Óptica.....	42
3.2.1.1	Ultravioleta Visível - UV-Vis	42
3.2.1.2	Fotoluminescência.....	42
3.2.1.3	Eficiência Quântica de Fotoluminescência (PLQY)	42
3.2.2.	Caracterização Elétrica.....	43
3.2.2.1.	Curva J-V	43
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
4.1.	Caracterização Óptica dos Pontos Quânticos de CdS.....	44
4.1.1.	Espectroscopia UV-Vis	44
4.1.2.	Fotoluminescência (PL)	46
4.1.3.	Análise de desempenho das amostras como camada LDS	48
4.2.	Simulação do desempenho das amostras de CdS como camada LDS.....	49
4.3.	Caracterização Óptica dos Pontos Quânticos de CdS/ZnS	50
4.3.1.	Espectroscopia UV-Vis.....	50

4.3.2. Fotoluminescência (PL)	51
4.3.3. Análise de desempenho das amostras como camada LDS	52
4.4. Simulação do desempenho das amostras de CdS/ZnS como camada LDS	54
4.5. Caracterização Elétrica das células fotovoltaicas	55
4.5.1. Curva J-V	55
4.5.2. Estudo de Fotodegradação.....	57
4.5.3 Análise da PL do CdS/ZnS em função de tempo de exposição à luz solar	63
5. CONCLUSÕES	66
6. ESTUDOS FUTUROS	67
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

1. INTRODUÇÃO

Segundo a *U.S. Energy Information Administration (EIA)* [1] o consumo de energia elétrica mundial crescerá de 549 quadrilhão de BTU (160,89 PWh) em 2012 para 629 quadrilhão de BTU (184,34 PWh) em 2020 e para 815 quadrilhão de BTU (238,85 PWh) em 2040. No Brasil, a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), empresa vinculada ao Ministério de Minas e Energia projetou o consumo de energia elétrica para 2026 em 653.935 GWh.[2].

Fica evidente a acentuada tendência no crescimento do consumo de energia elétrica para as mais diversas utilidades, seja ela para uso industrial, serviço ou residencial. Apesar dos expressivos números apresentados, estima-se que cerca de 35% da população mundial não tem acesso à eletricidade [3].

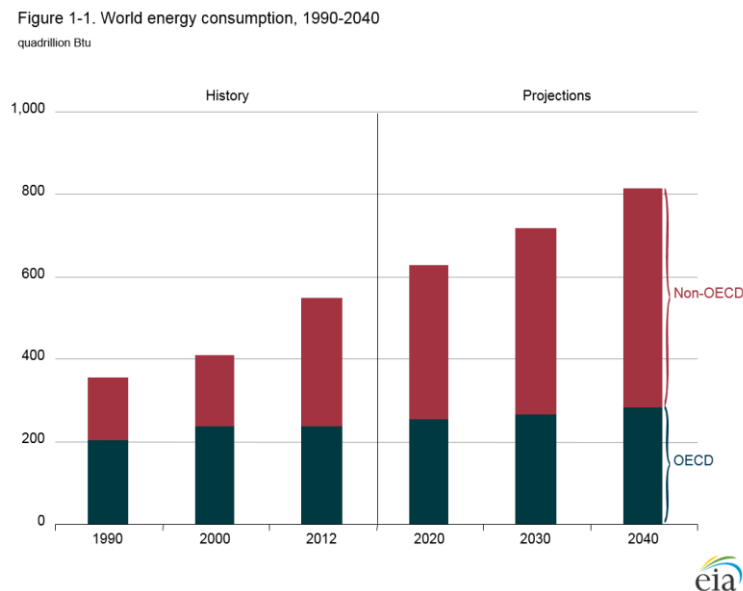


Figura 1 - Consumo de energia mundial, 1990 -2040

Fonte: <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/world.cfm> acesso em 16/04/2017

Na Figura 1 OECD representa os países pertencentes à Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico, enquanto os Non-OECD são os não pertencentes à OECD.

Atualmente, a matriz energética no Brasil é fortemente dependente da geração de energia elétrica através de usinas hidrelétricas. O total produzido representa 61,9% [4] de toda a energia consumida pelo país. Seguida pelas termelétricas que se tornaram importantes atores após a crise energética sofrida em 1999 que deu origem ao racionamento de energia a partir de 2001 como forma de tentar evitar o que ficou conhecido como *apagão*.

A dependência da energia gerada por hidrelétricas faz com que o sistema se torne frágil diante as incertezas das condições climáticas que o país está sujeito. Fenômenos como *El Niño* e *La Niña*, afetam as estações de chuvas, criando maior incerteza quanto à capacidade de produção de eletricidade pelas hidrelétricas.

Frente a crise energética, o governo federal investiu na construção de novas usinas termelétricas que representam hoje quase 36% de toda a geração de eletricidade no país. Atualmente são mais de 2.000 em funcionamento todo território nacional.

Entende-se como termelétricas todas as usinas produtoras de energia elétrica através de queima de combustível, independentes do tipo de combustível que podem ser: gás natural, óleo combustível, biomassa, carvão, etc. O funcionamento básico é o mesmo para todos, a queima de combustível eleva a temperatura da água nas caldeiras, gerando vapor a alta pressão que move as pás das turbinas, gerando eletricidade.

A geração de energia elétrica através de termelétricas além de ter custo superior, tem forte impacto ambiental. Considerando somente as termelétricas interligadas ao Sistema Interligado Nacional (SIN) que utilizam combustível fóssil (óleo diesel, óleo combustível, carvão e gás natural) houve emissão de 68,96 MtCO₂ no ano de 2015 [4]. Onde MtCO₂ representa a tonelada métrica de dióxido de carbono equivalente, é a medida padrão utilizada para quantificar as emissões de CO₂.

Atualmente, existe uma crescente preocupação com o meio ambiente e com o aquecimento global provocado pela emissão de gases que produzem o efeito estufa como o CO₂ e as consequências desta situação para o nosso planeta como a elevação do nível dos oceanos e alterações climáticas. Somado à essa preocupação, é conhecido que as reservas de combustíveis fósseis são finitas, e que a exploração e uso destes combustíveis causam sérios danos ao meio ambiente, pois geram bilhões de toneladas de gases como CO₂, CO, SO₂ etc. Estes são alguns motivos pela procura de novas fontes de energia e de preferência de energia renovável.

Como alternativas para aumentar a geração de eletricidade pode-se pensar em investir na geração através de outras fontes que já fazem parte de nossa matriz energética. Fontes de energias consideradas limpas como as usinas nucleares, geração de energia eólica e energia solar são realidades a serem consideradas.

A geração através de usinas nucleares apesar de não emitir gases poluentes ou tóxicos, são vistas com preocupação devido os grandes acidentes como o de Chernobyl (Ucrânia, 1986) e mais recentemente em Fukushima (Japão, 2011) com várias mortes e graves

consequências para a população e meio-ambiente. No Brasil, a geração de eletricidade pelas usinas nucleares de Angra dos Reis (RJ) representa 1,4% [4] do total.

Apresentam-se como alternativas, a energia eólica que possui capacidade instalada 5,4% [2] e a energia solar no Brasil representa quase 0% da capacidade instalada com capacidade de 21 MW.

A produção de eletricidade por meio de células fotovoltaicas é uma alternativa para produzir energia limpa em diversas regiões do planeta. Entende-se por células fotovoltaicas dispositivos capazes de produzir fotocorrente através da absorção da luz solar. A busca por maiores eficiências incentivou pesquisas e estudos em novas tecnologias para produzir dispositivos fotovoltaicos com diferentes estruturas na conversão da luz solar em energia elétrica.

O desafio é desenvolver um método de produzir células solares mais baratas e simples. O método de produção ideal seria a deposição de eletrodos padrões e semicondutores em folhas de plásticos ou metais em máquinas semelhantes às aquelas utilizadas em filmes fotográficos ou impressão de jornais. Os semicondutores orgânicos, ou seja, os polímeros conjugados, que podem ser dissolvidos em solventes comuns e posteriormente depositados por *spin-coating* ou simplesmente pintados sobre substratos, são opções bem promissoras para esta aplicação.

A possibilidade de criação de células fotovoltaicas de terceira geração a custos menores, em comparação às células atuais baseadas em silício, amplia a possibilidade de uso das células fotovoltaicas na captação de luz para a geração de energia elétrica tornando-as economicamente mais competitiva e aumentando a participação da energia solar como geradores de eletricidade na matriz energética de qualquer localidade.

A terceira geração de células fotovoltaicas baseia-se no uso de diversas tecnologias como a utilização de material orgânico em sua composição, pontos quânticos, células solares sensibilizadas por corante, células multicamadas, células de portadores quentes, etc. [4]-[5], procurando uma melhor eficiência de conversão de potência em comparação com as tecnologias baseadas no silício (primeira geração) e filmes finos inorgânicos (segunda geração).

As células fotovoltaicas de terceira geração baseadas no uso de material orgânico em sua camada ativa têm vida útil menor devido à séria degradação em comparação com as células que utilizam o silício em sua estrutura. A degradação acelerada está relacionada à ação, principalmente, dos raios ultravioleta, do ar e da umidade (vapor d'água) prejudiciais à

compostos orgânicos [6]. Sua eficiência também é menor devido à baixa mobilidade eletrônica característica dos materiais que constituem a camada ativa [7].

Enquanto os semicondutores inorgânicos são quimicamente estáveis, insensíveis ao ambiente em que está inserido e à luz, nos dispositivos orgânicos, as camadas ativas de polímeros semicondutores, os eletrodos inorgânicos e as interfaces entre ambos são passíveis de degradação [8]. A umidade favorece a reação eletroquímica entre as interfaces do dispositivo, o oxigênio aumenta a função trabalho dos metais e provoca a oxidação e a luz acelera a fotodegradação em semicondutores orgânicos.

Os três mecanismos físicos que a degradação pode causar são a perda da conjugação e a deterioração irreversível das camadas orgânicas ativas; perda das propriedades condutivas da interface; e desintegração mecânica do dispositivo, que mudam as propriedades elétricas do dispositivo.

Diversas alternativas estão sendo estudadas em diferentes pesquisas para diminuir os efeitos das ações degradantes. O uso de diferentes tipos de eletrodos de forma a promover maior estabilidade na interface entre os eletrodos e a camada ativa do dispositivo [6], o encapsulamento dos dispositivos para atenuar a ação do oxigênio são exemplos de esforços para aumentar a vida útil das células fotovoltaicas orgânicas.

Outra forma de atenuar a ação dos degradadores é filtrar ondas eletromagnéticas no espectro dos raios ultravioleta, que apresentam altos níveis de energias que não são aproveitadas nas células solares, e converte-los em ondas de menores energia, por exemplo, no espectro da luz visível que são facilmente convertidos em energia elétrica. Para obter-se esse efeito de filtro, conhecido como *Luminescent Down Shifting Effect* (LDS), é aplicado material luminescente na forma, por exemplo, de corantes. Existem estudos em andamento que propõem a mistura de corantes orgânicos comerciais para se obter maiores eficiências e durabilidade de células solares orgânicas [9].

Estudos para aumentar a durabilidade e desempenho também abrangem o uso de Pontos Quânticos (*Quantum Dots*) como parte do dispositivo fotovoltaico. Pontos Quânticos são materiais semicondutores em escala nanométrica, que pela sua alta razão superfície/volume possuem propriedades ópticas e elétricas melhoradas, apresentando interessantes resultados quando aplicado em dispositivos ópticos.

Três estratégias são propostas para incorporar QDs em células solares; (1) usar os QDs para sensibilizar os semicondutores de banda larga; (2) colocar os QDs em contato direto com polímeros condutores de elétrons e, ou buracos; e (3) formar matrizes de QDs onde

os QDs são acoplados eletronicamente para permitir uma condutividade eficiente de elétrons / buracos [4].

Uma das principais características dos pontos quânticos é sua propriedade na absorção e transmissão de luz o que o torna candidato a atuar como camada LDS em dispositivos fotovoltaicos. Há pesquisas em andamento sobre a eficiência de nanopartículas de CdTe, CdS, CdSeS/ZnS e nanopartículas de grafeno em células fotovoltaicas [10]–[13]. Todos têm mostrado resultados animadores sobre sua aplicação como camada LDS.

O objetivo deste trabalho, é a aplicação de uma camada que atue como um filtro atenuando as ações nocivas e ao mesmo tempo procurando aumentar a eficiência absorvendo ondas eletromagnéticas no espectro do ultravioleta e emitindo no espectro da luz visível [12].

O presente trabalho será apresentado segundo a seguinte estrutura: no Capítulo 2 é apresentado o referencial teórico com os assuntos relevantes; o Capítulo 3 é listado a relação de materiais utilizados para a síntese das nanopartículas de Sulfeto de Cádmio (CdS) e Sulfeto de Cádmio encapsulado em Sulfeto de Zinco (CdS/ZnS) e descrito os procedimentos metodológicos na produção e caracterização óptica das nanopartículas, e produção dos dispositivos fotovoltaicos e caracterização elétrica dos mesmos; no Capítulo 4 são analisados e discutidos os resultados obtidos comparando-os aos artigos relevantes ao assunto; no Capítulo 5 são feitas as considerações finais e apresentados as conclusões; no Capítulo 6 estão as referências que embasaram o trabalho.

1.1. Objetivos;

1.1.1. Objetivo geral.

Estudar a eficácia de filmes de nanocristais de Sulfeto de Cádmio (CdS) e Sulfeto de Cádmio encapsulado em Sulfeto de Zinco (CdS/ZnS) como camada *Luminescence Down Shifting Effect* (LDS) para aumentar a eficiência e durabilidade de dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

1.1.2. Objetivos específicos.

Para cumprir o objetivo geral do projeto, é necessário atingir os objetivos específicos que são:

- Estudar as células fotovoltaicas, sua fundamentação teórica, seu funcionamento, arquiteturas e estruturas.

- Sintetizar materiais para camada LDS
- Caracterizar opticamente os materiais sintetizados
- Montar dispositivos fotovoltaicos orgânicos compostos de Poli(3-hexil)tiofeno e 1-(3-metoxycarbonil)-propil-1-fenil-[6,6]C61 (P3HT:PCBM) e utilizar CdS/ZnS como camada filtro e LDS
- Realizar caracterizações elétricas e ópticas dos dispositivos com e sem camada LDS

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção será feita a apresentação dos conceitos teóricos que embasam os objetivos e métodos aplicados neste trabalho.

2.1. Efeito fotoelétrico

O efeito fotoelétrico foi descoberto por Heinrich Hertz em 1887 enquanto realizava experimentos na tentativa de confirmar a existência de ondas eletromagnéticas que comprovariam a teoria ondulatória de Maxwell [14], [15]. Durante suas experiências, utilizando um circuito sintonizado à um centelhador, observou que a luz ultravioleta facilitava a produção de centelhas.

Philipp Lenard, um dos assistentes de Hertz, observou que partículas negativas eram emitidas quando se incidia luz em uma superfície metálica e que estas apresentavam a mesma razão entre carga e massa medido por Thompson em seus estudos com raios catódicos, ou seja, as partículas desprendidas pela ação da luz eram elétrons.

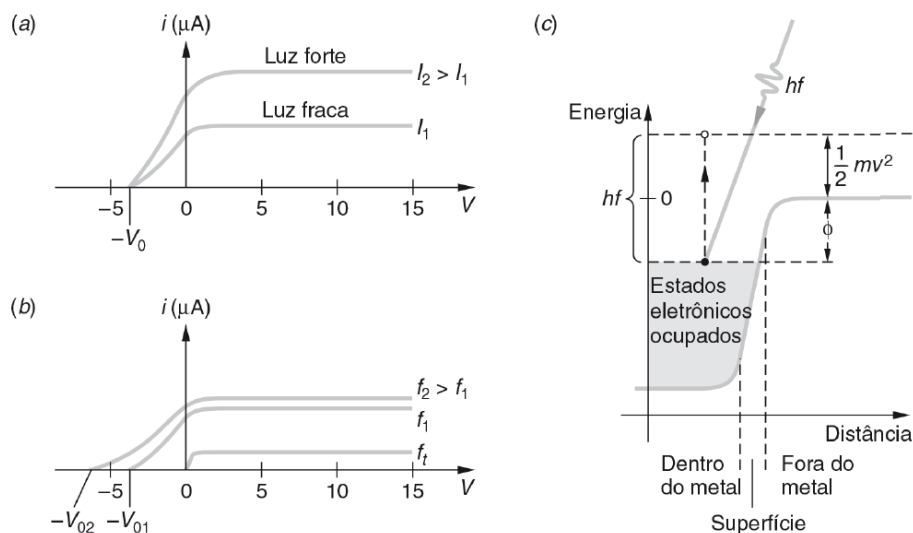


Figura 2 - (a) foto corrente i em função da tensão do anodo V para uma luz de frequência e duas intensidades I_1 e I_2 , com $I_2 > I_1$. A tensão de corte V_0 é a mesma nos dois casos. (b) Para I constante e duas frequências f_1 e f_2 , com $f_2 > f_1$, a interpretação de Einstein do efeito fotoelétrico sugere que o valor absoluto da tensão de conte deve ser maior para f_2 , e que deve haver uma frequência de corte f_t abaixo da qual não são emitidos elétrons. (c) Energia potencial dos elétrons nas proximidades da superfície de um metal. Um elétron do metal com a maior energia hf . (ou $h\nu$)

Fonte: [14]

Aplicando diferentes intensidades de luz Lenard concluiu que quanto maior a intensidade de luz incidente, maior é a quantidade de elétrons emitidos conforme visto na Figura 2. Entretanto, a intensidade da luz não alterava a velocidade dos elétrons emitidos, contrariando

o senso comum baseado na mecânica clássica que esperava velocidades maiores para intensidades maiores. A explicação de Einstein para esse fenômeno estava na Lei de Planck de quantização de energia no problema do corpo negro. Para Einstein a quantização de energia se aplica a luz universalmente.

A Lei de Planck assumiu que a energia de uma radiação é um múltiplo inteiro de sua frequência, que pode ser expressa segundo a equação (1).

$$E = h \cdot \nu, \quad (1)$$

onde h é a constante de Planck que tem o valor igual a $6,6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

Einstein sugeriu que o efeito fotoelétrico dependia da emissão de um elétron quando este fosse atingido por uma partícula com energia suficiente para arrancar o elétron da superfície do metal. Posteriormente, à partícula deu-se o nome de *fóton*.

Segundo a lei da conservação da energia, a energia cinética do elétron emitido é expressa pela equação (2):

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = h \cdot \nu - \Phi, \quad (2)$$

Φ é chamada de função trabalho e é característico de cada material.

2.2. Efeito fotovoltaico

Em 1839, o físico francês Alexandre Edmond Becquerel observou, experimentalmente, a geração de tensão e corrente ao iluminar um dos eletrodos conectados à uma solução eletrolítica. O fenômeno ficou conhecido como efeito fotovoltaico. Devido a esse experimento, o efeito fotovoltaico também é conhecido como "efeito Becquerel".

Diferente do efeito fotoelétrico onde a luz incidente ejeta elétrons para fora da superfície externa do metal, no efeito fotovoltaico o fóton faz com que o elétron saia da banda de valência para a banda de condução, ultrapassando a banda proibida, típica nos materiais semicondutores. A energia necessária para o salto entre bandas é quantizada como no efeito fotoelétrico o que leva à confusão dos dois fenômenos.

Para melhor compreensão do efeito fotovoltaico é necessário conhecer os principais conceitos sobre as propriedades elétricas dos materiais.

2.3. Propriedades Elétricas dos Materiais

Uma das principais características elétrica de um material diz respeito a sua facilidade em transmitir correntes elétricas. Um dos principais parâmetros para a caracterização elétrica de materiais é a resistividade elétrica. A resistividade elétrica independe da geometria da amostra, ou seja, a resistividade é uma característica intrínseca ao material.

A resistividade do material é medida conforme a lei de Ohm, dada pela equação (3):

$$\rho = \frac{V.A}{I.L}, \quad (3)$$

onde: V é a diferença de potencial aplicada; A representa a área seccional transversal por onde a corrente atravessa; I é a corrente aplicada; e L é a distância entre os dois pontos onde a voltagem é medida.

Uma corrente elétrica é o resultado do movimento de partículas eletricamente carregadas em resposta a forças atuantes a partir da aplicação de campo elétrico externo. As partículas positivamente carregadas são aceleradas na direção do campo enquanto as partículas carregadas com carga negativa são aceleradas na direção oposta.

Neste trabalho será considerado somente a condução eletrônica que é a corrente de origem a partir do fluxo de elétrons, ignorando os movimentos resultantes de íons carregados denominados condução iônica.

Em sólidos a condutividade elétrica está relacionada com a temperatura e é possível distinguir dois tipos de materiais segundo a relação com a temperatura.

Como observado na Figura 3, em um condutor metálico a condutividade diminui à medida que a temperatura aumenta, e em um semicondutor a condutividade aumenta quando a temperatura aumenta.

