

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

EDUARDO FERREIRA BARBOSA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO
DE ZINCO PARA UTILIZAÇÃO EM DISPOSITIVOS
OPTOELETRÔNICOS ORGÂNICOS**

CURITIBA
2017

EDUARDO FERREIRA BARBOSA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO
DE ZINCO PARA UTILIZAÇÃO EM DISPOSITIVOS
OPTOELETRÔNICOS ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Tecnológica Federal do
Paraná, para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Paula Cristina Rodrigues
Co-orientador: Prof. Dr. João Batista Floriano

CURITIBA
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

B238s Barbosa, Eduardo Ferreira
2017 Síntese e caracterização de nanoestruturas de óxido
 de zinco para utilização em dispositivos optoeletrônicos
 orgânicos / Eduardo Ferreira Barbosa.-- 2017.
 75 f.: il.; 30 cm.

 Texto em português, com resumo em inglês.
 Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica
 Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química,
 Curitiba, 2017.
 Bibliografia: p. 71-75.

 1. Química - Dissertações. 2. Óxido de zinco. 3. Poliol.
 4. Células solares. I. Rodrigues, Paula Cristina. II.
 Floriano, João Batista. III. Universidade Tecnológica Federal
 do Paraná - Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDD: Ed. 22 -- 540

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 009

A Dissertação de Mestrado intitulada SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE ZINCO PARA UTILIZAÇÃO EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS ORGÂNICOS, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) Eduardo Ferreira Barbosa, no dia 01 de junho de 2017, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Físico-Química, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

BANCA EXAMINADORA:

Prof(a). Dr(a). Paula Cristina Rodrigues - Presidente -UTFPR

Prof(a). Dr(a). Luiz Marcos De Lira Faria - UTFPR

Prof(a). Dr(a). Roberto Mendonça Faria - USP

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 01 de junho de 2017.

Carimbo e Assinatura do(a) Coordenador(a) do Programa

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Paula Cristina Rodrigues pela orientação e paciência durante este trabalho.

Ao Prof. João Batista Floriano por todo suporte dado para a realização deste trabalho.

À Rúbia Bottini pelo auxílio com os equipamentos do Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ/DAQBi – UTFPR).

Aos pesquisadores do Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross (IFSC – USP): Daniel Amorin, Livia Castro e Edna Regina Spada pelo auxílio na construção e caracterização dos dispositivos.

Ao Prof. Roberto Mendonça Faria por me receber nos laboratórios do Grupo de Polímeros.

À Prof^a. Andreia Gerniski Macedo pelo auxílio na obtenção e interpretação das imagens de MET.

Ao Prof. José Leonil Duarte (Departamento de Física), ao aluno do Programa de Pós-Graduação em Física Neusmar Junior Artico Cordeiro, ao Prof. Henrique de Santana (Departamento de Química) e ao Laboratório de Espectroscopia (ESPEC/CMLP – UEL) da Universidade Estadual de Londrina pelas análises de Espectroscopia Raman.

Ao Alexandre José Gonçalves do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM – UTFPR) pelo auxílio na caracterização inicial das amostras.

Aos professores da banca do exame de qualificação, Dayane Mey Reis e Luiz Marcos de Lira Faria, pelas sugestões dadas para melhoria do trabalho aqui apresentado.

Aos meus colegas do Laboratório de Polímeros Aplicados em Optoeletrônica (LaPOE) que contribuíram para a execução deste trabalho, principalmente à Jaqueline Alves Coelho que me auxiliou em todas as etapas deste trabalho, tanto na obtenção de resultados como na discussão dos mesmos.

Ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) pelo suporte financeiro e pela possibilidade de abrir caminhos para o estabelecimento das colaborações realizadas durante este trabalho.

RESUMO

BARBOSA, Eduardo Ferreira. Síntese e Caracterização de Nanoestruturas de Óxido de Zinco para Utilização em Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Materiais nanoestruturados, com base em ZnO tem recebido um interesse considerável por causa de suas aplicações em dispositivos optoeletrônicos. Por exemplo, em uma célula solar polimérica, devido à sua baixa função trabalho, elevada mobilidade eletrônica, excelente transparência óptica e natureza ambientalmente amigável, o ZnO torna-se a camada de transporte de elétrons mais utilizada nas células solares polimérica invertidas. Este trabalho visa proporcionar uma visão nos parâmetros que determinam a morfologia de nanopartículas de ZnO e sua influência em células solares invertidas com base em ZnO e P3HT/PCBM. Primeiro, nanopartículas de ZnO foram sintetizadas por hidrólise e condensação de acetato de zinco dihidratado por meio da rota do poliol (com e sem adição de água durante a síntese) ou utilizando o NaOH. Em seguida as técnicas de: difração de raios x (XRD), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), espectroscopia de fotoluminescência, microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo (FE-SEM) foram empregadas para estudar as características químicas e a morfologia do ZnO. Os resultados de XRD mostraram que as nanopartículas obtidas eram compostas da fase hexagonal wurtzita. O pico em 435 cm^{-1} identificado nos espectros de FT-IR indica a característica banda vibracional do ZnO e em 3380 , 1643 e 1102 cm^{-1} as transições vibracionais do poliol, sugerindo que o poliol está passivando a superfície de óxido. Os espectros de fotoluminescência das amostras de ZnO, que foram sintetizados em diferentes condições, mostraram o mesmo comportamento, indicando que os defeitos no óxido podem ser devido a vacâncias de zinco e oxigênio. Foi observado que a morfologia é dependente o poliol utilizado na síntese. Para as amostras sintetizadas com etileno glicol (EG) observou-se que a morfologia muda de nanopartículas para nanobastões com a adição de água à síntese. Os dados da relação de intensidade de picos relativo de I_{002}/I_{100} , nos difratogramas, sugerem o crescimento preferencial orientado no sentido do eixo-c para as partículas de ZnO com forma de bastões em comparação com as partículas equiaxiais. Poliedros hexagonais e uma estrutura com a forma de folhas foram observados para o ZnO sintetizado usando polietileno glicol (PEG300) e NaOH, respectivamente. Dispositivos foram construídos para todas as amostras de ZnO sintetizado e o melhor resultado foi obtido com ZnO sintetizado com NaOH. Este resultado pode ser devido a melhor empacotamento da camada de ZnO, facilitando o transporte de elétrons.

Palavras-chave: Óxido de Zinco; Rota do Poliol; Célula Solar Polimérica Invertida.

ABSTRACT

BARBOSA, Eduardo Ferreira. Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanostructures for use in Organic Optoelectronic Devices. Master Thesis (Master degree in Chemistry) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Nanostructured materials based on ZnO has received considerable interest because of their application in optoelectronic devices. For example, in polymeric solar cell (PSC), due to its low work function, high electron mobility, excellent optical transparency, and environmentally friendly nature, ZnO becomes the most widely used electron transport layer (ETL) in the inverted PSCs. This work aims at providing an insight in the parameters that determine the morphology of ZnO nanoparticles and their influence onto inverted solar cells based on ZnO and P3HT/PCBM. First, ZnO nanoparticles were synthesized by hydrolysis and condensation of zinc acetate dihydrate by polyol route (with and without water addition during the synthesis) or using NaOH. Then, X-ray diffraction (XRD), infrared and photoluminescence spectroscopies, transmission electron microscopy (TEM) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) were employed to study the chemical characteristic and the morphology of the ZnO. XRD results showed that the nanoparticles obtained were composed of hexagonal wurtzite phase. FT-IR spectra peak at 435 cm^{-1} indicated characteristic vibrational band of ZnO and at 3380 , 1643 and 1102 cm^{-1} the vibrational transitions of the polyol, suggesting that the polyol is bonded to the oxide surface. The photoluminescence spectra of the ZnO samples, which were synthesized at different conditions, showed the same behavior, indicating that the defects states in the oxide could be due zinc and oxygen vacancies. The morphology is dependent on the polyol employed in the synthesis. For the samples synthesized with ethylene glycol (EG) was observed that the morphology change from nanoparticle to nanorods with the addition of water in the synthesis. The data of relative XRD peak intensity ratio of I_{002}/I_{100} suggest the preferred c-axis oriented growth for the rod-shaped ZnO particles compared to the equiaxial particles. A hexagonal and a “flake” structure were observed for the ZnO synthesized using polyethylene glycol (PEG300) and NaOH, respectively. PSCs were built for all samples of ZnO synthesized and the best result was obtained with ZnO synthesized with NaOH. This result may be due to the better packaging of the ZnO layer, facilitating the electron transport.

Key-words: Zinc Oxide; Polyol Route; Inverted Polymer Solar Cell

LISTA DE SIGLAS

BHJ – *Bulk Heterojunction* – Heterojunção de Volume
DEG – Dietileno Glicol
e.a. – Escala arbitrária
FE-SEM – *Field Emission Scanning Electron Microscopy* – Microscopia Eletrônica de Varredura com Efeito de Campo
FF – *Fill Factor* – Fator de Preenchimento
FTO – Óxido de Estanho e Flúor
FT-IR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital* – Orbital Molecular Ocupado Mais Alto
 I_{hkl} – Intensidade do pico de difração (hkl)
IP – Potencial de Ionização
 I_{sc} – Corrente de Curto-circuito
ITO – Óxido de Estanho e Índio
 J_{sc} – Densidade de Corrente de Curto-circuito
LED – *Light Emitting Diode* – Diodo Emissor de Luz
LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* – Orbital Molecular Desocupado Mais Baixo
 O_i – Oxigênio Intersticial
P3HT – Poli(3-hexiltiofeno)
PC_xBM – 6,6-fenil C_x Ácido Butílico Éster Metílico
PCE – *Power Conversion Efficiencies* – Eficiência de Conversão de Energia
PCPDTBT – Poli (2,3,1-benzotiadiazol-4,7-diil(4,4-bis(2-etilhexil)-4H-ciclopenta(2,1-b:3,4-b')-ditiofeno-2,6-diil))
PDTG-TPD – 2-[(2-etilhexil) carbonil] tieno [3,4-bis] tiofenodiil)-Poli(ditienogermole)-tienopirrolidona
PEDOT – Poli(3,4-etilenodioxítiofeno)
PEG – Poli(etileno glicol)
PET – Poli(etileno tereftalato)
PSS – Poli(estireno sulfonato)
PTB7 – Poli({4,8-bis [(2-etilhexil) oxi] benzo [1,2-b:4,5-b'] ditiofeno-2,6-diil} {3-fluoro-2-[(2-etilhexil) carbonil] tieno [3,4-b] tiofenodiil})
PVP – Polivinil Pirrolidona
 R_s – Resistência em Série
 R_{sh} – Resistência Shunt
TEG – Tetraetileno Glicol
TEM – *Transmission Electron Microscopy* – Microscopia Eletrônica de Transmissão
TrEG – Trietileno Glicol
 V_O – Vacância de Oxigênio
 V_{oc} – Potencial de Circuito Aberto
 V_{Zn} – Vacância de Zinco
XRD – *X-Ray Diffraction* – Difração de Raios-x
 Zn_i – Zinco Intersticial

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Células unitárias dos polimorfos do óxido de zinco.....	15
Figura 2: Esquema de empacotamento nas estruturas do ZnO, onde: (a) wurtzita e (b) blenda de zinco, sendo que T representa os sítios tetraédricos	15
Figura 3: Representação dos planos polares e apolares na unidade repetidora do ZnO	16
Figura 4: Representação esquemática dos defeitos de: (a) Schottky e (b) Frenkel ..	17
Figura 5: Estrutura do ZnO (a) sem defeitos e principais tipos de defeitos, sendo que: (b) vacância de oxigênio, (c) vacância de zinco, (d) oxigênio intersticial e (e) zinco intersticial	17
Figura 6: Gráfico mostrando o comportamento da entalpia, da energia de Gibbs e da entropia em função do número de defeitos apresentados pelo cristal	20
Figura 7: Esquema das reações de: (a) hidrólise, (b) condensação e (c) policonsensação em um processo sol-gel.....	22
Figura 8: Etapas do processo de produção de células fotovoltaicas normais (a) e invertidas (b) com o uso de ZnO	25
Figura 9: Tipos de dopagem do silício, sendo a dopagem do tipo-p indicada pela substituição de um átomo de silício por um de boro e a dopagem do tipo-n indicada pela substituição de um átomo de silício por um de fósforo	26
Figura 10: Representação esquemática de uma célula solar de silício.....	26
Figura 11: Células fotovoltaicas poliméricas preparadas através do processo <i>roll-to-roll</i> , sendo que: (a) eletrodo transparente, (b) camada de PEDOT:PSS, (c) camada de P3HT:PCBM, (d) camada de PEDOT:PSS, (e) eletrodo de prata e (f) dispositivo finalizado	27
Figura 12: Estruturas de polímeros utilizados em células solares poliméricas, sendo que: (a) PCBM, ([6,6]-fenil-C ₆₁ -ácido butílico-metil éster) (b) PCPDTBT (Poli(2,3,1-benzotiadiazol-4,7-diil(4,4-bis(2-etilhexil)-4-ciclopenta(2,1-b:3,4-b')-ditiofeno-2,6-diil)), (c) P3HT (Poli(3-hexiltiofeno)) e (d) PPV (Poli (1,4-fenilenovinileno)).....	28
Figura 13: Esquema ilustrativo do funcionamento de uma célula fotovoltaica. Após a irradiação o elétron é promovido ao LUMO, levando a formação de um buraco no HOMO. Os elétrons são coletados no eletrodo de alumínio e os buracos no eletrodo de ITO. ϕ : função trabalho; χ : afinidade eletrônica; IP : potencial de ionização; E_g : energia da banda proibida.....	29

Figura 14: Esquema de dissociação de um éxciton, sendo que e^- representa o elétron e h^+ representa o “buraco”	30
Figura 15: Representação de uma heterojunção de volume, onde o polímero está representado em vermelho e o PCBM em azul	30
Figura 16: Diagrama de energia para uma célula fotovoltaica, sendo: (a) estruturas do P3HT e do PCBM, (b) arquitetura de célula e (c) diagrama de energia	31
Figura 17: Circuito equivalente para uma célula fotovoltaica, sendo que: I_{ph} é a fotocorrente, I é a corrente elétrica, U é a diferença de potencial e o diodo representa a célula solar	32
Figura 18: Esquema da arquitetura de uma: (a) célula tradicional e (b) célula invertida.....	33
Figura 19: Esquema da arquitetura do dispositivo construído.....	39
Figura 20: Fluxograma de lavagem dos substratos de ITO, onde as caixas em azul indicam processos de enxague e as em vermelho indicam limpeza com ultrassom .	39
Figura 21: Etapas do processo de fotolitografia	40
Figura 22: Esquema do dispositivo após a evaporação do eletrodo de prata	41
Figura 23: Difractogramas do óxido sintetizado: (a) amostra sem calcinação e (b) amostra calcinada (c) amostra sintetizada com NaOH	43
Figura 24: Espectros de absorção na região do infravermelho do material obtido, sendo que: (a) apresenta todo o espectro e (b) mostra a região de 4000 até 1000 cm^{-1}	46
Figura 25: Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras sintetizadas com etileno glicol e do etileno glicol puro	48
Figura 26: Modos vibracionais do ZnO sob a forma de wurtzita.....	49
Figura 27: Espectro de Raman das amostras de óxido de zinco sintetizadas	49
Figura 28: Espectro de UV-Vis do óxido sintetizado. Suspensão aquosa de ZnO (0,2 g/mL).....	52
Figura 29: Espectro de fotoluminescência (a) e diagrama com as possíveis origens das transições observadas no espectro (b). Dispersão aquosa de ZnO (0,2 g/ml) ...	53
Figura 30: Micrografias de varredura das amostras sintetizadas, sendo que: (a) EG-, (b) EG+, (c) PEG e (d) ZnO-b	55
Figura 31: Micrografias de transmissão das amostras sintetizadas, sendo que: (a) EG-, (b) EG+, (c) PEG e (d) ZnO-b	56

Figura 32: Relação entre as razões de hidrólise (<i>h</i>) e alcalina (<i>b</i>) e a morfologia do ZnO	57
Figura 33: Esquema de um possível mecanismo de crescimento do ZnO.....	58
Figura 34: Distribuição de tamanhos dos óxidos sintetizados, sendo a) EG-, b) EG+, e c) PEG.....	60
Figura 35: Micrografias em campo claro (a) e campo escuro (b) do óxido sintetizado com etileno glicol e água.....	61
Figura 36: Micrografia dos bastões de ZnO obtidos com etileno glicol e água	61
Figura 37: Micrografias das amostras após calcinação, onde: (a) EG- _c e (b) EG+ _c ..	62
Figura 38: Mecanismo de formação do ZnO	63
Figura 39: Representação esquemática do diagrama de energia do dispositivo construído.....	65
Figura 40: Foto do dispositivo construído.....	65
Figura 41: Curvas I-V dos dispositivos construídos, onde: (a) no escuro e (b) sob iluminação; (c) curvas no escuro e sob iluminação do dispositivo com ZnO-b mostrando a reprodutibilidade das medidas.....	66

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1. Óxido de Zinco.....	14
1.1.1. Estrutura Cristalina	14
1.1.2. Defeitos Intrínsecos	16
1.1.3. Metodologias de síntese do ZnO	21
1.1.4. Uso em Células Fotovoltaicas.....	24
1.2. Células Fotovoltaicas.....	25
1.2.1. Células a Base de Silício	25
1.2.2. Células Poliméricas	27
1.2.3. Células Invertidas	33
2. OBJETIVOS.....	35
3. METODOLOGIA.....	36
3.1. Materiais Utilizados.....	36
3.2. Síntese do Óxido de Zinco.....	36
3.3. Caracterizações Físico-Químicas do Óxido de Zinco	37
3.4. Construção e Caracterização do Dispositivo	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1. Caracterização Cristalográfica.....	42
4.2. Caracterização espectroscópica do óxido de zinco	45
4.2.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Espectroscopia Raman	45
4.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis) e Espectroscopia de Fotoluminescência	51
4.3. Morfologia do Óxido de Zinco	55
4.4. Mecanismo de formação do Óxido de Zinco.....	62
4.5. Caracterização do Dispositivo	64

5. CONCLUSÃO.....	70
6. TRABALHOS FUTUROS.....	71
7. REFERÊNCIAS	72

1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentadas as principais características, propriedades e metodologias de síntese do óxido de zinco, bem como algumas de suas aplicações, focando na utilização do ZnO em células solares poliméricas.

1.1. Óxido de Zinco

O óxido de zinco vem atraindo a atenção da comunidade científica devido a algumas propriedades como, baixa toxicidade, abundância, baixo custo e por ser um condutor transparente quando utilizado sob a forma de filmes finos¹⁻³. O grande *band gap* do ZnO (3,37 eV) e sua elevada energia de dissociação do éxciton (60 meV) fazem dele um material com muitas aplicações para a optoeletrônica²⁻⁶. O elevado *band gap* dificulta a geração de éxcitons no óxido, importante em dispositivos como células solares onde o éxciton deve ser gerado na camada ativa, para então sofrer dissociação, possibilitando que os portadores de carga migrem para os respectivos eletrodos.

1.1.1. Estrutura Cristalina

O óxido de zinco apresenta três tipos de polimorfos: o sal-gema, a blenda de zinco (ambas cúbicas) e a wurtzita (hexagonal), cujas células unitárias estão apresentadas na Figura 1. Dentre essas estruturas a wurtzita é a que apresenta a maior estabilidade em condições ambiente, portanto a estrutura mais comum apresentada pelo ZnO⁷.

Sob a forma de wurtzita cada átomo de zinco se encontra no centro de um tetraedro que apresenta um átomo de oxigênio em cada um dos seus vértices. Por se tratar de uma célula hexagonal a wurtzita apresenta os seguintes parâmetros de rede: $a_1 = a_2 = a_3$ – que formam o plano basal e c – que é perpendicular ao plano basal, e os ângulos $\alpha = \beta = 120^\circ$ (plano basal) e $\gamma = 90^\circ$ (perpendicular ao plano basal)⁸.

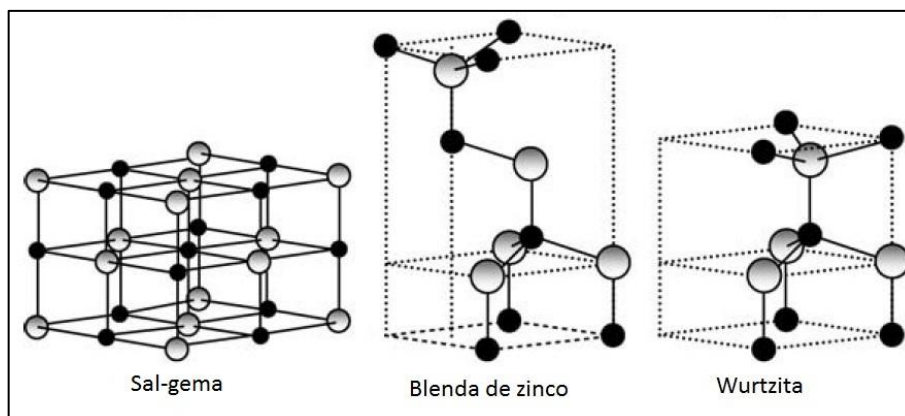


Figura 1: Células unitárias dos polimorfos do óxido de zinco
 Fonte: MORKOÇ, 2009⁷

Ao se observar a Figura 1 pode-se verificar que tanto a estrutura da blenda de zinco como a da wurtzita apresentam uma coordenação tetraédrica, sendo que a diferença entre as duas estruturas se encontra no ângulo de ligação com o vizinho mais próximo e, conseqüentemente, no empilhamento dos planos diatômicos próximos⁷. Deste modo na wurtzita o empilhamento de planos segue a sequencia *ABABAB*, fazendo com que a estrutura formada seja do tipo hexagonal compacta, enquanto para a blenda de zinco o empilhamento ocorre segundo a sequencia *ABCABC*, fazendo com que a estrutura seja do tipo cúbica compacta^{7,9}. A Figura 2 ilustra o empacotamento para a wurtzita e para a blenda de zinco.

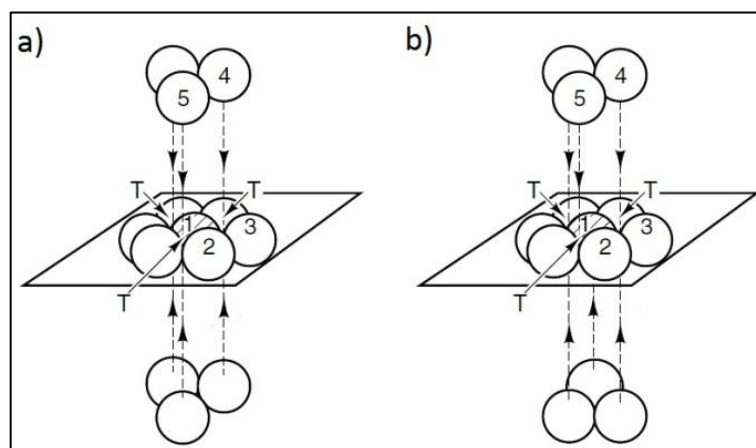


Figura 2: Esquema de empacotamento nas estruturas do ZnO, onde: (a) wurtzita e (b) blenda de zinco, sendo que T representa os sítios tetraédricos
 Fonte: BURGESS, 2006⁹

A estrutura hexagonal costuma ser representada em um sistema de quatro eixos, sendo os eixos a_1 , a_2 e a_3 (direções [0010], [1000] e [0100]), os eixos que

formam o plano basal, e o eixo c (direção $[0001]$) perpendicular ao plano basal. A Figura 3 apresenta a unidade repetidora do ZnO neste sistema de eixos. Neste sistema os planos são dados pelos índices de Miller (hki), sendo respeitada a relação $h + k = -i$.

