

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
BACHARELADO EM QUÍMICA**

JAQUELINE ALVES COELHO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO UTILIZANDO A ROTA DO
POLIOL PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES**

CURITIBA

2017

JAQUELINE ALVES COELHO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO UTILIZANDO A ROTA DO
POLIOL PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES**

Trabalho de Conclusão de Curso, do curso de Bacharelado em Química Tecnológica do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

Orientador: Prof^a. Dr^a. Paula Cristina Rodrigues

Área de conhecimento: 1.06.03.00-0

CURITIBA

JAQUELINE ALVES COELHO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO UTILIZANDO A ROTA DO POLIOL PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Profa. Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Membro 2 – Prof. Dr. João Batista Floriano
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Orientadora – Profa. Dra. Paula Cristina Rodrigues
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Coordenador de Curso – Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria

Curitiba, 06 de dezembro de 2017.

O presente trabalho de conclusão de curso foi realizado em conjunto com a dissertação do Mestre Eduardo Ferreira Barbosa, intitulada “Síntese e caracterização de nanoestruturas de óxido de zinco para utilização em dispositivos optoeletrônico orgânicos”, defendida em sessão pública no dia 01 de junho de 2017 (PPGQ / UTFPR)..

RESUMO

COELHO, Jaqueline Alves. Síntese e caracterização de óxido de zinco utilizando a rota do polioliol para aplicação em células solares. Projeto de trabalho de conclusão de curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Os primeiros dispositivos fotovoltaicos criados foram os inorgânicos, tendo como base os de silício, porém após a descoberta dos polímeros condutores houve a criação das células solares orgânicas. As células solares orgânicas apresentam algumas vantagens em relação às células inorgânicas como: serem fabricadas por um processo mais rápido como *roll-to-roll* e serem leves e flexíveis. Entretanto, por causa da sua estrutura, o dispositivo pode ser facilmente oxidado, principalmente, por causa do metal de baixa função trabalho utilizado como Cátodo. Para reverter esse problema, uma das propostas é a utilização de uma estrutura invertida. Na estrutura invertida, o óxido de zinco é bastante estudado para utilização como camada transportadora de elétrons. No presente trabalho, o óxido de zinco foi sintetizado utilizando a rota do polioliol. Através da difração de raio-x foi verificado que o óxido sintetizado apresenta a célula unitária hexagonal na forma da wurtzita. Através das espectroscopias de infravermelho, Raman, XPS, UV-Vis e PL pode-se verificar que as amostras apresentam acetato e polioliol adsorvido e na amostra sintetizado com hidróxido de sódio apresenta vacância de oxigênio. Pela microscopia, a morfologia foi analisada e foi verificado que com a mudança da síntese houve mudança da morfologia passando de esferas, para bastões e poliedros. Dispositivos fotovoltaicos construídos utilizando o material obtido apresentaram resultados significativos em relação ao dispositivo controle, principalmente, a amostra sintetizada com hidróxido de sódio.

Palavras-chave: Óxido de Zinco, Polioliol, síntese hidrotérmica.

ABSTRACT

The first photovoltaic devices created were the inorganic ones, based on silicon ones, but after the discovery of the conducting polymers, the creation of the organic solar cells. Organic solar cells have some advantages over inorganic cells such as: they are manufactured by a faster roll-to-roll process and are light and flexible. However, because of its structure, the device can be easily oxidized, mainly because of the metal working low function used as Cathode. To reverse this problem, one of the proposals is to use an inverted structure. In the inverted structure, zinc oxide is well studied for use as an electron carrier layer. In the present work, the zinc oxide was synthesized using the polyol route. Through the x-ray diffraction it was verified that the synthesized oxide shows the hexagonal unit cell in the form of wurtzite. The infrared, Raman, XPS, UV-Vis and PL spectroscopies show that the samples have adsorbed acetate and polyol, and in the sample synthesized with sodium hydroxide there is an oxygen vacancy. By microscopy, the morphology was analyzed and it was verified that with the change of the synthesis there was a change in the morphology from spheres to sticks and polyhedra. Photovoltaic devices constructed using the obtained material presented significant results in relation to the control device, mainly the sample synthesized with sodium hydroxide.

Key words: Zinc Oxide, Polyol, Hydrothermal Synthesis

LISTA DE SIGLAS

HOMO – Highest occupied molecular orbital (orbital molecular ocupado de mais alta energia)
LUMO – Lowest unoccupied molecular orbital (orbital desocupado de menor energia)
ITO – Óxido de estanho dopado com índio
PEDOT:PSS - Poli (3,4-etilenodioxitiofeno) poliestireno sulfonato
EG – Etilenoglicol
FT-IR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x
UV-Vis – Espectroscopia com absorção no ultravioleta e visível
PL – Espectroscopia de Fotoluminescência
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MET - Microscopia eletrônica de transmissão
DRX – Difração de Raio X
Tipo n – Dopagem com excesso de elétrons
Tipo p – Dopagem com falta de elétrons
 b^+ = Buraco
 e^- = Elétron
P3HT - Poli (3-hexiltiofeno-2,5-diil)
PCBM – 6,6-fenil C_x Ácido Butílico Éster Metílico
 Zn_i – Zinco intersticial
 V_o – Vacância de Oxigênio
 Ω - Ohm, unidade de resistência
S – Seimens, unidade de medida de condutância
Hz – Hertz, unidade de frequência
 M_w – Massa molar
eV – elétron volt