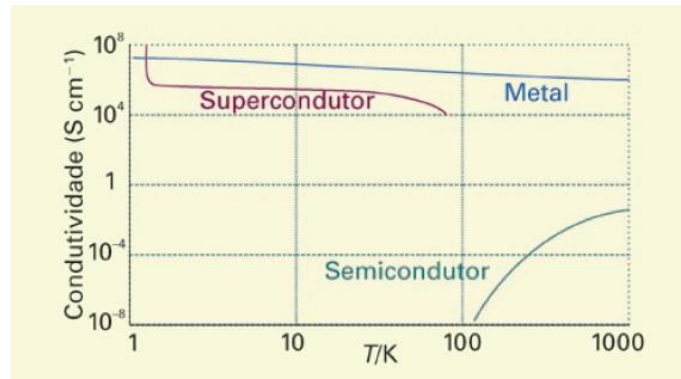


Figura 3 - a variação da condutividade elétrica de uma substância com a temperatura é a base de sua classificação como um condutor metálico, um semicondutor ou um supercondutor. A condutividade é expressa em Siemens por metro (S m⁻¹, ou como S cm⁻¹), em que 1 S = 1 Ω⁻¹ (a resistência é expressa em ohms, Ω).

Fonte: [16].

Para melhor compreensão das propriedades elétricas será explicado a seguir a estrutura de bandas de energias dos materiais.

2.4. Estrutura das Bandas de Energia

A distribuição dos elétrons é o aspecto principal que determina as propriedades elétricas dos sólidos.

Um elétron em um átomo isolado tem estados quântico com níveis de energia discretos e quantizados. Em um átomo com grande número de elétrons, o estado fundamental se forma com a distribuição dos elétrons, inicialmente, pelas camadas mais baixas de energia obedecendo o Princípio de Exclusão de Pauli, que estipula que cada estado eletrônico pode comportar um número máximo de dois elétrons com spins opostos, ocupando o estado logo acima quando o estado mais baixo ficar totalmente ocupado. Ao aproximarmos átomos inicialmente isolados haverá interação entre estes provocando uma pequena perturbação em seus níveis de energia. Ao aproximar um elevado número de átomos haverá considerável número de níveis próximos uns dos outros, formando uma banda de energia quase contínua.

A Figura 4 ilustra a variação das energias dos estados eletrônicos.

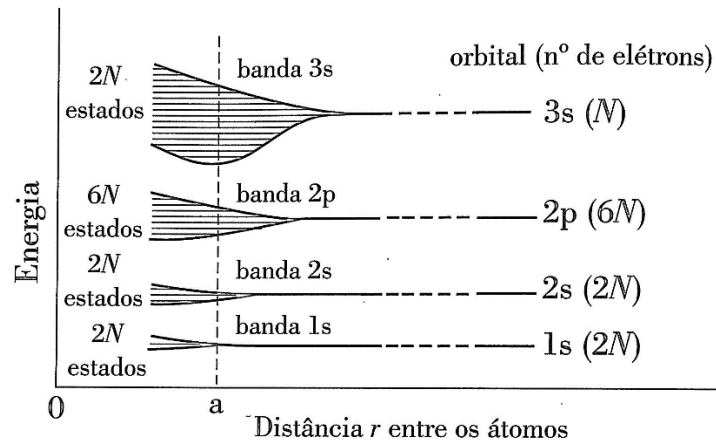


Figura 4 – Formação de bandas de níveis de energia devido à aproximação dos átomos em um sólido

Fonte: [15]

Em cada banda o nível de energia é discreto, entretanto, a diferença de energia entre os estados vizinhos é muito pequena permitindo a representação convencional da banda de energia conforme demonstrado na Figura 5.

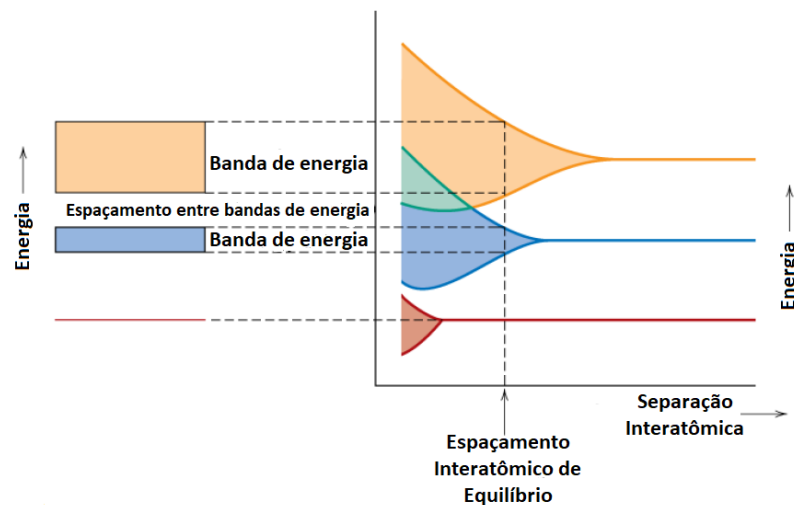


Figura 5 – Do lado esquerdo da figura a representação convencional da estrutura da banda de energia eletrônica para um material sólido na separação Inter atômica de equilíbrio. Do lado direito, a energia eletrônica em função da separação Inter atômica para um agregado de átomos, ilustrando como é gerada a estrutura da banda de energia na separação de equilíbrio representado pelo lado esquerdo.

Fonte: adaptado de [17]

Os elétrons somente podem ocupar estados cuja energia está localizada em uma das bandas. Não há estados eletrônico entre as bandas de energia. Estas regiões entre as bandas de energia são chamadas faixas proibidas, ou *band gap*.

Foi exposto anteriormente que o estado fundamental é obtido com o preenchimento de elétrons nos níveis de energia mais baixo e ocupando as bandas logo acima

quando o estado estiver totalmente ocupado, a condutividade elétrica dos materiais está relacionada à existência de elétrons livres na última banda ocupada. Em materiais condutores, geralmente metais, é possível alterar os estados dos elétrons através de um campo elétrico, gerando corrente elétrica, devido ao fato de que a última camada não estar totalmente ocupada. Entretanto, para que os elétrons deixem a banda inferior (chamada de banda de valência) para ocupar banda superior (chamada de banda de condução) é necessário que a energia seja suficiente para superar as *band gaps* (faixas proibidas).

Nos materiais isolantes, a última camada encontra-se totalmente ocupada impossibilitando que os elétrons mudem de bandas. Os materiais semicondutores serão descritos na próxima seção.

2.5. Materiais Semicondutores

Nos materiais semicondutores a banda de condução está totalmente ocupada em seu estado fundamental, como nos materiais isolantes. Materiais com *band gap* até 3,0 eV são considerados semicondutores [15], [17] enquanto nos materiais isolantes o *band gap* é superior a este valor.

As mudanças dos elétrons da banda de valência para a banda de condução deixam espaços vazios, conhecidos com buracos, com comportamento de portadores de carga positiva na banda de valência. Os buracos na banda de valência e os elétrons na banda de condução sob a ação de um campo elétrico promove corrente elétrica devido a mobilidade dos buracos e elétrons.

Alguns materiais como o silício (Si) e o germânio (Ge) são conhecidos como semicondutores intrínsecos. Nesses elementos, a concentração de elétrons na banda de condução varia fortemente com a temperatura, e essa dependência faz com que os semicondutores intrínsecos sejam utilizados em poucos dispositivos.

A condutividade em semicondutores pode ser alterada adicionando outros elementos, conhecidos como impurezas, que possibilitam produzir vários dispositivos a partir de um único material semicondutor. O processo de adicionar impurezas aos materiais semicondutores é conhecido como dopagem e os materiais resultantes desse processo são chamados de semicondutores dopados ou extrínsecos.

Caso os elementos dopantes, como o Índio (In), consigam capturar elétrons da banda de valência serão produzidos buracos que permitirão os movimentos dos elétrons

livres restantes. Esse tipo de dopagem dá origem aos semicondutores tipo p, onde p indica que o buraco tem carga positiva.

Outra forma de dopagem é adicionar elementos que geram elétrons em abundância, como o Fósforo (P), que ocupam as bandas que se encontravam vazias, dando origem aos semicondutores do tipo n. A Figura 6 ilustra o fenômeno.

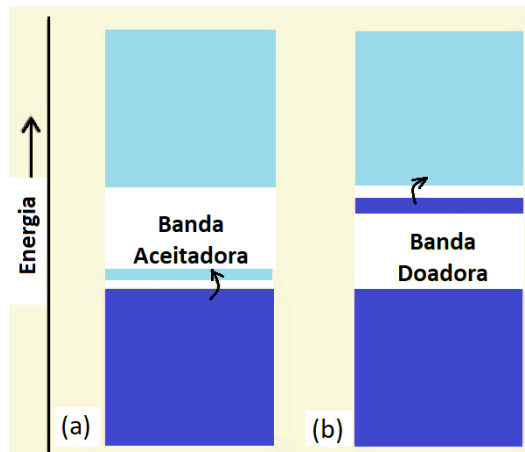


Figura 6 – (a) um dopante com menos elétrons do que o material original pode formar uma banda estreita que aceita elétrons da banda de valência. Os buracos nesta banda são móveis e a substância é um semicondutor do tipo p. (b) Um dopante com mais elétrons do que o material original forma uma banda estreita que pode fornecer elétrons à banda de condução. Os elétrons supridos são móveis e a substância é um semicondutor do tipo n.

Fonte: adaptado de [16].

2.6. Propriedades Ópticas dos Materiais

Materiais expostos à radiação eletromagnética, em especial à luz visível respondem com comportamentos distintos segundo os materiais. As propriedades ópticas são as que caracterizam como os materiais respondem a uma radiação externa, emitindo, absorvendo, refletindo ou alterando a polarização da luz [15].

Como visto anteriormente, a luz é constituída de fótons, com comportamento de partículas energéticas que se propaga no espaço, gerando campo elétrico (E) e magnéticos (H) oscilantes, perpendiculares entre si.

Além de se comportar como partícula, a luz tem como característica um comprimento de onda, λ (nm), uma amplitude (A), uma frequência (ν), e se desloca, no vácuo, a uma velocidade (c) igual a 300 mil quilômetros por segundo. A equação (4) demonstra a relação entre as grandezas:

$$\lambda = c \cdot \frac{1}{\nu}. \quad (4)$$

Isolando a frequência ν da equação (4), é possível reescrever a equação de uma nova forma como mostrado na equação (5):

$$\nu = c \cdot \frac{1}{\lambda} = c \cdot \bar{\nu}, \quad (5)$$

$\bar{\nu}$ é conhecido como número de onda.

As frequências das radiações eletromagnéticas abrangem uma faixa muito larga e são classificadas como raios γ , raios X, ultravioleta (UV), visível, infravermelho (IV), micro-ondas e ondas de rádio conforme Figura 7. A luz visível corresponde a uma faixa muito estreita do espectro eletromagnético, compreendido entre 400 nm e 700 nm.

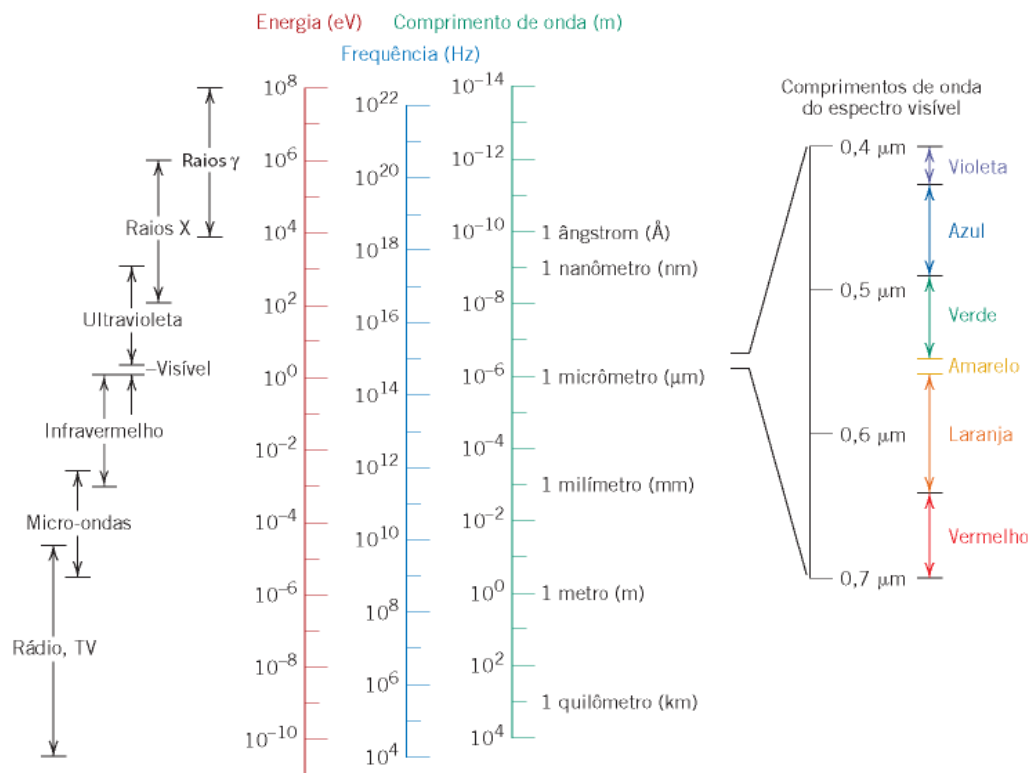


Figura 7 – Espectro da radiação eletromagnética, incluindo as faixas de comprimentos de onda para várias cores no espectro visível.

Fonte: [17]

Quando a luz passa de um meio para outro como, por exemplo, os raios solares entrando na atmosfera da Terra, ou raios solares do ar atmosférico para o oceano, vários fenômenos ocorrem. Parte da radiação luminosa poderá ser transmitida através do meio, uma

parcela será absorvida, e outra será refletida na interface entre os dois meios. A intensidade I_0 do feixe inicial incidente à superfície do meio sólido deve ser igual à soma das intensidades dos feixes transmitido, absorvido e refletido, representado por I_T , I_A e I_R , respectivamente; ou seja:

$$I_0 = I_T + I_A + I_R. \quad (6)$$

A intensidade da radiação é expressa em watts por metro quadrado. A unidade watt corresponde a quantidade de energia transmitida (ou absorvida) expressa em joules (J) em um segundo (s). Portanto, a intensidade da radiação corresponde a energia que está sendo transmitida por unidade de tempo através de uma área unitária perpendicular à direção de propagação.

Também pode ser expresso por:

$$T + A + R = 1, \quad (7)$$

onde: T , A e R representam, respectivamente, a transmitância (I_T / I_0) a absorbância (I_A / I_0) e a refletância (I_R / I_0), ou seja, as frações da luz incidente que são transmitida, absorvida e refletida por um material. A soma dessas frações deve ser igual a 1, uma vez que toda a luz incidente é transmitida, absorvida ou refletida.

2.6.1 Refração

O fenômeno da refração relacionada a variação da velocidade de propagação da luz ao mudar de um meio para outro. Devido ao seu caráter eletromagnético, quando a luz atravessa um meio material, a luz interage com os elétrons dos átomos e moléculas existentes no meio material, alterando sua velocidade [18]. Quanto maior a densidade devido a concentração de átomos, maior será o efeito da refração.

O índice de refração η de um material é definido pela razão entre a velocidade da luz (c) no vácuo e a velocidade da luz no meio (v).

$$\eta = \frac{c}{v}. \quad (8)$$

As velocidades da luz no vácuo e no ar diferem apenas na sexta casa decimal, portanto, podem ser consideradas iguais.

A velocidade - v é definida segundo a equação:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon \cdot \mu}}, \quad (9)$$

onde: ε e μ são, respectivamente, a permissividade e a permeabilidade da matéria em questão.

Temos das equações (8) e (9):

$$\eta = \frac{c}{v} = \sqrt{\varepsilon_r \cdot \mu_r}, \quad (10)$$

onde: ε_r e μ_r são a constante dielétrica e permeabilidade magnética relativa, respectivamente.

Como a maioria das substâncias é levemente magnética pode-se admitir que:

$$\eta \cong \sqrt{\varepsilon_r}. \quad (11)$$

Quando a luz troca de meio com índices de refrações diferentes, por exemplo, do ar ($\eta = 1$) para a água ($\eta = 1,33$), a redução de velocidade é acompanhada de mudança de direção de propagação, conforme a **Figura 8**. Ambos os feixes ficam no mesmo plano, e os ângulos de incidência (θ_1) e de refração (θ_2), em relação à normal, estão correlacionados pela seguinte equação (12):

$$\eta_1 \cdot \text{sen}\theta_1 = \eta_2 \cdot \text{sen}\theta_2. \quad (12)$$

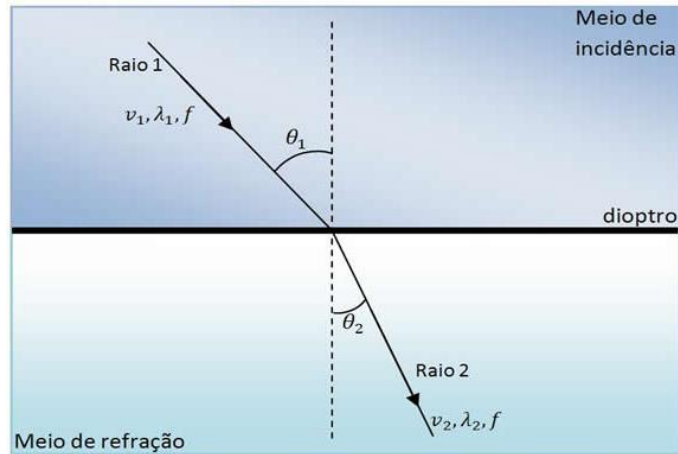


Figura 8 – Mudança de direção de um feixe de luz ao mudar de meio

Fonte: [19]

2.6.2. Reflexão

Ao passar de um meio para outro com índice de refração diferente, parte da radiação luminosa é dispersa na interface entre os meios. Esse fenômeno é conhecido como Reflexão e implica em um processo de interação entre o fóton com a interface que leva a sua reemissão para o espaço com o mesmo ângulo de incidência.

Quando a superfície é plana, ou perfeitamente, espelhada, a reflexão é denominada especular, por outro lado, sendo a superfície irregular, a reflexão ocorre em todas as direções e torna-se difusa. Se parte da radiação luminosa for absorvida, somente a parte não absorvida será refletida, dando origem as cores. Portanto, as cores observadas por transmissão ou reflexão da luz branca sempre representará o complemento da luz que não foi absorvida [18].

A refletividade R representa a fração da luz incidente que é refletida na interface, ou seja,

$$R = \frac{I_R}{I_0}, \quad (13)$$

onde I_R e I_0 são as intensidades refletida e incidente, respectivamente. Caso a incidência seja perpendicular à superfície, a refletividade é expressa por:

$$R = \left(\frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_2 + \eta_1} \right)^2, \quad (14)$$

onde η_1 e η_2 são os índices de refração dos dois meios. Quando a incidência não for normal à superfície, R dependerá do ângulo de incidência da luz.

Quando a luz é transmitida do vácuo, ou do ar, para o interior de um sólido s , temos:

$$R = \left(\frac{\eta_s - 1}{\eta_s + 1} \right)^2. \quad (15)$$

Quanto maior for o índice de refração do sólido, maior refletividade. Da mesma forma que o índice de refração depende do comprimento de onda da luz incidente, a refletividade também varia em função do comprimento de onda. As perdas por reflexão para lentes e outros instrumentos ópticos são minimizadas significativamente recobrando a superfície refletora com camadas muito finas de materiais dielétricos [17].

2.6.3. Absorção

A absorção de um fóton de luz está relacionada com a existência de níveis de energia ou de estados eletrônicos na matéria e ocorre pela excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Para que isso ocorra é preciso que o elétron ultrapasse a banda proibida, *band gap* (E_g) conforme a Figura 9.