Na estrutura da wurtzita podem ser identificados planos polares e apolares, sendo que os polares são os planos (0001) e $(000\bar{1})$, os quais são superfícies terminadas em Zn^{2+} e O^{2-} , respectivamente, e os demais planos laterais são os planos apolares, sendo os principais deles os planos $(1\bar{1}00)$ e $(11\bar{2}0)$ ⁷.

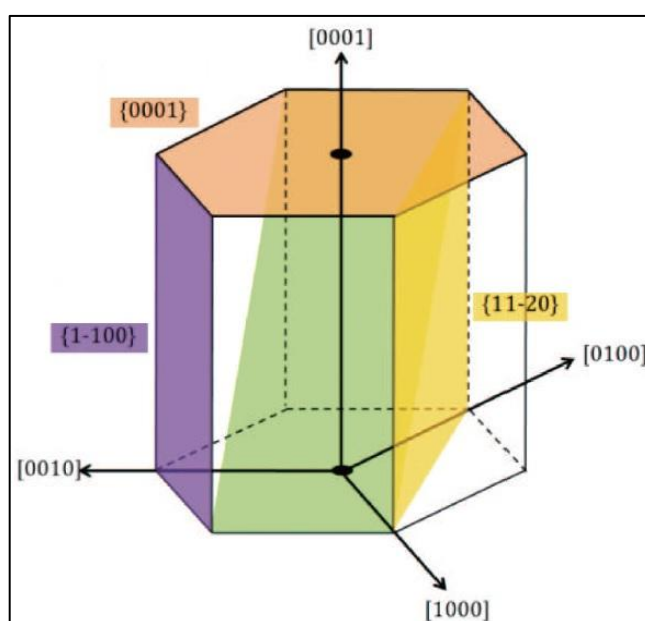


Figura 3: Representação dos planos polares e apolares na unidade repetidora do ZnO
Fonte: Adaptado de LIN, 2015¹⁰

1.1.2. Defeitos Intrínsecos

Em um cristal, defeitos intrínsecos são imperfeições em sua estrutura que não alteram a composição geral do cristal. No caso do óxido de zinco os defeitos envolvem apenas os átomos de oxigênio e zinco^{7,11}. Os defeitos que o ZnO normalmente apresenta são: vacâncias (defeitos de Schottky) e interstícios (defeitos de Frenkel)^{11,12}, os quais estão representados esquematicamente na Figura 4.

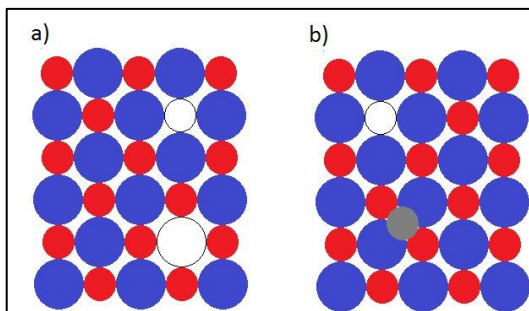


Figura 4: Representação esquemática dos defeitos de: (a) Schottky e (b) Frenkel
 Fonte: SMART, 2005¹²

Um defeito de Schottky consiste em um par de vacâncias, uma decorrente do cátion (Zn^{2+}) e outra do ânion (O^{2-}). Essas vacâncias também são chamadas de vacâncias de zinco (V_{Zn}) e vacâncias de oxigênio (V_{O}), respectivamente¹¹⁻¹⁶.

Já um defeito de Frenkel ocorre quando um íon ou átomo migra para uma posição intersticial no cristal^{11,12}. Este tipo de defeito ocorre quando os íons migram da rede cristalina para sítios tetraédricos existentes na estrutura do ZnO, os quais podem ocorrer por meio da migração de um íon O^{2-} (oxigênio intersticial, O_i) e migração de um íon Zn^{2+} (zinco intersticial, Zn_i).

A Figura 5 ilustra os a estrutura do óxido de zinco sem defeitos e seus principais tipos de defeitos.

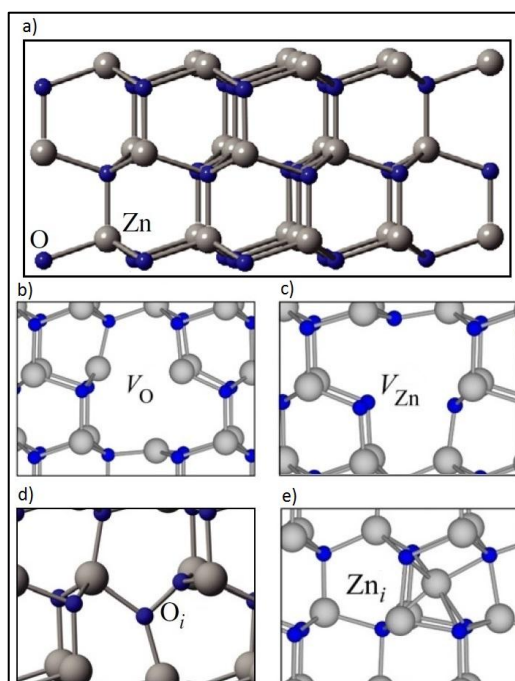


Figura 5: Estrutura do ZnO (a) sem defeitos e principais tipos de defeitos, sendo que: (b) vacância de oxigênio, (c) vacância de zinco, (d) oxigênio intersticial e (e) zinco intersticial
 Fonte: Adaptado de JANOTTI, 2009¹¹

Do ponto de vista termodinâmico, a formação de defeitos é um processo endotérmico, e o gasto em energia para sua formação é compensado, até certo ponto, pelo aumento da entropia, de modo que a variação na energia de Gibbs seja menor ou igual a zero em uma dada temperatura.

Para se entender a relação entre a formação de defeitos e a energia do cristal é preciso lembrar que a energia de Gibbs é dada por:

$$G = H - TS \quad \text{Equação 1}$$

Sendo G a energia de Gibbs, H a entalpia, T a temperatura termodinâmica e S a entropia¹².

Com o aumento de temperatura a formação de defeitos é favorecida. Assim espera-se que um cristal apresente defeitos em qualquer temperatura acima do zero absoluto. Assim um cristal, no equilíbrio, sempre apresentará uma determinada quantidade de defeitos¹².

Para uma dada temperatura, considerando o número de defeitos de Schottky como n_s , haverá então, no cristal, n_s vacâncias catiônicas e n_s vacâncias aniônicas em um cristal contendo N sítios catiônicos e N sítios aniônicos possíveis. Neste tipo de sistema a entropia pode ser dada por meio da formula de Boltzmann¹² (Equação 2):

$$S = k \ln W \quad \text{Equação 2}$$

Sendo S a entropia, k a constante de Boltzmann ($1,380 \cdot 10^{-23}$ J/K) e W as diferentes formas de se distribuir os n_s defeitos nas N possibilidades, sendo W dado por:

$$W = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad \text{Equação 3}$$

A partir da Equação 3 é possível calcular as possibilidades de distribuição tanto para os cátions (W_c) e para os anions (W_a)¹². Assim as possibilidades de distribuição de ambos os defeitos é dada por:

$$W = W_c W_a \quad \text{Equação 4}$$

Desta forma a entropia de um estado do cristal onde há defeitos é dada por:

$$S = 2k \ln \left(\frac{N!}{(N-n_S)!n_S!} \right) \quad \text{Equação 5}$$

Utilizando a aproximação de Stirling (Equação 6) a Equação 5 pode ser escrita da seguinte forma (Equação 7):

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad \text{Equação 6}$$

Assim,

$$S = 2k[N \ln N - (N - n_S) \ln(N - n_S) - n_S \ln n_S] \quad \text{Equação 7}$$

Considerando que a entalpia de formação de um único defeito é H_S pode-se afirmar que a entalpia de formação de n_S defeitos é dada por $n_S H_S$ ¹². Assim a energia de Gibbs (Equação 1) agora é dada por:

$$G = n_S H_S - 2kT[N \ln N - (N - n_S) \ln(N - n_S) - n_S \ln n_S] \quad \text{Equação 8}$$

Sabe-se que no equilíbrio, em uma dada temperatura, a energia de Gibbs deve apresentar um valor mínimo em relação ao número de defeitos, de modo que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_S} \right) = 0 \quad \text{Equação 9}$$

Deste modo, aplicando-se a condição apresentada na Equação 9 na Equação 8 tem-se:

$$H_S - 2kT[\ln(N - n_S) + 1 - \ln n_S - 1] = 0 \quad \text{Equação 10}$$

Assim a entalpia de formação para n_S defeitos de Schottky é dada por:

$$H_S = 2kT \ln \left[\frac{(N-n_S)}{n_S} \right] \quad \text{Equação 11}$$

Considerando que $N \gg n_S$ e a escrevendo a equação 11 em termos de entalpia molar tem-se:

$$n_S = N e^{\left(\frac{-H_S}{2RT}\right)} \quad \text{Equação 12}$$

Agora H_S representa a entalpia de formação de um mol (a entalpia molar) de defeitos de Schottky e R a constante dos gases (8,314 J/K mol).

Por uma análise semelhante pode-se chegar a uma equação para os defeitos de Frenkel¹², sendo:

$$n_F = (NN_i)^{1/2} e^{\left(\frac{-H_F}{2RT}\right)} \quad \text{Equação 13}$$

Sendo n_F o número de defeitos de Frenkel, N o número de sítios de rede disponíveis, N_i o número de interstícios disponíveis e H_F a entalpia molar de formação de defeitos de Frenkel.

Utilizando as Equações 12 e 13 é possível determinar a quantidade de defeitos, de Schottky ou Frenkel, existentes em um cristal a uma dada temperatura. Graficamente a variação destes parâmetros termodinâmicos em função do número de defeitos pode ser representada esquematicamente conforme apresentado na Figura 6.

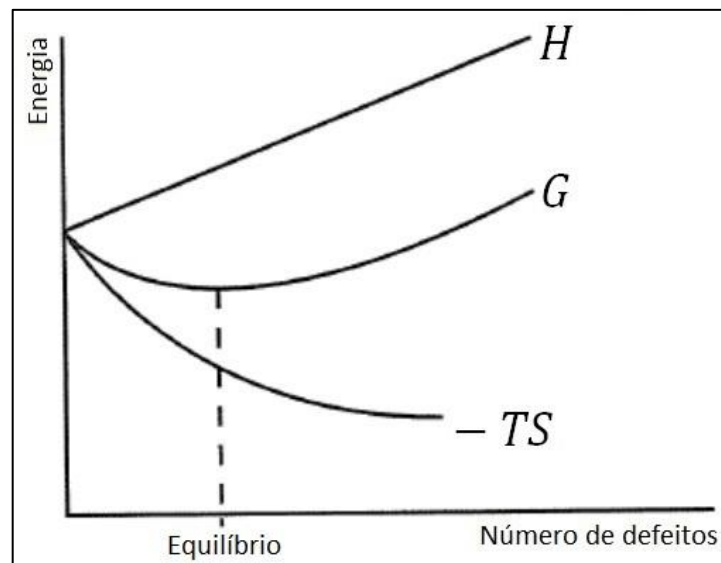


Figura 6: Gráfico mostrando o comportamento da entalpia, da energia de Gibbs e da entropia em função do número de defeitos apresentados pelo cristal

No gráfico apresentado na Figura 6 é possível observar a existência de um ponto de equilíbrio onde o gasto em energia para a formação de defeitos é compensado pelo aumento na entropia do sistema, evidenciado pela redução na energia de Gibbs. Contudo a partir de uma determinada quantidade de defeitos formados pode-se observar que o gasto energético para a formação de defeitos não é mais compensado pelo aumento da entropia e a energia do sistema passa a aumentar.

1.1.3. Metodologias de síntese do ZnO

O óxido de zinco vem atraindo a atenção da comunidade científica devido a suas diversas aplicações, tais como: catalisadores, dispositivos ópticos e eletrônicos, sensores, entre outras^{4,5,17,18}. O elevado *band gap* do ZnO (~3,37 eV) e o fato dele ser um semicondutor transparente fazem dele um material com muitas aplicações para a eletrônica como em LED's, geradores de energia, fotodetectores, entre outras^{4,5,19}.

O controle da morfologia e do tamanho das partículas do óxido determina para quais tipos de aplicações ele é mais adequado. Por exemplo, nanofios e nanobastões podem ser aplicados em dispositivos eletrônicos, em decorrência do elevado ordenamento que essas estruturas podem apresentar no empilhamento, facilitando o transporte de cargas; e nanoesferas em fotocatalisadores, em decorrência da elevada área superficial permitindo assim uma maior eficiência no processo de catalise²⁰. Deste modo existem diversas metodologias para a síntese do ZnO, que vão desde métodos envolvendo altas temperaturas e várias etapas de síntese, até metodologias mais simples envolvendo temperaturas mais brandas e, em alguns casos, uma única etapa de síntese^{5,18}. As principais metodologias empregadas para a obtenção o óxido são: o método sol-gel e a síntese hidrotérmica^{20,21}.

A obtenção do ZnO por meio do método sol-gel é interessante pela simplicidade, baixo custo e condições relativamente brandas de síntese. O método consiste na preparação de polímeros inorgânicos por meio da dispersão do precursor em uma solução coloidal (sol) que será convertido em uma rede integrada (gel)^{20,22}. De modo simplificado o método sol-gel pode ser dividido nas seguintes

etapas: formação do “sol” por meio de reações de hidrólise e condensação parcial dos precursores; formação do “gel” por meio da policondensação, formando ligações metal – oxigênio – metal; envelhecimento, onde as reações de condensação continuam na rede formada e secagem do “gel” para remoção do solvente²². A Figura 7 apresenta um esquema das reações envolvidas no processo de síntese de um óxido metálico por meio do processo sol-gel.

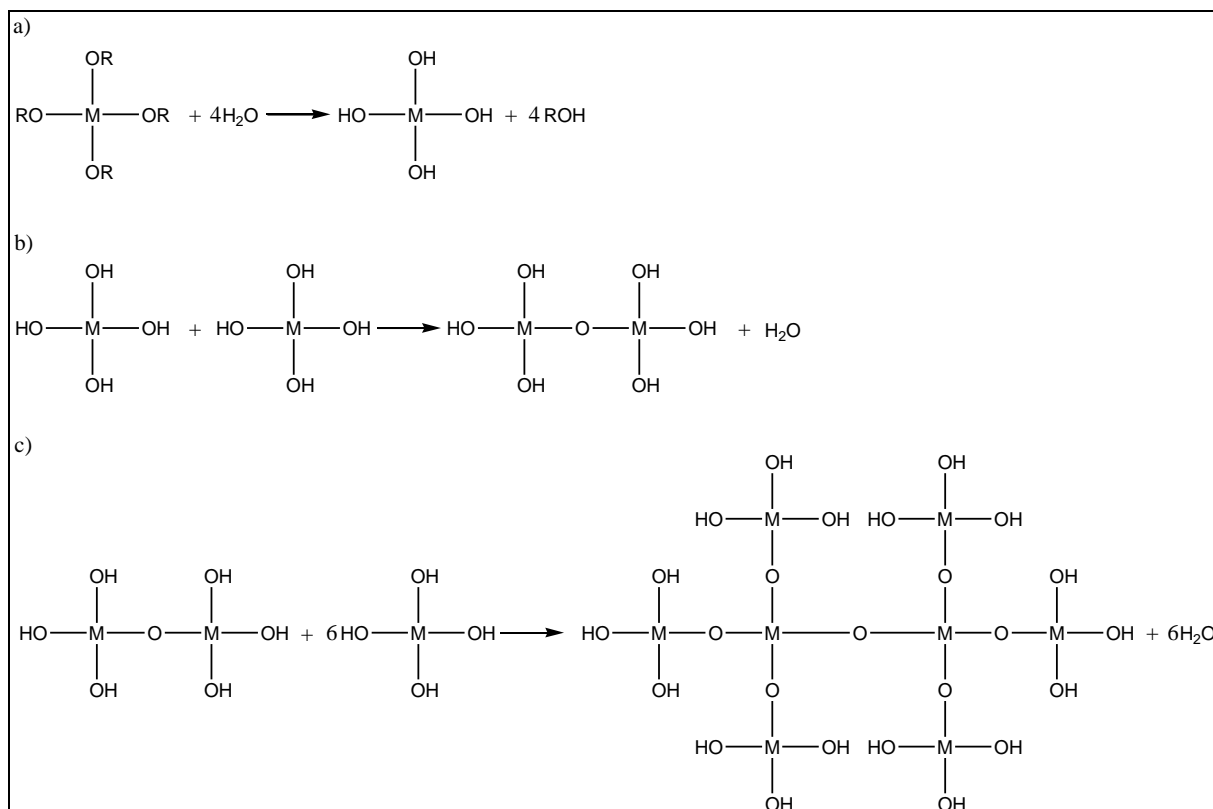


Figura 7: Esquema das reações de: (a) hidrólise, (b) condensação e (c) policondensação em um processo sol-gel

Na síntese hidrotérmica não é necessário o uso de solventes orgânicos ou outras etapas de processamento do produto obtido. Normalmente adicionam-se os reagentes em uma autoclave onde ocorre a síntese do material, em temperaturas entre 100–300 °C. Nesse processo núcleos cristalinos são formados e em seguida crescem formando as partículas²⁰.

As rotas hidrotérmicas permitem controle do tamanho e da forma dos cristais de ZnO sintetizados²³. Dentre as metodologias de síntese hidrotérmica pode-se destacar aquelas que envolvem o uso de polióis, conhecida como rota do poliól.

A utilização de polióis para a síntese do ZnO apresenta algumas vantagens, pois o poliol atua como solvente para o precursor de zinco, geralmente o acetato de zinco, e como agente complexante, impedindo a aglomeração das partículas e, conseqüentemente, o crescimento das mesmas²⁴.

O método do poliol é uma síntese em fase líquida que emprega um álcool multivalente e com elevado ponto de ebulição para promover a precipitação do sólido enquanto os precursores são aquecidos²⁵⁻²⁷. A diversidade de polióis permite uma melhor seleção da temperatura de síntese, uma vez que o aumento de grupos OH e do peso molecular contribui para o aumento do ponto de ebulição. A Tabela 1 mostra alguns exemplos de polióis e seus respectivos pontos de ebulição.

Tabela 1: Exemplos de polióis e seus pontos de ebulição

Poliol	Fórmula	Acrônimo	Ponto de Ebulição/°C
Etileno Glicol	HO-CH ₂ -CH ₂ OH	EG	197
Dietileno Glicol	HO-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ OH	DEG	244
Trietileno Glicol	HO-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₂ CH ₂ -CH ₂ OH	TrEG	291
Tetraetileno Glicol	HO-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₃ CH ₂ -CH ₂ OH	TEG	314
Polietileno Glicol	HO-(CH ₂ -CH ₂ -O) _n CH ₂ -CH ₂ OH	PEG	>350 (decomposição)

Fonte: Adaptado de DONG, 2015²⁵

De modo genérico a rota do poliol apresenta duas reações distintas: a redução e a hidrólise do precursor. Na ausência de água a reação de redução do metal é favorecida, enquanto na presença de água ocorre a reação de hidrólise, que leva a formação de óxidos e hidróxidos²⁸. Contudo é importante ressaltar que os polióis não são capazes de reduzir cátions de metais com elevada eletropositividade, como o zinco²⁹.

Os polióis apresentam muitos outros usos além da síntese de nanopartículas metálicas, dentre eles tem-se: plastificantes, agentes de transferência de calor e aditivos alimentícios. Outro ponto de interesse nos polióis é a sua baixa toxicidade, permitindo o seu uso em sistemas biológicos, além de sua elevada biodegradabilidade tornando-o um solvente ambientalmente amigável²⁵.

Em relação à utilização da rota do poliol na preparação de ZnO, alguns exemplos envolvendo a síntese e aplicação do óxido podem ser citados. No trabalho de Liu e colaboradores³⁰ são mostradas algumas aplicações para o óxido de zinco obtido por meio da rota do poliol. Neste trabalho dissolveu-se acetato de zinco em etileno glicol, sendo o sistema mantido sob refluxo e à temperatura de 198 °C. O

óxido obtido foi aplicado como fotodetector, fotocatalisador para degradação do azul de metileno e como sensor de gás para etanol.

Já no trabalho de Hu e colaboradores³¹ o óxido é utilizado em uma célula solar polimérica invertida flexível. O óxido foi obtido por meio da reação entre o acetato de zinco e o hidróxido de potássio. Em seguida o material obtido foi disperso em poliol para formar híbridos de ZnO/PEG. O dispositivo apresentava a seguinte arquitetura: Ag | PEDOT:PSS | P3HT:PCBM | ZnO/PEG | ITO/PET. Com este dispositivo foi obtido uma eficiência máxima de 3,3%.

1.1.4. Uso em Células Fotovoltaicas

Em células solares poliméricas o ZnO é utilizado sob a forma de um filme fino, como um óxido transparente condutor, como exemplificado no trabalho de Polydorou³², ou como uma camada transportadora de elétrons, como exemplificado no trabalho de Ma³³.

No trabalho de Polydorou e colaboradores³², foram construídas células solares utilizando como eletrodo transparente ZnO dopado com boro (BZO) e ZnO dopado com boro e hidrogênio(BZO:H), depositado por meio da técnica de deposição química em fase vapor. A camada ativa utilizada no dispositivo consistia em uma blenda de P3HT:PCBM. A eficiência dos dispositivos foi de 2,8% para o dispositivo construído com BZO e de 3,9% para o dispositivo construído com BZO:H. Esses resultados se mostraram satisfatórios quando comparados com a amostra de controle, que utilizou FTO e apresentou uma eficiência de 3,3%.

No trabalho de Ma e colaboradores³³, o óxido foi utilizado como camada transportadora de elétrons em um dispositivo que apresentava como camada ativa uma blenda de P3HT:PCBM. Os filmes de ZnO foram preparados por meio do método sol-gel, onde acetato de zinco dihidratado e 2-aminoetanol foram dissolvidos em isopropanol e mantidos sob agitação à 50 °C. Os dispositivos construídos apresentaram eficiência entre 2,7 e 3,9%. Neste trabalho foi verificada a influência da rugosidade da camada transportadora de elétrons em relação a eficiência do dispositivo.

Os estudos citados anteriormente e outros trabalhos publicados sobre a utilização do ZnO em células fotovoltaicas³⁴⁻³⁷, mostram que o óxido de zinco é um

material promissor, como substituto do ITO, em decorrência das suas diversas propriedades já apresentadas. Estudos mostram uma rota alternativa para a produção de células fotovoltaicas que utilizam ZnO como camada transportadora, em um processo mais limpo, pois permite a produção do material em meio aquoso, sem a utilização de atmosfera inerte, sem o uso de solventes tóxicos e com uma maior velocidade de produção³⁸. A Figura 8 esquematiza o processo de uma célula normal (Figura 8a) e uma com o uso de ZnO (Figura 8b).