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: a) A energia é insuficiente para provocar a emissão de elétrons pelo metal, b) a energia do fóton é mais que suficiente para arrancar um elétron do metal, e o excesso de energia aparece como energia cinética do elétron emitido.	5
Figura 2: Representação da formação das bandas de valência e condução.	7
Figura 3: Estrutura de bandas de materiais condutores, semicondutores e isolantes.	8
Figura 4: Ilustração esquemática bidimensional da dopagem do silício: a) dopagem do tipo- <i>p</i> com gálio e b) dopagem do tipo <i>n</i> com arsênio.	9
Figura 5: Estrutura de banda de um semicondutor do tipo- <i>n</i> e do tipo- <i>p</i>	10
Figura 6: Esquema da estrutura de célula solar de silício.	11
Figura 7: a) Célula flexível com eletrodo de prata, b, c, d, e, f e g) representação da produção de células solares flexíveis pelo método roll-to-roll.	12
Figura 8: Processo de oxidação de t-PA.	13
Figura 9: (a) Poli (2,7-9,9-di-hexilfluoreno-diil-vinilene-alt-4,4{octmetileno-diiloxi}-3,3-5,5-tetrametoxi difenilenovinileno), com conjugação confinada na cadeia principal; (b) poli (metacrilato de metila-co-metacrilato de antracênica), com conjugação na cadeia lateral.	14
Figura 10: Desenho esquemático da estrutura de uma célula solar polimérica.	15
Figura 11: (a) Estrutura do P3HT (b) estrutura de um dos derivados do fulereno utilizados PCBM.	16
Figura 12: Representação de uma heterojunção de P3HT em vermelho e PCBM em azul.	16
Figura 13: Estrutura de um dispositivo fotovoltaico invertido contendo ZnO como camada transportadora de elétrons.	17
Figura 14: Representação das estruturas cristalinas de ZnO. a) sal de rocha, b) blenda de zinco e c) wurtzita.	19
Figura 15: Representação do agrupamento compacto: a) agrupamento compacto ABA (hexagonal) e b) agrupamento compacto ABC (cúbico).	20
Figura 16: Representação dos planos, ângulos e arestas da estrutura do ZnO.	21
Figura 17: Representação esquemática dos defeitos presente na estrutura wurtzita do ZnO.	22
Figura 18: Relação entre a razão alcalina (b) e razão de hidrólise (h).	23

Figura 19: Arquitetura do dispositivo construído com estrutura invertida.	30
Figura 20: Etapas do processo de fotolitografia.	31
Figura 21: Difratomogramas do óxido sintetizado: a) EG-, b) EG+, c) PEG e d) ZnO-b.	33
Figura 22: Célula unitária da wurtzita, onde azul = Zn e vermelho = O.....	33
Figura 23: Espectros de infravermelho do material obtido a) EG-, b) EG+, c) PEG300 e d) ZnO-b.	36
Figura 24: Modos óticos do ZnO sob a forma de wurtzita	37
Figura 25: Espectro de Raman do óxido de zinco sintetizado.....	38
Figura 26: Espectro de XPS (O 1s) para (a) EG+, (b) EG-, (c) PEG e (d) ZnO-b.	39
Figura 27: Espectros XPS das amostras de ZnO, Zn 2p.....	40
Figura 28: Espectro de Ultravioleta e visível e Fotoluminescência do óxido sintetizado a) EG-, b) EG+, c) PEG e d) ZnO-b. Solução aquosa de ZnO (0,2 g/mL).	41
Figura 29: Esquema das transições apresentadas pelo ZnO.....	42
Figura 30: Micrografias de varredura das amostras sintetizadas, onde: a) EG-, b) EG+, c) PEG e d) ZnO-b	43
Figura 31: Micrografias de transmissão das amostras sintetizadas, onde: a) EG-, b) EG+, c) PEG e d) ZnO-b.	44
Figura 32: Esquema de um possível mecanismo de crescimento do ZnO.....	46
Figura 33: Distribuição de tamanhos dos óxidos sintetizados, sendo a) EG-, b) EG+, e c) PEG.....	47
Figura 34: Esquema do mecanismo de nucleação.....	48
Figura 35: Reações de formação de óxido de zinco utilizando hidróxido de sódio. ...	49
Figura 36: Curvas I-V dos dispositivos construídos, onde a) no escuro (inset: foto do dispositivo) e b) sob iluminação; c) curvas no escuro e sob iluminação do dispositivo com ZnO-b mostrando a reprodutibilidade das medidas.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplos de polióis e seus pontos de ebulição	24
Tabela 2: Código de identificação das amostras.....	28
Tabela 3: Tamanho do cristalito e parâmetros de rede para o óxido sintetizado	34
Tabela 4: Razão de hidrólise dos óxidos obtidos	45
Tabela 5: Parâmetros dos dispositivos construídos	51