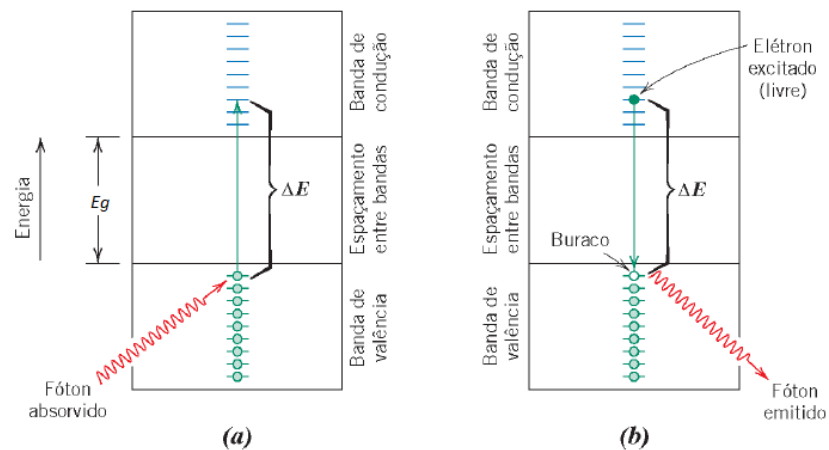


Figura 9 – (a) Mecanismo de absorção de fótons para materiais não metálicos em que um elétron é excitado através do espaçamento entre bandas, deixando para trás um buraco na banda de valência. A energia do fóton absorvido é ΔE , necessariamente maior que a energia do espaçamento entre as bandas, E_g (b) Emissão de um fóton de luz por uma transmissão eletrônica direta através do espaçamento entre bandas

Fonte: [17]

Em se tratando da luz visível, que tem o espectro entre 400 nm e 700 nm, a energia máxima do *band gap* para que seja possível a absorção da luz visível, a partir das equações (1) e (5), é:

$$E_{g(\text{máx})} = \frac{hc}{\lambda_{\text{min}}} = \frac{(4,13 \times 10^{-15} \text{ eVs})(3 \times 10^8 \text{ m/s})}{400 \times 10^{-9}} = 3,1 \text{ eV} .$$

O resultado indica que nenhuma luz visível será absorvida por materiais não metálicos que possuam E_g maior que 3,1 eV.

Por outro lado, como o comprimento de onda máximo da luz visível é de 700 nm, o cálculo do nível de energia mínimo do *band gap* para que exista a absorção da luz visível é:

$$E_{g(\text{mín})} = \frac{hc}{\lambda_{\text{máx}}} = \frac{(4,13 \times 10^{-15} \text{ eVs})(3 \times 10^8 \text{ m/s})}{700 \times 10^{-9}} = 1,8 \text{ eV} .$$

Esse valor significa que a luz visível é absorvida por transições eletrônicas da banda de valência (ou HOMO, para materiais orgânicos) para a banda de condução (LUMO, para materiais orgânicos) nos materiais semicondutores que possuam E_g menores que 1,8 eV.

Caso existam impurezas ou defeitos eletricamente ativos estiverem presentes, podem resultar em níveis eletrônicos dentro do *band gap* semelhantes aos níveis doador-receptor, entretanto, estes se localizam mais próximos ao centro do *band gap*.

O registro da absorção da luz é feito através de um gráfico, chamado espectro, que apresenta valores de absorbância no eixo da ordenada e comprimento de onda na abcissa. Esses estados são resultantes da distribuição dos elétrons nos átomos ou nas ligações químicas e envolvem os orbitais moleculares.

2.6.4. Transmissão

A transmissão da luz ocorre através de meios transparentes. A fração de luz incidente que é transmitida através do meio transparente depende das perdas na forma da luz refletida e absorvidas pelo meio. Relembrando que a soma da fração refletida, absorvida e transmitida é igual a um.

A Figura 10 ilustra a variação da fração de luz que é refletida, absorvida e transmitida através de um meio transparente (vidro verde) em função do comprimento de onda.

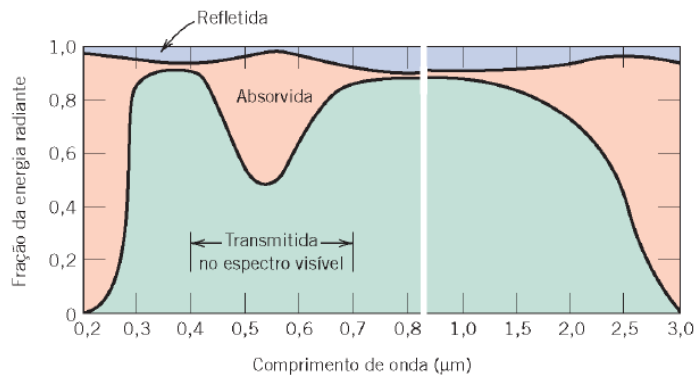


Figura 10 - representação das frações de luz refletida, absorvida e transmitida através de vidro verde

Fonte: [17]

2.7. Células Fotovoltaicas

O funcionamento das células fotovoltaicas baseia-se na geração de cargas elétricas através da absorção da luz solar pelo material semicondutor e a separação destas cargas dentro do semicondutor. Este princípio é a primeira fase para o aproveitamento em um circuito elétrico.

A eficiência de uma célula solar está diretamente relacionada com o espectro de emissão do Sol, como pode ser visto na Figura 11.

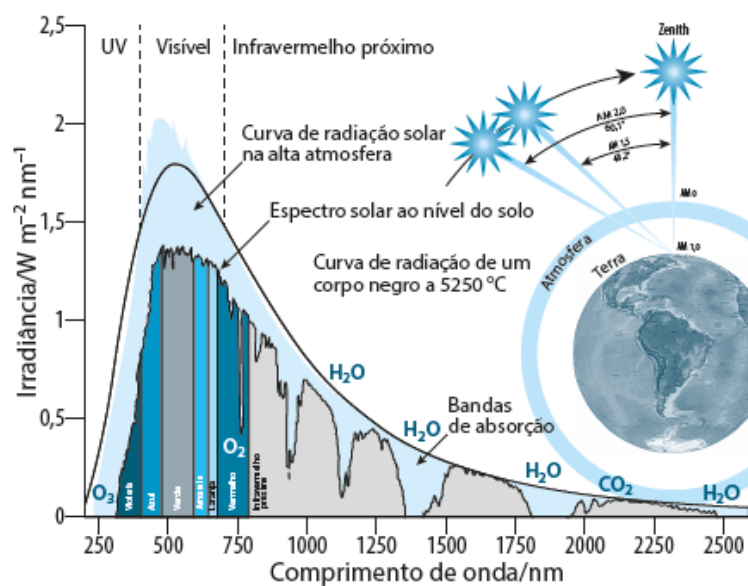


Figura 11 - Espectro típico de irradiância solar

Fonte: adaptado de [18]

A curva de irradiação é semelhante ao de um corpo negro aquecido a 5250°C. O espectro representa a região do visível (de 400 nm a 760 nm) com um máximo de irradiação entre 500 nm e 700 nm, diminuindo na região do infravermelho [18].

A intensidade da luz que chega à superfície depende do caminho percorrido através da massa de ar atmosférico (*air mass*, AM) que depende do ângulo de inclinação do Sol (ϕ), e expresso por: $AM = 1 / \cos \phi$.

Quando a medição é realizada na superfície da Terra e o Sol está perpendicularmente alinhado com o planeta o valor de AM é igual a 1, quando o alinhamento está a 48,2° o valor de $AM = 1,5$, correspondendo a uma irradiação de aproximadamente $1,0 \text{ kWm}^{-2}$. O padrão de iluminação corresponde à $AM = 1,5$ é adotado como referência na comparação de células solares [18].

2.8. Células Fotovoltaicas Orgânicas

Nas células fotovoltaicas orgânicas, no lugar de materiais semicondutores inorgânicos, são utilizados polímeros semicondutores com propriedades doadoras e receptoras de elétrons. Existem polímeros que podem ser excitados com fótons, gerando uma separação de cargas através do nível ocupado mais elevado do orbital molecular (HOMO), equivalente à banda de valência, e o nível desocupado mais baixo do orbital molecular (LUMO), equivalente à banda de condução. A separação de cargas injeta elétrons no LUMO e deixa buracos no HOMO, formando pares (buraco-elétron) conhecidos como éxcitons.

A absorção de um fóton por um semicondutor orgânico resulta na formação de um éxciton (um par de elétrons e buracos). A distância que um éxciton pode difundir antes de relaxar é de cerca de 10 nm na maioria dos polímeros semicondutores. Assim, é crítico que o éxciton gerado alcance a interface doador/aceitador, onde pode ser dissociado em cargas [20].

Como a tendência desses pares é recombinar-se, é necessário colocar dois eletrodos formados por materiais condutores com funções de trabalho distintas, como o óxido de estanho dopado com índio (ITO) e o alumínio (Al). Assim o campo elétrico criado, entre os eletrodos, irá atrair o elétron para o Al e o buraco para o ITO. Em virtude das funções trabalho distinta, cria-se uma diferença de potencial ou campo elétrico entre os dois eletrodos, provocando a migração de cargas positivas (buracos) para o eletrodo doador (Al) e a migração de elétrons para o eletrodo receptor (ITO), gerando assim, uma corrente [18]. O fenômeno pode ser observado na Figura 12.

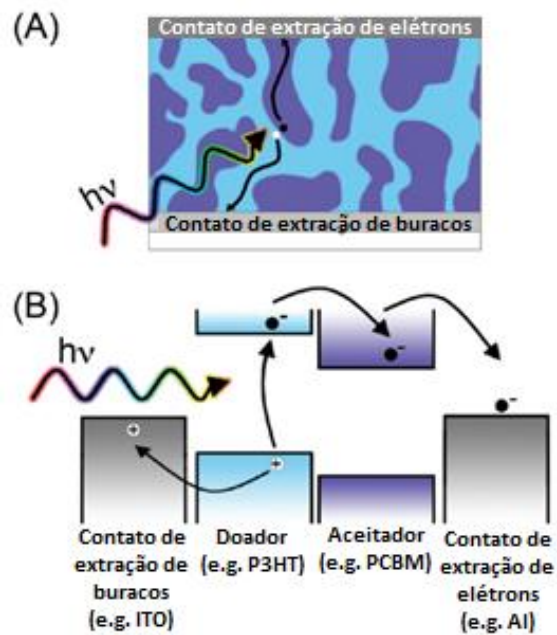


Figura 12 - (A) esquematização de uma estrutura típica (B) ilustração do diagrama de energia do princípio geral de operação

Fonte: adaptado de [20]

Neste tipo de célula, construído com uma camada simples de polímero semiconductor, o rendimento é muito baixo ($< 0,1\%$) devido ao fato de que o campo elétrico gerado pelos eletrodos não é suficiente forte para evitar a recombinação dos éxcitons. Para uma boa absorção de luz a espessura da camada polimérica na célula deve ser no mínimo de 100 nm, entretanto, a difusão dos éxcitons nos polímeros orgânicos tem percurso na ordem de 10 nm. Como a espessura mínima da camada polimérica é muito maior que o percurso médio somente uma fração muito pequena de éxciton consegue chegar à interface dos eletrodos. Pesquisadores procuram combinar várias camadas de diferentes polímeros e agentes doadores e receptores na tentativa de aumentar a eficiência das células melhorando a separação de cargas e evitando sua recombinação.

Uma arquitetura amplamente estudada de célula fotovoltaica orgânica tem como estrutura Vidro/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al [21]–[24] conforme Figura 13.

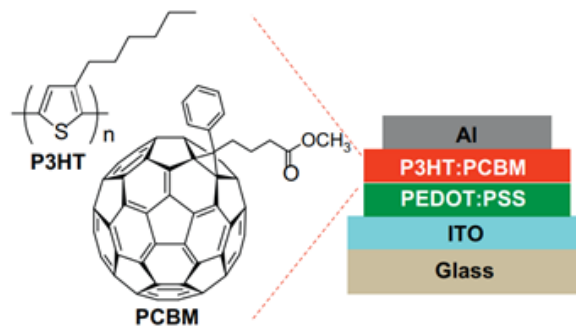


Figura 13 - Estrutura do dispositivo e estrutura química

Fonte: adaptado de [25]

A Figura 14 demonstra os níveis de energia do dispositivo e o modelo da banda de energia.

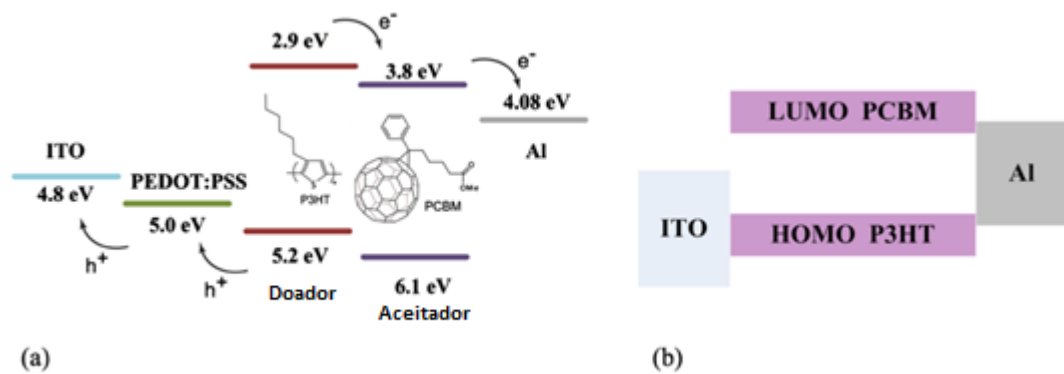


Figura 14 - (a) esquema dos níveis de energia; (b) modelo do dispositivo

Fonte: adaptado de [26]

No início da década de 1970 Fujishima e colaboradores desenvolveram uma célula foto eletroquímica utilizando a foto excitação de um eletrodo de TiO_2 [18]. O rendimento da célula foi muito baixo pois o TiO_2 só absorve na região do ultravioleta. Para tentar superar essa dificuldade iniciaram-se experimentos utilizando corantes na superfície do TiO_2 procurando deslocar o espectro de absorção para a região da luz visível. Entretanto, mesmo com o uso dos corantes, os rendimentos foram abaixo de 1%.

Em 1991, os pesquisadores O'Regan e Grätzel substituíram os eletrodos de TiO_2 por nanopartículas de TiO_2 . Devido ao aumento da área superficial proporcionado pelas nanopartículas, o rendimento do dispositivo subiu para 7,9% dando início a uma nova linha de pesquisa.

2.8.1. Degradação das Células Fotovoltaicas Orgânicas

A desvantagem das células fotovoltaicas orgânicas é a menor vida útil devido à degradação na presença, principalmente, de umidade e oxigênio se comparados com células solares que utilizam Si em sua estrutura. A degradação nas células orgânicas está relacionada à perda da eficiência de conversão de potência e não necessariamente na degradação química dos componentes do dispositivo [6].

A presença de água (umidade) favorecerá a reação eletroquímica nas interfaces do dispositivo pois a água é um condutor iônico [27]. Em um ambiente úmido, a espessura do óxido que se forma em uma superfície, por exemplo, de alumínio é duplicada em relação a um ambiente livre de umidade. A umidade sido mencionada por desempenhar um papel importante na degradação de células fotovoltaicas orgânicas, particularmente aqueles com materiais hidrofílicos, como Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estirenosulfonato) (PEDOT: PSS) [6].

O papel do oxigênio na degradação das células fotovoltaicas orgânicas apresenta três efeitos: a oxidação; a foto-oxidação e química; e o aprisionamento de elétrons. As propriedades de transporte de elétrons do fulereno sofrem muito com a exposição ao oxigênio no ar. O oxigênio também aumenta as funções-trabalho dos metais formando dipolos de superfície, que deterioram o desempenho das células fotovoltaicas orgânicas.

A temperatura também pode interferir na degradação pois pode induzir a fusão, recristalização e até reações químicas dependendo da temperatura que se atinja. A presença de impurezas pode difundir e modificar o comportamento da junção ou reagir quimicamente, extinguir éxcitons ou aprisionar cargas livres [27].

A irradiação de luz normalmente acelera a degradação das células fotovoltaicas orgânicas de três maneiras distintas: Primeiro, o efeito térmico da irradiação de luz forte pode acelerar a degradação das células fotovoltaicas orgânicas conforme citado acima. Em segundo lugar, a irradiação de luz causa a fotodegradação de semicondutores orgânicos. E por último, a irradiação de luz acelera a difusão de oxigênio e água no volume da camada fotoativa [6].

2.8.2. Camada LDS

Células solares de primeira geração, baseadas em silício, tem baixo aproveitamento na conversão de luz do espectro abaixo de 500 nm, e fótons de baixos níveis de

energias não são absorvidos por essas células solares [12]. A eficiência de conversão de potência das células solares pode ser maior caso esses espectros da luz sejam aproveitados.

Uma estratégia para aumentar a eficiência e vida útil das células orgânicas é a adição de uma camada que converte fótons com altos níveis energéticos em níveis mais baixos, no espectro da luz visível, por exemplo, conhecido como LDS (*luminescence downshifting*) [9].

A camada é aplicada na parte de cima e possui material luminescente que absorve fótons de altas energias e reemite em menor energias. Como resultado mais pares elétrons-buracos são criados por número de fótons incidentes, gerando uma maior densidade de corrente em curto circuito.

Os materiais utilizados na camada de LDS devem satisfazer requisitos para maximizar os benefícios da sua aplicação. O material deve possuir alta transmitância e baixa dispersão, e ao mesmo tempo, ele precisa propiciar um ambiente ideal para a dissolução das espécies luminescentes [28].

A conversão de luz no espectro do ultravioleta para fótons no espectro do visível através de materiais luminescentes também tem sido usada para atenuar a degradação de materiais orgânicos sob irradiação de luz UV [29].

2.9. Pontos Quânticos

Sólidos maciços (*bulk*) são materiais de três dimensões pois não sofreram nenhum tipo de restrição durante sua formação. A medida que os materiais *bulk* têm suas dimensões reduzidas em escalas cada vez menores há a redução do número de átomos e conseqüentemente a diminuição dos estados energéticos, confinando elétrons e buracos.

Pontos Quânticos, em inglês *Quantum Dots* (QD), são cristais de materiais semicondutores, de tamanhos nanométricos, confinados em três dimensões onde o elétron comporta-se como uma partícula livre dentro de uma caixa nanométrica [18][4]. Os pontos quânticos apresentam comprimentos de onda e energias discretas, em função do número quântico n . No nível $n = 1$ o elétron é atraído pelo buraco, formando um par elétron-buraco conhecido como éxciton, e sua energia de confinamento é expressa de forma semelhante ao átomo de Bohr.

$$E_{\text{confinamento}} = \frac{h^2}{2a^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right], \quad (16)$$

onde: m_e é a massa do elétron, m_h é a massa do buraco e a corresponde ao raio do éxciton

O conceito de dualidade onda-partícula explica o comportamento dos portadores (de elétrons e buracos) em um nanocristal semiconductor. Em um semiconductor inorgânico, em estado bulk, elétrons da banda de condução (e buracos da banda de valência) movimentam-se livremente no cristal. A movimentação dos elétrons é uma combinação de ondas com comprimento de onda na ordem de nanômetros. Sempre que o tamanho de um cristal semiconductor se tornar próximo a esses comprimentos de onda, um elétron livre confinado nessa estrutura se comportará como uma partícula em uma caixa potencial [30].

As funções de ondas resultantes das soluções da equação de Schrödinger são estacionárias e se encontram confinadas no potencial, e as energias associadas a duas funções de onda distintas são diferentes e descontínuas. Isto significa que as energias das partículas não podem assumir qualquer valor arbitrário e o sistema exibe um espectro discreto de níveis de energia. O sistema é conhecido como "confinado quântico". Se todas as dimensões de um cristal semiconductor reduzirem para alguns nanômetros, o sistema resultante é chamado de "Ponto Quântico". A Figura 15 esquematiza a transição dos orbitais atômicos (s, p ou sp^3) sobre orbitais moleculares (σ, σ^*) para pontos quânticos e bandas de energia semicondutoras.

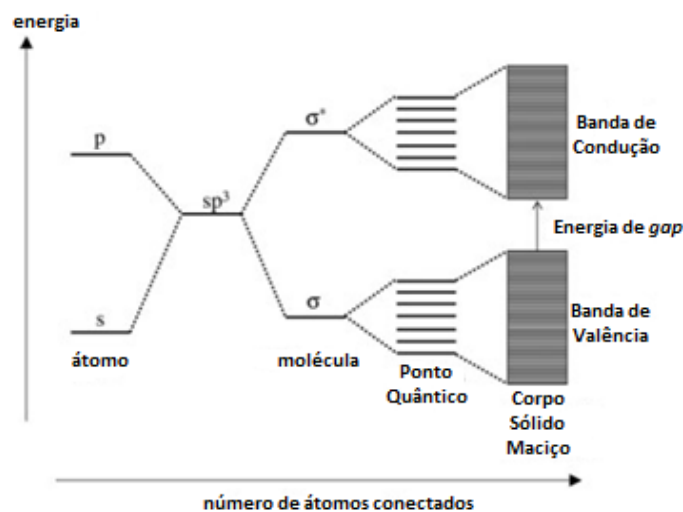


Figura 15 - Níveis de energia eletrônica em função do número de átomos ligados. Aumentando o número de átomos, os níveis discretos de energia dos orbitais atômicos se fundem em bandas de energia

Fonte: adaptado de [30]

O confinamento quântico, portanto, surge para dimensões menores que o raio de Bohr do éxciton, levando as funções de onda a serem mais confinadas o que resulta em mudanças associadas às propriedades eletrônicas e ópticas do nano material. As mudanças em suas propriedades são explicadas pelo aumento da relação entre área superficial e seu volume. Uma partícula menor (ou maior) resulta em um confinamento mais forte (ou mais fraco) que dá origem ao aumento (ou diminuição) do *band gap* e modifica a estrutura da banda do material. O resultado são mudanças na mobilidade eletrônica e massa efetiva, constante dielétrica relativa, propriedades ópticas, como a variação da cor de suspensões coloidais segundo o tamanho da partícula, aumento da fotoluminescência, foto emissão de UV etc. [31]. As alterações nas características dos materiais são explicadas pelo modelo atômico de Bohr. O raio de Bohr de um éxciton em um cristal pode ser tratado de maneira semelhante. Éxcitons têm seu próprio nível específico de energia e raio, e no caso em que o volume de cristal diminui para dimensão nanométrica, então o raio de éxciton se torna confinado [32].