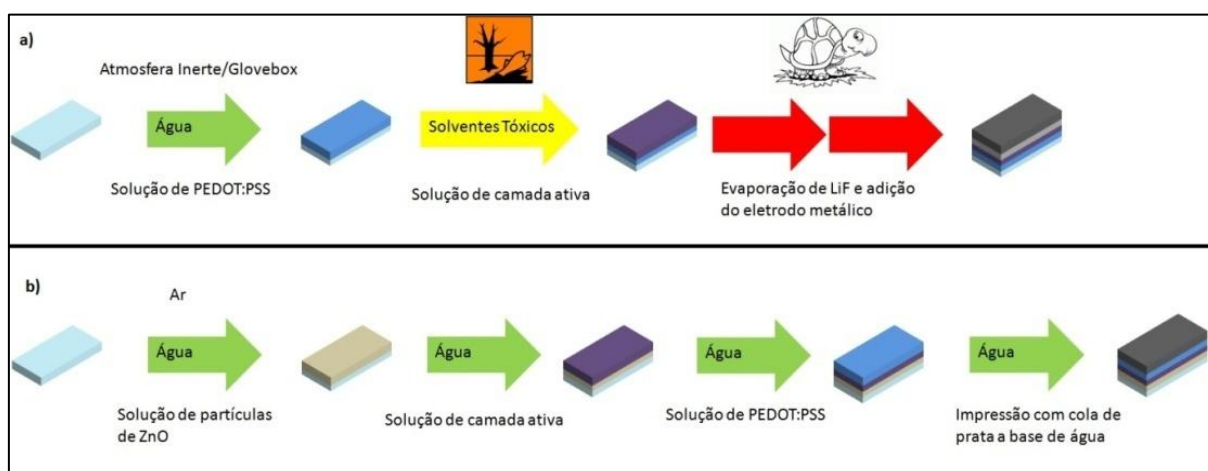


Figura 8: Etapas do processo de produção de células fotovoltaicas normais (a) e invertidas (b) com o uso de ZnO

Fonte: Adaptado de SONDEGAARD, 2011³⁸

1.2. Células Fotovoltaicas

Constantemente novas fontes de energia renováveis vêm sendo estudadas, com a finalidade de substituir ou reduzir o uso das não renováveis. Dentre as renováveis destacam-se as células fotovoltaicas, que são dispositivos que convertem a radiação solar em eletricidade.

1.2.1. Células a Base de Silício

A maioria das células são fabricadas com *wafers* de silício (finas fatias de silício cristalino), semelhantes aos utilizados na microeletrônica³⁹. Atualmente as células fotovoltaicas utilizam diversas camadas de silício dopado, o mesmo material que é utilizado em chips de computadores.

Em uma célula são utilizados dois tipos de silício, um denominado de silício-n e outro chamado de silício-p. Esses materiais são produzidos por meio da dopagem das estruturas de silício com átomos que apresentem mais elétrons (dopagem *n*) ou menos elétrons (dopagem *p*) que o átomo de silício. Geralmente utiliza-se fósforo para a dopagem *n* e boro para a dopagem *p*³⁹. A Figura 9 mostra um esquema dessa dopagem.

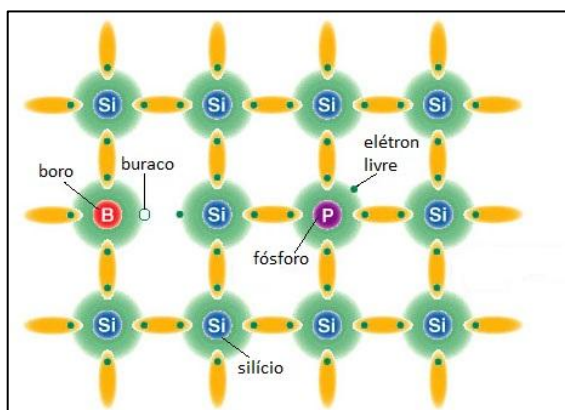


Figura 9: Tipos de dopagem do silício, sendo a dopagem do tipo-p indicada pela substituição de um átomo de silício por um de boro e a dopagem do tipo-n indicada pela substituição de um átomo de silício por um de fósforo

Fonte: Adaptado de ESRU⁴⁰

Por meio da absorção de fótons provenientes do Sol, geram-se portadores livres que são transportados aos respectivos eletrodos pelas camadas de silício (silício-n e silício-p) gerando uma corrente elétrica. Na Figura 10 apresenta-se esquematicamente uma célula solar de silício.

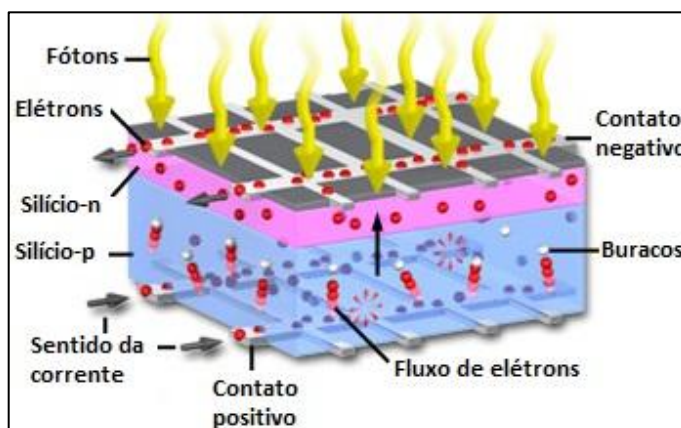


Figura 10: Representação esquemática de uma célula solar de silício

Fonte: Adaptado de MOLECULAR EXPRESSIONS⁴¹

1.2.2. Células Poliméricas

Novos tipos de dispositivos fotovoltaicos vêm sendo estudados com a finalidade de melhorar sua eficiência e reduzir seu custo de produção. Os dispositivos fotovoltaicos poliméricos são os que vêm sendo amplamente estudados pela comunidade científica^{1,42}. Isso se deve ao fato deles apresentarem diversas vantagens em relação às células inorgânicas, tais como: baixo custo, peso reduzido, redução na quantidade de material utilizado (devido à produção de filmes finos), facilidade de aplicação do processo *roll-to-roll* (Figura 11) e a possibilidade de produção por técnicas de impressão como a serigrafia^{1-3,42}.

Na Figura 11 podem ser observadas algumas etapas do processo *roll-to-roll*, onde se tem o eletrodo transparente que receberá a camada ativa (Figura 11a), em seguida se tem a deposição das camadas de PEDOT:PSS (Poli(3,4-etilenodioxítiofeno):Poli(estireno sulfonado)), P3HT:PCBM (Poli(3-hexiltiofeno):[6,6]-fenil-C₆₁-ácido butílico-metil éster) e PEDOT:PSS (Figuras 11b, 11c e 11d, respectivamente) por fim o processo de adição do eletrodo metálico (Figura 11e) e o dispositivo finalizado (Figura 11f).

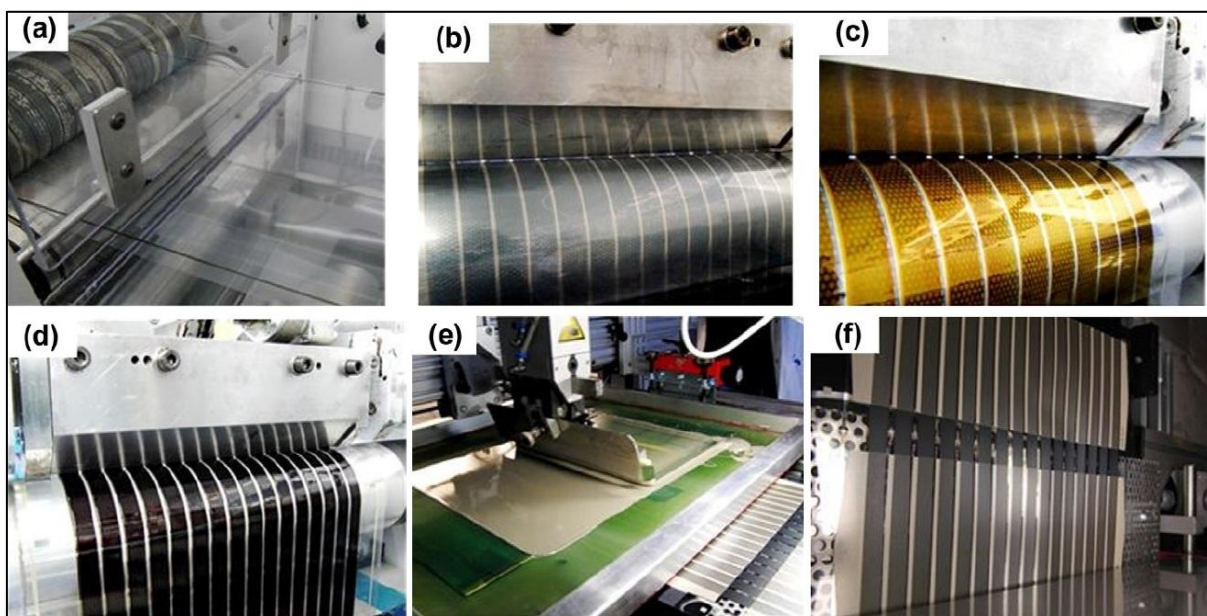


Figura 11: Células fotovoltaicas poliméricas preparadas através do processo *roll-to-roll*, sendo que: (a) eletrodo transparente, (b) camada de PEDOT:PSS, (c) camada de P3HT:PCBM, (d) camada de PEDOT:PSS, (e) eletrodo de prata e (f) dispositivo finalizado
Fonte: ANGMO, 2013⁴³

Células fotovoltaicas poliméricas são constituídas, basicamente, de um aceitador e um doador de elétrons. O aceitador de elétrons é um semiconductor do tipo n , como derivados do fulereno, e o doador é um semiconductor do tipo p , como um polímero conjugado^{1,44,45}. Na Figura 12 estão representadas as estruturas do PCBM e de alguns polímeros conjugados utilizados em células solares.

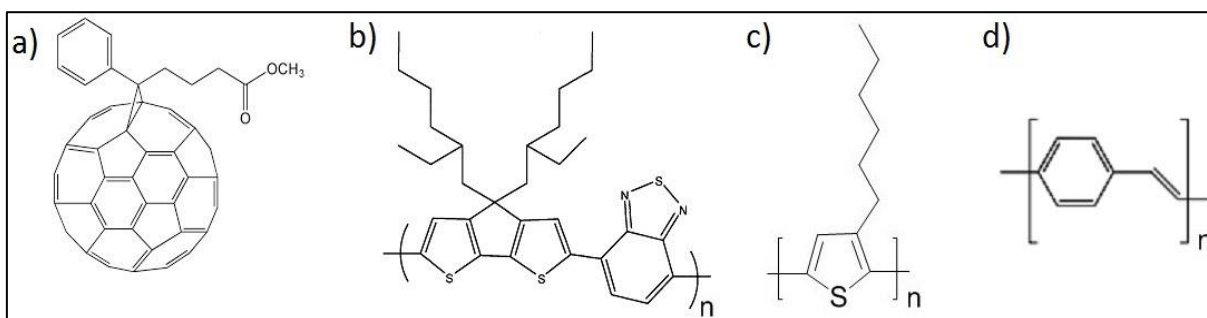


Figura 12: Estruturas de polímeros utilizados em células solares poliméricas, sendo que: (a) PCBM, ([6,6]-fenil- C_{60} -ácido butílico-metil éster) (b) PCPDTBT (Poli(2,3,1-benzotiadiazol-4,7-diil(4,4-bis(2-etilhexil)-4-ciclopenta(2,1-b:3,4-b')-ditiófono-2,6-diil)), (c) P3HT (Poli(3-hexiltiófono)) e (d) PPV (Poli(1,4-fenilenovinileno))

Geralmente a arquitetura de uma célula polimérica é elaborada da seguinte forma: eletrodo transparente (anodo) | camada ativa | eletrodo metálico (catodo)^{1,46}. O anodo normalmente é óxido de estanho dopado com índio (ITO), o qual é depositado sobre um substrato de vidro. Como catodo utiliza-se normalmente metais com baixa função trabalho, como o cálcio. Para melhorar a transferência de carga da camada ativa para o eletrodo transparente utiliza-se uma camada fina de Poli(3,4-etilenodioxítiofeno)-Poli(estirenosulfonado) (PEDOT:PSS)^{1,42}. De modo análogo utiliza-se uma fina camada de óxido de titânio para melhorar o transporte de elétrons da camada ativa para o catodo⁴⁷.

A geração de corrente elétrica nesses dispositivos ocorre por meio da dissociação de um éxciton na camada ativa da célula, conforme exemplificado na Figura 13 e explicada a seguir^{42,48}.

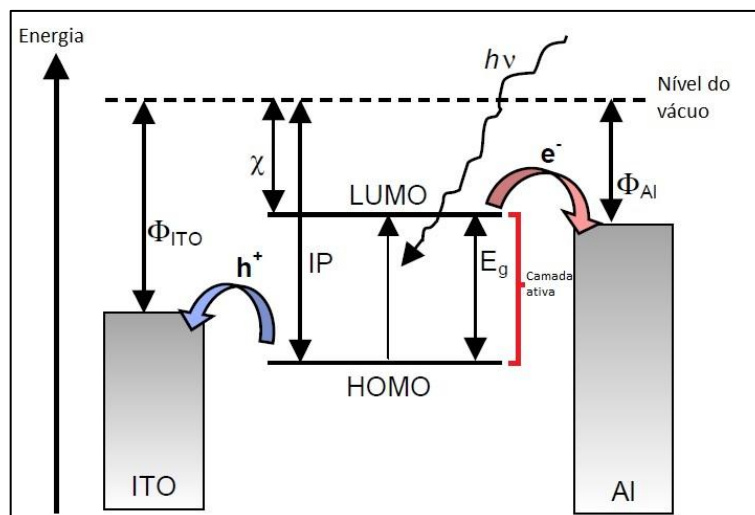


Figura 13: Esquema ilustrativo do funcionamento de uma célula fotovoltaica. Após a irradiação o elétron é promovido ao LUMO, levando a formação de um buraco no HOMO. Os elétrons são coletados no eletrodo de alumínio e os buracos no eletrodo de ITO. Φ : função trabalho; χ : afinidade eletrônica; IP : potencial de ionização; E_g : energia da banda proibida.

Fonte: Adaptado de SPANGGAARD, 2004⁴⁹

Quando um elétron da camada ativa é excitado, ele passa de um orbital HOMO para um orbital LUMO em decorrência da absorção de um fóton. Nessa passagem o elétron deixa um “buraco” no orbital HOMO, sendo esse par ligado elétron-buraco denominado éxciton. O éxciton pode sofrer dois fenômenos: recombinação e dissociação. A recombinação não é vantajosa para a célula fotovoltaica, pois ela não permite a transferência do elétron para o acceptor de elétrons. Normalmente, quando a recombinação é do tipo radiativa, o fenômeno envolve a emissão de luz, sendo este o mecanismo que ocorre nos diodos emissores de luz (LED). Os éxcitons devem dissociar-se em cargas livres para serem transportados ao eletrodo. Essa dissociação ocorre em campos elétricos fortes normalmente encontrados na interface polímero-metal, mas o processo mais eficiente é o que envolve a transferência de com uma molécula hóspede, em geral muito eletronegativa.

O efeito da dissociação que ocorre na camada ativa envolvendo um polímero e uma molécula hóspede (como o PCBM) está esquematizado na Figura 14. Desta forma cria-se uma heterojunção interna entre o polímero (aceitador de buracos e doador de elétrons) e a molécula (doadora de buracos e aceitadora de elétrons). Esta heterojunção é formada por meio da utilização de dois materiais com diferentes valores de afinidade eletrônica e potencial de ionização. Esta diferença de níveis energéticos favorece a dissociação do éxciton: o elétron poderá ser aceito pela

espécie com maior afinidade eletrônica e o buraco pelo material com menor potencial de ionização^{49,50}.

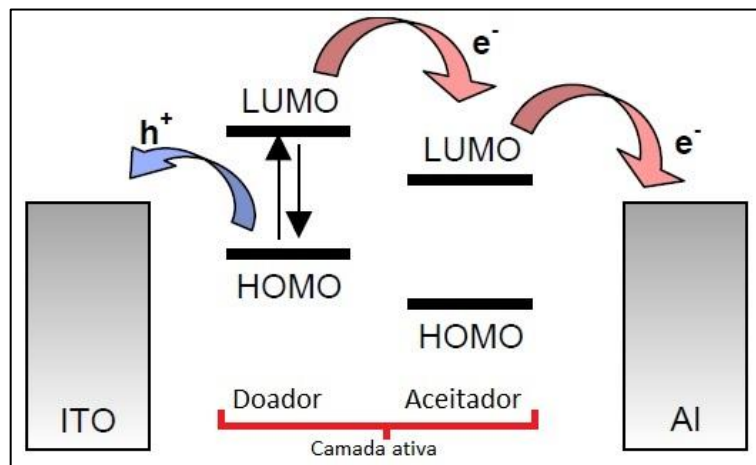


Figura 14: Esquema de dissociação de um éxciton, sendo que e^- representa o elétron e h^+ representa o "buraco"

Fonte: Adaptado de SPANGGAARD, 2004⁴⁹

Esta heterojunção interna, chamada de heterojunção de volume (BHJ), faz com que a superfície de contato entre as duas espécies seja maximizada^{42,48}, formando uma separação de fases em escala nanométrica, como apresentado na Figura 15. Nesta figura representa-se uma célula solar com uma camada ativa de 100 nm, onde ocorre a formação da rede interpenetrante bicontínua. Este tipo de morfologia permite que o éxciton difunda até a interface polímero/PCBM, dissocie, gerando portadores livres e migre até o respectivo eletrodo.

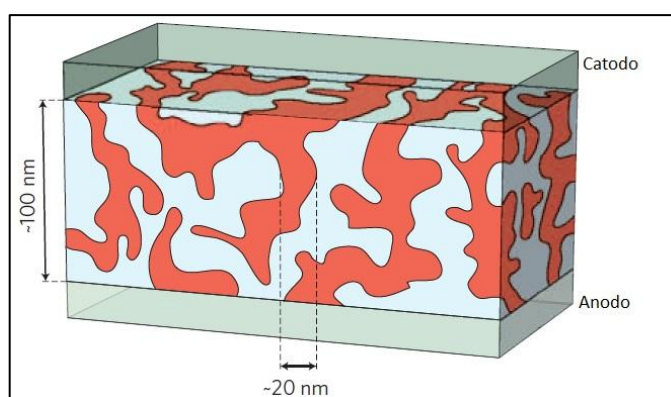


Figura 15: Representação de uma heterojunção de volume, onde o polímero está representado em vermelho e o PCBM em azul

Fonte: Adaptado de LI, 2012⁵¹

Os primeiros modelos de células com BHJ foram baseadas em polímeros da família do Poli(fenilenoquinodimeno) (PPV). Atualmente utiliza-se o Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) que apresenta uma maior mobilidade para os buracos gerados na dissociação^[45]. Porém novos polímeros como o Poli({4,8-bis[(2-etilhexil) oxil] benzo [1,2-bis:4,5bis'] ditiofeno-2,6-diil} {3-fluoro-2-[(2-etilhexil) carbonil] tieno [3,4-bis] tioenodil}) (PTB7) vem sendo estudados e aplicados em como cada ativa para novos dispositivos. Geralmente utiliza-se o [6,6]-fenil-C₆₁-ácido butílico-metil éster (PC₆₁BM) ou outros derivados do fulereno para a formação da BHJ^{48,52}. A Figura 16c mostra um diagrama de energia para uma célula fotovoltaica contendo na camada ativa P3HT e PCBM, onde é possível verificar que a utilização da heterojunção interna é necessária para um melhor alinhamento dos níveis de energia entre as camadas da célula e, conseqüentemente, melhorar o transporte de cargas.

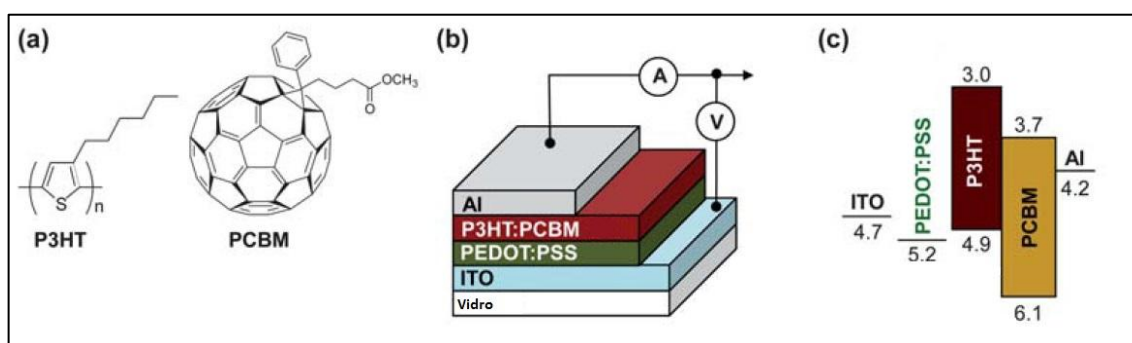


Figura 16: Diagrama de energia para uma célula fotovoltaica, sendo: (a) estruturas do P3HT e do PCBM, (b) arquitetura de célula e (c) diagrama de energia
Fonte: Adaptado de SHIN, 2010⁵³

Contudo a eficiência dos dispositivos contendo materiais orgânicos como camada ativa não é muito elevada, chegando até a 12% de eficiência de conversão de energia (PCE). Para o cálculo da eficiência é necessário conhecer alguns parâmetros do dispositivo, sendo eles: o potencial de circuito aberto (V_{oc}), a corrente de curto circuito (I_{sc}) e o fator de preenchimento (FF).

Em relação aos parâmetros físicos que são utilizados para caracterizar um dispositivo fotovoltaico, a eficiência de um dispositivo fotovoltaico (η) é definida como:

$$\eta = \frac{I_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}} \quad \text{Equação 14}$$

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} \quad \text{Equação 15}$$

Sendo I_{sc} a corrente de curto circuito; V_{oc} o potencial de circuito aberto; FF o fator de preenchimento, definido na Equação 15; P_{in} a potência da luz incidente; I_m e V_m a corrente e o potencial no ponto de potência máxima, respectivamente. A potência da luz incidente é padronizada para 100 mW/cm^2 com um espectro equivalente a luz do Sol em um ângulo de incidência, com a superfície da Terra, de 45° ³.

Ao se analisar as Equações 14 e 15 pode-se notar que a Equação 15 pode ser substituída na Equação 14, deste modo a eficiência passa a ser dada pela razão entre a potência máxima ($I_m V_m$) e a potência da luz incidente (P_{in}). Contudo esta forma de se calcular a eficiência não mostra as reais características do dispositivo, que são dadas por V_{oc} , I_{sc} e FF , onde: o V_{oc} depende do alinhamento dos níveis de energia dos materiais que compõe o dispositivo; a I_{sc} depende da morfologia das camadas do dispositivo, da quantidade de luz absorvida e da eficiência de conversão interna; e o FF indica a qualidade do dispositivo, sendo este influenciado pelos valores das resistências shunt (R_{sh}) e em série (R_s) do circuito equivalente ao dispositivo³.

De modo geral a resistência em série do circuito equivalente (R_s) representa a soma das resistências dos contatos e das camadas do dispositivo. Já a resistência em paralelo (R_{sh}) indica a existência de uma corrente de fuga no circuito, indicando que as cargas não são transferidas aos respectivos eletrodos por meio das camadas do dispositivo⁴². A Figura 17 mostra um esquema de um circuito equivalente para uma célula fotovoltaica.

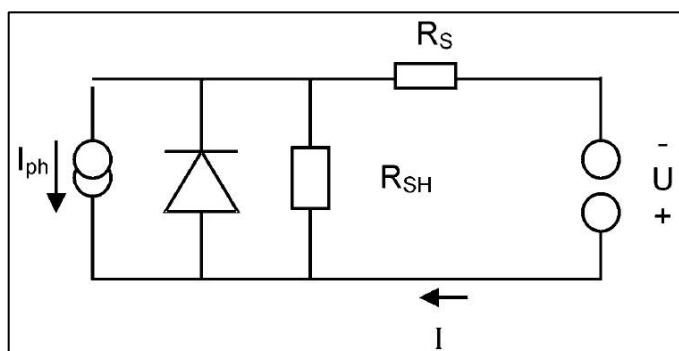


Figura 17: Circuito equivalente para uma célula fotovoltaica, sendo que: I_{ph} é a foto-corrente, I é a corrente elétrica, U é a diferença de potencial e o diodo representa a célula solar
Fonte: WINDER, 2004³

1.2.3. Células Invertidas

Os dispositivos chamados de “convencionais” são aqueles que apresentam a seguinte estrutura: ITO | PEDOT:PSS | camada ativa | metal com baixa função trabalho. Contudo o catodo é, muitas vezes, sensível ao ar, e a acidez do PEDOT:PSS danifica a camada de ITO reduzindo a vida útil do dispositivo^{31,33,54}.