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1.	História da célula solar	3
2.2	Efeito Fotovoltaico	4
2.2.1	Natureza corpuscular da luz: fótons	4
2.2.2	Semicondutores	6
2.3	Célula solar inorgânica	8
2.4	Célula solar orgânica	12
2.4.1	Polímeros semicondutores	13
2.4.2	Célula solar orgânica polimérica	14
2.5	Óxido de zinco	18
2.5.1	Propriedades físicas	18
2.6	Poliol	24
3.	OBJETIVO	26
3.1	Objetivo Geral	26
3.2	Objetivos específicos	26
4.	METODOLOGIA	27
4.1	Materiais utilizados	27
4.2	Síntese Óxido de zinco	27
4.3	Caracterização Físico-química do Óxido de Zinco	28
4.4	Construção e Caracterização do dispositivo	30
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1	Difração de raio-x	32

5.2	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	35
	e Espectroscopia Raman	35
5.2.1	Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)	35
5.2.2	Espectroscopia Raman	36
5.3	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-x	38
5.4	Espectroscopia de Ultravioleta e Visível (UV-Vis) e espectroscopia de Fotoluminescência	40
5.5	Morfologia do Óxido de Zinco	43
5.6	Mecanismo da formação do óxido	47
5.7	Caracterização do dispositivo	49
6	CONCLUSÃO	52
7	REFERÊNCIA	53

1. INTRODUÇÃO

Com a necessidade de substituir a energia elétrica produzida através dos combustíveis fósseis, viu-se nas células solares uma possibilidade para a produção de energia elétrica limpa e barata. As células solares mais utilizadas atualmente são as de silício, as quais possuem uma eficiência acima de 25%, porém estas têm um alto custo de produção e purificação¹. Com a descoberta dos polímeros condutores em 1976 por Hideki Shirakawa² e colaboradores no Instituto de Tecnologia de Tóquio e com a ajuda de Alan G. MacDiarmid e Alan J. Heeger (pelo qual os três ganharam o prêmio Nobel de química em 2000) viu-se a possibilidade de utilizar esses polímeros em células solares.

Entretanto, a síntese desses materiais ainda apresenta alto custo e poder de conversão (11,5%)³ inferior das células de silício (27,6%)³. Contudo, as células solares orgânicas poliméricas têm grandes vantagens em relação às de silício, como a possibilidade de serem flexíveis⁴, além de serem mais leves e poderem ser produzidas por um processo mais rápido e simples, processo *roll-to-roll*. Por serem flexíveis e leves, as células solares poliméricas podem ser aderidas em qualquer substrato e podem ser carregadas para todos os lugares podendo carregar dispositivos portáteis.

A estrutura das células solares poliméricas é constituída por um cátodo, camada ativa, camada transportadora de buracos e pelo ânodo. O material utilizado como cátodo é um metal com baixa função trabalho, por causa dessa característica o metal é facilmente oxidado pelo ar atmosférico o que diminui a eficiência do dispositivo. Para diminuir o efeito do ar atmosférico, aumentar a estabilidade e a vida útil do dispositivo está sendo produzidas células solares com estrutura invertida⁵.

Um dos materiais que vem sendo estudado para utilização nas células solares poliméricas com estrutura invertida é o óxido de zinco. Esse material é utilizado como camada transportadora de elétrons nas células solares. Esse óxido é um semicondutor que tem uma ampla aplicação, como por exemplo, em sensores de

gás, diodo emissor de luz, fotocatalisador, fotodetector e como camada transportadora de elétrons em células solares. Este material, além de ser bastante utilizado em protetores solar, como aditivo alimentício e como pigmento⁶, também é atóxico e abundante. Suas propriedades físicas como energia de *band gap* igual 3.37 eV, grande energia de ligação do éxciton (60 meV), baixa resistividade ($5 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$) fazem deste óxido um material muito promissor para a utilização em dispositivos optoeletrônicos⁷.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. História da célula solar

Em 1839, o físico francês Edmond Becquerel presenciou a geração de corrente elétrica durante um experimento. Esse experimento consistia em adicionar duas placas de latão em uma solução eletrolítica e expor a solução à energia solar, sendo esse efeito de produzir energia elétrica, através da energia solar, chamado de efeito fotovoltaico. Depois da descoberta de Becquerel, em 1873, Willoughby Smith descobriu que o material selênio era sensível à luz e gerava corrente elétrica, com isso, as células solares foram criadas utilizando como principal material o selênio. Porém, durante os anos, os estudos voltados a esses dispositivos não evoluíram conseguindo somente uma eficiência de 1%⁸.

Por volta de 1950, os cientistas da *Bell Telephone Laboratories* planejavam utilizar o selênio para melhorar o sistema de comunicação, utilizando-o como retificador, porém não obtendo resultados positivos. Com isso, Cal Fuller, funcionário da *Bell*, fez experimentos utilizando o silício como retificador e aumentou a sua eficiência adicionando impurezas e quando aplicada uma voltagem teve como resultado um fluxo de elétrons. Gordon Person, diretor do programa de retificador, expôs esse material à luz solar e verificou que o material era também muito sensível a ela⁸.

Com o passar dos anos, os principais dispositivos fotovoltaicos foram criados utilizando o silício dopado com impurezas para aumentar a sua eficiência, e com isso foi possível chegar a uma eficiência de 15%, porém, ainda era impossível substituir o sistema convencional pelas células solares, pois esses dispositivos não eram competitivos, principalmente pela necessidade de utilizar baterias para armazenar energia durante a noite⁸. Atualmente, esses dispositivos fotovoltaicos apresentam uma eficiência de 27,6%³ e de acordo com o Ministério de Minas e Energia, países como China, EUA, Alemanha e Japão já utilizam as células solares,

sendo que esses dispositivos geram cerca de 15% de toda a energia elétrica produzida em cada país, valor atingido somente no ano de 2016. Entretanto no Brasil, em 2016, apenas 51,1 MW foi gerada correspondendo a 3.851 instalações. Contudo, esse valor cresceu consideravelmente desde 2014 onde era apenas gerada 15 MW⁹.