O raio de Bohr é dado pela equação

$$a_o = \frac{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_o \cdot \hbar^2}{m_e \cdot e^2} . \quad (17)$$

Substituindo os termos pelas suas constantes, temos:

$$a_o = \frac{4 \times \pi \times 8,85419 \times 10^{-12} \times (1,05457 \times 10^{-34})^2}{9,10938 \times 10^{-31} \times (1,602176 \times 10^{-19})^2} = 5,2918 \times 10^{-11} m .$$

O raio de Bohr de um material semiconductor pode ser calculado pela equação:

$$a_B = \frac{\epsilon \cdot \hbar^2}{\mu \cdot e^2} , \quad (18)$$

onde: ϵ - permissividade dielétrica do semiconductor e μ - massa efetiva reduzida do elétron e buraco

A massa efetiva reduzida é calculada relacionando a massa do elétron e a massa do núcleo e é expressa segundo a equação (19).

$$\mu = \frac{m_e \cdot M}{m_e + M} . \quad (19)$$

Sendo m_e a massa do elétron e M a massa do núcleo do material.

2.10. Síntese de Pontos Quânticos

A síntese de QD monodispersos está dividida em duas fases: a nucleação rápida e crescimento lento dos QDs [33].

Os principais fatores que controlam a taxa de nucleação de nanocristais são: temperatura, tensão interfacial e o grau de saturação da solução. A nucleação pode ser finalizada por uma queda rápida na temperatura de reação induzida pela injeção rápida do precursor(es) para um solvente de coordenação a quente (método de injeção a quente), ou uma redução na concentração abaixo de um nível crítico. Após a nucleação, o crescimento nanocristalino começa com a adição molecular do(s) precursor(es) remanescente(s) em solução.

Em razão da alta razão entre superfície e volume, característicos em nanomateriais, surgem defeitos de vacância, ou superfície. Para compensar o surgimento desses defeitos é necessário o uso de reagentes de passivação superficial que melhoram o controle da nucleação e crescimento. Esses reagentes são conhecidos como surfactante, ou ligante, e em grande número de rotas de sínteses de QD são usados moléculas de surfactante compostas por uma longa cauda de hidrocarboneto e uma cabeça polar, como o ácido oleico, oleilamina, óxido de trioctilfosfina ou dodecanotiol [33].

A síntese de QDs pode ser realizada através do método de decomposição térmica. A separação das fases de nucleação e de crescimento por decomposição térmica pode ser realizada usando o método de injeção a quente que envolve a injeção rápida de precursor (es) em um surfactante quente, de alto ponto de ebulição. Após a injeção, a nucleação é iniciada devido à supersaturação induzida. Injetando a solução à temperatura ambiente irá diminuir a temperatura total finalizando a fase de nucleação e iniciando o estágio de crescimento.

A purificação (lavagem) é uma etapa crítica no processo de síntese dos QDs. A presença de precursores que não reagiram ou excesso de surfactantes pode limitar a transferência de carga, diminuindo a eficiência de células solares. Este procedimento de purificação pode resultar na redução da eficiência quântica de fotoluminescência (PLQY) atribuída à perda de ligantes [33].

2.11. Caracterização Óptica

2.11.1 Espectroscopia Ultravioleta Visível (UV-Vis)

Grande parte de técnicas de análise de material semicondutor empregam elétrons e íons para seu exame que podem alterar as características dos materiais analisados, além de as vezes necessitarem ou uso de contatos elétricos para sua realização, o que nem sempre é possível. O uso da fotoluminescência elimina esses inconvenientes por ser um método de análise óptica, além de poder detectar defeitos pontuais e impurezas. Portanto, é um método muito útil na análise de semicondutores inorgânicos como silício, germânio, compostos III-IV e II-V, estruturas ternárias e quaternárias além de semicondutores orgânicos, polímeros, moléculas e macromoléculas.

A espectroscopia ultravioleta visível (UV-Vis) é a absorção da radiação eletromagnética nas regiões do visível e do ultravioleta do espectro.

A medida a ser medida é a transmitância, onde se mede a intensidade da radiação que atravessa a amostra (I) e a intensidade da radiação incidente (I_0), assim a razão entre as intensidades é obtida a transmitância que é dado como:

$$T = \frac{I}{I_0}. \quad (20)$$

A partir da equação de Lambert-Beer que considera a espessura (l) da amostra que é percorrida pela radiação:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}, \quad (21)$$

onde: ε é o coeficiente de absorção molar; c é a concentração molar.

Pode-se definir a absorbância (A) como:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l. \quad (22)$$

Substituindo a equação (22) em (21) e posteriormente em (20):

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(T). \quad (23)$$

2.11.2 Fotoluminescência

Fotoluminescência (PL) é emissão de fótons por um material após ser submetido a excitação luminosa. O processo de emissão passa por quatro etapas: excitação, relaxação, termalização e recombinação [34]. Na excitação, a incidência de luz com energia maior que o *band gap* do material semiconductor cria pares elétron-buraco devido o salto de elétrons de seu estado fundamental para estado energético mais elevado. Na fase de relaxação os portadores cedem a energia recebida para a estrutura cristalina, em seguida os pares elétron-buraco tendem a voltar para seu estado fundamental inicial, essa fase é chamada de termalização e finalmente o elétron recombina-se com o buraco e nesse momento a recombinação (radioativa) gera um fóton. A emissão do fóton é característica de cada material. Esse é o princípio da técnica de espectroscopia por fotoluminescência.

A fotoluminescência apresenta uma alta sensibilidade resultante dos fótons emitidos da amostra observados diretamente, e muitos detectores podem responder a um pequeno número de fótons.

Através da caracterização por fotoluminescência é possível estudar as propriedades ópticas dos materiais semicondutores, bem como analisar e caracterizar suas imperfeições estruturais.

As transições mais comuns em semicondutores podem ser observadas na Figura 16.

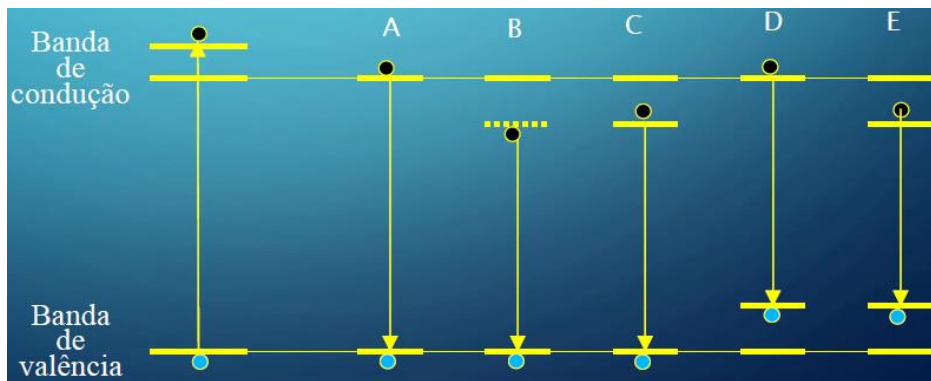


Figura 16 - (A) transição direta; (B) recombinação de um éxciton livre; (C) transição entre um doador e a banda de valência; (D) transição entre um aceitador e um elétron livre; (E) transição entre um doador e um aceitador

O cálculo da energia emitida através de um fóton numa transição direta, onde o momento é conservado, é dada por:

$$h.\nu = E_g - E_x, \quad (24)$$

onde: E_g é a energia do *band gap*; e E_x é a energia de ligação do éxciton

2.11.3 Rendimento Quântico de Fotoluminescência (PLQY)

O rendimento quântico de fotoluminescência (*Photoluminescence Quantum Yield* - PLQY, (ϕ_{PL})), descreve a eficiência com que uma molécula converte a luz de excitação em fluorescência. É uma propriedade de luminescência relacionada a vida útil.

Dito de outra forma, o rendimento quântico de fotoluminescência é a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos. [36]–[38].

Uma técnica para medir o rendimento quântico é utilizando uma esfera de integração que consiste em uma esfera oca com superfície interna revestida com um material refletivo. Quando uma fonte de luz é colocada em uma esfera de integração, a luz é redistribuída sobre a superfície interior da esfera.

Três medições são feitas usando a esfera. A primeira medição, identificada como: (a), é feita com a esfera vazia (sem a presença da amostra) e somente a luz do laser é detectada pelo espectrômetro. Na segunda medição (b), a amostra é colocada dentro da esfera e o raio laser é direcionado para a parede da esfera. Finalmente, na terceira medição (c), o feixe de laser é direcionado para a amostra de forma que o laser seja refletido da superfície da amostra para a parede da esfera.

Traçando em um gráfico, onde o eixo y indica a intensidade e o eixo x o comprimento de onda, as áreas abaixo das curvas das medidas (a), (b) e (c) são representadas por L_a , L_b e L_c , respectivamente.

O cálculo do PLQY é dado pela equação (25) [36]:

$$\phi_{PL} = \frac{P_c - (1 - A) \cdot P_b}{L_a \cdot A}, \quad (25)$$

onde: $A = \left(1 - \frac{L_c}{L_b}\right)$; P_c e P_b são as luminescências resultantes da excitação direta sob a amostra (terceira medição) e a excitação obtida na parede da esfera na segunda medição, respectivamente.

2.11.4 Eficiência Quântica Externa (EQE)

A Eficiência Quântica Externa (EQE) é uma propriedade de resposta fotovoltaica definida como o número de elétrons criados e lidos satisfatoriamente pelo dispositivo para cada fóton coletado pelo sistema óptico.

Dispositivos fotovoltaicos orgânicos podem ser montados com diferentes configurações e materiais. A curva característica EQE (%) x Comprimento de onda (nm) está relacionado com os materiais que compõem sua camada ativa, isso significa que a eficiência do dispositivo altera a medida que se muda o comprimento de onda de irradiação [39].

A curva da EQE de um dispositivo com camada ativa P3HT:PCBM pode ser observada na Figura 17.

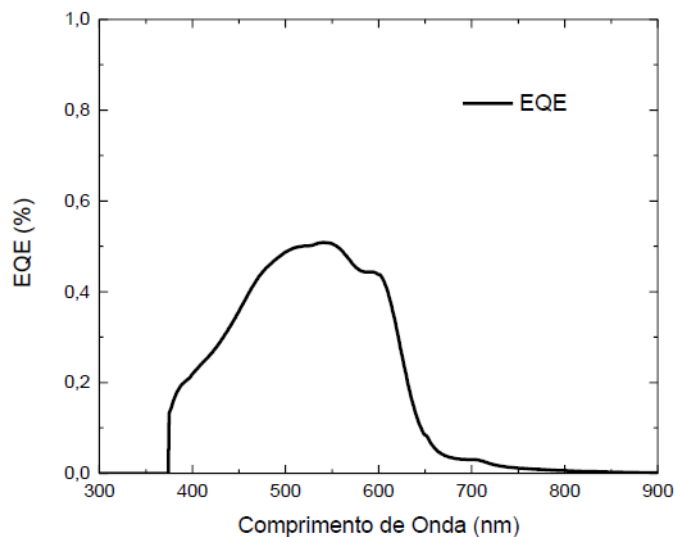


Figura 17 - Curva da EQE de dispositivo com camada ativa P3HT:PCBM

Fonte: [39]

A Eficiência Quântica Externa é calculada através da razão entre o número de elétrons gerados por número de fótons recebidos em cada comprimento de onda λ .

$$EQE = \frac{\text{Número de elétrons}}{\text{Número de fótons}}$$

A análise de desempenho de materiais como LDS é feito através da comparação entre a curva do EQE de referência (P3HT:PCBM, neste trabalho) com a curva obtida com a aplicação da equação (26) [39].

$$EQE_{LDS(Simulado)} = EQE_{(ref)} \cdot T + n_A \cdot (1-T) \cdot ESM \cdot PLQY, \quad (26)$$

onde $EQE_{(ref)}$ é a curva característica do dispositivo referência; T é a transmitância do material; e n_A é parâmetro de ajuste referente a quantidade de radiação emitida que, efetivamente, chega à camada ativa do dispositivo.

O termo ESM (*Emission Spectral Matching*) corresponde a sobreposição do espectro de fotoluminescência do material e a curva de EQE utilizado como referência do dispositivo. É obtida pela equação (27).

$$ESM = \frac{\int_{300nm}^{900nm} Em(\lambda) \cdot EQE(\lambda) \cdot d\lambda}{\max[EQE(\lambda)] \cdot \int_{300nm}^{900nm} Em(\lambda) d\lambda}, \quad (27)$$

onde $Em(\lambda)$ é a curva de emissão do material utilizado como LDS; e $\max[EQE(\lambda)]$ é o ponto de máximo da EQE de referência.

Outros parâmetros para a análise de desempenho dos materiais como camada de LDS diz respeito ao cálculo das figuras de méritos como explicado a seguir:

a) ASM (*Absorption Spectral Matching*) - A correspondência espectral de absorção caracteriza a sobreposição entre a absorção e a região espectral solar que pode ser utilizada por meio de um processo de deslocamento para baixo. O ideal é que o valor seja igual a 100%. É dado pela equação (28)

$$ASM = \frac{\int_{300nm}^{\lambda_{MAX}(EQE)} (1-T(\lambda)) \Phi(\lambda) d\lambda}{\int_{300nm}^{\lambda_{MAX}(EQE)} \Phi(\lambda) d\lambda}, \quad (28)$$

onde $T(\lambda)$ - transmitância da camada LDS; e $\Phi(\lambda) = AM1.5G(\lambda)[1 - EQE(\lambda)]$

b) PA (*Parasitic Absorption*) - A absorção parasítica caracteriza a sobreposição entre a absorção e a região espectral solar que é efetivamente convertida pela célula solar. Deve ser próximo a zero. É definido pela equação (29)

$$PA = \frac{\int_{300nm}^{900nm} (1 - T(\lambda))\Theta(\lambda)d\lambda}{\int_{300nm}^{900nm} \Theta(\lambda)d\lambda}, \quad (29)$$

onde $\Theta(\lambda) = AM1.5G(\lambda)EQE(\lambda)$

c) EO (*Emission Overlap*) - Os espectros de emissão e absorção do material empregado como camada LDS, idealmente, não devem se sobrepor, o que depende da amplitude dos picos espectrais e da distância entre seus máximos. O valor ideal é zero. É dado pela equação (30)

$$EO = \frac{\int_{300nm}^{900nm} (1 - T(\lambda))Em(\lambda)d\lambda}{\int_{300nm}^{900nm} Em(\lambda)d\lambda}. \quad (30)$$

d) UV é a fração de radiação incidente, compreendida na região do ultravioleta (300-400 nm), que o material luminescente pode absorver. Seu valor ideal é 100% e é definido pela equação (31)

$$UV = \frac{\int_{300nm}^{400nm} (1 - T(\lambda))AM1.5G(\lambda)d\lambda}{\int_{300nm}^{400nm} AM1.5G(\lambda)d\lambda}. \quad (31)$$

2.12. Caracterização Elétrica

2.12.1. Curva J - V

A curva característica de densidade de corrente em função da tensão aplicada ($J \times V$) fornece a resposta elétrica dos dispositivos fotovoltaicos [40]. A Figura 18 mostra uma curva característica para um dispositivo sob iluminação.

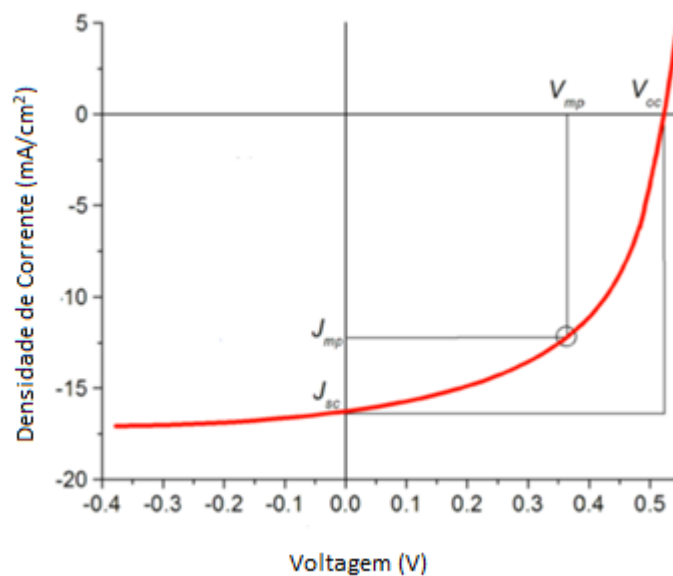


Figura 18 - Curva característica J-V

Fonte: adaptado de [41]

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 quantidade de energia elétrica que pode ser extraída de uma célula fotovoltaica é a razão entre a potência máxima fornecida pelo dispositivo e a potência nominal do mesmo. Esta razão recebe o nome de fator de preenchimento (FF) e é dada pela equação (32):

$$FF = \frac{J_{mp} \cdot V_{mp}}{J_{sc} \cdot V_{oc}}, \quad (32)$$

onde J_{mp} e V_{mp} são valores para densidade de corrente e tensão aplicada que maximizam o produto.

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

$$\eta = \frac{P}{P_{in}} = \frac{J_{mp} \cdot V_{mp}}{I_0}, \quad (33)$$

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 fica:

$$\eta = FF \cdot \frac{J_{sc} \cdot V_{oc}}{I_0}. \quad (34)$$

2.12.2. Diagrama de Circuito Equivalente para Células Fotovoltaicas

Células fotovoltaicas são fotodiodos com uma área de exposição à radiação, operando de forma a fornecer energia a uma carga externa. Para que isso ocorra é necessário que ela opere no quarto quadrante da curva característica I-V, de tal forma que a potência absorvida pelo dispositivo seja negativa. Nesta condição o fotodiodo converte luz em energia elétrica [15]. O circuito equivalente é ilustrado na Figura 19.

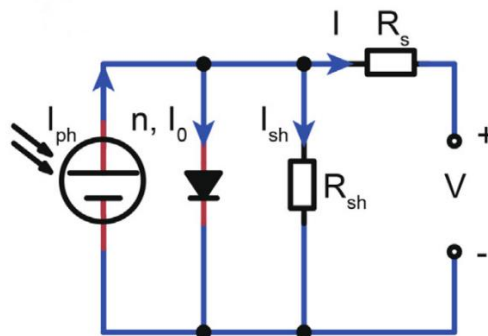


Figura 19 - Circuito equivalente de uma célula solar de diodo único sob irradiação de luz

Fonte: adaptado de[6]

As inclinações da curva característica I -V sob irradiação, calculados para $I = 0$ (circuito aberto) e em $V = 0$ (curto-circuito) fornecem os valores inversos da resistência em

série R_s e da resistência em paralelo R_{sh} , respectivamente, conforme Figura 20. Se R_s aumenta, a inclinação característica diminui no primeiro quadrante e I_{sc} também diminui. Se R_{sh} diminui, a inclinação aumenta no quarto quadrante e o V_{oc} diminui [27].

É preciso esclarecer que na curva característica apresentada na Figura 20 o eixo da ordenada representa a corrente, diferentemente da **Erro! Fonte de referência não encontrada**. onde o eixo da ordenada representa a densidade de corrente.

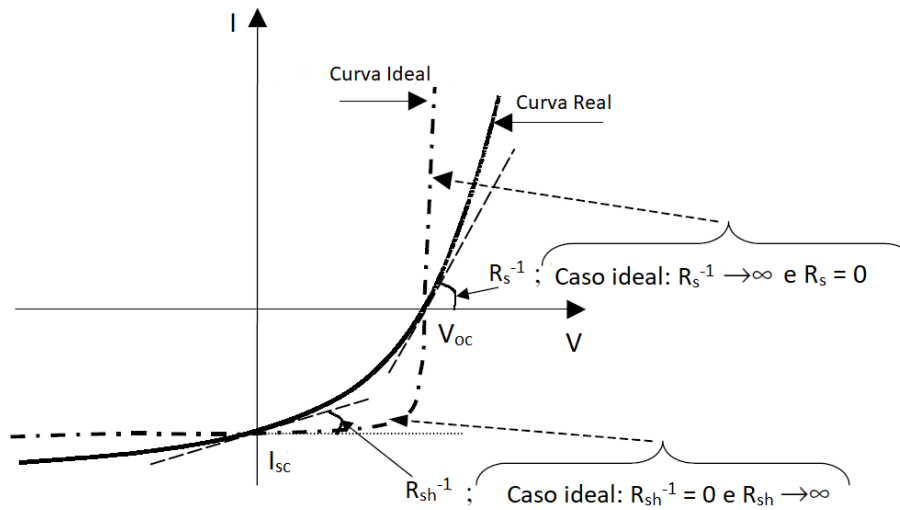


Figura 20 - valores invertidos das resistências em série e em paralelo relacionados com as inclinações características em V_{oc} e em I_{sc}

Fonte: adaptado de [27]

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão descritos os métodos e procedimentos seguidos para a síntese de nanopartículas de sulfeto de cádmio (CdS) e nanopartículas de sulfeto de cádmio/sulfeto de zinco (CdS/ZnS).