Uma forma de contornar esses problemas é inversão da estrutura do dispositivo, ou seja, fazendo com que o ITO passe a atuar como catodo. Assim o dispositivo passa a apresentar a seguinte estrutura: metal com elevada função trabalho | PEDOT:PSS | camada ativa | camada transportadora de elétrons | ITO. Deste modo evita-se a degradação do ITO em decorrência da acidez do PEDOT:PSS e elimina-se o uso de um eletrodo metálico sensível ao ar^{31,33,54}.

Para dispositivos invertidos se faz necessário o uso de uma camada transportadora de elétrons (por exemplo, ZnO ou TiO₂) para bloquear a chegada de buracos ao ITO e facilitar o transporte dos elétrons gerados na camada ativa até o catodo⁵⁴⁻⁵⁶. A Figura 18 apresenta esquemas da arquitetura de um dispositivo convencional e um invertido.

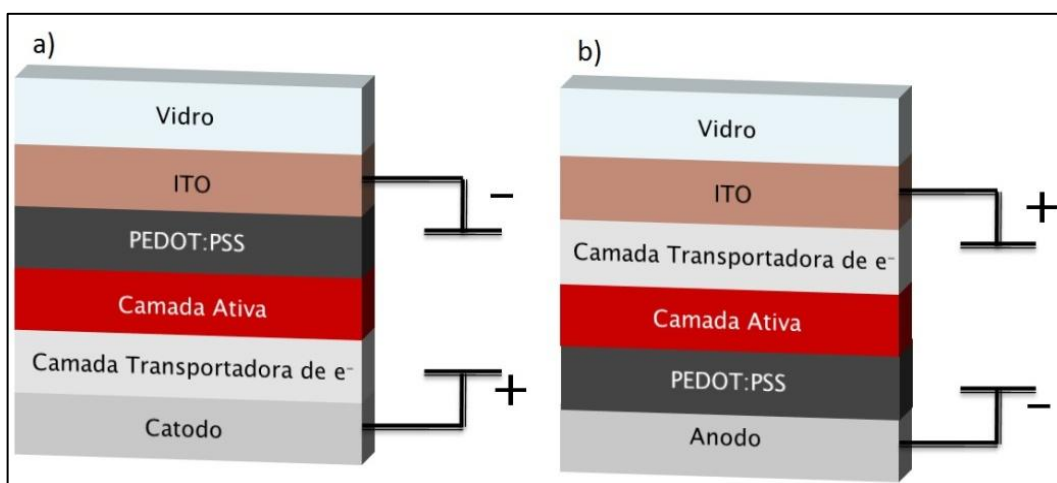


Figura 18: Esquema da arquitetura de uma: (a) célula tradicional e (b) célula invertida

Na literatura encontram-se diversos exemplos de células invertidas contendo como camada transportadora de elétrons o ZnO⁵⁷⁻⁶¹. Por exemplo, no trabalho de Hu e colaboradores³¹ foi construída uma célula flexível contendo como camada ativa P3HT:PCBM que apresentou uma eficiência de 3,3%, utilizando ZnO recoberto com uma camada de PEG. Já no trabalho de Small e colaboradores⁵⁶ foi divulgado uma

eficiência de 7,8% utilizando ZnO como camada transportadora de elétrons e poli(ditienogermole)-tienopirrolidona:[6,6]-fenil-C₇₁-ácido butílico-metil éster (PDTG-TPD:PC₇₁BM) como camada ativa. O interessante é que em ambos os trabalhos, devido aos componentes utilizados, é possível produzir as células estudadas em larga escala, por meio da técnica de impressão por rolos.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos a síntese, caracterização e aplicação de nanoestruturas de óxido de zinco obtidas por meio da rota do poliol em um dispositivo fotovoltaico polimérico invertido. Um estudo sobre a influência das condições de síntese na morfologia do material obtido também foi realizado, visando entender como esta característica influencia as propriedades químicas e físicas do material.

3. METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias utilizadas para síntese e caracterização do óxido de zinco e a metodologia empregada para a construção da célula solar utilizada para testar o desempenho do óxido de zinco como camada transportadora de elétrons.

3.1. Materiais Utilizados

Para a síntese do óxido de zinco utilizou-se como precursor acetato de zinco dihidratado (Vetec) e como polióis foram utilizados o etileno glicol (Vetec) e o Polietileno glicol $M_w=300$ g/mol (Synth). Para a síntese em meio básico utilizou-se hidróxido de sódio (Alphatec). A lavagem do óxido obtido foi realizada com álcool etílico (Vetec).

Para a construção do dispositivo foi utilizado um substrato de vidro recoberto com uma fina camada de ITO com resistência de folha entre 8 e 12 Ω /sq e espessura de aproximadamente 120 nm (Delta Technologies). Como camada ativa utilizou-se uma solução 1:1 (m/m) de P3HT:PC₆₁BM dissolvido em 1,2-diclorobenzeno (Aldrich). A blenda de PEDOT:PSS apresenta condutividade, em filmes finos, de até 1000 S/cm (Baytron). Para a limpeza do substrato de ITO utilizou-se o detergente Extran MA-02 (MERCK), acetona (Panreac) e álcool isopropílico (Panreac).

Todos os reagentes foram utilizados sem purificação.

3.2. Síntese do Óxido de Zinco

Em um balão de fundo redondo foi dissolvido 50 mmol de acetato de zinco em 50 mL de poliol. Essa solução foi colocada sob refluxo por 12 h a uma temperatura de 160 °C. Após as 12 h observou-se a formação de um precipitado branco que foi recuperado por meio de centrifugação, a 4000 rpm por 15 min, e lavado com etanol, por cinco vezes. Em seguida o precipitado foi seco em estufa a 100 °C por 24 h³⁹.

Como a água interfere na reação de formação do óxido foram realizadas sínteses com e sem a adição de água, a fim de verificar sua influência nas propriedades do ZnO, sendo que a para a síntese com adição de água o volume utilizado foi de 10 mL, nos 50 mL de poliol utilizados para a síntese. A adição de água ocorreu à temperatura ambiente e no início da reação junto com a adição dos demais reagentes. Uma pequena parte das amostras obtidas foi calcinada a 900 °C por 4 horas, a fim de verificar o efeito do agente passivante.

Para verificar a influencia do poliol nas propriedades no óxido obtido, foi realizada a síntese do óxido de zinco com o uso de hidróxido de sódio. Para isso foram utilizadas as mesmas condições de síntese apresentadas anteriormente, sendo que o meio reacional era composto de 50 mmol de acetato de zinco e 100 mmol de hidróxido de sódio, dissolvidos em 50 mL de água.

A Tabela 2 mostra as siglas utilizadas para identificação das amostras obtidas por meio de todas as sínteses.

Tabela 2: Códigos de identificação das amostras

Código	Condições de síntese
EG-	Etileno glicol sem adição de água
EG+	Etileno glicol com adição de água
PEG	Polietileno glicol sem adição de água
ZnO-b	Síntese com hidróxido de sódio
EG _c	Etileno glicol sem adição de água e posterior calcinação
EG _c	Etileno glicol com adição de água e posterior calcinação
PEG _c	Polietileno glicol sem adição de água e posterior calcinação

3.3. Caracterizações Físico-Químicas do Óxido de Zinco

A confirmação da obtenção do óxido foi realizada por meio da técnica de difração de raios-x (XRD), utilizando o difratômetro Panalytical X'Pert Pro MPD (Instituto de Física de São Carlos – IFSC/USP – São Carlos), sendo a janela de varredura de 20 a 100° com velocidade de 0,02°/min, tendo como fonte de radiação Cu-k_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Para a verificação da morfologia do óxido utilizaram-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo (FE-SEM), utilizando o microscópio FEI Inspect F50 (Departamento de Engenharia de Materiais – USP –

São Carlos), e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), utilizando um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 1200EX-II (CME – UFPR). A distribuição de tamanho das partículas foi obtida a partir das imagens de MEV com auxílio do software ImageJ.

A verificação da formação e passivação do óxido foi realizada por meio das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e Raman. Para a técnica de FT-IR utilizou-se o espectrofotômetro FT-IR – Varian 640 IR (LAMAQ/DAQBi – UTFPR). Para esta caracterização a amostra foi dispersa em hexano (0,2 g/mL) e uma pequena quantidade foi colocada sobre uma placa de silício. A análise foi realizada após a evaporação do solvente. Na espectroscopia Raman foi utilizado um espectrofotômetro WITec alpha 300s confocal micro-Raman (ESPEC/CMLP – UEL), utilizando-se um comprimento de onda de excitação de 532 nm, abertura de 10 μm e tempo de exposição de 10 min.

As propriedades ópticas do material sintetizado foram avaliadas por meio da espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), utilizando um espectrofotômetro UV-Vis Cary 50 – Varian (LAMAQ/DAQBi – UTFPR), e por espectroscopia de fotoluminescência (PL), utilizando um espectrofotômetro de fluorescência Varian modelo Cary Eclipse (LAMAQ/DAQBi – UTFPR). Para essas análises foram preparadas dispersões, em água, do material obtido com a concentração de 0,2 g/mL.

3.4. Construção e Caracterização do Dispositivo

Realizou-se a construção de um dispositivo fotovoltaico para verificar a possibilidade de aplicação do óxido sintetizado como uma camada transportadora de elétrons. Para isso optou-se pela construção de um dispositivo invertido cuja arquitetura é representada na Figura 19.

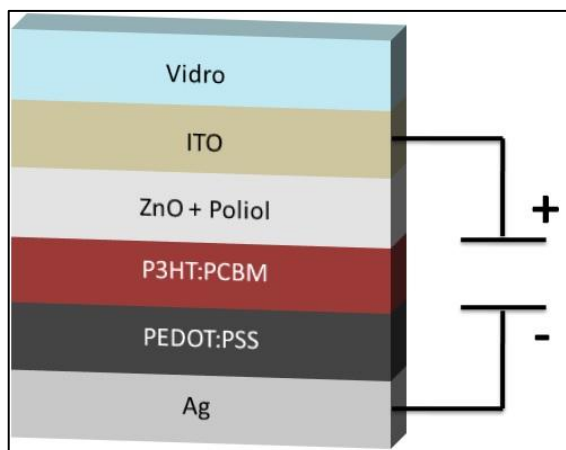


Figura 19: Esquema da arquitetura do dispositivo construído

A primeira etapa no processo de construção do dispositivo foi a limpeza do substrato de ITO. A limpeza foi realizada com lavagem sequenciais em água ultrapura, Extran, acetona e álcool isopropílico⁶². A Figura 20 mostra um fluxograma com todas as etapas do processo de limpeza.

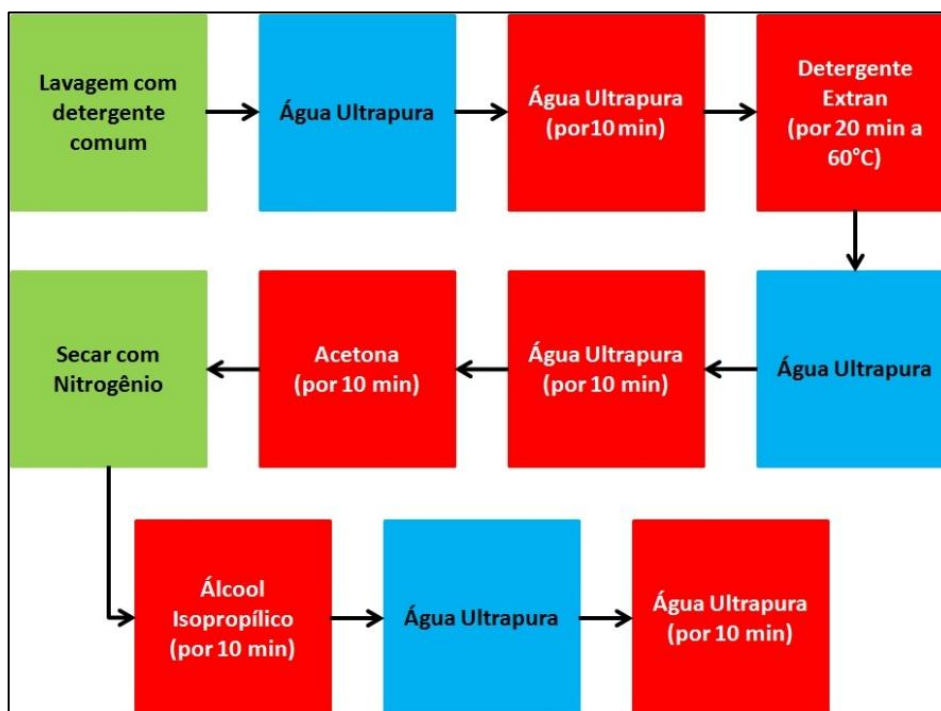


Figura 20: Fluxograma de lavagem dos substratos de ITO, onde as caixas em azul indicam processos de enxágue e as em vermelho indicam limpeza com ultrassom

Após a limpeza dos substratos foi realizado o processo de fotolitografia do ITO, para uniformizar a área dos dispositivos construídos, o qual está apresentado na Figura 21. Neste processo uma camada de aproximadamente 2 μm de

fotorresiste (AZ 1512) é depositada sobre o ITO (Figura 21b). Em seguida coloca-se uma máscara sobre o substrato para selecionar quais áreas seriam expostas à luz ultravioleta (Figura 21c). Após a exposição ao UV, por dois minutos, foi realizado um tratamento térmico no substrato, sendo este a 120 °C por 3 min. Em seguida as placas de ITO são mergulhadas no revelador (AZ 300MIF) para remoção do fotorresiste que não foi exposto ao UV (Figura 21d). O ITO exposto foi removido com ácido clorídrico concentrado, sendo então enxaguado com água para remoção do excesso de ácido. Por fim o fotorresiste restante foi removido com acetona (Figura 21f). Em seguida o processo de limpeza, descrito anteriormente (Figura 20), foi repetido⁶².

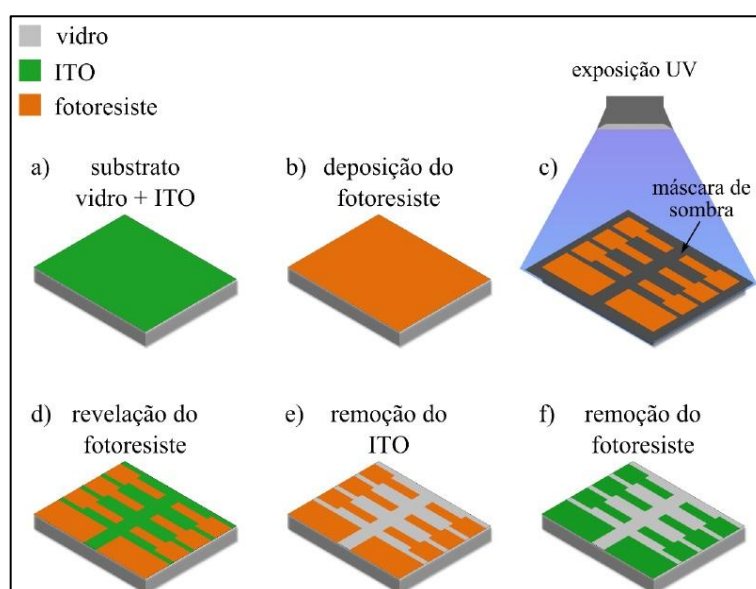


Figura 21: Etapas do processo de fotolitografia
Fonte: COUTINHO, 2015⁶²

Deste modo cada substrato de ITO apresenta seis dispositivos distintos, com área individual de 4,5 mm².

Seguindo o esquema da Figura 19 depositou-se, por *spin-coating*, uma camada de ZnO, sendo que para isto foram utilizadas as seguintes amostras: EG-, PEG e ZnO-b. Para cada amostra foi preparado uma solução coloidal das partículas (15 mg/mL) em uma mistura 3:1 (v/v) de metanol:hexanol. A camada de ZnO era de, aproximadamente, 60 nm, sendo esta deixada por 1 h na *glovebox* para secar em temperatura ambiente. Posteriormente foi depositada, por *spin-coating*, uma camada, de aproximadamente 280 nm, de PT3H:PCBM, que também foi deixada para secar na *glovebox* por 2 h em temperatura ambiente. Em seguida, também por

spin-coating, foi depositada uma camada, de aproximadamente 30 nm, de PEDOT:PSS, diluído em álcool isopropílico na razão de 1:5 (v/v). Após a deposição da camada de PEDOT:PSS o dispositivo passou por um tratamento térmico de 140 °C por 20 min. Por fim o anodo de prata, com 50 nm de espessura, foi depositado por evaporação³¹. A Figura 22 mostra um esquema do dispositivo após a deposição de todas as camadas, onde os retângulos numerados de 1 a 6 indicam as células individuais de cada dispositivo montado. As espessuras descritas, com exceção do anodo e da camada de ZnO, foram obtidas com base no trabalho de Coutinho⁴², onde foi realizado um estudo para a otimização do dispositivo.

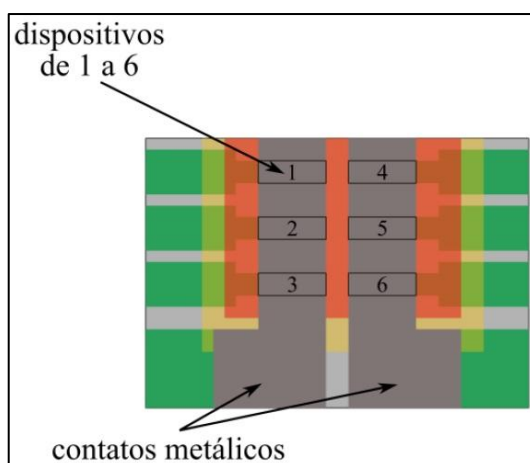


Figura 22: Esquema do dispositivo após a evaporação do eletrodo de prata
Fonte: COUTINHO, 2015⁶²

Após a deposição da camada transportadora de elétrons todas as etapas da construção do dispositivo foram realizadas em *glovebox*. A caracterização do dispositivo também foi realizada em atmosfera inerte. Também foi construído um dispositivo de controle sem a adição da camada de ZnO.

As caracterizações do dispositivo foram realizadas por meio da obtenção das curvas de corrente *versus* potencial (Curvas I-V) no escuro e sob iluminação com irradiância total de 100 mW/cm². Para essas medidas utilizou-se um eletrômetro Keithley 2400, conectado aos terminais do dispositivo, onde se aplicou uma janela de potencial de -2 a 2 V com uma rampa de 0,02 V. A simulação da luz solar foi realizada com um simulador solar Oriel Class AAA acoplado a um filtro AM 1.5G, para que a radiação da lâmpada fique próxima a do espectro solar⁶².

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos por meio das metodologias e técnicas citadas no item 3.

4.1. Caracterização Cristalográfica

Os difratogramas obtidos para as amostras de ZnO sintetizadas por meio das diferentes condições experimentais apresentaram-se praticamente idênticos, quando se considera a posição e a intensidade relativa dos picos, conforme pode ser observado na Figura 23. Os principais picos de difração das amostras sintetizadas foram indexados aos planos (100), (002), (101), (102), (110) e (103) e caracterizam a presença do óxido de zinco sob a forma de wurtzita, (carta cristalográfica JCPDS 36-1451: $a = 3,249 \text{ \AA}$; $c = 5,206 \text{ \AA}$). Os picos indicados com “*”, na amostra PEG (Figura 23a) são referentes ao acetato de zinco dihidratado (JCPDS 21-1467).

O tamanho médio do cristalito foi obtido por meio da equação de Scherrer (Equação 16):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 16}$$

Sendo D o tamanho médio do cristalito; k o fator de forma ($k = 0,9$)²⁴; λ o comprimento de onda do raio-x (Cu- k_{α} ; $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$); β a largura a meia altura (em radianos); θ o ângulo do pico de difração. Os cálculos foram realizados utilizando o pico referente à família de planos (101), pois esta apresentava o sinal mais intenso.

Os resultados obtidos foram de aproximadamente 26 nm para a amostra EG-, 39 nm para a amostra EG+, 47 nm para a amostra PEG e 21 nm para a amostra ZnO-b.

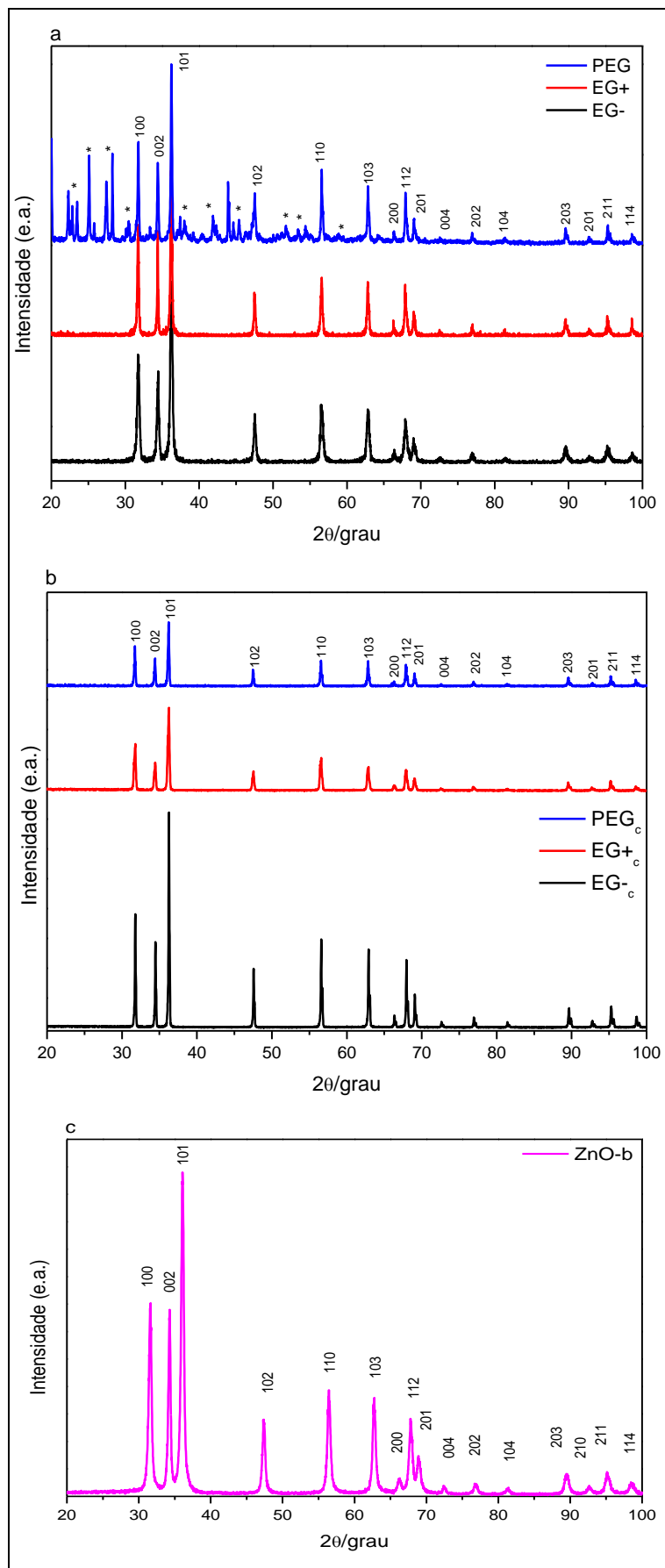


Figura 23: Difratoogramas do óxido sintetizado: (a) amostra sem calcinação e (b) amostra calcinada (c) amostra sintetizada com NaOH

O difratograma da amostra sintetizada em PEG (Figura 20a) apresenta alguns picos (indicados com “*”) que pertencem ao acetato de zinco que não reagiu e não foi completamente removido no processo de lavagem. Isso foi confirmado pelo difratograma das amostras calcinadas (Figura 20b) onde não se observam os picos de acetato para a amostra PEG, o que já é esperado uma vez que o acetato de zinco é convertido em óxido de zinco quando aquecido a elevadas temperaturas. Na Figura 20b também é possível observar que, com exceção do óxido de zinco sintetizado com polietileno glicol, as demais amostras não apresentaram modificações na estrutura cristalina após o processo de calcinação. Na Tabela 3 apresenta os parâmetros de rede para as amostras obtidas, calculados utilizando os dados obtidos nos difratogramas e a equação de Scherrer (Equação 16).