2.2 Efeito Fotovoltaico

Como dito anteriormente, os dispositivos fotovoltaicos, como as células solares, utilizam o efeito fotovoltaico para a geração de energia elétrica. O efeito fotovoltaico é a formação da diferença de potencial entre os extremos de um material semicondutor pela absorção de fótons. Os fótons absorvidos excitam elétrons da banda de valência para a banda de condução do material fazendo que esses elétrons possam ser considerados elétrons livres, assim, gerando um fluxo de elétrons. Quando mantido esse fluxo constante há geração de corrente elétrica¹⁰. Para melhor entender esse efeito é preciso entender a constituição da energia solar e o que são materiais semicondutores.

2.2.1 Natureza corpuscular da luz: fótons

A luz solar constitui todo o espectro de radiação eletromagnética irradiada pelo sol. A radiação eletromagnética apresenta dois comportamentos: comportamento ondulatório, que é explicado pela difração da luz e da interferência de duas fendas, e comportamento de partícula, explicado pela quantização da energia. A energia luminosa é quantizada em pequenas porções, chamadas de fótons¹¹. Cada fóton possuem energia dada pela Equação 1:

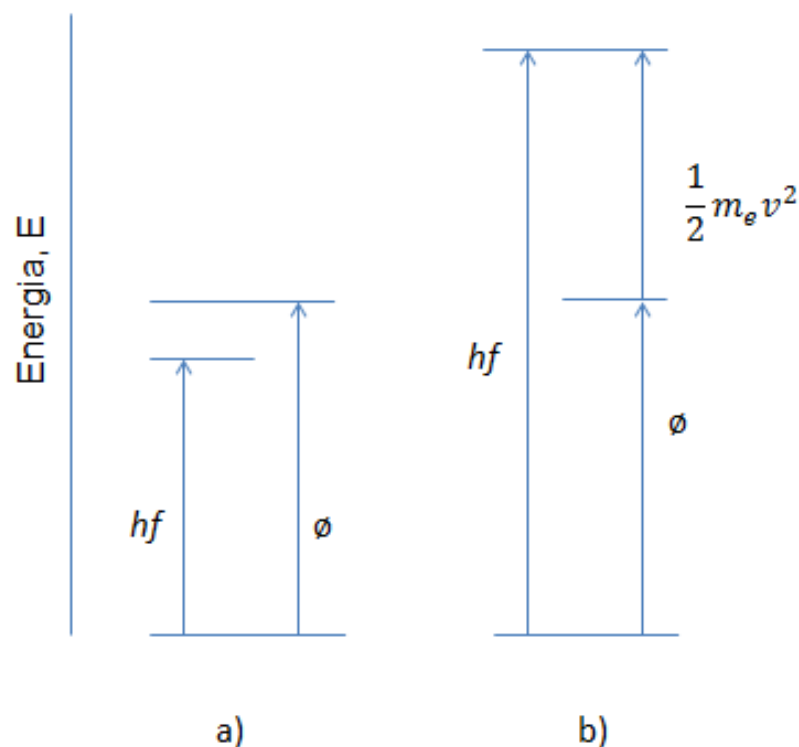
$$E = hf = \frac{hc}{\lambda}$$

Equação 1

Sendo que, h é a constante de Planck, f a frequência, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda¹¹.

O espectro eletromagnético varia entorno de 10^1 Hz até 10^{28} Hz. Como a variação da frequência ou do comprimento de onda, é possível ter fótons com grande variação de energia. Quando um fóton apresenta energia igual à energia necessária para o elétron ser excitado de um nível de maior energia (HOMO) para um nível de menor energia (LUMO) é possível excitar o elétron de um nível para o outro¹¹. Na Figura 1 é representado um esquema de excitação de elétron pela absorção de um fóton.

Figura 1: a) A energia é insuficiente para provocar a emissão de elétrons pelo metal, b) a energia do fóton é mais que suficiente para arrancar um elétron do metal, e o excesso de energia aparece como energia cinética do elétron emitido.



Fonte: ATINKS. Adaptado¹².

em que hf é a energia do fóton, ϕ a função trabalho e $\frac{1}{2} m_e v^2$ a energia cinética.

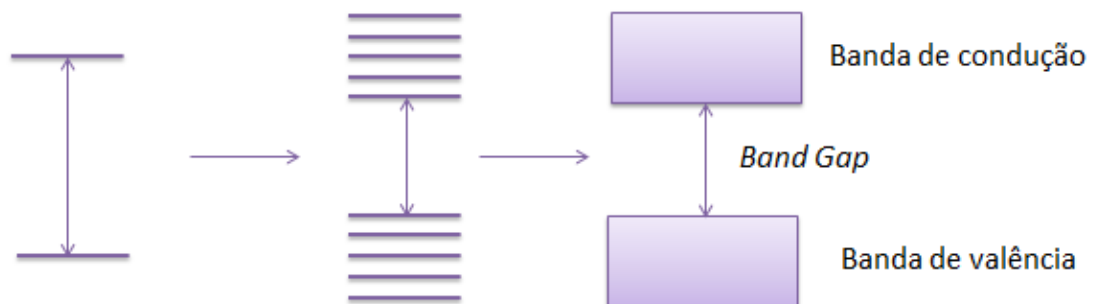
O efeito fotovoltaico é similar ao efeito fotoelétrico, o que os difere é que no efeito fotovoltaico, o elétron é excitado de um nível de alta energia ocupado de elétrons para um nível de baixa energia desocupado, enquanto que no efeito fotoelétrico o elétron é excitado da superfície do material, ou seja, o efeito fotovoltaico ocorre em materiais semicondutores e fotoelétrico ocorre em metais¹¹.