Os reagentes utilizados para as sínteses, e suas funções, estão detalhados na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 - Reagentes utilizados para as sínteses

Reagente	Marca	Teor	Função
Óxido de Cádmio	Sigma-Aldrich	99,5%	Precursor de Cd ²⁺
Enxofre em pó	Adria Laboratório	99,5%	Precursor de S ²⁻
Óxido de Zinco PA	LabSynth	99%	Precursor de Zi ²⁻
1-Octadeceno (ODE)	Sigma-Aldrich	90%	Solvente de síntese
Ácido Oleico PA (OLEA)	Alphatec		Surfactante
Acetona	Dinâmica	99,5%	Limpeza
Tolueno	Biotec	99%	Solvente

Fonte: elaborado pelo autor

3.1. Síntese para produção de Pontos Quânticos

As sínteses foram realizadas nas instalações da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Londrina no laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados (DFMNano) e a centrifugação no laboratório Multiusuários na mesma instituição.

As concentrações (em mol/L) dos reagentes para as sínteses do CdS e CdS/ZnS são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Concentrações dos reagentes (em mol/L) nas sínteses do CdS e CdS/ZnS

Reagente	CdS	CdS/ZnS
CdO	0,080	
S	0,016	0,016
ZnO		0,004
OLEA	0,016	0,032

Fonte: elaborado pelo autor

3.1.1 Síntese de nanopartículas de sulfeto de cádmio (CdS)

Para sintetizar nanopartículas de CdS, para aplicação como LDS em células fotovoltaicas, via injeção a quente preparou-se uma solução, a partir da mistura de uma solução precursora de enxofre (S^{2-}) e outra precursora de cádmio (Cd^{2+}), conforme o seguinte procedimento:

Para a solução precursora de enxofre foi adicionado em um balão volumétrico 77 mg de enxofre em pó (S) e 10 mL de Octadeceno (ODE) que foi agitada e aquecida até 180°C sob placa aquecedora/agitadora em ambiente inerte através de insuflamento de argônio (Ar). Após atingir a temperatura, a solução foi retirada da placa e reservada para posterior uso.

A solução precursora de cádmio foi preparada em um balão de três bocas contendo 154 mg de óxido de cádmio (CdO), 4,24 mL de octadeceno (ODE) e 760 µL de ácido oleico (OLEA). A solução foi mantida em agitação e aquecida sob placa aquecedora/agitadora até atingir a temperatura de 225°C em ambiente inerte através de insuflamento de argônio (Ar).

Ao atingir a temperatura de 225°C, a solução de enxofre é adicionada à solução de cádmio iniciando a formação dos nanopartículas de CdS. Como o tamanho das nanopartículas dependem do tempo de reação entre as soluções, foram retiradas amostras com diferentes tempos de precipitação (180 s, 320 s e 600 s).

As amostras foram colocadas em tubos de falcon com, aproximadamente, 20 mL de acetona previamente resfriadas e posteriormente centrifugadas por 10 minutos à 10.000 rpm (rotações por minuto) e temperatura de 15 °C. A acetona foi retirada das amostras e o procedimento de centrifugação foi repetida por mais duas vezes.

Após a centrifugação, a acetona foi retirada e adicionou-se tolueno ao material.

3.1.2. Síntese de nanopartículas núcleo/casca de sulfeto de cádmio/sulfeto de zinco (CdS/ZnS)

Para a síntese de nanopartículas CdS/ZnS via injeção a quente foi utilizado o CdS com tempo de precipitação de 320 s como núcleo, por apresentar melhores características ópticas conforme os resultados apresentados na seção Resultados e Discussões.

1,0 mL de solução de CdS foi adicionado a 10 mL de ODE e agitado/aquecido à 120°C por 30 minutos para a evaporação do tolueno em ambiente inerte através de insuflamento de argônio em uma placa agitadora/aquecedora. Em seguida a solução foi reservada para uso posterior.

Para a solução precursora de enxofre foi adicionado em um balão volumétrico 10 mg de enxofre em pó (S) e 5 mL de Octadeceno (ODE) que foi agitada e aquecida até 180 °C sob placa aquecedora/agitadora em ambiente inerte através de insuflamento de argônio (Ar). Após atingir a temperatura, a solução foi retirada da placa e reservada.

A solução precursora de zinco foi preparada em um tubo de três bocas onde foram adicionados 6,5 mg de óxido de zinco (ZnO), 4,08 mL de octadeceno (ODE) e 203 µL de ácido oleico (OLEA). A solução foi agitada e aquecida até a temperatura de 280 °C. Ao atingir essa temperatura a solução foi resfriada a 100 °C quando foi injetado a solução de enxofre. A seguir, a solução foi aquecida até atingir a temperatura de 225 °C quando foram retiradas amostras com 30 s, 120 s, 300 s e 600 s.

As amostras foram colocadas em tubos de *falcon* com, aproximadamente, 30 mL de acetona previamente resfriadas e posteriormente centrifugadas por 10 minutos à 10.000 rpm (rotações por minuto) e temperatura de 15 °C. A acetona foi retirada das amostras e o procedimento de centrifugação foi repetida por mais duas vezes.

Após a centrifugação, a acetona foi retirada e adicionou-se 4,0 mL de tolueno ao material.

3.1.3. Preparação da solução da camada ativa P3HT:PCBM

A solução da camada ativa foi preparada na proporção de 17:13 em massa. 34 mg de P3HT e 26 mg de PCBM foram diluídas em 2,0 mL de diclorobenzeno. A concentração final, portanto, foi de 30 mg/mL. A solução ficou sob agitação em placa agitadora/aquecedora a 60 °C por 24 horas.

3.1.4. Montagem dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos

Os dispositivos fotovoltaicos foram montados em lâminas de vidro recobertos com uma camada de óxido de estanho e índio (ITO) com resistividade de superfície de 20 Ω/cm^2 que após cortados ficaram com dimensões aproximadas de 25 x 10 mm. Parte do ITO foi retirado com aplicação de uma pasta composta por zinco em pó e ácido clorídrico por fricção através de um cotonete. Os substratos foram limpos em lavadora ultrassônica por 5 minutos, em cada procedimento, segundo a seguinte sequência: água e detergente; água ultrapura (2x); acetona; e álcool isopropílico. Entre as lavagens os substratos foram secos com fluxo de ar. Após a última lavagem os substratos foram colocados sob incidência de luz ultravioleta por 20 minutos com objetivo de melhorar a molhabilidade.

Após o “banho de UV” depositou-se 60 μL de PEDOT:PSS por *spin-coating* a velocidade de 4.500 rpm por 30 segundos e aceleração de 2.000 rpm/s, passando em seguida por tratamento térmico de 60 minutos a 150°C com objetivo de acelerar a evaporação do solvente.

A seguir, 50 μL da solução da camada ativa P3HT:PCBM foi depositada por *spin-coating* com velocidade de 1.500 rpm, por 60 segundos, e aceleração de 750 rpm/s. Então foi feito tratamento térmico por 30 minutos a 150°C.

Os dispositivos foram montados no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina.

Finalmente, o eletrodo de alumínio foi depositado por evaporação térmica no Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

A Figura 21 ilustra o dispositivo e suas camadas.

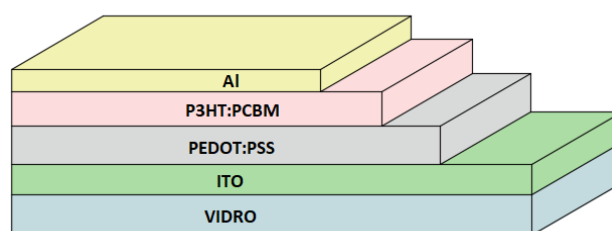


Figura 21 - Ilustração do dispositivo fotovoltaico e suas camadas

Fonte: elaborado pelo autor

3.2. Caracterização dos materiais

A caracterização dos nanomateriais está relacionada com suas propriedades e dependendo do tipo de solicitações a que o material está exposto determinados ensaios poderão ser necessários. Entre esses ensaios estão as que avaliam as propriedades elétricas, magnéticas, ópticas, mecânicas e térmicas.

No caso dos dispositivos fotovoltaicos, a caracterização elétrica e óptica se destacam como as de maior relevância.

3.2.1. Caracterização Óptica

3.2.1.1 Ultravioleta Visível - UV-Vis

A caracterização de UV-Vis foi realizada por um espectrofotômetro de feixe duplo Biochrom LIBRA S60 no laboratório Multiusuários da UTFPR. Os parâmetros foram: modo de varredura de comprimento de onda, com passo de 1,0 nm e varredura lenta, entre 250 nm e 900 nm.

3.2.1.2 Fotoluminescência

Para as caracterizações das nanopartículas, 100 µL de solução dos materiais sintetizados foram depositados em substrato de vidro por *casting*. Os substratos foram cortados em dimensões próximas de 10 x 25 mm e lavados em água ultrapura e detergente em lavadora ultrassônica. Em seguida, foram tratados em “solução piranha” (70% H_2SO_4 e 30% H_2O_2) durante 30 minutos. Após o tratamento em “solução piranha” foram lavados, três vezes, em água ultrapura por 30 minutos em lavadora ultrassônica.

A caracterização por PL foi executada no laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados (DFMNano) utilizando um espectrofotômetro modelo Edmund Optics (BRC112E-USB), com laser de estado sólido de 405 nm e 100 mW de potência para as medições de PL. Após passar por filtros de densidade neutra a potência de excitação foi de 10,8 mW. O filtro passa alta utilizado para cortar a luz espalhada do laser foi de 425 nm da Edmund, modelo R5000250780-15345.

3.2.1.3 Eficiência Quântica de Fotoluminescência (PLQY)

A eficiência quântica de fotoluminescência (PLQY) foi medida no laboratório de óptica do departamento de física da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Utilizou-se LASER tipo diodo da LASERLine com emissão em 405 nm, e esfera integradora da Labsphere® e como detector o USB2000+ da Ocean Optics®.

3.2.2. Caracterização Elétrica

3.2.2.1. Curva J-V

Para a caracterização da curva J - V utilizou-se uma Unidade de alimentação e medição de precisão modelo B2901A da Keysight Technology. As medições foram feitas de - 0,5 V a 0,8 V.

Os dispositivos foram posicionados sob a incidência de luz proveniente de um simulador solar modelo 10500 de fabricação da Abet Technologies, regulado para fornecer 100 mW/cm^2 de potência, segundo o padrão AM1.5 [42].

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O uso de camada LDS tem como objetivo melhorar o desempenho da camada ativa do dispositivo fotovoltaico nas faixas do ultravioleta e do azul. A camada LDS permite a conversão de fótons de alta energia em fótons com nível de energia mais baixa que pode ser convertida de forma mais eficiente em eletricidade. Nos últimos anos diversas classes de materiais luminescentes capazes de converter um amplo espectro solar incidente em fótons de uma banda de comprimento de onda mais estreita como corantes orgânicos e luminóforos à base de lantanídeos. Pontos quânticos de materiais semicondutores como CdS tem sido considerado para atuar como camada LDS [43].

Além de otimizar o desempenho da camada ativa procurou-se investigar a atuação de nanopartículas núcleo/casca de CdS/ZnS como camada filtro para atenuar a ação da umidade e irradiação de raio ultravioleta aumentando a vida útil da célula fotovoltaica.

4.1. Caracterização Óptica dos Pontos Quânticos de CdS

4.1.1. Espectroscopia UV-Vis

Os espectros das amostras do CdS retirados com tempos de 180 s, 320 s e 600 s são apresentados na Figura 22.

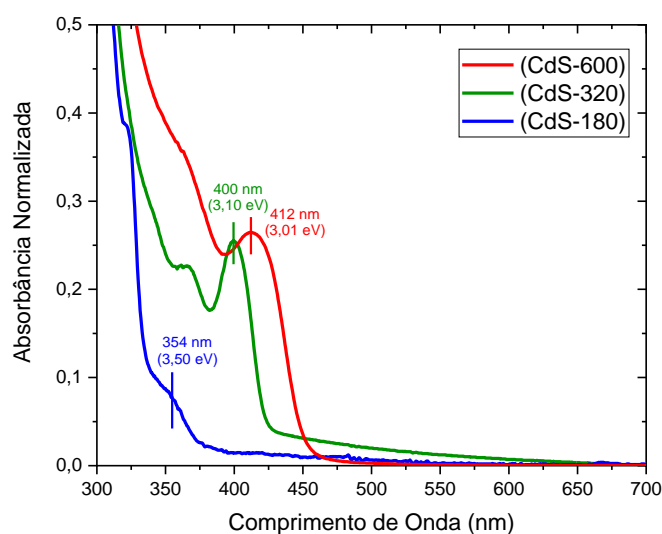


Figura 22 - Espectro de absorbância dos pontos quânticos de CdS. Em azul, o material retirado em 180 s, em verde 320 s e em vermelho 600 s.

Fonte: elaborado pelo autor

A partir do espectro da absorbância é possível calcular o diâmetro dos nanocristais de CdS considerando o primeiro pico de absorção excitônica através do ajustamento de curva calculado empiricamente por Yu et al [44], [45]. O cálculo é feito segundo a equação (35):

$$D = (-6,6521 \times 10^{-8})\lambda^3 + (1,9557 \times 10^{-4})\lambda^2 - (9,2352 \times 10^{-2})\lambda + (13,29) \quad (35)$$

Os comprimentos de ondas, referentes ao primeiro pico de absorção excitônica de cada amostra, foram colhidos com auxílio do software que forneceu o espectro da absorbância da Figura 19, e aplicando a equação (35) calculou-se os diâmetros dos nanocristais conforme a Tabela 3:

Tabela 3 - Comprimento de onda do primeiro pico de absorção e o diâmetro calculado dos nanocristais

Amostra	λ (nm)	Diâmetro (nm)
CdS – 180s	354	2,15
CdS – 320s	400	3,38
CdS – 600s	412	3,79

Fonte: elaborado pelo autor

Calculado os diâmetros dos nanocristais é possível calcular a energia de *gap* dos pontos quânticos através da equação de Brus [32], [46]:

$$E_{g(PQ)} = E_{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*} \right) - \frac{1,786e^2}{4\pi\epsilon_o\epsilon_r R} \quad (36)$$

onde: $E_{g(PQ)}$ - a energia de *band gap* do ponto quântico; E_{bulk} - a energia de *band gap* do semicondutor em estado maciço; R - o raio do ponto quântico; m_e^* - a massa efetiva do elétron; m_b^* - a massa efetiva do buraco; ϵ_o - a permissividade no vácuo; e ϵ_r - a permissividade relativa.

A literatura apresenta a energia de *band gap* no estado maciço variando de 2,40 a 2,58 eV. Para efeito de cálculos será usado o valor máximo de 2,58 eV ($4,1332 \times 10^{-19}$ J).

Os valores das constantes aplicados na equação (36) são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Constantes aplicadas no cálculo a energia do ponto quântico

Constante	CdS
E_{bulk} - energia de <i>band gap</i> no estado maciço	de 2,40 a 2,58 eV
m_e^* - massa efetiva do elétron	0,19 m_e
m_b^* - massa efetiva do buraco	0,80 m_e
ϵ_o - permissividade no vácuo	$8,85419 \times 10^{-12} J^{-1}C^2m^{-1}$
ϵ_r - permissividade relativa	5,7 [46]
\hbar - Constante de Planck	$1,05457 \times 10^{-34} Js$
m_e - massa do elétron	$9,10938 \times 10^{-31} kg$
e - carga elementar	$1,602176 \times 10^{-19} C$

Fonte: elaborado pelo autor

Os valores das energias de gap dos pontos quânticos de CdS calculados pela equação de Brus são apresentados na Tabela 5:

Tabela 5 - Diâmetros e Energias calculados para as amostras de CdS retirados com 180s, 320s e 600s

Amostra	Diâmetro (nm)	$E_{g(PO)}$ (eV)
CdS – 180s	2,15	4,46
CdS – 320s	3,38	3,29
CdS – 600s	3,79	3,13

Fonte: elaborado pelo autor

Os resultados obtidos através dos cálculos dos diâmetros dos nanocristais apresentam valores menores que o diâmetro de Bohr do éxciton do CdS que está na faixa entre 5 nm e 5,8 nm [46], [47], [48] comprovando forte confinamento quântico dos nanocristais.

Analisando os valores das energias de gap dos pontos quânticos apresentadas na Tabela 5, pode-se ratificar a presença do confinamento dos nanocristais posto que os valores calculados são maiores que a energia de gap do CdS em estado *bulk*.

4.1.2. Fotoluminescência (PL)

Observando os espectros de emissão de fotoluminescência nota-se que os nanocristais de CdS retirados com 180 segundos apresenta nível energético maior que os retirados com 320 e 600 segundos, o que se esperava considerando que seu tamanho é menor que as demais amostras. Os espectros são apresentados na Figura 23.

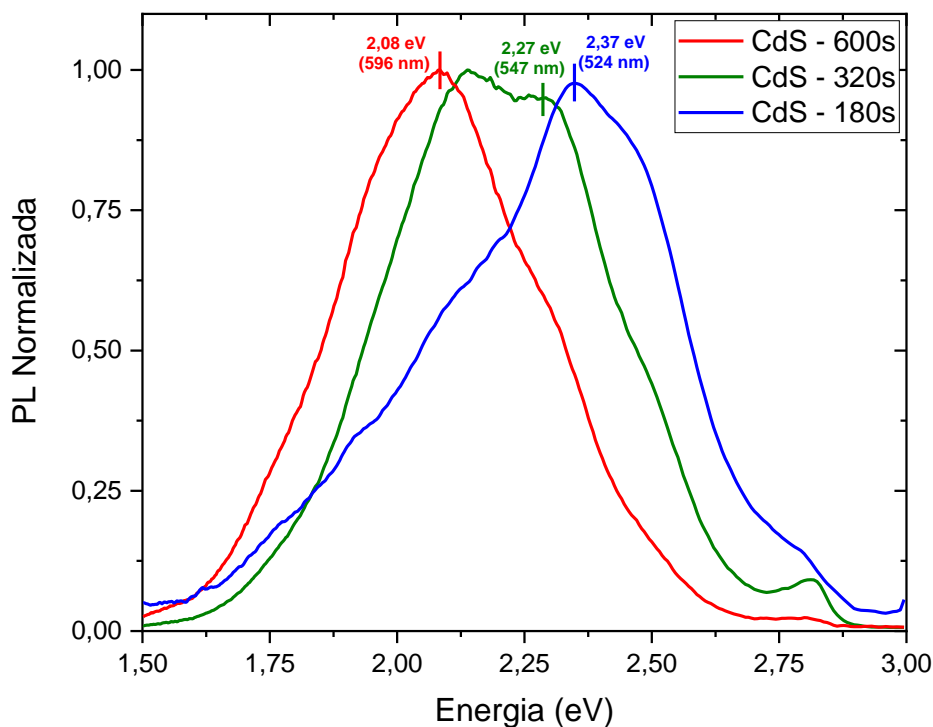


Figura 23 - Espectro de fotoluminescência de pontos quânticos de CdS. Em azul, o material retirado em 180s, em verde 320s e em vermelho 600s.

Fonte: elaborado pelo autor

A banda de maior intensidade da amostra CdS-180 encontra-se em 524 nm, (2,37eV), enquanto na amostra CdS-320 está em 547 nm (2,27 eV) e na amostra CdS-600 posiciona-se em 596 nm (2,08 eV), evidenciando um deslocamento *blueshift* para as amostras retiradas em tempos menores. Nanocristais de dimensões menores apresentam maiores energias de confinamento, como mostrado nos cálculos apresentados na Tabela 5.

O cálculo da largura de linha à meia altura (FWHM, do inglês *Full Width at Half Maximum*) apresentou os seguintes resultados: 138 nm (CdS-600); 140 nm (CdS-320); e 120 nm (CdS-180). Os valores de FWHM indicam um desvio padrão próximo a 55 nm o que é indicativo de que as amostras têm nanopartículas de tamanhos heterogêneos.

A presença de ombros nos espectros de PL, mais evidente na amostra CdS-320, vistos na Figura 23, evidenciam a existência de defeitos de superfície nos QDs. Estes defeitos atuam como armadilha para transportadores carregados que podem diminuir o desempenho de dispositivos que utilizam essa estrutura [49].