Tabela 3: Tamanho do cristalito e parâmetros de rede para o óxido sintetizado

	EG-	EG+	PEG	ZnO-b
D/nm	26,8	39,2	47,3	21,2
a/Å	3,25	3,25	3,25	3,26
c/Å	5,20	5,21	5,21	5,22
I_{002}/I_{100}	0,89	0,96	0,94	0,96

Analisando a Tabela 3 pode-se observar que os parâmetros de rede calculados estão de acordo com os da carta cristalográfica JCPDS 36-1451, indicando que, possivelmente, a célula unitária do óxido possivelmente não apresenta anomalias estruturais.

A razão de intensidade I_{002}/I_{100} foi calculada para identificar qual o sentido preferencial de crescimento das partículas. Essa razão mostra qual a orientação preferencial dos planos cristalográficos, uma vez que, de acordo com a lei de Bragg, a intensidade de uma dada reflexão (hkl) é proporcional a quantidade de planos (hkl) existentes no material⁶³⁻⁶⁶. Escolhendo os picos referentes às famílias de planos (002) e (100) pode-se determinar se o cristal tem um crescimento preferencial no eixo-c (planos (002)) ou no eixo-a (planos (100)).

Analisando a razão I_{002}/I_{100} pode-se observar que as amostras EG+ e ZnO-b apresentam uma maior tendência de crescimento no eixo-c do que a amostra EG-. Isto pode ser explicado por meio da adição de água na síntese desta amostra: a água facilita a hidrólise, que gera mais espécies intermediárias para as reações de condensação, responsáveis pelo processo de nucleação e posterior crescimento das

partículas. Como a superfície (002) apresenta maior energia o crescimento da partícula ocorrerá preferencialmente nessa direção (eixo-c)^{28,29,64}.

4.2. Caracterização espectroscópica do óxido de zinco

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos por meio das técnicas espectroscópicas apresentadas no item 3.3. As técnicas utilizadas foram espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível e espectroscopia de fotoluminescência.

4.2.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Espectroscopia Raman

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi empregada para comprovar a formação do óxido metálico e se o material sintetizado poderia estar passivado pelo poliol. A Figura 24 mostra os espectros de infravermelho do óxido de zinco sintetizado nas diferentes condições e a possível atribuição das bandas observadas é apresentada na Tabela 4.

Analisando-se os espectros das amostras sintetizadas utilizando-se EG e PEG observa-se que o produto obtido é o ZnO, fato foi confirmado por meio da presença de um pico em aproximadamente 450 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação Zn–O^{14,67,68}. Também foi possível observar, em 3400 cm^{-1} , uma banda referente às vibrações da ligação O–H, pertencente aos grupos hidroxila do poliol⁶⁸, ou a grupos hidroxila provenientes da água adsorvida na superfície do óxido, para o caso da amostra ZnO-b. Em 2800 cm^{-1} observa-se picos referentes ao estiramento da ligação C–H, oriundo do poliol e possivelmente de grupos acetatos adsorvidos na superfície do óxido⁶⁸, indicando a passivação do óxido pelo poliol e pelo acetato. Um par de picos pode ser observado entre 1600 e 1400 cm^{-1} decorrentes dos estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente, do grupo –COO, comprovando a existência de acetato adsorvido na superfície do óxido^{14,67,69–71}.

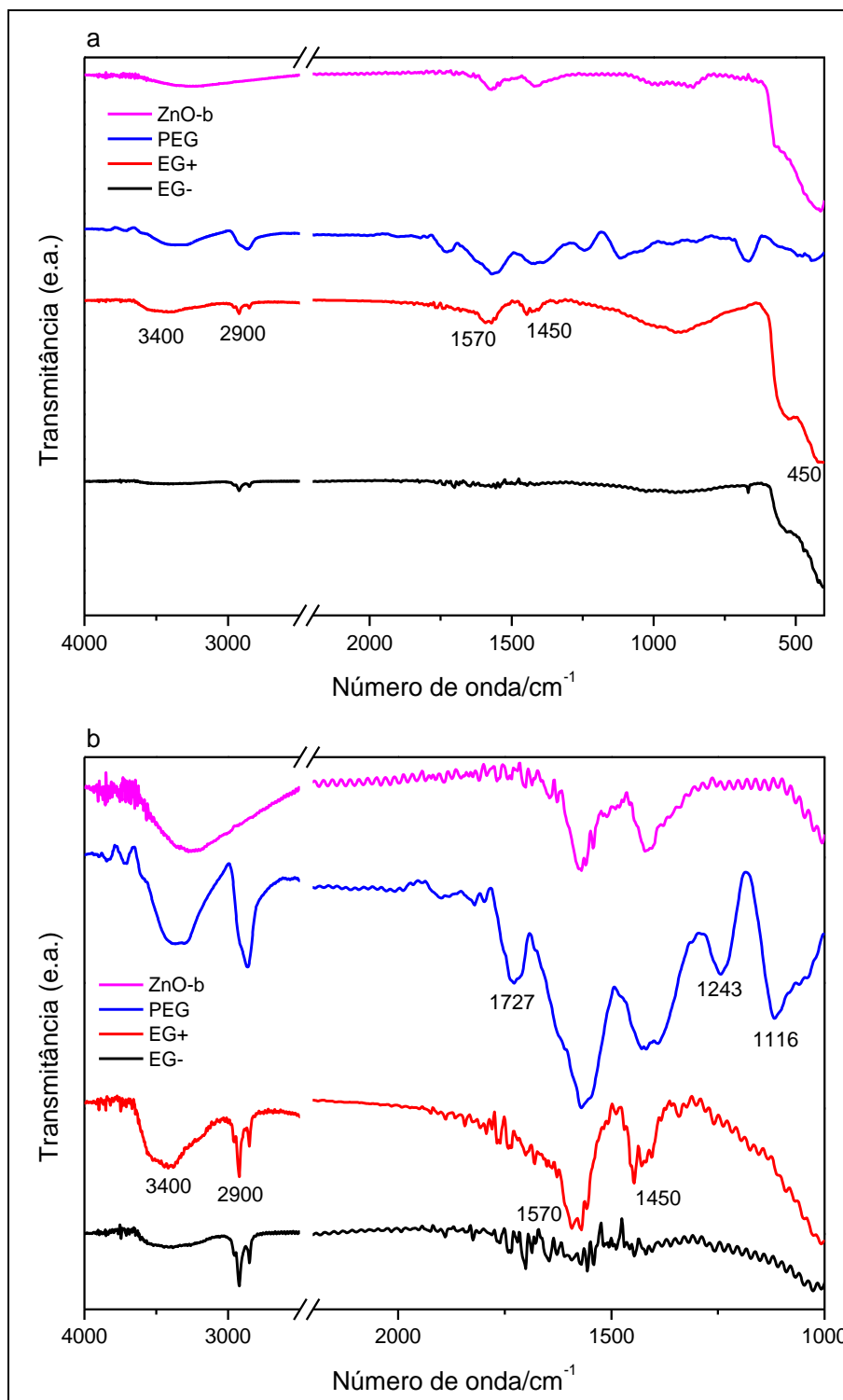


Figura 24: Espectros de absorção na região do infravermelho do material obtido, sendo que: (a) apresenta todo o espectro e (b) mostra a região de 4000 até 1000 cm⁻¹

Tabela 4: Possíveis atribuições das bandas de absorção características na região do infravermelho registradas para as amostras obtidas

Amostra	Número de onda/cm ⁻¹	Tentativa de atribuição ^{14,69-72}
EG-	2923-2852	Estiramento C–H sp ³
	403	Estiramento Zn–O
EG+	3469	Estiramento O–H
	2923-2852	Estiramento C–H sp ³
	1592	Estiramento –COO assimétrico
	1446	Estiramento –COO simétrico
	422	Estiramento Zn–O
PEG	3367	Estiramento O–H
	2836	Estiramento C–H sp ³
	1727	Estiramento C=O de acetato
	1569	Estiramento –COO assimétrico
	1429	Estiramento –COO simétrico
	1243	Estiramento C–O de acetato
	1116	Estiramento C–O de álcool
	443	Estiramento Zn–O
ZnO-b	3293	Estiramento O–H
	1569	Estiramento –COO assimétrico
	1421	Estiramento –COO simétrico
	422	Estiramento Zn–O

Pode-se observar que para a amostra EG- o sinal do grupo –OH é quase imperceptível, quando comparado com os demais óxidos. Isso é decorrente da ausência de água no meio reacional, já que além de promover a hidrólise dos precursores as moléculas de água podem se adsorver sobre a superfície do óxido.

Para a amostra sintetizada com NaOH observou-se uma banda, em 422 cm⁻¹, referente ao estiramento da ligação Zn–O e um par de picos, em 1569 e 1421 cm⁻¹, referente aos estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente, da ligação –COO, indicando que a amostra também apresenta íons acetatos adsorvidos na superfície do óxido.

Para confirmar se realmente houve a passivação do óxido pelo poliol comparou-se o espectro de infravermelho do etileno glicol com o das amostras de ZnO sintetizadas a partir do EG, conforme apresentado na Figura 25. Comparando-se os espectros das amostras EG- e EG+ pode-se observar que houve um estreitamento da banda referente a vibração da ligação O–H, podendo indicar a passivação do óxido pelo poliol, uma vez que a interação entre o poliol e o óxido pode ocorrer por meio dos grupos OH do poliol.

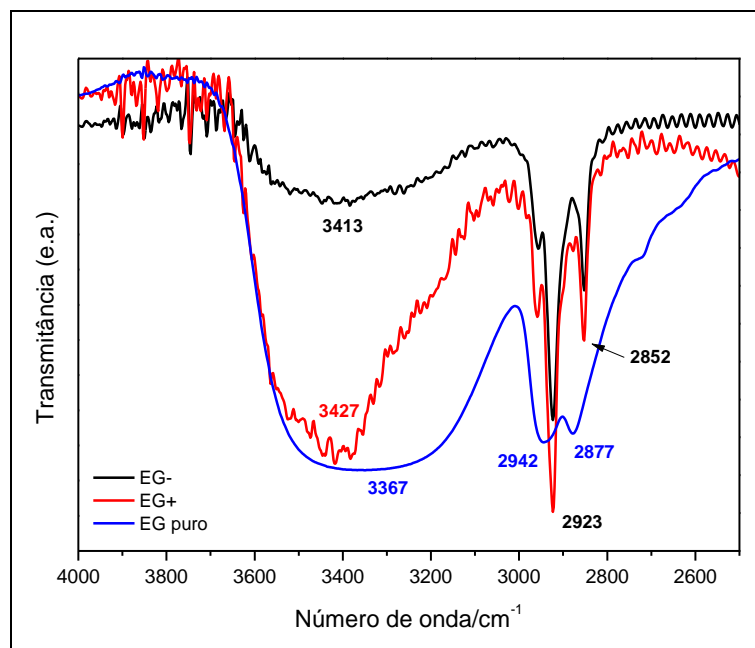


Figura 25: Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras sintetizadas com etileno glicol e do etileno glicol puro

As propriedades óticas das partículas de ZnO sintetizadas também foram estudadas por meio da espectroscopia Raman. O espectro de Raman é uma ferramenta muito importante na caracterização de materiais, pois é sensível a qualidade do cristal e a presença de defeitos estruturais. A estrutura hexagonal do tipo wurtzita do ZnO apresenta os seguintes modos vibracionais: dois modos polares, sendo um A_1 e um E_1 , ativos tanto no Raman como no infravermelho, dois modos apolares E_2 , ativo apenas no Raman e dois modos apolares B_1 , que é um modo silencioso^{7,73}. No modo polar A_1 os átomos movem-se paralelamente ao eixo-c; já nos modos E_1 e E_2 , os átomos movem-se perpendicularmente ao eixo-c⁷⁴. Os modos de vibração para o ZnO estão representados esquematicamente na Figura 26.

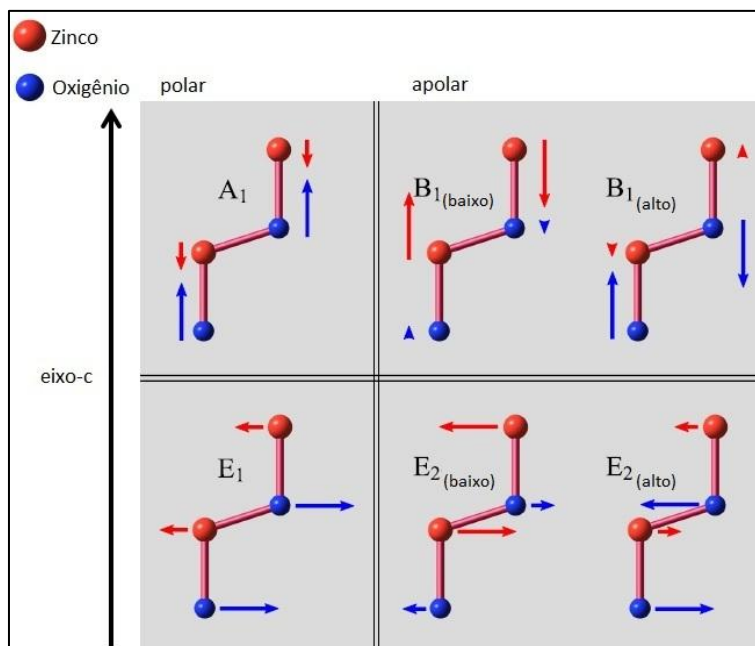


Figura 26: Modos vibracionais do ZnO sob a forma de wurtzita
 Fonte: Adaptado de SCHUMM, 2008⁷³

Na Figura 27 são apresentados os espectros Raman das amostras de óxido de zinco. Nos espectros é possível observar picos correspondentes às transições vibracionais relacionadas ao óxido de zinco e aos compostos que formaram uma camada passivante na superfície do óxido. Na Tabela 5 estão relacionadas as principais bandas e suas atribuições.

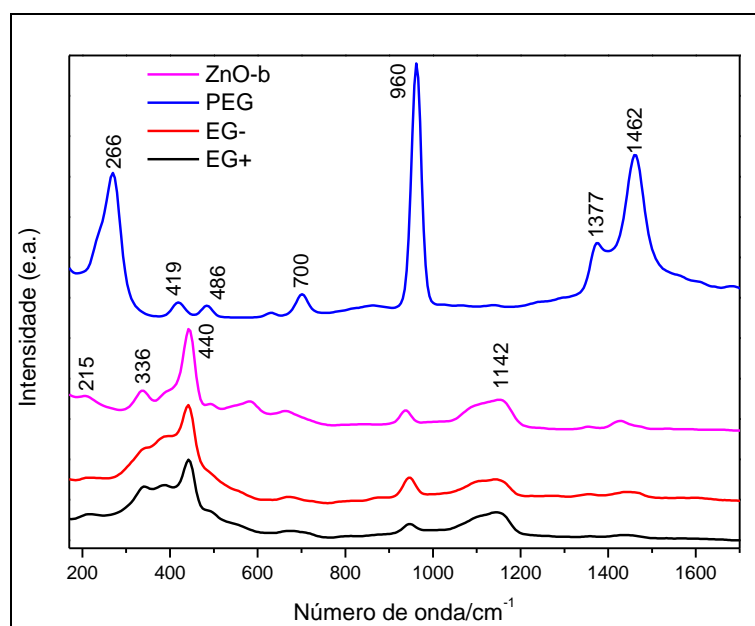


Figura 27: Espectro de Raman das amostras de óxido de zinco sintetizadas

Tabela 5: Atribuições das frequências de espalhamento Raman das amostras de ZnO

Amostra	Número de onda/cm ⁻¹	Atribuição ^{73,75-77}
EG-	210	2-TA(M)
	340	2-E ₂ (M)
	442	Fônon ótico E ₂ (alto)
	669	Deformação simétrica do -COO
	944	Estiramento simétrico do C-C (acetato)
	1103	2-LO
	1142	2-A ₁ (LO), 2-E ₁ (LO)
	1356	Deformação simétrica do CH ₃ (acetato)
EG+	217	2-TA(M)
	339	2-E ₂ (M)
	449	Fônon ótico E ₂ (alto)
	680	Deformação simétrica do -COO
	1145	2-A ₁ (LO), 2-E ₁ (LO)
	944	Estiramento simétrico do C-C (acetato)
	1436	Estiramento simétrico do CO (acetato)
	PEG	269
418		E ₁ (TO)
483		2-LA
701		LA+TO
961		Estiramento simétrico do C-C (acetato)
1377		Deformação simétrica do CH ₃ (acetato)
1462		Estiramento simétrico do CO (acetato)
ZnO-b	207	2-TA(M)
	337	2-E ₂ (M)
	443	Fônon ótico E ₂ (alto)
	581	E ₁ (LO) – formação de defeitos
	664	Deformação simétrica do -COO
	935	Estiramento simétrico do C-C (acetato)
	1151	2-A ₁ (LO), 2-E ₁ (LO)
	1356	Deformação simétrica do CH ₃ (acetato)
1430	Estiramento simétrico do CO (acetato)	

Por meio dos dados de espectroscopia Raman, para as amostras EG-, EG+ e ZnO-b, pode-se dizer que ocorreu a formação do óxido de zinco, devido à presença dos sinais na região de 200 a 445 cm⁻¹ (Figura 27 e Tabela 5). A formação do óxido com estrutura cristalina wurtzita também foi comprovada por meio desta técnica espectroscópica, devido à presença de um pico intenso na região de 440 a 445 cm⁻¹, sendo sua presença um indicativo da boa cristalinidade do material, como já comprovado por meio da técnica de difração de raios-x. Na amostra de ZnO sintetizada com NaOH a presença de uma banda em 581 cm⁻¹ pode ser um indicativo da presença de defeitos superficiais (como vacâncias de oxigênio)⁷⁵. Como o sinal tem uma intensidade muito baixa, a concentração deste defeito deve ser muito pequena.

A presença das bandas relativas ao estiramento C–H e C–O e a deformação das ligações CH₃ e –COO indicam a presença do íon acetato no material obtido. Comparando-se os valores relativos ao estiramento simétrico C–O das amostras de ZnO com o valor do estiramento no acetato de zinco livre (1453 cm⁻¹)⁷⁶, observa-se que nas amostras ocorre um deslocamento para valores menores de número de onda, indicando que possivelmente há íons acetato adsorvidos a superfície do cristal. Quando o acetato está ligado a superfície do ZnO, a ligação C–O é enfraquecida; trazendo como resultado o aumento em sua frequência de vibração (aumento de energia), pois a mesma é diretamente proporcional a raiz quadrada da razão entre a força de ligação (k) e a massa efetiva (m), como apresentado na Equação 17⁷⁸.

$$\Delta E = \left(\frac{h}{2\pi}\right) \cdot \omega = \left(\frac{h}{2\pi}\right) \cdot \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \quad \text{Equação 17}$$

Sendo h a constante de Planck, ω a frequência da vibração da ligação, k a força de ligação e m a massa efetiva.

Desta forma pode-se supor que o acetato estaria mais fortemente ligado na superfície do ZnO obtido por meio da síntese com EG sem água devido ao maior deslocamento de número de onda observado para esta amostra e que há uma grande probabilidade de não existir íons acetato livres na amostra.

4.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis) e Espectroscopia de Fotoluminescência

Observando os espectros de absorção (Figura 28), é possível verificar que todas as amostras apresentaram uma única banda de absorção, localizada entre 359 e 370 nm. Esta banda está relacionada à transição entre a banda de valência e a banda de condução do óxido^{71,79}. Também pode-se verificar que o óxido não apresenta uma absorção significativa acima de 400 nm, região onde ocorre a emissão de maior intensidade do espectro solar. Isso indica que a camada de ZnO depositada sobre o dispositivo pode não prejudicar a absorção de luz pela camada

ativa. De modo geral não foram observadas diferenças significativas em relação aos espectros de absorção das amostras.

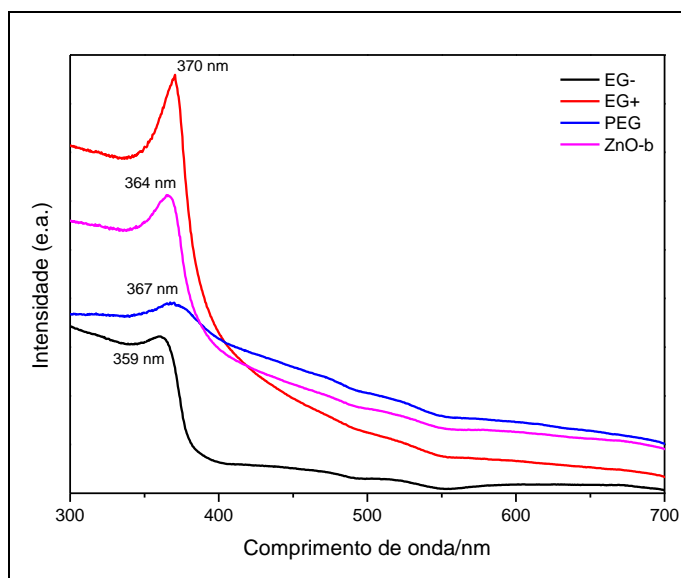


Figura 28: Espectro de UV-Vis do óxido sintetizado. Suspensão aquosa de ZnO (0,2 g/mL)

Nos espectros normalizados de fotoluminescência, os quais estão apresentados na Figura 29a, é possível observar em todas as amostras uma transição intensa na região de 385-395 nm, um ombro em aproximadamente 417 nm e um pico em 440 nm. Para a amostra ZnO-b, observa-se um aumento da intensidade de fluorescência a partir de 475 nm, enquanto que nas demais amostras este aumento é inexistente ou muito baixo (no caso do PEG).

A transição de maior energia observada nos espectros de fotoluminescência é atribuída ao processo de emissão entre estados da banda de condução e da banda de valência do ZnO na forma de wurtzita⁸⁰, representado esquematicamente na Figura 29b. Para esta transição foi notado um deslocamento de cerca de 10 nm (de 387 nm, para o PEG, para 395 nm, para o ZnO-b). Segundo Dong⁸¹, este deslocamento para o azul pode estar relacionado com o efeito de confinamento quântico. Entretanto, como a amostra sintetizada com PEG apresentou um tamanho de partícula muito superior ao apresentado pelas demais se acredita que essa suposição não é válida para as amostras sintetizadas neste trabalho.