2.2.2 Semicondutores

Os materiais podem ser divididos, de acordo com a sua resistência à passagem de uma corrente elétrica, como: condutores e isolantes e entre os dois materiais existem os semicondutores. Essa divisão ocorre devido a diferença dos níveis de energia desses três materiais^{11,13} e conseqüentemente diferença nas suas propriedades.

As bandas são as sobreposições dos níveis de energia dos átomos presentes no material. Num átomo a distância entre um orbital ocupado e do vazio, chamado de *Band Gap*, é muito grande. Porém, num material, por apresentarem um grande número de átomos, os níveis de energia de cada átomo se sobrepõe com o do vizinho e conforme se aumenta o número de átomos também aumenta a sobreposição dos orbitais e conseqüentemente o *Band Gap* diminui. Com essa sobreposição há formação de uma banda^{11,13}. A formação das bandas de valência e condução estão representadas pela Figura 2

Figura 2: Representação da formação das bandas de valência e condução.

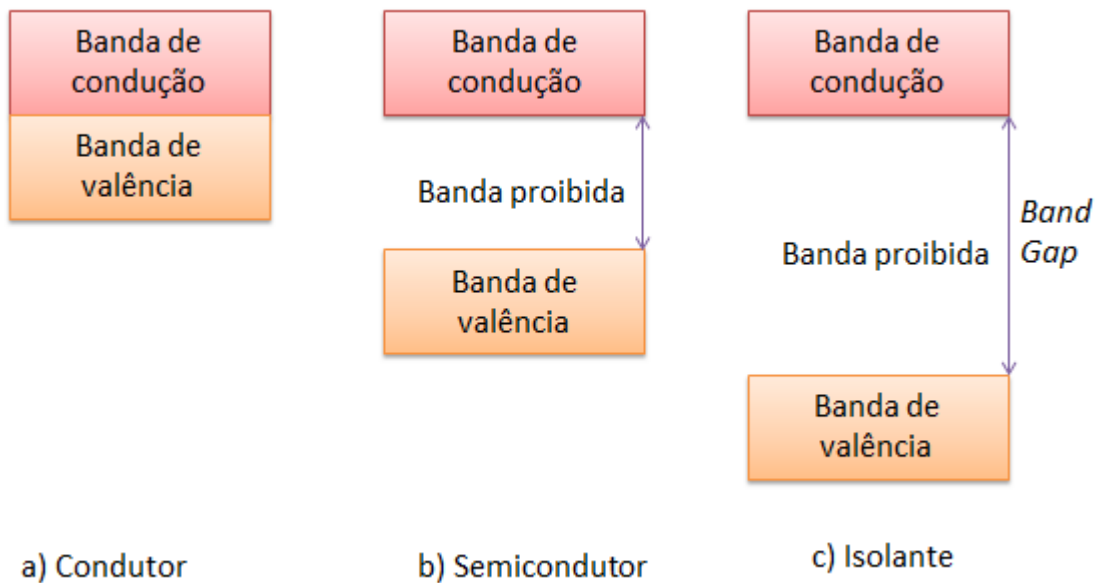


FONTE: TIPLER. Adaptado⁵.

Nos materiais condutores, as bandas de valência e a de condução são muito próximas podendo o elétron passar de uma banda para outra somente com a sua energia cinética. Por essa distância ser muito pequena, a temperatura interfere na condutividade desses materiais, pois com o aumento da temperatura, a energia cinética dos elétrons também aumenta e conseqüentemente aumentando também a colisão entre eles. Com o aumento da colisão, os elétrons não mantem um fluxo constante, assim diminuindo o fluxo de elétrons e conseqüentemente a condutividade do material. Nos materiais isolantes, a distância entre as duas bandas é grande e mesmo com aplicação de uma energia, o elétron não consegue atingir a banda de condução antes de ocorrer à degradação do material, resultando num material que não conduz eletricidade^{11,13}.

Nos semicondutores a distância entre as bandas de valência e de condução são menores que a dos isolantes e maiores que a dos condutores, podendo assim, com a aplicação de uma energia, excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução. Nos semicondutores, ao contrário dos condutores, a temperatura não tem uma influência negativa, pois com o aumento da temperatura os elétrons são facilmente excitados da banda de valência a banda de condução somente pela a energia cinética adquirida pela absorção de calor, assim aumentando a sua condutividade com a temperatura^{11,13}. O esquema representativo das bandas pode ser visualizado na Figura 3.

Figura 3: Estrutura de bandas de materiais condutores, semicondutores e isolantes.



FONTE: TIPLER. Adaptado¹¹.