4.1.3. Análise de desempenho das amostras como camada LDS

Para otimizar a camada ativa do dispositivo espera-se que haja a absorção da luz nas faixas do ultravioleta e do azul (até 490 nm) e que a emissão seja feita em níveis energéticos mais baixos. Além disso haverá um melhor desempenho caso a curva de emissão esteja sobreposta à área da curva EQE de referência da camada ativa.

Os dados referentes a curva EQE foram retirados da referência [24].

Os espectros de absorbância e fotoluminescência das amostras de CdS são mostrados na Figura 24. Também é mostrada a curva normalizada do EQE referência do P3HT:PCBM.

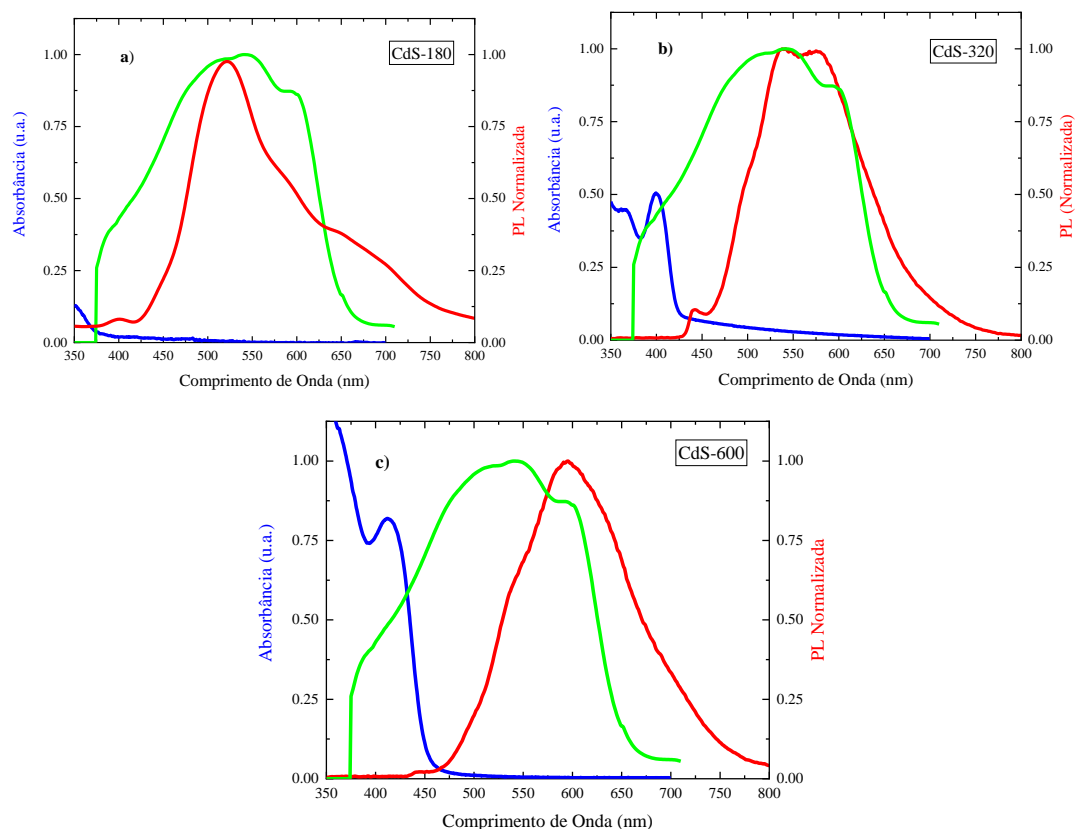


Figura 24 – Curva EQE referência da camada ativa P3HT:PCBM (verde) e os Espectros de Absorbância (azul) e Fotoluminescência (vermelho) das amostras: (a) CdS-180; (b) CdS-320; (c) CdS-600

Fonte: elaborado pelo autor

O máximo rendimento no desempenho da camada LDS depende das propriedades ópticas do material que absorve a luz e sua combinação com o dispositivo fotovoltaico. Essa combinação entre a absorção da luz e a célula solar pode ser analisada através de figuras de mérito.

Os resultados das figuras de méritos calculadas e o valor de PLQY medido são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Figuras de mérito dos nanocristais de CdS retirado com 180s, 320s e 600s (em %) e valores de PLQY

	CdS-180	CdS-320	CdS-600
ASM	9,7	25,8	43,5
PA	3,4	4,1	9,3
ESM	75,9	74,5	59,5
EO	1,4	4,0	3,1
UV	22,7	64,1	89,7
PLQY	1	38	4

Fonte: elaborado pelo autor

Comparando os espectros das amostras da Figura 21 e analisando os valores das figuras de mérito da Tabela 6, o material que possui maior potencial para ser utilizado como camada filtro é o CdS-320.

4.2. Simulação do desempenho das amostras de CdS como camada LDS

Para analisar o desempenho da amostra como camada LDS, realizou-se a simulação da otimização do EQE, conforme a equação (26).

O resultado da simulação de cada amostra é mostrado na Figura 25.

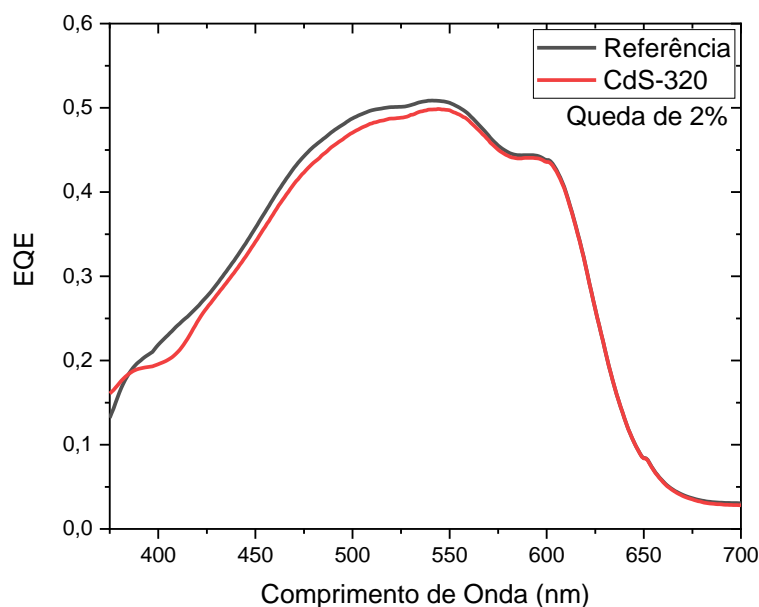


Figura 25 - Comparação entre as curvas EQE experimental (na cor preta) e simulada (na cor vermelha) da amostra CdS320s como camada LDS em um dispositivo com P3HT:PCBM como camada ativa.

Fonte: elaborado pelo autor

As simulações do desempenho das amostras como camada LDS demonstram uma queda na eficiência da amostra, entretanto, a queda apresentada pela amostra é somente de 2%, que representa perda menor que as apresentadas por filtros comerciais que apresentam queda próximo a 20% [39], [50].

Materiais em escala nanométrica apresentam uma grande razão superfície/volume fazendo que a maioria dos átomos estão presentes na superfície e apresentam defeitos de vacância que atuam como armadilhas, levando a recombinação não-radiativa, o que diminui a eficiência de luminescência.

Para diminuir o efeito dos defeitos de vacância é possível utilizar técnicas de passivação da superfície. Uma técnica de passivação é o revestimento do nanocristal com uma camada de outro material com *gap* de maior energia, formando pontos quânticos tipo núcleo/casca (*Core/Shell*).

A partir da amostra de CdS-320 sintetizou-se nanocristais do tipo núcleo/casca de CdS/ZnS conforme relatado na seção 3.1.2. As caracterizações e análises são apresentadas a seguir.

4.3. Caracterização Óptica dos Pontos Quânticos de CdS/ZnS

4.3.1. Espectroscopia UV-Vis

Os espectros das amostras do CdS/ZnS retirados com tempos de 30 s, 120 s, 300 s e 600 s são apresentados na Figura 26.

Pode-se observar que o máximo de absorções se desloca levemente para maiores comprimentos de onda (menores níveis de energia) com o aumento do tempo, o que era esperado pois as nanopartículas retiradas com tempo maior apresentam tamanhos maiores o que implica em menor confinamento e, portanto, menores níveis de energia.

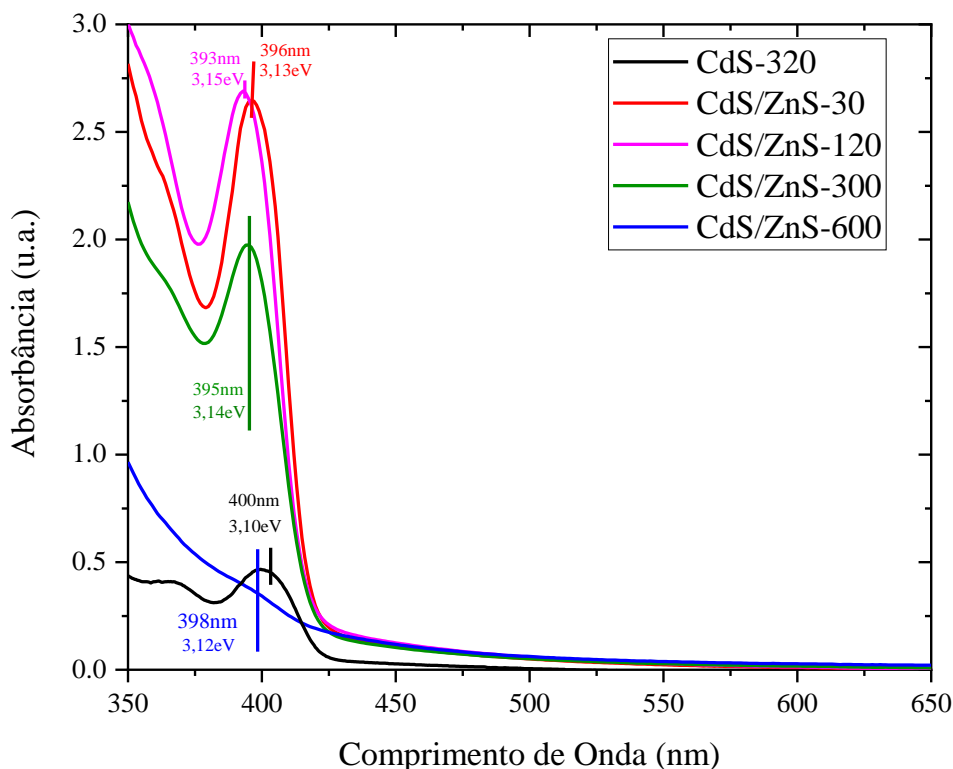


Figura 26 - Espectro de absorvância dos pontos quânticos de CdS/ZnS. Em vermelho, o material retirado em 30 s; em rosa, 120s; em verde, 300 s; e em azul 600 s.

Fonte: elaborado pelo autor

4.3.2. Fotoluminescência (PL)

A Figura 27 mostra que houve deslocamento do espectro de emissão das amostras retiradas com 120 s, 300 s e 600 s para o azul (*blueshift*), enquanto a amostra retirada com 30 s demonstra um leve deslocamento para o sentido do vermelho (*redshift*) em comparação com os nanocristais de CdS retirado com 320s, material que está no núcleo. O deslocamento para o azul era esperado pois devido a criação da casca o éxciton fica mais fortemente confinado, aumentando a energia e diminuindo a probabilidade de transição de estados de armadilhas na superfície dos pontos quânticos.

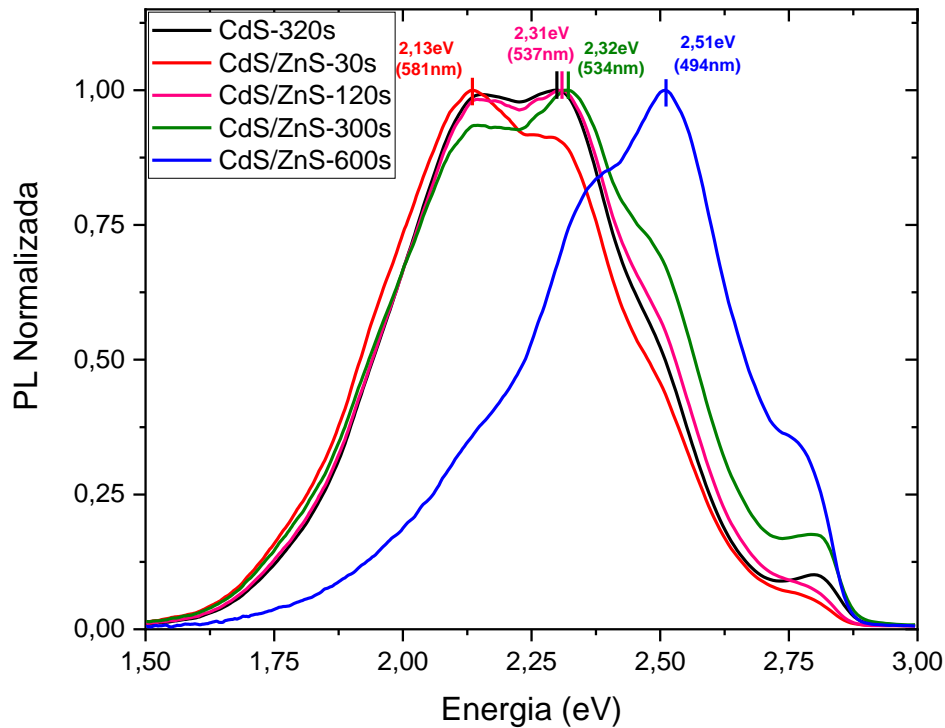


Figura 27 - Espectros de fotoluminescência (PL) normalizado das amostras de Pontos Quânticos tipo Núcleo/Casca de CdS/ZnS. Em vermelho, amostra retirado após 30 segundos; em rosa, 120 segundos; em verde, 300 segundos; e em azul, 600 segundos. Em preto, CdS-320 (material do núcleo).

Fonte: elaborado pelo autor

4.3.3. Análise de desempenho das amostras como camada LDS

Os espectros de emissão e absorção sobrepostos com a curva normalizada de EQE referência para camada ativa P3HT:PCBM são mostradas na Figura 28. Os gráficos bem como o cálculo das figuras de mérito são referências para a escolha do melhor material que servirá de camada LDS no dispositivo objeto do projeto.

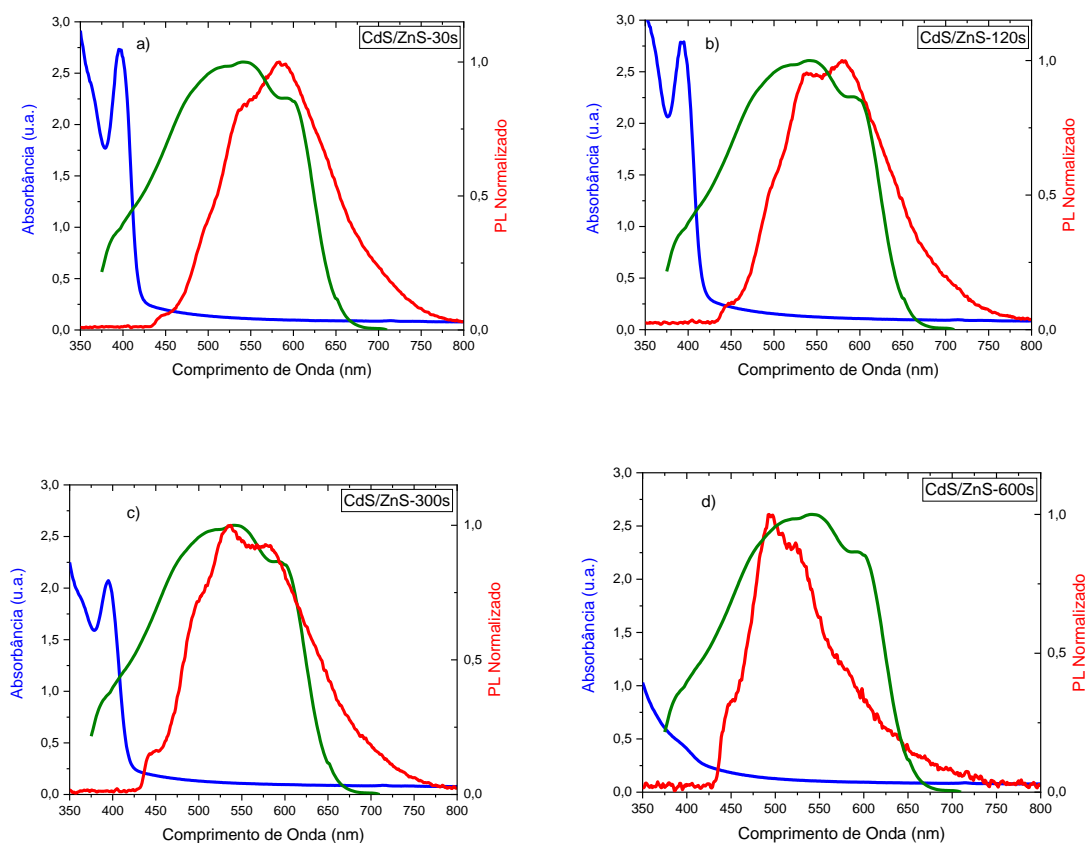


Figura 28 - Curva EQE referência da camada ativa P3HT:PCBM (verde) e os Espectros de Absorbância (azul) e Fotoluminescência (vermelho) das amostras: (a) CdS/ZnS-30; (b) CdS/ZnS-120; (c) CdS/ZnS-300; (d) CdS/ZnS-600

Fonte: elaborado pelo autor

Os resultados dos cálculos das figuras de méritos e medidas de PLQY são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultado do cálculo das figuras de mérito e medidas de PLQY das amostras núcleo/casca CdS/ZnS

	CdS/ZnS-30	CdS/ZnS-120	CdS/ZnS-300	CdS/ZnS-600
ASM	46,7	48,5	48,5	34,6
PA	14,2	17,1	17,1	10,4
ESM	59,2	73,4	74,7	83,8
EO	1,3	7,9	8,7	7,4
UV	99,4	99,7	99,7	76,8
PLQY	63,8	76,3	66,6	66

Fonte: elaborado pelo autor

A Tabela 8 mostra a comparação dos resultados dos cálculos das figuras de méritos e medidas de PLQY do CdS-320, utilizado como núcleo, e após o encapsulamento com ZnS.

Após o encapsulamento, percebeu-se melhores resultados de ASM, UV e PLQY. Porém, PA, ESM e EO das nanopartículas CdS/ZnS mostraram resultados piores que somente o CdS. O que se pode notar também é que os resultados das nanopartículas mostraram-se muito próximos independente dos tempos de retirada dos materiais durante a síntese.

Tabela 8 - Comparação dos resultados das figuras de mérito e de medidas de PLQY do CdS-320 e após o encapsulamento com ZnS

	CdS-320	CdS/ZnS-30	CdS/ZnS-120	CdS/ZnS-300	CdS/ZnS-600
ASM	25,8	46,7	48,5	48,5	34,6
PA	4,1	14,2	17,1	17,1	10,4
ESM	74,5	59,2	73,4	74,7	83,8
EO	4	1,3	7,9	8,7	7,4
UV	64,1	99,4	99,7	99,7	76,8
PLQY	38	63,8	76,3	66,6	66

Fonte: elaborado pelo autor

A escolha de uma amostra para ser utilizada como camada LDS através da análise dos gráficos e das figuras de méritos fica prejudicada pois os comportamentos das amostras são muito próximos. A escolha de qual material será utilizado como camada LDS será aquele que apresentar melhor desempenho na simulação aplicada a seguir.

4.4. Simulação do desempenho das amostras de CdS/ZnS como camada LDS

A simulação da otimização do EQE das amostras núcleo/casca CdS/ZnS foram realizadas através da equação (26) conforme realizado na simulação das amostras de CdS.

Os resultados são mostrados na Figura 29.