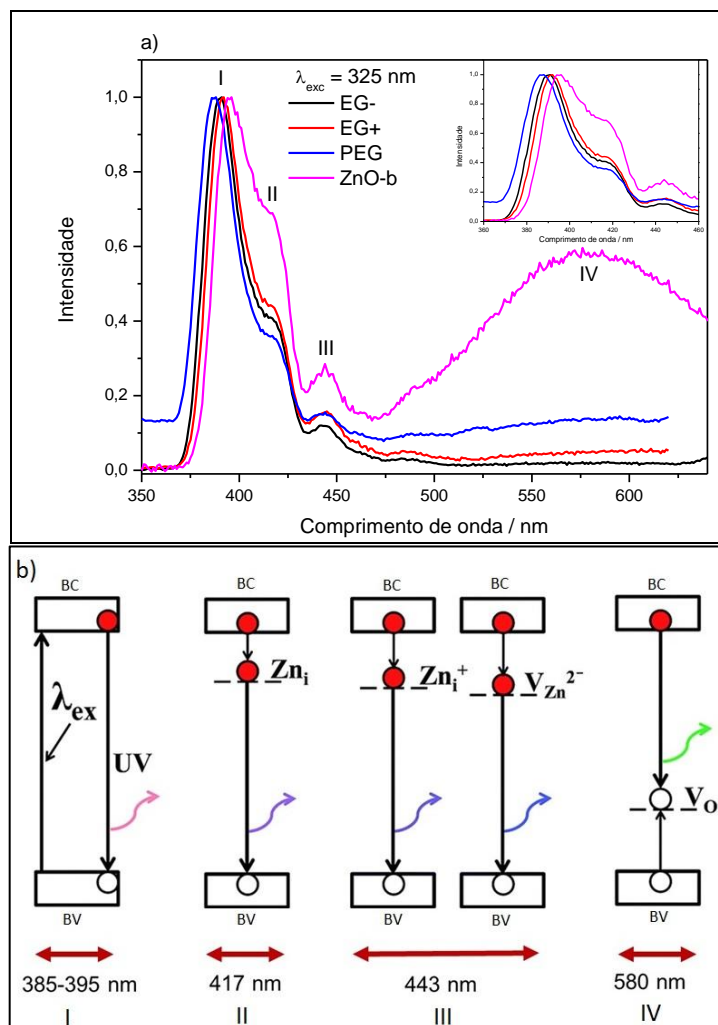


Figura 29: Espectro de fotoluminescência (a) e diagrama com as possíveis origens das transições observadas no espectro (b). Dispersão aquosa de ZnO (0,2 g/ml)
 Fonte: (b) Adaptado de DAS, 2014⁸²

As emissões observadas entre 410 e 600 nm são atribuídas à presença de defeitos, conforme exemplificado na Figura 29b. Segundo Yang⁷¹ e Wei⁸³ o ombro localizado em 417 nm pode estar relacionado com a transição entre os elétrons armadilhados em sítios de zinco intersticial (Zn_i) e a banda de valência (Figura 29b). Para a transição localizada em aproximadamente 443 nm é relatado duas possibilidades: uma transição eletrônica entre o defeito de zinco intersticial ionizado (Zn_i^+) e a banda de valência; e a recombinação entre elétrons presentes em uma vacância de zinco (V_{Zn}^{2-}) e buracos na banda de valência. Analisando-se os dados da fotoluminescência em conjunto com os dados da espectroscopia Raman, conclui-se que há a possibilidade de as amostras apresentarem vacâncias de zinco ou zinco intersticial, porém o pico relacionado a esses tipos de defeitos localiza-se em aproximadamente 560 cm^{-1} , podendo estar encoberto pelo pico em 440 cm^{-1} ⁸³.

Para o óxido de zinco sintetizado em meio básico comprovou-se a existência de vacâncias de oxigênio, como já indicado na espectroscopia Raman pela presença do pico em 581 cm^{-1} (Figura 27). No espectro de fotoluminescência do ZnO-b observa-se a presença de uma banda larga em aproximadamente 580 nm, a qual é atribuída a recombinação entre buracos armadilhados nas vacâncias de oxigênio localizadas próximas as bandas de valência (Figura 29b). A existência de defeitos pode ser atribuída ao processo de síntese, uma vez que os íons OH^- catalisam a reação de formação do ZnO, fazendo com que a partícula se forme mais rapidamente aumentando a quantidade de defeitos em sua superfície.

As origens das transições apresentadas anteriormente são possíveis atribuições do que pode ocorrer no óxido, pois na literatura ainda há muita discussão a respeito da real origem dessas transições^{7,80,84-86}.

A baixa concentração de defeitos observadas nos espectros de fotoluminescência (região em 580 nm), está relacionada com a termodinâmica da formação de defeitos. Segundo a Equação 12 (apresentada no item 1.1.2) a razão n_S/N pode ser dada por:

$$\frac{n_S}{N} = e^{\left(\frac{-\Delta H_S}{2kT}\right)} \quad \text{Equação 18}$$

Utilizando a Equação 18, aproximando o valor da entalpia de formação de um defeito de Schottky para $4 \cdot 10^{-19}\text{ J}$ ^{7,87} e considerando a temperatura de síntese utilizada (433 K), tem-se um defeito para cada $3 \cdot 10^{14}$ possíveis sítios para a ocorrência de defeitos.

Por meio dos dados espectroscópicos de FT-IR e Raman conclui-se que ocorre a interação entre o poliol (e/ou os íons acetato) e a superfície do ZnO, por meio da interação entre os grupos hidroxila (e/ou carboxílico) e o Zn^{2+} . Esta interação pode ser uma causa a supressão das vacâncias de oxigênio superficiais, as quais são responsáveis pela emissão no verde. A baixa intensidade da emissão de fluorescência observada em todas as amostras pode estar relacionada com a presença de impurezas superficiais (como grupos carboxilato e hidroxila), os quais servem como caminhos para o processo de recombinação não-radiativa ou como centros armadilhadores, competindo com o processo de recombinação radiativa.

4.3. Morfologia do Óxido de Zinco

A morfologia do óxido foi identificada por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo (FE-SEM) e de transmissão (TEM). As Figuras 30 e 31 mostram as micrografias de varredura e transmissão, respectivamente, das amostras EG- (Figuras 30a e 31a), EG+ (Figuras 30b e 31b), PEG (Figuras 30c e 31c) e ZnO-b (Figuras 30d e 31d). Pode-se verificar que a morfologia é dependente do poliol empregado na síntese e da presença de água no sistema, uma vez que a água pode induzir reações de hidrólise e condensação dos precursores⁶⁴.

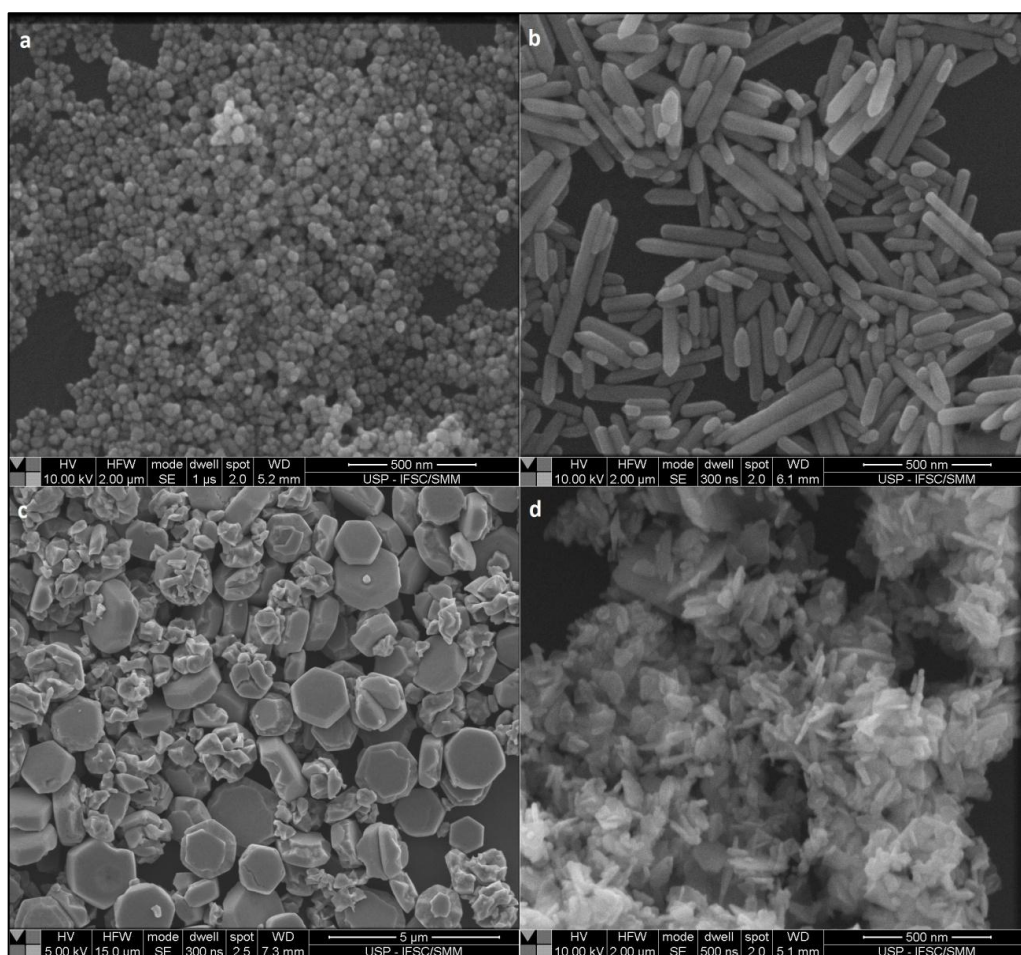


Figura 30: Micrografias de varredura das amostras sintetizadas, sendo que: (a) EG-, (b) EG+, (c) PEG e (d) ZnO-b

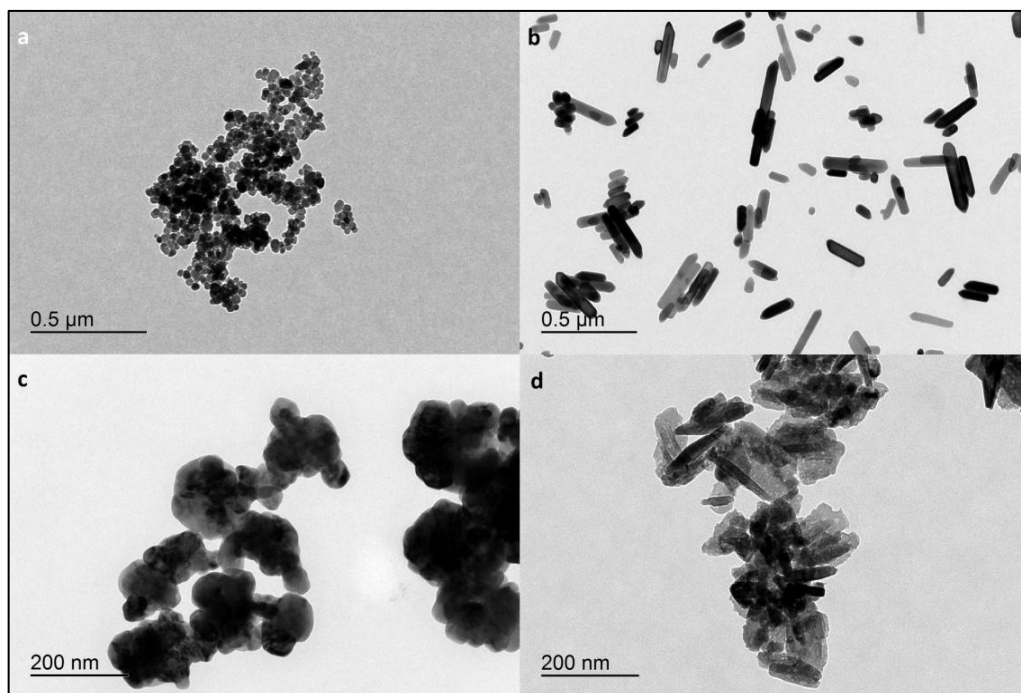


Figura 31: Micrografias de transmissão das amostras sintetizadas, sendo que: (a) EG-, (b) EG+, (c) PEG e (d) ZnO-b

Como a água é um componente importante para a síntese do ZnO é necessário se ter um controle sobre a quantidade desta no meio reacional. Para isto o controle da quantidade de água presente em solução é acompanhado por meio da razão de hidrólise (h), definida como a razão entre a quantidade de água (n_{H_2O}) e a quantidade de zinco ($n_{Zn^{2+}}$) proveniente do precursor (Equação 19).

$$h = \frac{n_{H_2O}}{n_{Zn^{2+}}} \quad \text{Equação 19}$$

O processo de hidrólise ocorre preferencialmente no plano (0001), plano de maior energia superficial, fazendo com que as partículas cresçam sob a forma de bastões. Contudo em elevadas razões de hidrólise o processo também pode ocorrer no plano (10 $\bar{1}$ 0); neste caso a partícula pode crescer nas duas direções gerando pequenos bastões espessos⁶⁴. A Figura 32 apresenta um esquema mostrando a relação entre a razão de hidrólise e a morfologia do óxido, onde é possível observar como a morfologia é controlada pela razão de hidrólise.

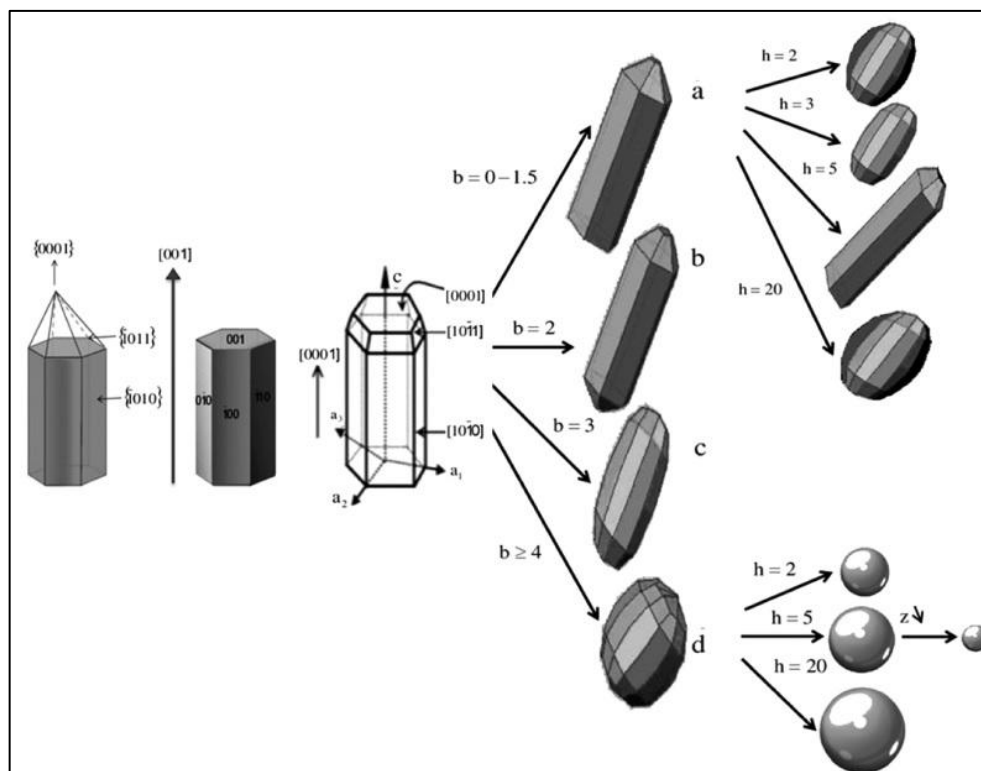


Figura 32: Relação entre as razões de hidrólise (h) e alcalina (b) e a morfologia do ZnO
 Fonte: HOSNI, 2014⁶⁵

A Tabela 6 apresenta as razões de hidrólise utilizadas para os óxidos sintetizados. Como nas sínteses realizadas a razão alcalina (razão entre a quantidade de íons OH^- e a quantidade de zinco presente no meio) foi mantida em $b = 0$, para as sínteses com o poliol, e em $b = 2$ para a síntese com NaOH, espera-se que o óxido obtido apresente morfologia do tipo **a** para o primeiro caso e do tipo **b** para o segundo (Figura 32).

Tabela 6: Razão de hidrólise dos óxidos obtidos

Amostra	Razão de hidrólise (h)
EG-	2
EG+	13
PEG	2
ZnO-b	>20

Comparando-se as Figuras 30 e 31 (a) com as Figuras 30 e 31 (b) é possível verificar que o aumento na razão de hidrólise, de $h = 2$ (Figura 30a) para $h = 13$ (Figura 30b), fez com que as partículas sintetizadas em etileno glicol passassem de quase esferas para bastões. Isso pode ser explicado pelo fato do acetato se coordenar fortemente ao zinco, não se dissociando completamente. Assim, em

baixas razões de hidrólise as partículas tendem a serem pequenas e esféricas. Com a adição de água ocorre o aumento da razão de hidrólise, promovendo a hidrólise do acetato e levando ao crescimento da partícula⁶⁴.

Já ao se comparar as figuras 30a e 30c pode-se verificar que o aumento na cadeia do poliálcool mudou a morfologia do óxido, passando de quase esferas para poliedros hexagonais. A mudança da morfologia pode estar relacionada com a interação dos átomos de oxigênio do poliálcool com os átomos de zinco do óxido, onde a cadeia do polímero proporciona uma estabilização da partícula, levando a formação de estruturas mais planas⁸⁸.

Acredita-se que os grupos OH^- e o oxigênio da cadeia se adsorvam preferencialmente no plano (0001), plano polar terminado em Zn^{2+} , impedindo o crescimento ao longo do eixo-c. Desta forma o cristal cresceria ao longo das seis direções equatoriais simetricamente, o que levaria a formação de um disco hexagonal. A espessura deste disco dependeria então da rapidez com que o PEG passivaria o plano (0001) como já relatado por Boppella e colaboradores⁸⁹ ao sintetizar o ZnO na presença de 2-amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol. O mecanismo exato do crescimento destes cristais ainda permanece em discussão, porém alguns modelos propostos podem ser encontrados na literatura^{28,64,67,90,91}.

Um modelo crescimento, adaptado a partir do trabalho de Jia e colaboradores⁹² está representado esquematicamente na Figura 33. O modelo adaptado é composto por etapas de nucleação e crescimento e poderia ser utilizado para explicar a morfologia observada na síntese utilizando PEG 300.

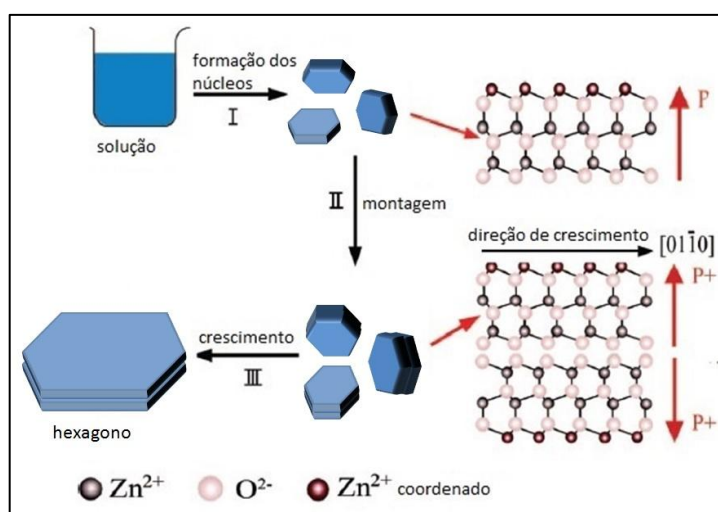


Figura 33: Esquema de um possível mecanismo de crescimento do ZnO
Fonte: Adaptado de JIA, 2007⁹²

Na etapa de nucleação ocorre primeiramente a formação de núcleos de ZnO, os quais crescem preferencialmente ao longo da direção [0001]. Este núcleo apresenta uma face carregada positivamente, composta majoritariamente por íons Zn^{2+} (correspondendo à superfície (0001)) e uma face carregada negativamente, composta por íons O^{2-} (superfície (000 $\bar{1}$)). Como essas superfícies possuem uma elevada energia superficial, uma forma de diminuir esta energia seria através da coordenação dos íons Zn^{2+} com o grupo $-OH$ presente nas extremidades da cadeia do PEG ou por meio do átomo de oxigênio presente no segmento $-CH_2-CH_2-O-$ do polioliol. Esta coordenação acaba suprimindo o crescimento do cristal na direção polar. Na etapa de crescimento, como o PEG está adsorvido no plano (0001), o qual contém os íons Zn^{2+} , o contato entre os planos (0001) e (000 $\bar{1}$) é impedido. Este impedimento faz com que ocorra preferencialmente um crescimento equatorial do cristal, obtendo-se assim as estruturas observadas na Figura 30c.

O óxido sintetizado com hidróxido de sódio (Figura 30 e 31 (d)) apresentou uma morfologia irregular. Na síntese do ZnO com base o pH elevado faz com que ocorra um aumento da velocidade de nucleação, fazendo com que as partículas cresçam de forma irregular⁸⁹. Quando a velocidade de nucleação é lenta, como no caso das sínteses contendo polioliol, as partículas formadas apresentam forma e tamanho bem definidos, como observado neste trabalho.

A partir das imagens de MEV obtidas foi calculada a distribuição de tamanho das partículas bem como o tamanho médio das mesmas. A Figura 34 apresenta o histograma para as amostras EG-, EG+ e PEG.

As menores partículas foram obtidas para a amostra sintetizada com etileno glicol sem adição de água (EG-). Para a amostra EG+ obteve-se uma razão de aspecto de 2,91 e o comprimento médio dos bastões era de 175 nm; contudo pode-se observar que os bastões se apresentaram distribuídos em uma faixa de comprimento entre 125–275 nm. Os maiores tamanhos de partícula foram obtidas para o PEG 300, o qual apresentou um diâmetro e uma espessura média de 1,65 μm e 450 nm, respectivamente. Os tamanhos de partículas observados nas micrografias de varredura são superiores aos tamanhos de cristalitos apresentados na Tabela 3.