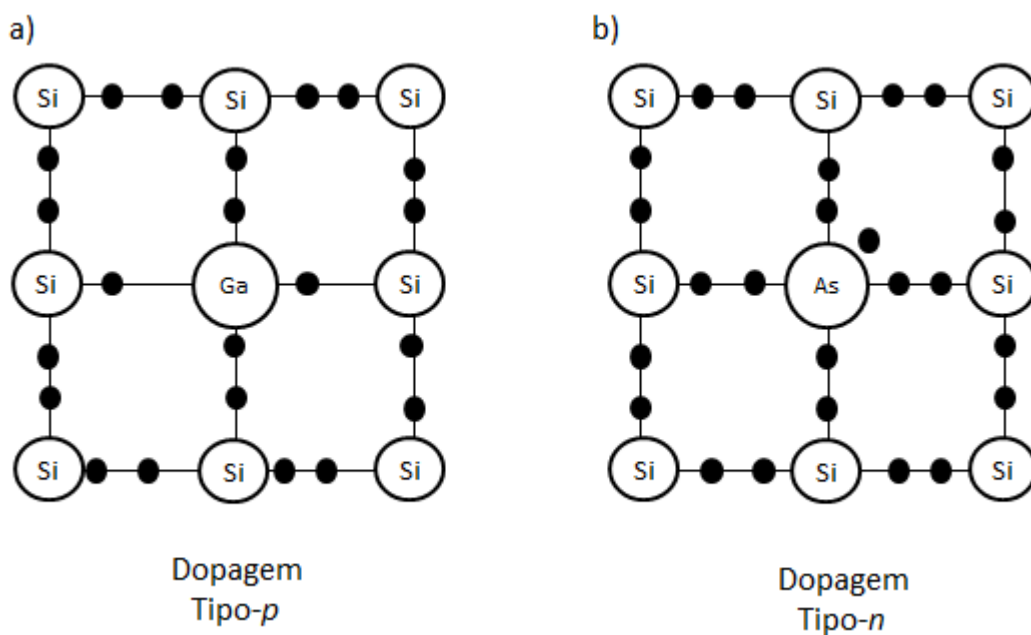
Por causa dessas características, os semicondutores são muito utilizados na eletrônica, pois a sua condutividade pode ser controlada pela aplicação de uma energia externa.

2.3 Célula solar inorgânica

As células solares inorgânicas são as mais estudadas e utilizadas atualmente, sendo as de silício o principal exemplo. O silício é um material semicondutor, porém apresentam uma condutividade baixa quando puro¹¹, então para melhorá-la é utilizado o processo de dopagem. A dopagem é o ato de adicionar impurezas em um material para alterar alguma propriedade, no caso do silício a sua condutividade.

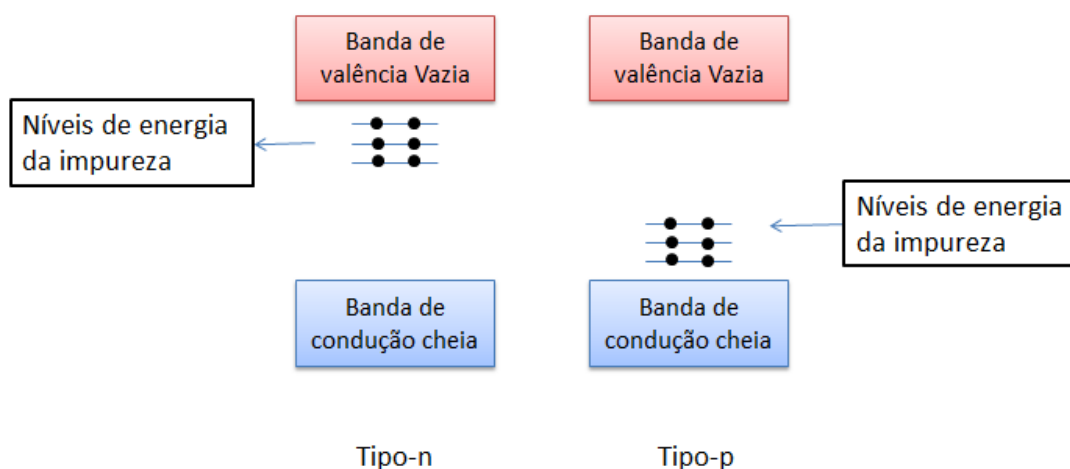
A dopagem pode ocorrer de dois tipos: a dopagem do tipo n e do tipo p . A dopagem do tipo n é a inserção de um elemento que apresenta um elétron a mais na camada de valência que o átomo que constitui o material, sendo assim ficando um elétron livre para poder se locomover pelo material. Com essa dopagem ocorre inserção de níveis de energia, relacionados à impureza, próximos a banda de valência. Na dopagem do tipo p ocorre o oposto, a inserção de um átomo que contém um elétron a menos na camada de valência gerando um buraco no retículo cristalino e ocorrendo a inserção de níveis de energia próximos da banda de condução^{11,13}. A representação da dopagem do silício do tipo n e p estão representados pela Figura 4 e a representação das bandas depois da dopagem é representada pela Figura 5.

Figura 4: Ilustração esquemática bidimensional da dopagem do silício: a) dopagem do tipo- p com gálio e b) dopagem do tipo n com arsênio.



FONTE: TIPLER. Adaptado¹¹.

Figura 5: Estrutura de banda de um semiconductor do tipo-n e do tipo-p.