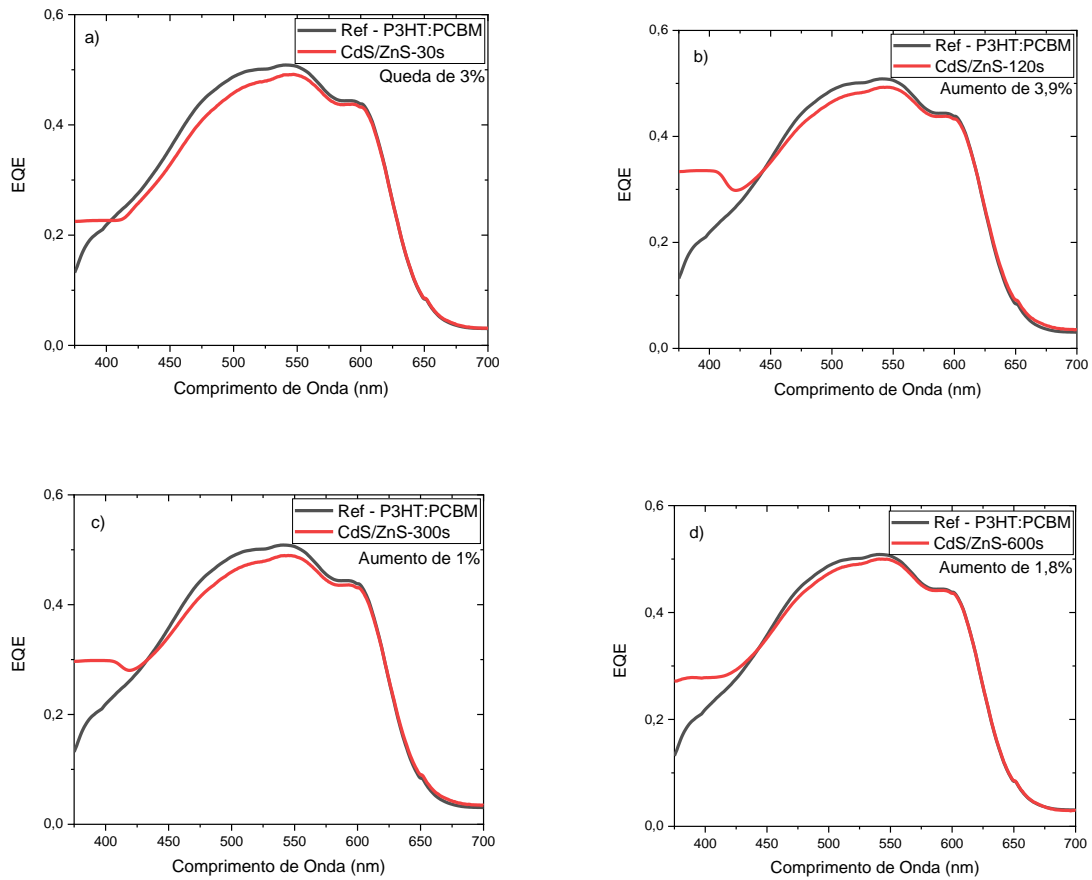


Figura 29 -gráficos da simulação de desempenho das amostras como camada LDS

Fonte: elaborado pelo autor

Segundo a simulação, a amostra que poderá apresentar um aumento de desempenho na ordem próxima a 4% é o CdS/ZnS-120. Assim, esta será a amostra utilizada como camada LDS, sobre o dispositivo fotovoltaico.

4.5. Caracterização Elétrica das células fotovoltaicas

4.5.1. Curva J-V

Dezesseis células fotovoltaicas de camada ativa composta por P3HT:PCBM foram caracterizadas e em seguida foi feita a deposição de nanopartículas núcleo/casca de CdS/ZnS para atuar como camada LDS. Calculou-se a média dos valores medidos e os resultados das curvas podem ser vistos na Figura 30.

A média dos principais parâmetros referentes a caracterização elétrica dos dispositivos foram calculados e são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros das amostras caracterizadas com e sem camada de nanopartículas de CdS/ZnS atuando como camada LDS

	FF	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	η (%)	Rsh (k Ω)	Rs (k Ω)
Sem LDS	0,29	0,53	5,18	0,79	2,45	1,07
Com LDS	0,31	0,51	4,41	0,69	3,01	1,24

Fonte: elaborado pelo autor

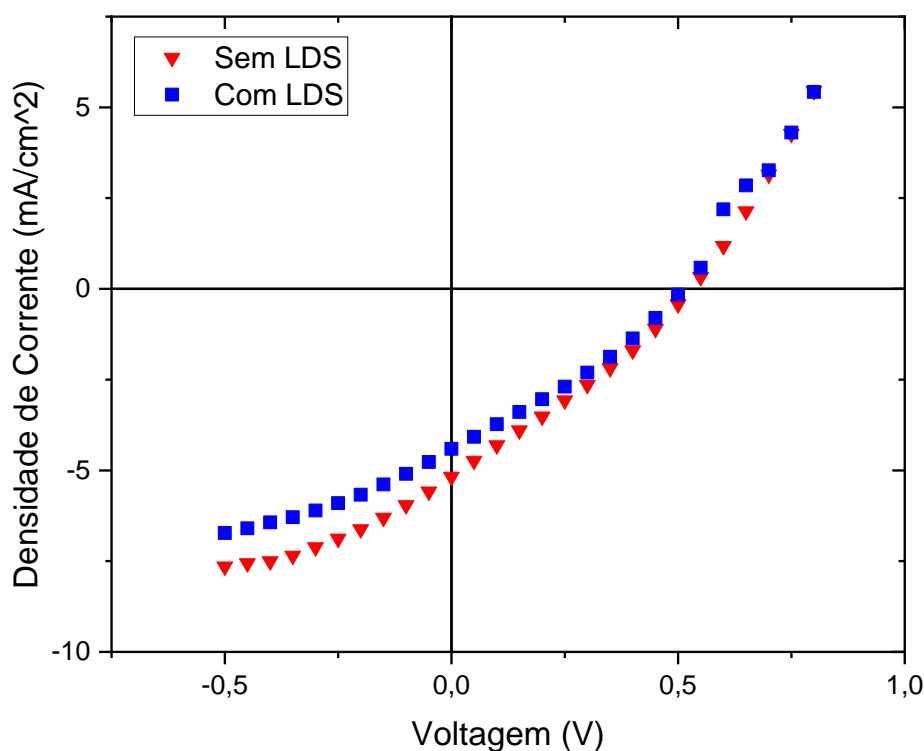


Figura 30 - Curva J - V da amostra de célula fotovoltaica orgânica com camada ativa P3HT:PCBM (em vermelho) e amostra com aplicação de nanopartículas CdS/Zns como camada LDS (em azul)

Fonte: elaborado pelo autor

Analisando os resultados da Tabela 9 pode-se notar que não há diferenças significativas entre as amostras com e sem a aplicação das nanopartículas CdS/ZnS como camada LDS.

O aumento do rendimento previsto na simulação com a aplicação da camada LDS não pôde ser comprovado, entretanto, o estudo de degradação dos dispositivos em função

do tempo apresentou resultados que demonstram o aumento na expectativa de vida útil dos dispositivos conforme mostrado a seguir.

4.5.2. Estudo de Fotodegradação

A Tabela 10 apresenta os valores dos parâmetros no início do estudo de degradação e após 180 minutos quando o estudo foi finalizado. O comportamento de cada parâmetro ao longo do tempo de exposição à luz será apresentado individualmente na forma de gráficos.

Tabela 10 – Comparação entre os valores dos principais parâmetros de um dispositivo fotovoltaicos no início e após 180 minutos de exposição à luz equivalente a um sol com e sem nanopartículas de CdS/ZnS com camada LDS

	Tempo (min)	FF (%)	Voc (V)	Jsc (mA/cm²)	η (%)	Rsh (kΩ)	Rs (kΩ)
Sem LDS	0	0,33	0,65	- 4,10	0,87	2,89	1,91
	180	0,31	0,29	- 1,42	0,12	6,05	3,40
Com LDS	0	0,30	0,38	- 3,52	0,41	2,93	1,21
	180	0,32	0,41	- 2,30	0,30	5,89	1,96

Fonte: elaborado pelo autor

A Tabela 11 mostra os valores normalizados em função ao valor inicial.

Tabela 11 - Valores dos parâmetros normalizados

	tempo (min)	FF Norm.	Voc Norm.	Jsc Norm.	η Norm.	Rsh Norm.	Rs Norm.
Sem LDS	0	1	1	1	1	1	1
	180	0,93	0,45	0,35	0,14	2,10	1,78
Com LDS	0	1	1	1	1	1	1
	180	1,09	1,07	0,65	0,74	2,01	1,62

Fonte: elaborado pelo autor

O desempenho das células fotovoltaicas orgânicas pode variar de diversas maneiras ao longo do tempo, dependendo de suas propriedades e das circunstâncias externas. Pode haver uma diminuição linear ou exponencial suave desde o início; pode haver um aumento súbito por um curto período (conhecido como período de formação) ou uma diminuição

repentina por períodos curtos (chamado de período de queima), seguido por um decaimento; ou pode haver alguma perda catastrófica a qualquer momento [8].

O comportamento do Fator de Preenchimento (FF) ao longo do intervalo de tempo em que foi realizado a simulação da degradação da célula não apresentou grandes alterações tanto na amostra sem a aplicação da camada LDS quanto na amostra que recebeu as nanopartículas de CdS/ZnS conforme pode-se verificar na Figura 31.

O FF é a quantidade de energia elétrica que pode ser extraída da célula fotovoltaica e é expressa pela relação entre a potência máxima fornecida à célula e sua potência nominal. Da interpretação da Figura 31 pode-se presumir que mesmo havendo um decaimento na corrente, houve um decaimento de mesma magnitude da tensão de maneira que a razão entre ambas mantiveram o FF sem grandes alterações. Porém, não se pode descartar uma redução na qualidade na interface entre a camada ativa e o eletrodo que justificaria o decaimento da corrente máxima ou da tensão máxima.

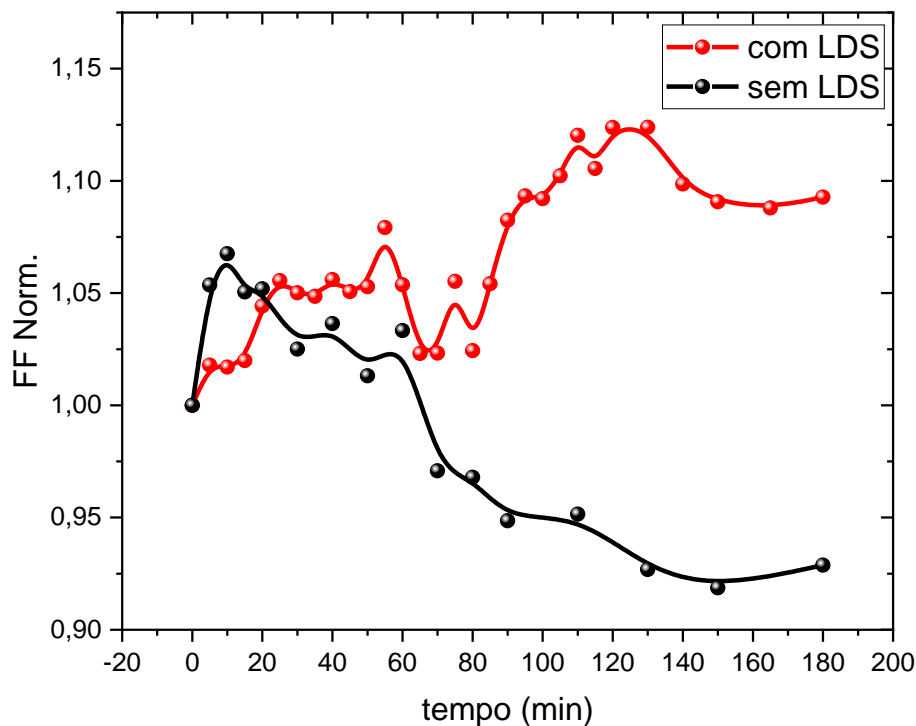


Figura 31 - Comparação dos valores do Fator de Preenchimento (FF) normalizado em função do tempo de exposição à luz em minutos. Em preto, sem camada de LDS; em vermelho, com camada LDS

Fonte: elaborado pelo autor

A tensão de circuito aberto (Voc) da amostra sem aplicação da camada LDS apresentou um decaimento semelhante a uma função exponencial cuja causa pode ser a queda na qualidade da interface entre a camada ativa e o eletrodo. Outro motivo pode ser a redução efetiva do *band gap* dos materiais da camada ativa [51]. A amostra que recebeu a camada LDS apresentou leve queda nos primeiros minutos de ensaio e manteve leve flutuação próximo a 90% do valor inicial. Aos noventa minutos de ensaio seu valor teve crescimento moderado até os 130 minutos de ensaio quando atingiu valor próximo de 20% maior que o valor inicial do ensaio. Os valores de Voc em função do tempo de degradação de ambas as amostras podem ser vistos na Figura 32.

O aumento de Voc pode ser entendido segundo a derivação da equação de uma célula solar ideal que compreende somente um diodo ideal no escuro, portanto, R_s é igual a zero e R_{sh} tende ao infinito [40]. A equação da célula ideal é dada pela Equação (37).

$$I_d = I_0(e^{qV/nkT} - 1). \quad (37)$$

Sob iluminação a luz gera fotocorrente que resulta no deslocamento da curva J-V para o quarto quadrante. A equação (38)

$$I_d = I_0(e^{qV/nkT} - 1) - I_L \quad (38)$$

A tensão mais alta no quarto quadrante se desenvolve nos eletrodos quando o I_L cancela a corrente no escuro. Portanto, dada uma I_L constante o Voc é maior quanto menor a corrente no escuro. O cancelamento de I_d por meio de I_L pode ser considerado na Equação (38), levando à Equação (39) quando o Voc pode ser derivado quantitativamente:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right). \quad (39)$$

Ao absorver fótons de maiores energias e reemiti-los como fótons de menor energia, a camada LDS possibilita que um maior número de fótons chegue à camada ativa do dispositivo aumentando a fotocorrente (I_L) justificando o aumento da Tensão de Circuito Aberto (Voc) observado na Figura 32

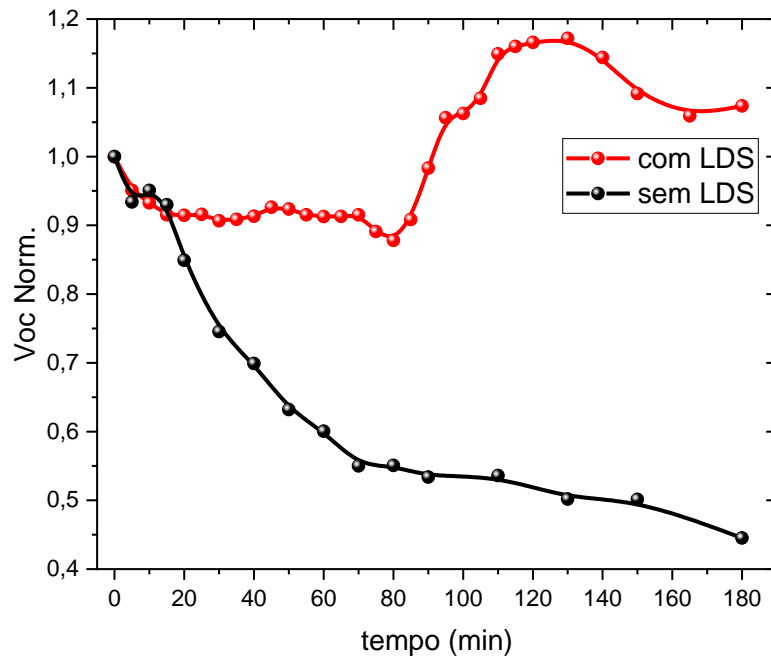


Figura 32 – Comparação dos valores da Tensão de Circuito Aberto (Voc) normalizada em função do tempo de exposição à luz em minutos. Em preto, sem camada de LDS; em vermelho, com camada LDS

Fonte: elaborado pelo autor

A curva da densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) em função do tempo de ensaio se mostrou similar ao observado na tensão de circuito aberto (Voc). Na amostra sem camada LDS o decaimento chegou a 65% do valor inicial, enquanto na amostra que recebeu a camada LDS chegou a 35%, mostrando que o uso da camada LDS mantém a J_{sc} por mais tempo, como pode ser visto na Figura 33. Uma diminuição do J_{sc} durante a operação da célula corresponde a uma diminuição do número de cargas coletadas nos eletrodos, o que pode ter sido causado por degradação que impactou: a absorção de fótons; a dissociação de carga; a transporte para os eletrodos; e a transferência da camada ativa para o eletrodo [51].

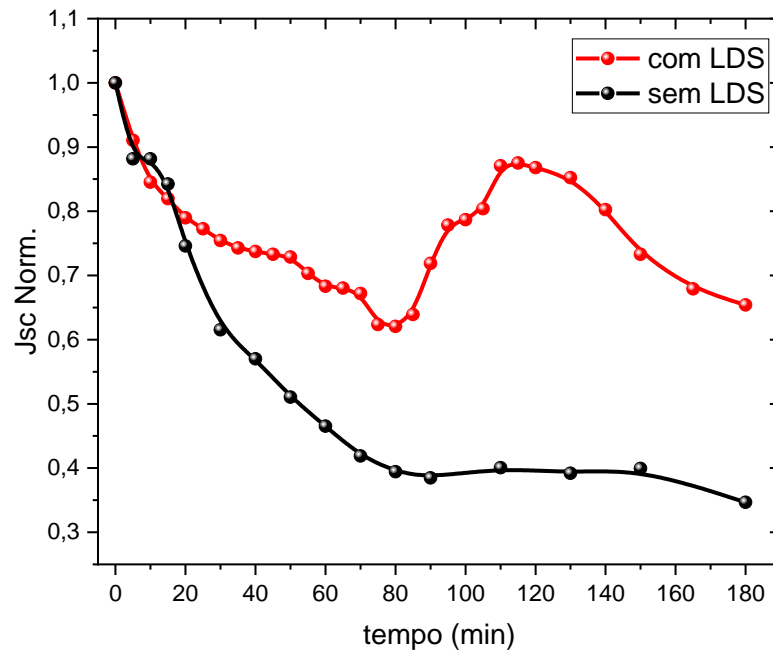


Figura 33 - Comparação dos valores da Densidade de Corrente (J_{sc}) normalizada em função do tempo de exposição à luz em minutos. Em preto, sem camada de LDS; em vermelho, com camada LDS

Fonte: elaborado pelo autor

A degradação na interface entre a camada fotoativa e o eletrodo prejudicam o transporte de carga. Como consequência era de se esperar o aumento nas resistências em série (R_s) e em paralelo (R_{sh}) o que se comprovou nos cálculos. As Figuras 33 e 34 mostram que o aumento das resistências na amostra que não recebeu a camada LDS foi maior que a amostra com LDS. Pode-se notar que também há aumento nas resistências da amostra com LDS porém ele é menor. Isso comprova que a camada LDS tem ação direta no melhor desempenho na célula que recebeu as nanopartículas de CdS/ZnS.

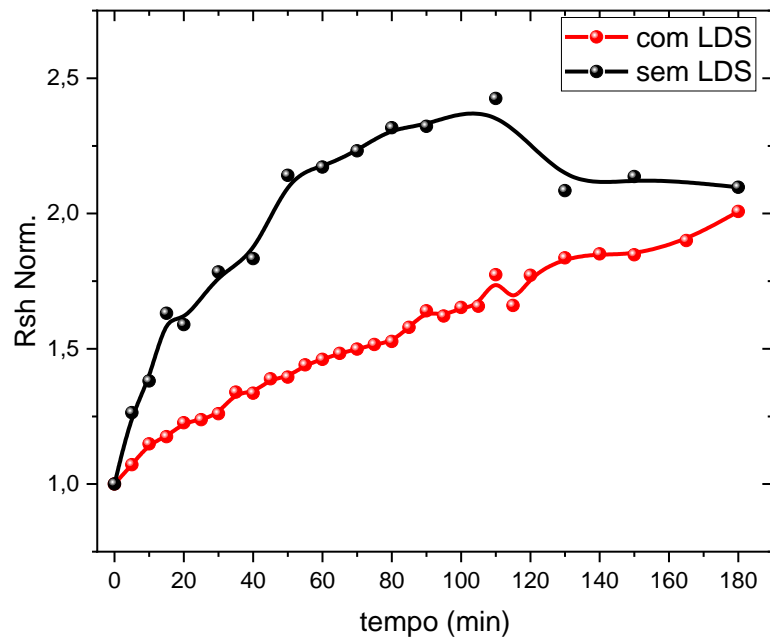


Figura 34 - Comparação dos valores da Resistência em paralelo (R_{sh}) normalizada em função do tempo de exposição à luz em minutos. Em preto, sem camada de LDS; em vermelho, com camada LDS

Fonte: elaborado pelo autor

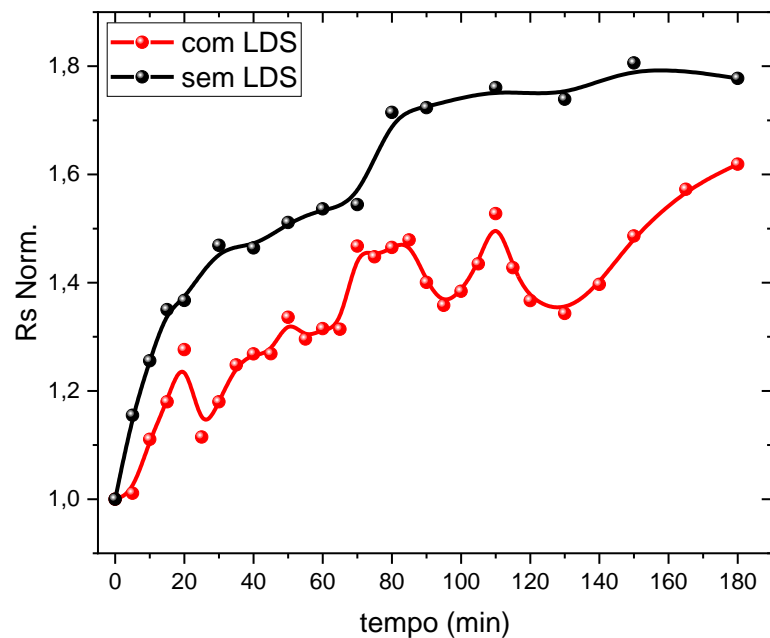


Figura 35 - Comparação dos valores da Resistência em série (R_s) normalizada em função do tempo de exposição à luz em minutos. Em preto, sem camada de LDS; em vermelho, com camada LDS.