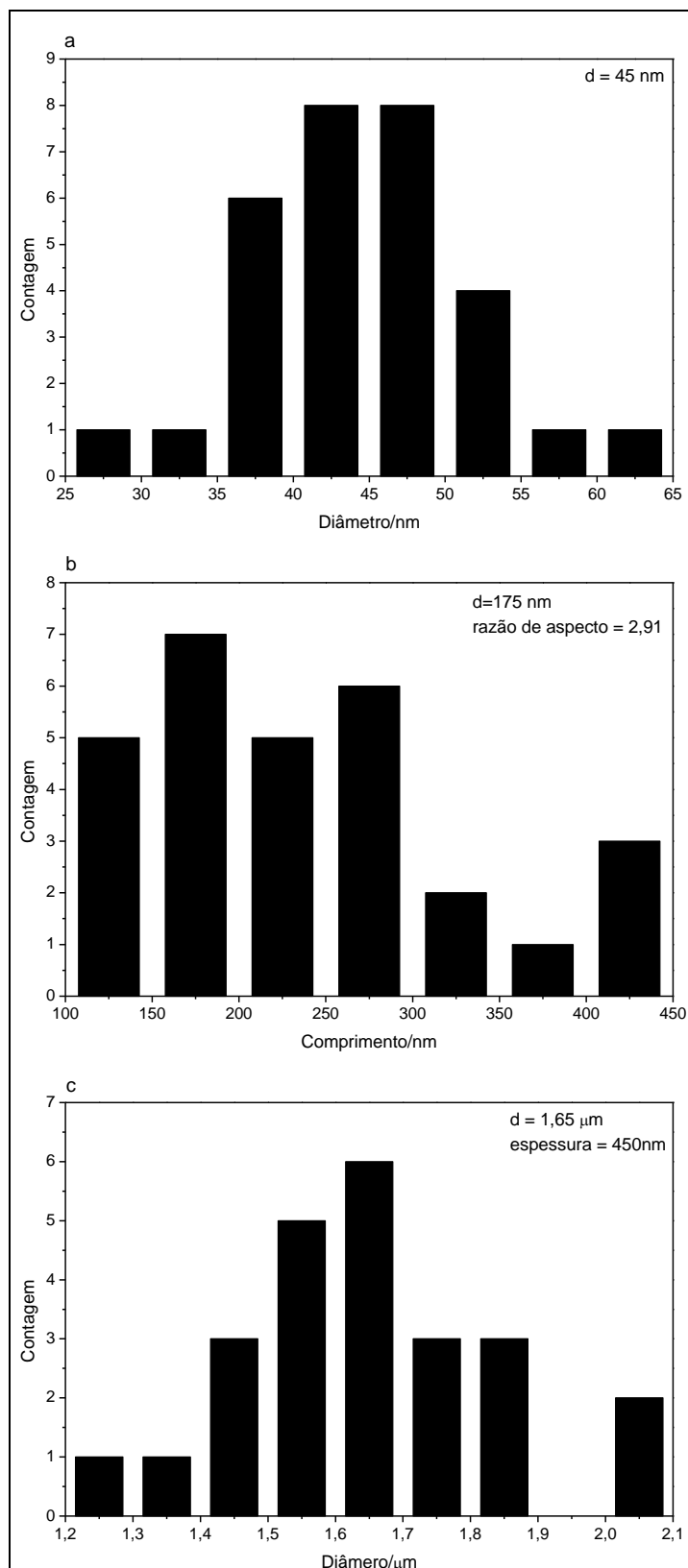


Figura 34: Distribuição de tamanhos dos óxidos sintetizados, sendo a) EG-, b) EG+, e c) PEG

A Figura 35 mostra um comparativo das imagens de transmissão obtidas em campo claro (Figura 35a) e campo escuro (Figura 35b) para a amostra sintetizada

em etileno glicol com a adição de água. Por meio destas imagens é possível verificar que o óxido obtido apresenta elevada cristalinidade, devido ao da micrografia em campo escuro apresentar partículas com elevado brilho, devido a difração dos elétrons da amostra. Este mesmo fato também foi confirmado pelos picos intensos e bem definidos⁶⁷ obtidos na difração de raios-x, apresentada no item 4.1.

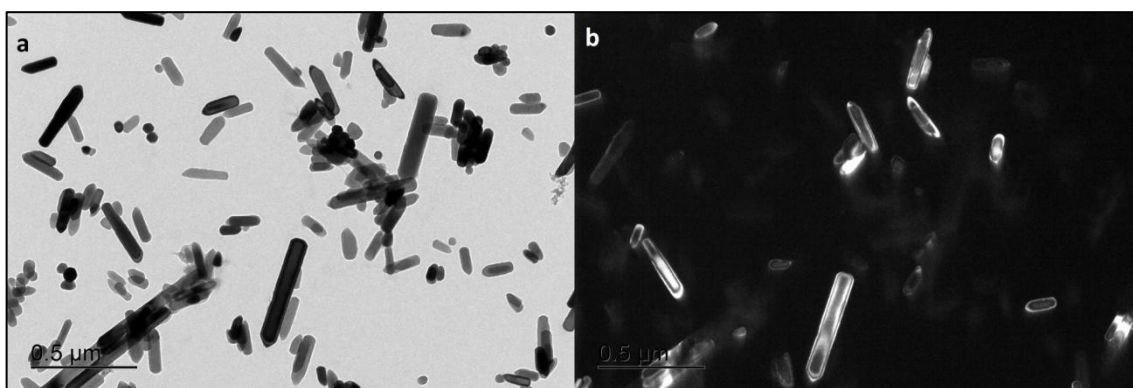


Figura 35: Micrografias em campo claro (a) e campo escuro (b) do óxido sintetizado com etileno glicol e água

A passivação da nanopartícula pelo poliálcool, indicada pelas técnicas de FT-IR e espectroscopia Raman, pode ser evidenciada por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 36 mostra uma micrografia de transmissão da amostra EG+, onde se pode verificar que existe uma fina camada envolvendo os bastões, indicando que os bastões podem estar passivados pelo poliálcool (assinalado por meio das setas).

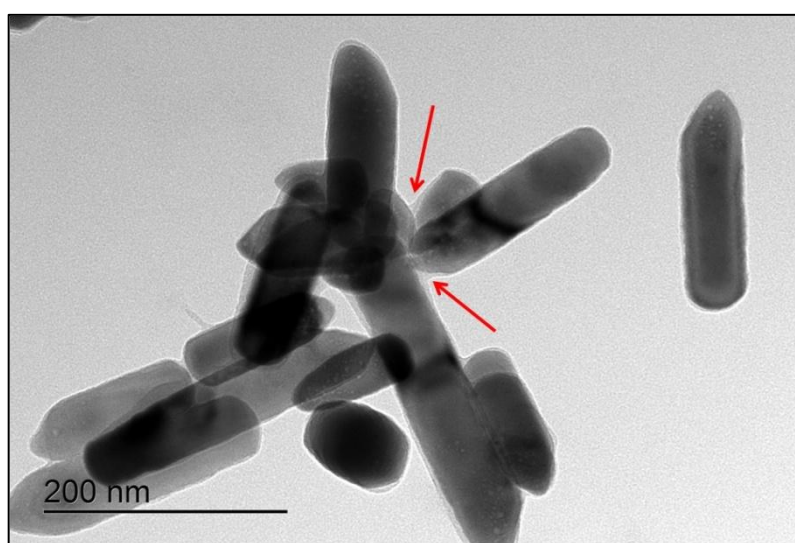


Figura 36: Micrografia dos bastões de ZnO obtidos com etileno glicol e água

A Figura 37 apresenta as micrografias das amostras EG- e EG+ após a calcinação. Na imagem pode-se observar que a calcinação promoveu a aglomeração das partículas e a consequente perda da morfologia obtida após a síntese. Isso indica que a camada de poliol que estava passivando o óxido e evitando sua aglomeração e crescimento foi removido durante a calcinação.

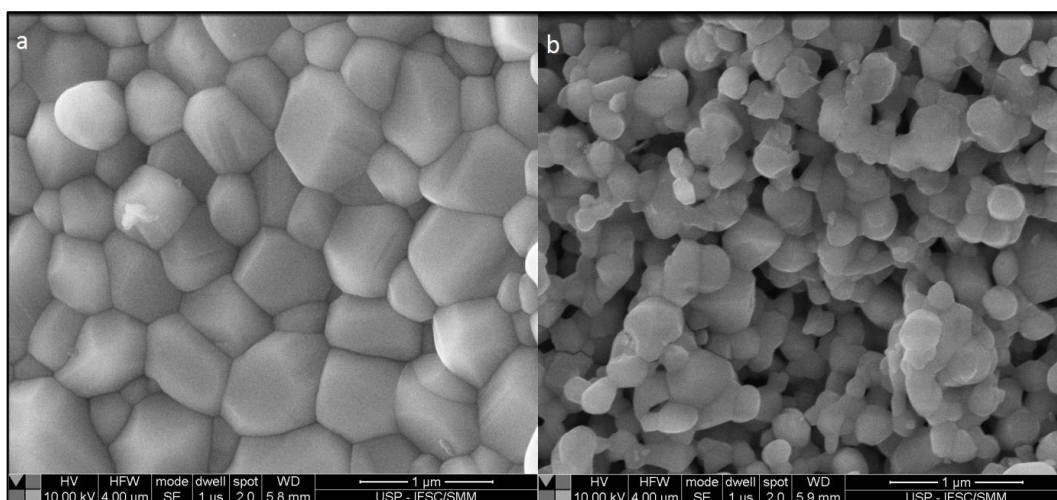


Figura 37: Micrografias das amostras após calcinação, onde: (a) EG_{-c} e (b) EG_{+c}

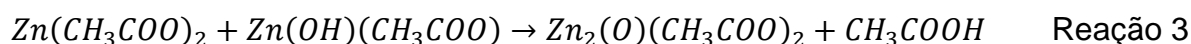
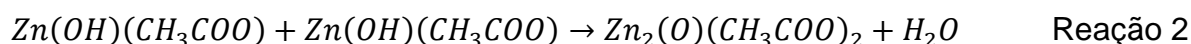
4.4. Mecanismo de formação do Óxido de Zinco

Nesta seção serão apresentados os possíveis mecanismos para a formação do ZnO por meio da rota do poliol. Para isso serão utilizados como base os resultados obtidos das caracterizações apresentadas anteriormente.

Em meio aquoso o acetato de zinco pode sofrer dois tipos de reação: hidrólise (reação com a água) e condensação (reação com outro acetato de zinco). Ambas as reações são influenciadas pela presença de água no sistema. A água atua como produto, da reação de condensação, e como reagente da reação de hidrólise do acetato de zinco. Como a razão de hidrólise controla a velocidade com que essas reações ocorrem a morfologia do óxido pode ser controlada por meio deste parâmetro⁶⁴.

Levando-se em consideração os resultados discutidos até o momento é proposto o seguinte mecanismo de formação do ZnO: primeiramente o acetato de zinco é hidrolisado formando o hidroxiacetato de zinco como intermediário, como mostrado na Reação 1. Em seguida reações de condensação ocorrem entre as

espécies hidrolisadas, ou entre o hidroxiaacetato e o acetato, como apresentado nas Reações 2 e 3, respectivamente. A repetição dessas reações leva a formação dos núcleos de ZnO que iniciarão o crescimento das partículas^{28,29,64}.



Depois de formado, o núcleo apresenta em sua superfície grupos acetato que reagem com os intermediários presentes em solução promovendo o crescimento do cristal.

O uso do poliol na síntese do ZnO apresenta como principal vantagem o controle da morfologia da partícula, uma vez que os grupos hidroxila e os átomos de oxigênios presentes na cadeia polimérica podem se ligar ao átomo de zinco, limitando o crescimento da partícula⁹⁰. Segundo Panigrahy⁹⁰, na presença de um poliol de massa molar de 5000 g/mol e utilizando cloreto de zinco como precursor, os íons Zn^{2+} tendem a se coordenar nos sítios de oxigênio dos grupos C–O–C (Figura 38a). As cadeias de poliol–Zn formadas reagem com íons OH^- presentes em solução e formam o complexo poliol– $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Figura 38b), que por aquecimento é convertido em ZnO (Figura 38c). A Figura 38 mostra um esquema da formação do ZnO por esse mecanismo.

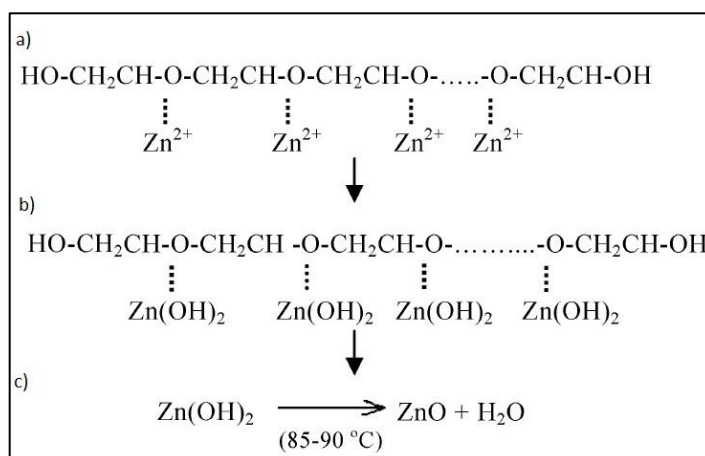
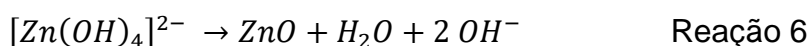
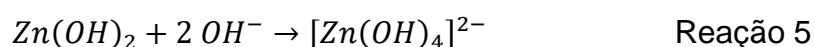


Figura 38: Mecanismo de formação do ZnO
 Fonte: Adaptado de PANIGRAHY, 2009⁹⁰

Para a síntese com hidróxido de sódio a formação do ZnO ocorre por meio de outro mecanismo. Inicialmente, ao se adicionar a base ao meio reacional, ocorre a formação do hidróxido de zinco, evidenciado pela formação de um precipitado branco (Reação 4). Em seguida hidróxido de zinco é convertido em tetrahidróxido de zinco (Reação 5). O complexo formado sofre reações de condensação com outras espécies, originando os núcleos de ZnO (Reação 6).



Os mecanismos identificados neste trabalho foram baseados em trabalhos publicados^{28,29,64,90}, considerando-se as espécies iniciais e finais.

4.5. Caracterização do Dispositivo

A eficiência de um dispositivo em converter energia solar em elétrica depende do potencial de circuito aberto (V_{oc}), da corrente de curto circuito (I_{sc}) e do fator de preenchimento (FF). Elevados valores destes três parâmetros sinalizam um alto fator de eficiência de conversão do dispositivo (η). A nível molecular, uma forma de se otimizar um dispositivo fotovoltaico é através da escolha de materiais que apresentem níveis de energia adequados. A Figura 39 apresenta o diagrama de energia do dispositivo construído, onde se pode observar como o óxido de zinco pode atuar como uma camada transportadora de elétrons.

O fato de sua banda de condução estar próxima ao LUMO do PCBM facilita o transporte dos elétrons. Assim pode-se concluir que o ZnO atua como uma camada transportadora de elétrons e ao mesmo tempo bloqueia a transferência de buracos da camada ativa para o ITO, pois a grande diferença de energia entre a banda de valência do ZnO e a função trabalho do ITO impede a transferência.

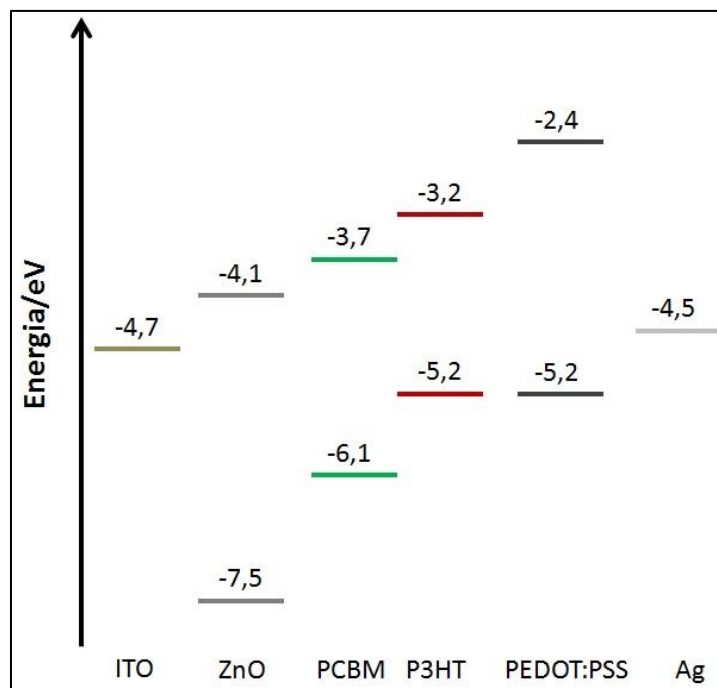


Figura 39: Representação esquemática do diagrama de energia do dispositivo construído
 Fonte: Valores dos níveis de energia retirados do trabalho de Hu, 2013³¹

A Figura 40 a mostra uma foto do dispositivo montado para estudar a utilização do ZnO como camada transportadora de elétrons. As curvas I-V dos dispositivos no escuro e sob iluminação são apresentadas nas Figuras 41a e 41b, respectivamente. Observa-se que no escuro não há passagem de corrente elétrica no circuito, visto que sem iluminação não há a geração do éxciton. Após a iluminação, gera-se o éxciton, o qual pode vir a sofrer um processo de dissociação na interface P3HT/PCBM. Em seguida, os portadores foto gerados difundem na camada ativa, sendo possível a coleta dos portadores nos respectivos eletrodos. Os parâmetros obtidos através destes dados estão apresentados na Tabela 7.



Figura 40: Foto do dispositivo construído

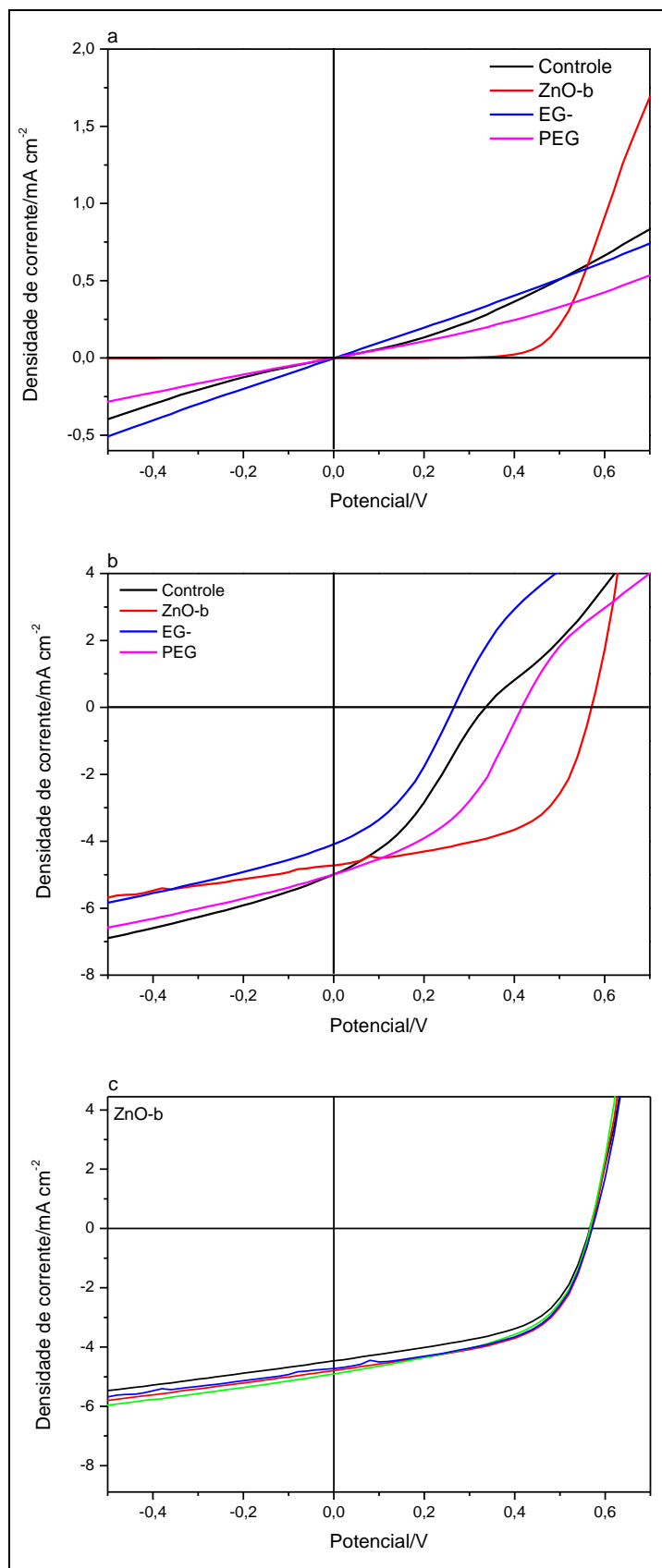


Figura 41: Curvas I-V dos dispositivos construídos, onde: (a) no escuro e (b) sob iluminação; (c) curvas no escuro e sob iluminação do dispositivo com ZnO-b mostrando a reprodutibilidade das medidas

Tabela 7: Parâmetros dos dispositivos construídos

Amostra	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA\ cm^{-2})$	FF (%)	η (%)	$R_s/(\Omega\ cm^2)$	$R_{sh}/(\Omega\ cm^2)$
Controle	0,31±0,02	4,4±0,6	34±1	0,45±0,11	75±11	182,4±0,5
ZnO-b	0,57±0,01	4,7±0,2	55±1	1,45±0,06	15±1	517±106
EG-	0,20±0,05	3,6±0,5	34±4	0,3±0,1	41±6	136±46
PEG-	0,34±0,08	4,4±0,6	38±4	0,6±0,2	46±8	207±50

De acordo com a Figura 41b (Tabela 7), o potencial de circuito aberto dos diferentes dispositivos apresentou um valor entre 0,20 V (amostra EG-) e 0,57 V (amostra ZnO-b). O dispositivo controle, o qual apresenta a configuração Ag | PEDOT:PSS | P3HT:PCBM | ITO, mostrou um V_{oc} igual a 0,31 V. A origem do potencial de circuito aberto é um tema de extenso debate dentro da comunidade científica. Uma das propostas mais aceitas é que o V_{oc} tem origem na diferença de energia entre o LUMO do aceitador (PCBM) e o HOMO do doador (P3HT) e também na diferença de energia dos contatos metálicos^{31,93}. Como neste trabalho a camada ativa permaneceu constante em todos os dispositivos, uma hipótese para explicar os diferentes V_{oc} observados seria que a interface entre as camadas dos dispositivos apresenta diferenças em relação ao transporte de cargas, uma vez que os diferentes valores de R_s indicam que a resistência entre as camadas do dispositivo não é constante, mesmo mantendo-se as mesmas camadas no dispositivo. Esta diferença pode ser atribuída as diferentes morfologias do óxido empregado e a fato de que o ZnO sintetizado por meio da rota do poliálcool possui uma camada orgânica ao redor da partícula, a qual não foi totalmente eliminada no tratamento térmico realizado.

A corrente de curto-circuito (I_{sc}) é determinada pela quantidade de luz absorvida e pela eficiência de conversão interna. Nos dispositivos estudados, a J_{sc} apresentou uma variação entre 3,6 e 4,7 mA/cm². Como esta corrente é extremamente dependente da arquitetura do dispositivo, um estudo envolvendo a influência da espessura e do tratamento térmico aplicado à camada de ZnO deve ser realizado a fim de melhorar este valor.

O fator de preenchimento (FF) é um parâmetro que demonstra a qualidade do diodo. Este parâmetro é principalmente influenciado pela presença de resistências em série e paralelo dentro do dispositivo, como esquematizado na Figura 15, apresentada no item 1.2.2. Nas células construídas neste trabalho obteve-se um FF entre 34% (para a célula controle) e 55% (para a célula ZnO-b), indicando que o ZnO melhora o transporte de elétrons da camada ativa para o catodo. Um dispositivo eficiente deve apresentar um baixo valor de R_s e um elevado valor de R_{sh} .

Analisando-se os valores destas resistências (Tabela 7), observa-se que o dispositivo construído com a amostra ZnO-b apresentou os melhores valores de resistência, refletindo o valor do fator de preenchimento obtido. Os valores destas resistências podem estar associados ao fato de que o ZnO-b, apesar de estar passivado por íons acetato (como indicado nas análises espectroscópicas), não bloqueia o transporte de carga até o cátodo da mesma forma que os óxidos passivados com EG ou PEG fazem. Outra característica que deve estar influenciando os valores de resistência é devido a morfologia apresentada pelo ZnO-b, a qual permite o empilhamento de camadas, facilitando o transporte eletrônico.

Um comportamento que também pode ser observado nas curvas I-V de todos os dispositivos, com exceção do ZnO-b, é o formato em “S” da curva, o qual pode estar relacionado com o baixo fator de preenchimento e, conseqüentemente, na baixa eficiência destes dispositivos. Segundo a literatura^{94,95} sua origem é atribuída a formação de um contato não ôhmico e a um desequilíbrio no processo de transporte de cargas.