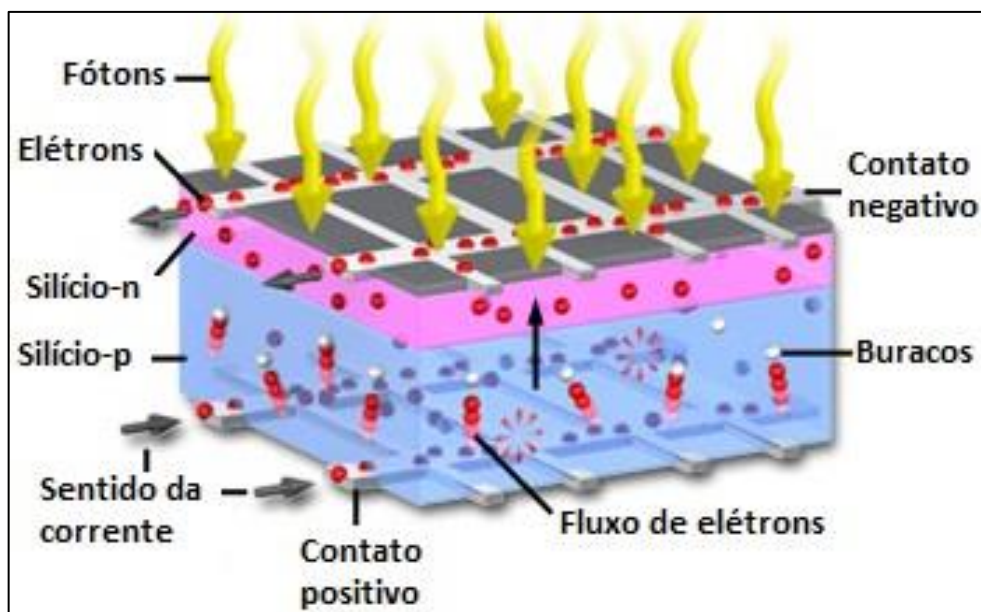


Fonte: TIPLER. Adaptado¹¹.

A célula solar tradicional é composta por duas camadas de silício, uma dopada do tipo n e outra do tipo p . A camada dopada do tipo n , geralmente, é dopada com fósforo, pois como o silício contém 4 elétrons na camada de valência, ao adicionar o fósforo, que contém 5 elétrons, ele doa um elétron. E na dopagem do tipo p é adicionado boro que doa buracos por conter um elétron a menos que o silício e atua como aceitador de elétrons. O contato entre o lado de dopagem p e n é chamado de junção pn . Nessa região ocorre a passagem de elétrons do lado n para o p deixando o lado p carregado negativamente e no lado n carregado positivamente. Os elétrons aprisionados no lado p formam um campo elétrico permanente, o que dificulta a passagem de elétrons do lado n para o p por esse campo¹⁴.

Quando um fóton de energia igual ou superior ao *Band Gap* atinge o silício de dopagem do tipo p , elétrons são retirados da banda de valência e irão migrar para a região de junção pn e ao atingir o campo elétrico serão acelerados para a região do tipo n . Em ambos os lados terão um excesso de carga, no lado n terá excesso de elétrons e na lado p excesso de buracos criando uma diferença de potencial entre as suas regiões de aproximadamente de 0,6 eV. Se em ambos os lados tiverem ligados a um resistor ocorrerá um fluxo de elétrons¹¹, como representado pela Figura 6.

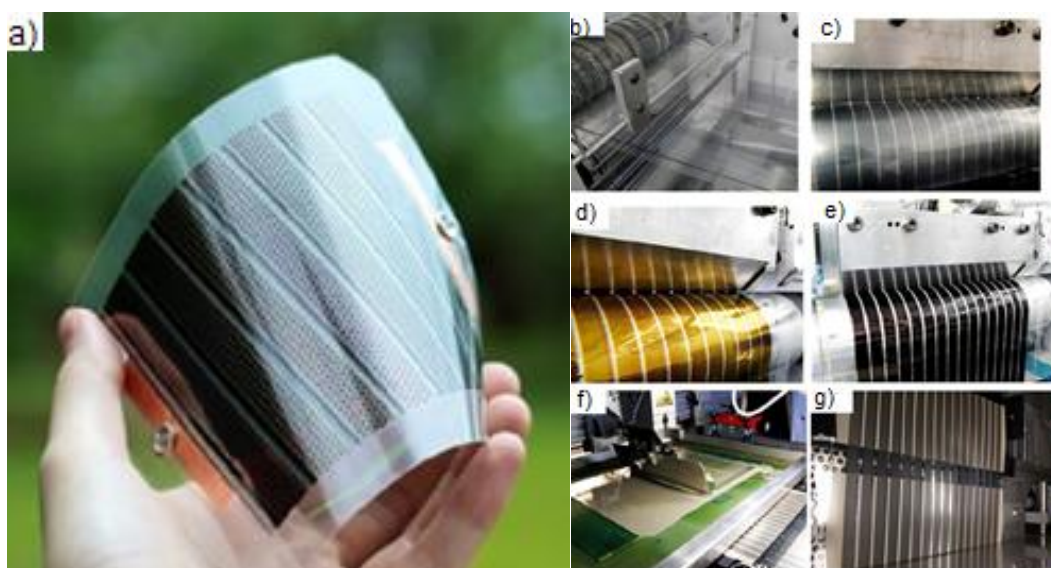
Figura 6: Esquema da estrutura de célula solar de silício.