Fonte: elaborado pelo autor

A eficiência de conversão de potência (η) está diretamente relacionada aos parâmetros FF, J_{sc} e V_{oc} , portanto, era de se esperar que seu comportamento fosse semelhante a eles. A amostra sem LDS apresenta decaimento semelhante a uma exponencial conforme observado em V_{oc} e J_{sc} , sem que após 180 min. houve uma perda de 86% de eficiência. Por outro lado, a amostra com LDS demonstra crescimento acentuado após 80 minutos de ensaio o que também ocorreu com V_{oc} e J_{sc} . A eficiência de conversão de potência chegou a ser próxima a 10% superior ao medido no início do ensaio demonstrando desempenho muito superior com a aplicação da camada de LDS. Os gráficos podem ser vistos na Figura 36.

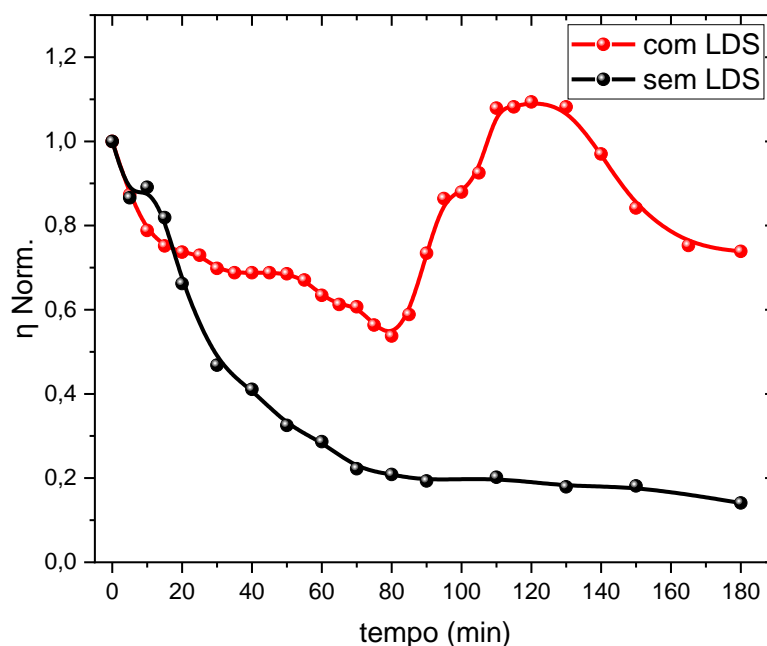


Figura 36 - Comparação dos valores da Eficiência de Conversão de Potência (η) normalizada em função do tempo de exposição à luz em minutos. Em preto, sem camada de LDS; em vermelho, com camada LDS

Fonte: elaborado pelo autor

4.5.3 Análise da PL do CdS/ZnS em função de tempo de exposição à luz solar

Os resultados obtidos no ensaio de degradação das células fotovoltaicas mostraram que a amostra que recebeu nanopartículas de CdS/ZnS como camada LDS demonstrou desempenho muito superior à amostra sem LDS. Em alguns parâmetros estudados a proporção, após três horas de ensaio, era o dobro da amostra na amostra com LDS. Este desempenho superior pode estar relacionado ao aumento da luminescência provocado pela

camada LDS. Uma amostra de CdS/ZnS foi exposta a luz durante três horas (o mesmo tempo de duração do ensaio de degradação) e a PL foi medida em intervalos de tempos. Os espectros podem ser vistos na Figura 37.

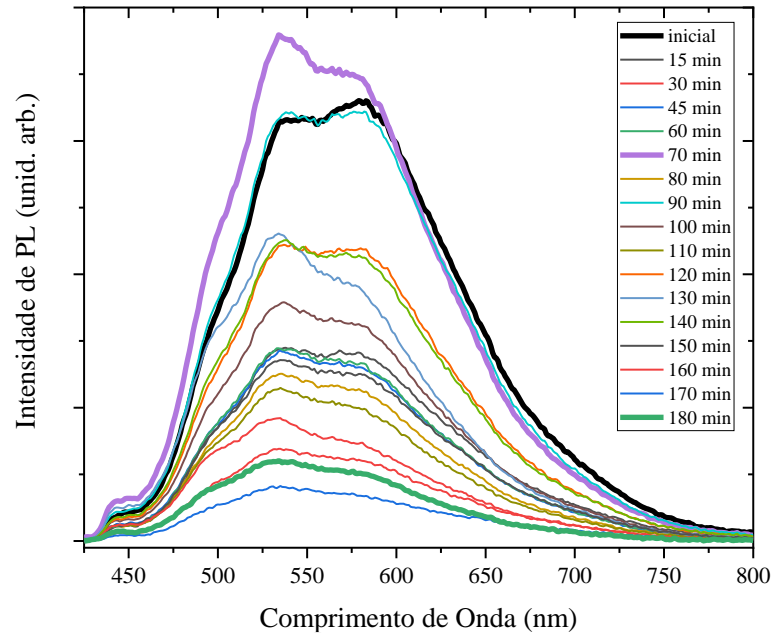


Figura 37 - Reação da PL à exposição de luz em função do tempo (em minutos)

Fonte: elaborado pelo autor

O comportamento da intensidade integrada da PL ao longo do tempo de ensaio pode ser observado na Figura 38.

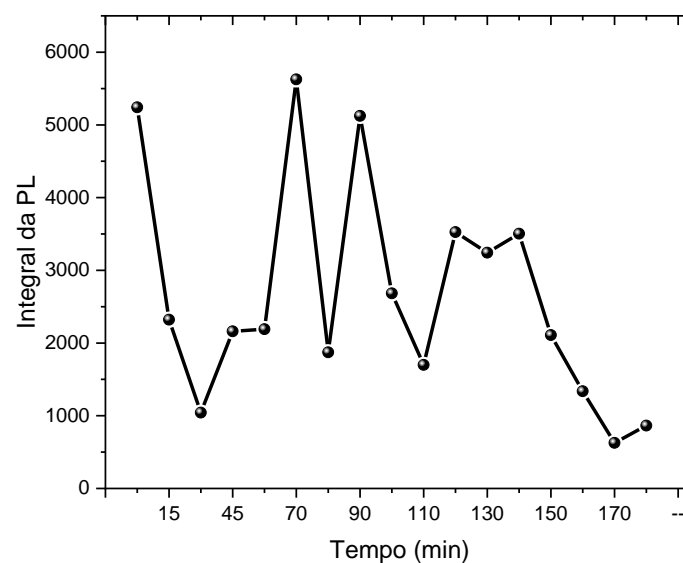


Figura 38 - Integral da PL em função do tempo (em minutos)

Fonte: elaborado pelo autor

A exposição à radiação do simulador solar AM 1.5 causa aumento na temperatura do filme de CdS/ZnS. Este aumento de temperatura está causando uma transferência de energia entre dois canais radiativos um em 539 nm e o outro em 580 nm. No início a transição em 580 nm tem maior intensidade, com o aumento da temperatura, aumenta a vibração e os elétrons com mais energia são transferidos e a transição em 539 nm ganha intensidade. Com o passar do tempo de exposição as vibrações aumentam e diminuem as transições radiativas e a intensidade integrada de PL diminui. Além da transferência de energia o aumento da temperatura causa a degradação da camada orgânica que cobre os pontos quânticos, resultante da ácido oleico utilizado na síntese. Esta camada orgânica reduz a eficiência quântica de PL, assim com o aumento da temperatura devido à exposição à radiação solar este efeito diminui, aumentando a intensidade de PL [52]–[54].

5. CONCLUSÕES

Nanopartículas de Sulfeto de Cádmio (CdS) e Sulfeto de Cádmio encapsulado em Sulfeto de Zinco (CdS/ZnS) foram sintetizados por injeção a quente. Posteriormente, as amostras passaram por caracterização óptica e a partir dos primeiros picos excitônicos calculou-se o diâmetro dos nanocristais e sua energia de *gap*. Os diâmetros calculados mostraram-se menores que o diâmetro de Bohr e as energias mostram que as nanopartículas estão em regime de confinamento quântico. Portanto, pode-se concluir que a síntese de CdS e CdS/ZnS foi realizado com êxito.

Realizou-se simulações com os materiais sintetizados para analisar o desempenho das nanopartículas como camada LDS. A simulação sugeriu um aumento de desempenho na ordem de 3,9% utilizando-se amostra tipo núcleo/casca de CdS/ZnS 120 s em dispositivo fotovoltaico orgânico com P3HT:PCBM como camada ativa. Entretanto, os resultados da caracterização elétrica demonstraram que não haveria aumento na eficiência de conversão de potência com a aplicação do CdS/ZnS como camada LDS.

Passou-se a realizar o estudo da eficácia das nanopartículas de CdS/ZnS como camada filtro para aumentar a vida útil dos dispositivos. O estudo baseou-se na comparação dos parâmetros elétricos dos dispositivos (FF , V_{oc} , J_{sc} , R_{sh} , R_s e η) sem e com a aplicação da camada LDS.

As referências indicavam que em dispositivos orgânicos eram esperados degradação dos parâmetros (exceto R_s e R_{sh} que aumentariam de valores), e essa degradação poderia ter comportamento parecidas com uma função exponencial negativa, linear ou simplesmente uma queda abrupta, o que foi comprovado pelos gráficos de comparação construídos a partir das medições.

As amostras que receberam a camada LDS reduziram a velocidade de degradação da célula e após 70 minutos de exposição ao simulador solar, houve melhora na tensão de circuito aberto (V_{oc}), na densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) e na eficiência de conversão de potência (η) o que comprova sua eficácia em aumentar a vida útil das células solares orgânicas.

Pelos resultados obtidos pode-se concluir que o uso da CdS/ZnS como camada LDS aumentou a vida útil do dispositivo orgânico com camada ativa composta por P3HT:PCBM.

6. ESTUDOS FUTUROS

Estudo de degradação por mais tempo até que os parâmetros do dispositivo cheguem aos limites mínimos de funcionamento.

Caracterização elétrica por impedanciometria dos dispositivos fotovoltaicos.

Otimização das nanopartículas de CdS/ZnS para serem usadas como camada LDS através de um estudo de Delineamento de Experimento.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] U. S. E. I. A. (EIA), “No Title,” 2017. [Online]. Available: <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/world.cfm>. [Accessed: 16-Apr-2017].
- [2] E. de P. E. (EPE), “Anuário Estatístico de Energia Elétrica,” 2017. [Online]. Available: [http://www.epe.gov.br/AnuarioEstatisticodeEnergiaEletrica/Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2016.pdf](http://www.epe.gov.br/AnuarioEstatisticodeEnergiaEletrica/Anuario%20Estatistico%20de%20Energia%20El%C3%A9trica%202016.pdf). [Accessed: 16-Apr-2017].
- [3] R. A. LOPEZ, *Energia Eólica*, 2nd ed. São Paulo: ARTLIBER, 2012.
- [4] O. E. Semonin, J. M. Luther, and M. C. Beard, “Quantum dots for next-generation photovoltaics,” *Mater. Today*, vol. 15, no. 11, pp. 508–515, 2012.
- [5] Y. Ahn *et al.*, “Efficiency Enhancement of GaAs Solar Cell Using Luminescent Down-Shifting Layer Consisting of (CdSe)ZnS Quantum Dots With Calculation and Experiment,” *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 137, no. 2, p. 021011, 2014.
- [6] H. Cao *et al.*, “Recent progress in degradation and stabilization of organic solar cells,” *J. Power Sources*, vol. 264, pp. 168–183, 2014.
- [7] A. Salleo *et al.*, “Intrinsic hole mobility and trapping in a regioregular poly(thiophene),” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 11, pp. 1–10, 2004.
- [8] V. A. Online and A. Turak, “Interfacial degradation in organic optoelectronics,” pp. 6188–6225, 2013.
- [9] R. V. Fernandes, A. Urbano, J. L. Duarte, N. Bristow, J. Kettle, and E. Laureto, “Tuning the optical properties of luminescent down shifting layers based on organic dyes to increase the efficiency and lifetime of P3HT: PCBM photovoltaic devices,” *J. Lumin.*, vol. 203, no. June, pp. 165–171, 2018.
- [10] A. Z. Kainarbay *et al.*, “Luminescent down shifting CdTe colloidal quantum dots for enhancing polycrystalline silicon solar cells,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 169, no. March, pp. 41–47, 2018.
- [11] C.-C. Lin *et al.*, “Highly Efficient Multiple-Layer CdS Quantum Dot Sensitized III–V Solar Cells,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 2, pp. 1051–1063, 2014.
- [12] H. A. Ahmed, J. Walshe, M. Kennedy, T. Confrey, J. Doran, and S. J. McCormack, “Enhancement in solar cell efficiency by luminescent down-shifting layers,” *Adv. Energy Res.*, vol. 1, no. 2, pp. 117–126, 2015.
- [13] Z. Hosseini and T. Ghanbari, “Designing an efficient graphene quantum dot-filled luminescent down shifting layer to improve the stability and efficiency of perovskite solar cells by simple optical modeling,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 55, pp. 31502–31509, 2018.
- [14] R. A. Tipler, Paul A; LLewellyn, *Física Moderna*, 6th ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.
- [15] S. M. Rezende, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, 4th ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2015.
- [16] P. Atkins, J. de Paula, and R. Friedman, *Quanta, Matéria e Mudança V.I.* Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- [17] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 9th ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

- [18] H. E. Toma, *Nanotecnologia Molecular - Materiais e Dispositivos*. São Paulo: Blucher, 2016.
- [19] “Leis da Refração da Luz - Só Física.” [Online]. Available: https://www.sofisica.com.br/conteudos/Otica/Refracaodaluz/leis_de_refracao.php. [Accessed: 10-Jan-2019].
- [20] R. Giridharagopal and D. S. Ginger, “Characterizing morphology in bulk heterojunction organic photovoltaic systems,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 7, pp. 1160–1169, 2010.
- [21] W. H. Baek, H. Yang, T. S. Yoon, C. J. Kang, H. H. Lee, and Y. S. Kim, “Effect of P3HT:PCBM concentration in solvent on performances of organic solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 8, pp. 1263–1267, 2009.
- [22] V. Singh, S. Arora, P. K. Bhatnagar, M. Arora, and R. P. Tandon, “Degradation in bulk heterojunction organic solar cells: Changes in electrode interface and reduction in the occupation probability of the interface states,” *J. Polym. Res.*, vol. 19, no. 6, 2012.
- [23] J. Lee, A. Kim, S. M. Cho, and H. Chae, “Solvent effects on gravure-printed organic layers of nanoscale thickness for organic solar cells,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 29, no. 3, pp. 337–340, 2012.
- [24] M. Girtan, “Study of charge carriers’ transport in organic solar cells by illumination area shifting,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 160, no. November 2016, pp. 430–434, 2017.
- [25] H. Kim, J. Park, S. Lee, C. Ha, and Y. Kim, “Solar Energy Materials & Solar Cells Effect of strong base addition to hole-collecting buffer layer in polymer solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 1, pp. 349–351, 2011.
- [26] K. Li, Y. Shen, N. Majumdar, C. Hu, M. C. Gupta, and J. C. Campbell, “Determination of free polaron lifetime in organic bulk heterojunction solar cells by transient time analysis,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 8, 2010.
- [27] A. Moliton and J. M. Nunzi, “How to model the behaviour of organic photovoltaic cells,” *Polymer International*. 2006.
- [28] E. Klampaftis, D. Ross, K. R. McIntosh, and B. S. Richards, “Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 8, pp. 1182–1194, 2009.
- [29] H. S. Anizelli *et al.*, “Application of luminescence downshifting materials for enhanced stability of CH₃NH₃PbI₃(1-x)Cl_{3x} perovskite photovoltaic devices,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 49, pp. 129–134, 2017.
- [30] W. J. Parak, L. Manna, and T. Nann, “Fundamental Principles of Quantum Dots,” *Nanotechnology*, vol. 1, pp. 73–96, 2008.
- [31] A. Sengupta and C. K. Sarkar, Eds., *Introduction to Nano: Basics to Nanoscience and Nanotechnology*. Springer, 2015.
- [32] S. Repp and E. Erdem, “Controlling the exciton energy of zinc oxide (ZnO) quantum dots by changing the confinement conditions,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 152, pp. 637–644, 2016.
- [33] G. H. Carey, A. L. Abdelhady, Z. Ning, S. M. Thon, O. M. Bakr, and E. H. Sargent, “Colloidal Quantum Dot Solar Cells,” 2015.

- [34] E. Laureto, I. Frederico, L. Dias, D. De Oliveira, T. Filho, and E. A. Meneses, “A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores The photoluminescence technique applied to the investigation of structural imperfections in quantum wells of semiconducting m,” *Semin. Ciências Exatas e Tecnológica*, vol. 26, no. 1, pp. 23–37, 2005.
- [35] M. A. T. da Silva, “Anotações de aula.” Londrina, 2017.
- [36] J. C. de Mello, H. F. Wittmann, and R. H. Friend, “An Improved Experimental Determination of External Photoluminescence Quantum Efficiency,” *Adv. Mater.*, pp. 230–232, 1997.
- [37] M. A. Omary and H. H. Patterson, *Luminescence, Theory*, 3rd ed. Elsevier Ltd., 2010.
- [38] B. L. Pålsson and A. P. Monkman, “Measurements of Solid-State Photoluminescence Quantum Yields of Films Using a Fluorimeter,” no. 10, pp. 757–758, 2002.
- [39] R. Vi. Fernandes, “Aplicação de materiais com luminescência deslocada para menores energias em dispositivos fotovoltaicos orgânicos de P3HT:PCBM,” Universidade Estadual de Londrina, 2018.
- [40] K. Petritsch, “Organic Solar Cell Architectures,” 2000.
- [41] M. G. Walter, A. B. Rudine, and C. C. Wamser, “Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells,” *J. Porphyr. Phthalocyanines*, vol. 14, no. 09, pp. 759–792, 2010.
- [42] M. O. Reese *et al.*, “Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 5, pp. 1253–1267, 2011.
- [43] S. Kalytchuk *et al.*, “Semiconductor nanocrystals as luminescent down-shifting layers to enhance the efficiency of thin-film CdTe/CdS and crystalline Si solar cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 30, pp. 16393–16400, 2014.
- [44] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, and X. Peng, “Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals,” *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 1, pp. 2854–2860, 2003.
- [45] P. Reiss, M. Protière, and L. Li, “Core/shell semiconductor nanocrystals,” *Small*, vol. 5, no. 2, pp. 154–168, 2009.
- [46] I. H. J. Arellano, J. Mangadlao, I. B. Ramiro, and K. F. Suazo, “3-Component Low Temperature Solvothermal Synthesis of Colloidal Cadmium Sulfide Quantum Dots,” *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 6, pp. 785–788, 2010.
- [47] U. Thupakula and A. Jena, “Synthesis , structure and electronic properties of ultranarrow CdS nanorods,” 2012.
- [48] J. Sinclair, “An Introduction to Quantum Dots : Confinement , Synthesis , Artificial Atoms and Applications,” *Quantum*, pp. 1–8, 2009.
- [49] L. Fernando, G. Universidade, F. Nunes, S. Neto, A. S. Souza, and S. Paulo, *Recent Advances in Complex Functional Materials From Design to Application*, no. September. 2017.
- [50] J. Kettle *et al.*, “Printable luminescent down shifter for enhancing efficiency and stability

- of organic photovoltaics,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 144, pp. 481–487, 2016.
- [51] N. Grossiord, J. M. Kroon, R. Andriessen, and P. W. M. Blom, “Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 13, no. 3, pp. 432–456, 2012.
- [52] H. L. Chou, C. H. Tseng, K. C. Pillai, B. J. Hwang, and L. Y. Chen, “Surface related emission in CdS quantum dots. DFT simulation studies,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 43, pp. 20856–20863, 2011.
- [53] H. L. Chou, C. H. Tseng, K. C. Pillai, B. J. Hwang, and L. Y. Chen, “Adsorption and binding of capping molecules for highly luminescent CdSe nanocrystals - DFT simulation studies,” *Nanoscale*, vol. 2, no. 12, pp. 2679–2684, 2010.
- [54] N. Kumar, F. Alam, and V. Dutta, “Photoluminescence study of oleic acid capped and hexanoic acid washed CdS quantum dots,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 34, pp. 28316–28321, 2016.