Assim, levando-se em consideração os argumentos apresentados e analisando-se os parâmetros apresentados na Tabela 7, o melhor dispositivo obtido neste trabalho foi aquele no qual a camada transportadora de elétrons foi o ZnO-b (Figura 41b). Este material também exibiu uma excelente reprodutibilidade, visto que os quatro dispositivos apresentaram curvas praticamente idênticas, como mostrado na Figura 41c para o dispositivo construído com a amostra ZnO-b.

É provável que os dispositivos construídos com as amostras EG- e PEG também possam apresentar melhores valores de eficiência, visto que o menor tamanho de partícula apresentado por estas estruturas possa melhorar a interface ZnO/camada ativa. Para isto mais estudos sobre o tratamento desta superfície devem ser realizados, visando controlar a morfologia do filme de óxido e a forma mais eficiente de se eliminar a camada passivante.

Em relação aos estudos utilizando o ZnO como camada transportadora de elétrons na literatura, o trabalho desenvolvido por Oh e colaboradores⁹⁶, apresentou um dispositivo com a mesma arquitetura daquele elaborado neste trabalho.

No trabalho desenvolvido por Oh, o óxido de zinco foi obtido sob a forma de bastões e esferas, para efeito de comparação com os resultados obtidos neste trabalho escolheu-se o dispositivo construído com os nanobastões de ZnO (identificado pela sigla RU). Para a síntese os autores dissolveram acetato de zinco

dihidratado e hidróxido de potássio em metanol, sendo a mistura deixada sob agitação à 60 °C por três horas, após esse tempo 3 mL de água foram adicionados ao meio reacional, sendo então deixado sob agitação à 60 °C por mais três horas⁹⁶. Os parâmetros do dispositivo construído por Oh são apresentados na Tabela 8, juntamente com os parâmetros do dispositivo ZnO-b deste trabalho.

Tabela 8: Parâmetros do dispositivo construído no trabalho de Oh e do dispositivo ZnO-b deste trabalho

Dispositivo	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA\ cm^{-2})$	FF (%)	PCE (%)	$R_s/(\Omega\ cm^2)$	$R_{sh}/(\Omega\ cm^2)$
RU ⁹⁶	0,565±0,008	8,04±0,20	53,56±0,14	2,54±0,08	25,7±0,6	6552±170
ZnO-b	0,57±0,01	4,7±0,2	55±1	1,45±0,06	15±1	517±106

Analisando os parâmetros pode-se concluir que, com exceção da corrente de curto-circuito, os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os obtidos por Oh⁹⁶. A baixa corrente obtida nas células preparadas neste trabalho pode ser justificada pela presença de defeitos no óxido obtido, indicado pelas espectroscopias Raman (Figura 27 e Tabela 5) e de fotoluminescência (Figura 29), que podem atuar como centros armadilhadores para os elétrons. Outra hipótese para esta diferença também pode estar na espessura da camada de ZnO, a qual não foi otimizada neste trabalho.

Sabe-se que há na literatura dispositivos mais eficientes^{31-33,54,59,96} do que o apresentado nesta dissertação. Porém, o estudo realizado neste período serve de ponto inicial para novos trabalhos, os quais irão buscar a melhoria das características químicas e físicas do óxido (como passivação, morfologia, presença de defeitos, entre outras), as quais são imprescindíveis para alcançar melhores valores de eficiência.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível obter óxido de zinco em todas as condições de síntese. Verificou-se, por meio das técnicas de FT-IR e espectroscopia Raman que, independente das condições de síntese utilizadas, o óxido obtido sempre apresenta acetato adsorvido em sua superfície.

Por meio da espectroscopia de fluorescência foi verificada a existência de alguns defeitos no material sintetizado, podendo justificar a baixa corrente obtida nos dispositivos, já que esses defeitos podem atuar como armadilhas para os elétrons.

O material obtido foi aplicado como camada transportadora de elétrons em uma célula solar polimérica invertida, onde foi possível observar que o ZnO melhora o desempenho do dispositivo; contudo este fato foi constatado apenas para o dispositivo construído com o óxido obtido por meio da síntese com hidróxido de sódio.

Com base nos resultados apresentados e discutidos pode-se afirmar que os objetivos propostos foram atingidos. Entretanto era esperado que os melhores resultados fossem apresentados pelos dispositivos montados com as amostras EG- e PEG, uma vez que os polióis permitem um crescimento mais controlado das partículas, além de influenciarem na morfologia, que de modo geral está diretamente relacionada com a corrente de curto circuito do dispositivo. Porém isso não foi observado neste trabalho, uma vez que as diferentes morfologias apresentaram, praticamente, o mesmo valor de J_{sc} .

Os bons resultados apresentados pelo dispositivo construído com ZnO-b indicam a possibilidade de melhoria da metodologia de síntese empregada, uma vez que o óxido de zinco melhora o desempenho da célula, evidenciado na comparação entre o dispositivo de controle e o dispositivo com ZnO-b.

6. TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade a este trabalho pretende-se realizar novos testes variando a espessura da camada de óxido depositada sobre o ITO, bem como explorar a possibilidade de tratamentos térmicos para melhorar a morfologia da camada de óxido depositada.

Também pretende-se utilizar o método de fiação por sopro para a deposição da camada de ZnO sobre o ITO. A utilização desta técnica permite a obtenção de filmes finos e, em alguns casos, a obtenção de fibras finas, longas e bem ordenadas. Espera-se que ao se promover uma melhor organização da camada transportadora de elétrons seja possível melhorar a eficiência do dispositivo.

Alguns testes envolvendo a deposição do precursor de zinco (acetato de zinco dihidratado) em uma matriz polimérica (álcool polivinílico) já foram realizados. Nestes testes foi possível obter filmes espessos bem homogêneos e fibras finas. Para a continuidade da produção das fibras está sendo construído um novo sistema de fiação para se ter um controle melhor dos filmes e fibras produzidos.

7. REFERÊNCIAS

- Zhou, H., Yang, L. & You, W. Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. *Macromolecules* **45**, 607–632 (2012).
- Amb, C. M. *et al.* Aesthetically pleasing conjugated polymer:Fullerene blends for blue-green solar cells via roll-to-roll processing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 1847–1853 (2012).
- Winder, C. & Sariciftci, N. S. Low bandgap polymers for photon harvesting in bulk heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem.* **14**, 1077–1086 (2004).
- Li, H. *et al.* Growth of oriented zinc oxide nanowire array into novel hierarchical structures in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. C* **112**, 17546–17553 (2008).
- Wang, Z. L. Splendid One-Dimensional Nanostructures of Zinc Oxide: A New Nanomaterial Family for Nanotechnology. **2**, 1987–1992 (2008).
- Gaynor, W., Lee, J. Y. & Peumans, P. Fully solution-processed inverted polymer solar cells with laminated nanowire electrodes. *ACS Nano* **4**, 30–34 (2010).
- Morkoç, H. & Özgür, Ü. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. (Wiley - VCH, 2009).
- Marana, N. L., Sambrano, J. R. & De Souza, A. R. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. *Quim. Nova* **33**, 810–815 (2010).
- Burgess, J. & Prince, R. H. Zinc: Inorganic & Coordination Chemistry. *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* (2006).
- Liu, J.-L. *et al.* Status of GaN-based green light-emitting diodes. *Chinese Phys. B* **24**, 67804–67812 (2015).
- Janotti, A. & Van de Walle, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep Prog Phys* **72**, 126501–12530 (2009).
- Smart, L. E. & Moore, E. A. *Solid State Chemistry: An Introduction*. (Taylor & Francis Group, 2005).
- Ren, Y. *et al.* Facile synthesis, photoluminescence properties and microwave absorption enhancement of porous and hollow ZnO spheres. *Powder Technol.* **281**, 20–27 (2015).
- Ullattil, S. G., Periyat, P., Naufal, B. & Lazar, M. A. Self-Doped ZnO Microrods - High Temperature Stable Oxygen Deficient Platforms for Solar Photocatalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 6413–6421 (2016).
- Lv, Y. *et al.* The surface oxygen vacancy induced visible activity and enhanced UV activity of a ZnO_{1-x} photocatalyst. *Catal. Sci. Technol.* **3**, 3136–3146 (2013).
- Chen, D. *et al.* Influence of Defects on the Photocatalytic Activity of ZnO. *J. Phys. Chem. C* **118**, 15300–15307 (2014).
- Wang, C. *et al.* Nucleation and growth of ZnO nanocrystals in polymer films. *Thin Solid Films* **516**, 6058–6062 (2008).
- Wen, X., Wu, W., Ding, Y. & Wang, Z. L. Seedless synthesis of patterned ZnO nanowire arrays on metal thin films (Au, Ag, Cu, Sn) and their application for flexible electromechanical sensing. *J. Mater. Chem.* **22**, 9469–9476 (2012).
- Wang, X., Song, J. & Wang, Z. L. Nanowire and nanobelt arrays of zinc oxide from synthesis to properties and to novel devices. *J. Mater. Chem.* **17**, 711–720 (2007).
- Kolodziejczak-Radzimska, A. & Jesionowski, T. Zinc oxide-from synthesis to application: A review. *Materials (Basel)* **7**, 2833–2881 (2014).
- Moezzi, A., McDonagh, A. M. & Cortie, M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chem. Eng. J.* **185–186**, 1–22 (2012).
- Danks, A. E., Hall, S. R. & Schnepf, Z. The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater. Horizons* **3**, 91–112 (2016).
- Moezzi, A., Cortie, M. & McDonagh, A. Aqueous pathways for the formation of zinc oxide nanoparticles. *Dalton Trans.* **40**, 4871–4878 (2011).

24. Louhichi, M., Romdhane, S., Fkiri, A., Smiri, L. S. & Bouchriha, H. Structural and photoluminescence properties of Al-doped zinc oxide nanoparticles synthesized in polyol. *Appl. Surf. Sci.* **356**, 998–1004 (2015).
25. Dong, H., Chen, Y. & Feldmann, C. Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements. *Green Chem.* **17**, 4107–4132 (2015).
26. Feldmann, C. Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale Functional Materials. *Adv. Funct. Mater.* **13**, 101–107 (2003).
27. Fievet, F., Lagier, J. P., Blin, B., Beaudoin, B. & Figlarz, M. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. *Solid State Ionics* **32–33**, 198–205 (1989).
28. Hosni, M., Farhat, S., Amar, M. Ben, Kanaev, A. & Jouini, N. Mixing Strategies for Zinc Oxide Nanoparticle Synthesis via a Polyol Process. *AIChE J.* **61**, 1708–1721 (2015).
29. Poul, L., Ammar, S., Jouini, N., Fievet, F. & Villain, F. Synthesis of inorganic compounds (metal, oxide and hydroxide) in polyol medium: A versatile route related to the sol-gel process. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **26**, 261–265 (2003).
30. Liu, B. *et al.* High-performance photodetectors, photocatalysts, and gas sensors based on polyol reflux synthesized porous ZnO nanosheets. *CrystEngComm* **14**, 4582–4858 (2012).
31. Hu, T., Li, F., Yuan, K. & Chen, Y. Efficiency and air-stability improvement of flexible inverted polymer solar cells using ZnO/poly(ethylene glycol) hybrids as cathode buffer layers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 5763–5770 (2013).
32. Polydorou, E., Soultati, A. & Vasilopoulou, M. Highly Conductive, Optically Transparent, Low Work-Function Hydrogen-doped Boron-doped ZnO Electrodes for Efficient ITO-Free Polymer Solar Cells. *J. Mater. Chem. C* **4**, 691–703 (2015).
33. Ma, Z. *et al.* Influences of Surface Roughness of ZnO Electron Transport Layer on the Photovoltaic Performance of Organic Inverted Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **116**, 24462–24468 (2012).
34. Ruankham, P., Yoshikawa, S. & Sagawa, T. Effects of the morphology of nanostructured ZnO and interface modification on the device configuration and charge transport of ZnO/polymer hybrid solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 9516–9522 (2013).
35. Inamdar, Y., Beedri, N., Kodam, K., Shaikh, A. & Pathan, H. Aggregation of ZnO nanocrystallites using polyol process for dye (reactive red) sensitized solar cell. *Macromol. Symp.* **347**, 52–57 (2015).
36. Wu, Z., Song, T., Xia, Z., Wei, H. & Sun, B. Enhanced performance of polymer solar cell with ZnO nanoparticle electron transporting layer passivated by in situ cross-linked three-dimensional polymer network. *Nanotechnology* **24**, 484012–484020 (2013).
37. Kumar, S., Panigrahi, D. & Dhar, A. Efficiency enhancement of ZnO based inverted BHJ solar cells via interface engineering using C70 modifier. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **38**, 1–7 (2016).
38. Søndergaard, R., Helgesen, M., Jørgensen, M. & Krebs, F. C. Fabrication of polymer solar cells using aqueous processing for all layers including the metal back electrode. *Adv. Energy Mater.* **1**, 68–71 (2011).
39. Chieng, B. W. & Loo, Y. Y. Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method. *Mater. Lett.* **73**, 78–82 (2012).
40. *ESRU: Energy Systems Research Unity - University of Strathclyde* Disponível em: <http://www.ersu.strath.ac.uk/Courseware/Class-16110>. (Citado em: 10 de Março de 2017)
41. *Molecular Expressions - Optical Microscopy Primer: Physics of Light and Color* Disponível em: <https://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/solarcell/index.html>. (Citado em: 15 de Fevereiro de 2017)
42. Coutinho, D. J. Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) baseados em heterojunção de volume. 101 (2011).
43. Angmo, D. *et al.* Scalability and stability of very thin, roll-to-roll processed, large area,

- indium-tin-oxide free polymer solar cell modules. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **14**, 984–994 (2013).
44. Benten, H., Mori, D., Ohkita, H. & Ito, S. Recent research progress of polymer donor/polymer acceptor blend solar cells. *J. Mater. Chem. A* **4**, 5340–5365 (2016).
 45. Facchetti, A. Polymer donor-polymer acceptor (all-polymer) solar cells. *Mater. Today* **16**, 123–132 (2013).
 46. Sun, Y. *et al.* Efficient, air-stable bulk heterojunction polymer solar cells using MoO_x as the anode interfacial layer. *Adv. Mater.* **23**, 2226–2230 (2011).
 47. Yang, G., Tao, H., Qin, P., Ke, W. & Fang, G. Recent progress in electron transport layers for efficient perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* **4**, 3970–3990 (2016).
 48. Jean, R. Molecular bulk heterojunctions: An emerging approach to organic solar cells. *Acc. Chem. Res.* **42**, 1719–1730 (2009).
 49. Spanggaard, H. & Krebs, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83**, 125–146 (2004).
 50. Brabec, C. J., Sariciftci, N. S. & Hummelen, J. C. Plastic solar cells. *Adv. Funtional Mater.* **11**, 15–26 (2001).
 51. Li, G., Zhu, R. & Yang, Y. Polymer solar cells. *Nat. Photonics* **6**, 153–161 (2012).
 52. Park, S. H. *et al.* Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%; *Nat. Photonics* **3**, 297–302 (2009).
 53. Kim, Y., Shin, M., Kim, H., Ha, Y. & Ha, C.-S. Influence of hole-transporting material addition on the performance of polymer solar cells. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **41**, 1538–1543 (2008).
 54. Li, P. *et al.* High-performance inverted solar cells based on blend films of ZnO nanoparticles and TiO₂ nanorods as a cathode buffer layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 4074–4080 (2014).
 55. Sekine, N., Chou, C.-H., Kwan, W. L. & Yang, Y. ZnO nano-ridge structure and its application in inverted polymer solar cell. *Org. Electron.* **10**, 1473–1477 (2009).
 56. Small, C. E. *et al.* High-efficiency inverted dithienogermole–thienopyrrolodione-based polymer solar cells. *Nat. Photonics* **6**, 115–120 (2011).
 57. Krebs, F. C., Thomann, Y., Thomann, R. & Andreasen, J. W. A simple nanostructured polymer/ZnO hybrid solar cell-preparation and operation in air. *Nanotechnology* **19**, 424013–424025 (2008).
 58. Lee, E. J., Heo, S. W., Han, Y. W. & Moon, D. K. An organic–inorganic hybrid interlayer for improved electron extraction in inverted polymer solar cells. *J. Mater. Chem. C* **4**, 2463–2469 (2016).
 59. Chen, Y. *et al.* Aqueous Solution Processed, Ultrathin ZnO Film with Low Conversion Temperature as the Electron Transport Layer in the Inverted Polymer Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **118**, 21819–21825 (2014).
 60. Nho, S. *et al.* High efficient inverted bulk-heterojunction solar cells with a gradiently-doped ZnO layer. *Energy Environ. Sci.* **9**, 15–17 (2015).
 61. Liang, Z., Zhang, Q., Jiang, L. & Cao, G. ZnO Cathode Buffer Layers for Inverted Polymer Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **8**, 3442–3476 (2015).
 62. Coutinho, D. J. Estudos sobre fotogeração , efeitos de interfaces e de transporte de portadores em células solares orgânicas. 129 (2015).
 63. Chang, J. & Waclawik, E. R. Colloidal semiconductor nanocrystals: controlled synthesis and surface chemistry in organic media. *RSC Adv.* **4**, 23505–23527 (2014).
 64. Lee, S. *et al.* ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis. *Superlattices Microstruct.* **43**, 330–339 (2008).
 65. Hosni, M., Kusumawati, Y., Farhat, S., Jouini, N. & Pauporté, T. Effects of oxide nanoparticle size and shape on electronic structure, charge transport, and recombination in dye-sensitized solar cell photoelectrodes. *J. Phys. Chem. C* **118**, 16791–16798 (2014).
 66. Ma, G. *et al.* Semiconductor monolayer assemblies with oriented crystal faces. *CrystEngComm* **14**, 59–62 (2012).
 67. Yang, C. *et al.* Monodispersed colloidal zinc oxide nanospheres with various size

- scales: synthesis, formation mechanism, and enhanced photocatalytic activity. *J. Mater. Sci.* **51**, 5445–5459 (2016).
68. Sarkar, K. *et al.* Custom-made morphologies of ZnO nanostructured films templated by a poly(styrene-block-ethylene oxide) diblock copolymer obtained by a sol-gel technique. *ChemSusChem* **6**, 1414–1424 (2013).
 69. Li, C. *et al.* Polyol-mediated synthesis of highly water-soluble ZnO colloidal nanocrystal clusters. *Eur. J. Inorg. Chem.* 217–220 (2010).
 70. Wang, H. *et al.* Comparison of dye degradation efficiency using ZnO powders with various size scales. *J. Hazard. Mater.* **141**, 645–652 (2007).
 71. Yang, R. D., Tripathy, S., Li, Y. & Sue, H. J. Photoluminescence and micro-Raman scattering in ZnO nanoparticles: The influence of acetate adsorption. *Chem. Phys. Lett.* **411**, 150–154 (2005).
 72. Pavia, D., Lampman, G. M., Kriz, G. S. & Vyvyan, J. R. *Introdução à Espectroscopia*. (CENGAGE Learning, 2010).
 73. Schumm, M. ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures, Doctoral dissertation, Julius-Maximilians University. *Dr. Diss.* 21–23 (2008).
 74. Özgür, Ü. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **98**, 1–103 (2005).
 75. Xiong, G., Pal, U. & Serrano, J. G. Correlations among size, defects, and photoluminescence in ZnO nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **101**, 24317–24323 (2007).
 76. Frost, R. L. & Klopogge, J. T. Raman spectroscopy of the acetates of sodium, potassium and magnesium at liquid nitrogen temperature. *J. Mol. Struct.* **526**, 131–141 (2000).
 77. Koenig, L. & Angood, a C. Spectra of Poly(ethylene Glycols) in Solution. *J. Polym. Sci.* **8**, 1787–1796 (1970).
 78. Atkins, P., Paula, J. de & Friedman, R. *Quanta, Matéria e Mudanças: Uma Abordagem Molecular para a Físico-Química*. (LTC, 2009).
 79. Xu, L. *et al.* ZnO with different morphologies synthesized by solvothermal methods for enhanced photocatalytic activity. *Chem. Mater.* **21**, 2875–2885 (2009).
 80. Sharma, A., Singh, B. P., Dhar, S., Gondorf, A. & Spasova, M. Effect of surface groups on the luminescence property of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel route. *Surf. Sci.* **606**, L13–L17 (2012).
 81. Dong, L. *et al.* Preparation of ZnO colloids by aggregation of the nanocrystal subunits. *J. Colloid Interface Sci.* **283**, 380–384 (2005).
 82. Das, D. & Mondal, P. Photoluminescence phenomena prevailing in c-axis oriented intrinsic ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering. *RSC Adv.* **4**, 35735–35743 (2014).
 83. Wei, X. Q. *et al.* Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N₂ and O₂. *Phys. B Condens. Matter* **388**, 145–152 (2007).
 84. Djurišić, A. B. *et al.* Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 103107–103109 (2006).
 85. Sowri Babu, K., Ramachandra Reddy, A., Sujatha, C. & Venugopal Reddy, K. Optimization of UV emission intensity of ZnO nanoparticles by changing the excitation wavelength. *Mater. Lett.* **99**, 97–100 (2013).
 86. Li, M. *et al.* Origin of green emission and charge trapping dynamics in ZnO nanowires. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **87**, 1–8 (2013).
 87. Kohan, A., Ceder, G., Morgan, D. & Van de Walle, C. First-principles study of native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B* **61**, 15019–15027 (2000).
 88. Liu, X., Afzaal, M., Ramasamy, K. & Akhtar, J. Synthesis of ZnO Hexagonal Single-Crystal Slices with Predominant (0001) and (000-1) Facets by Poly(ethylene glycol)-Assisted Chemical Bath Deposition. *J. AM. CHEM. SOC.* **131**, 15106–15107 (2009).
 89. Boppella, R., Anjaneyulu, K., Basak, P. & Manorama, S. V. Facile synthesis of face

- oriented ZnO crystals: Tunable polar facets and shape induced enhanced photocatalytic performance. *J. Phys. Chem. C* **117**, 4597–4605 (2013).
90. Panigrahy, B., Aslam, M., Misra, D. S. & Bahadur, D. Polymer-mediated shape-selective synthesis of ZnO nanostructures using a single-step aqueous approach. *CrystEngComm* **11**, 1920–1925 (2009).
 91. Tang, X., Choo, E. S. G., Li, N., Ding, J. & Xue, J. One-pot synthesis of water-stable ZnO nanoparticles via a polyol hydrolysis route and their cell labeling applications. *Langmuir* **25**, 5271–5275 (2009).
 92. Jia, L., Cai, W., Wang, H. & Zeng, H. Polar-Field-Induced Double-Layer Nanostructured ZnO and Its Strong Violet Photoluminescence. *Cryst. Growth Des.* **8**, 4367–4371 (2008).
 93. Wang, D. H., Lee, H. K., Choi, D. G., Park, J. H. & Park, O. O. Solution-processable polymer solar cells from a poly(3-hexylthiophene)/[6, 6]-phenyl C61 -butyric acidmethyl ester concentration graded bilayers. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 1–4 (2009).
 94. Ecker, B., Egelhaaf, H., Steim, R., Parisi, J. & von Hauff, E. Understanding S - Shaped Current – Voltage Characteristics in Organic Solar Cells Containing a TiO_x Interlayer with Impedance Spectroscopy and Equivalent Circuit Analysis. *J. Phys. Chem. C* **116**, 16333–16337 (2012).
 95. Zhang, M., Wang, H. & Tang, C. W. Hole-transport limited S-shaped I-V curves in planar heterojunction organic photovoltaic cells Hole-transport limited S-shaped I-V curves in planar heterojunction organic photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 213506–213510 (2011).
 96. Oh, S., Jang, I., Oh, S. G. & Im, S. S. Effect of ZnO nanoparticle morphology and post-treatment with zinc acetate on buffer layer in inverted organic photovoltaic cells. *Sol. Energy* **114**, 32–38 (2015).