Fonte: MOLECULAR EXPRESSIONS¹⁴

Apesar de as células solares de silício serem muito usadas por terem um grande poder de conversão (27,6%), elas possuem um alto custo de purificação³, além de o silício tornar as células solares mais densas e frágeis¹⁵. A possibilidade de produzir células solares flexíveis tornou possível a aplicação desses dispositivos em locais onde não era possível anteriormente por causa do peso do dispositivo e as células flexíveis têm a possibilidade de produção por um método mais rápido: sistema *roll to roll*¹⁶, sendo esse sistema um processo de fabricação por rolos. Célula solar flexível e processo *roll to roll* representados na Figura 7. Um dos ramos das células solares flexíveis são as células solares poliméricas¹⁷.

Figura 7: a) Célula flexível com eletrodo de prata, b, c, d, e, f e g) representação da produção de células solares flexíveis pelo método roll-to-roll.



Fonte: DECHAN¹⁶.

Na figura 7 a) representa uma célula flexível utilizando polietileno tereftalato (PET) como substrato transparente e utilizando uma estrutura Ag/PEDOT:PSS/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag na b) ocorre a impressão no PET da grade de Ag na c-e) ocorre o revestimento com o PEDOT:PSS, ZnO P3HT:PCBM e PEDOT:PSS na f) impressão da tela plana de Ag e g) a célula no final do processo.

2.4 Célula solar orgânica

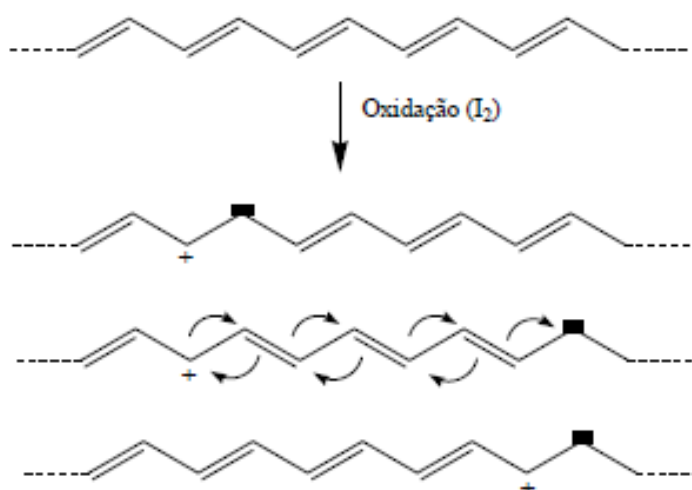
Primeiramente, antes de entender como funcionam as células solares poliméricas, é necessário entender como os polímeros podem ser utilizados como materiais semicondutores.

2.4.1 Polímeros semicondutores

A descoberta dos polímeros semicondutores ocorreu no final da década de 1970, quando acidentalmente o trans-poliacetileno (t-PA) foi dopado e apresentou condutividade. Esses materiais chamaram a atenção da comunidade científica devido à sua alta condutividade elétrica comparada com os outros materiais de mesma natureza. Essa descoberta rendeu a Heeger, MacDarmid e Shirakawa o prêmio Nobel em Química no ano de 2000, quando descobriram que a condutividade elétrica dos materiais orgânicos conjugados, como o trans-poliacetileno (t-PA), aumentava em até 15 ordens de grandeza quando dopados¹⁸.

O processo de dopagem em materiais orgânicos conjugados ocorre na oxidação do material criando um defeito do tipo cátion radical (pólaron), que pode se deslocar pela cadeia polimérica. Na Figura 8 é possível verificar o processo de oxidação do t-PA pelo iodo molecular (I_2)¹⁸.

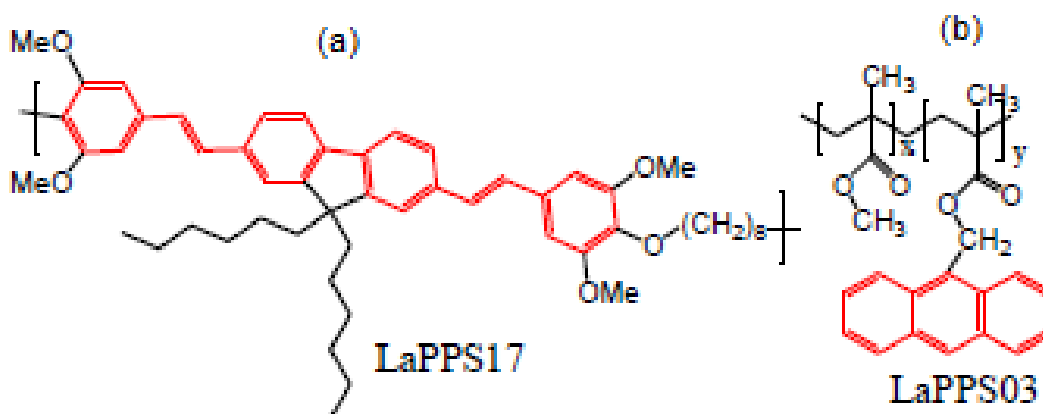
Figura 8: Processo de oxidação de t-PA



Fonte: HEEGER¹⁸.

Os polímeros semicondutores podem apresentar conjugação em duas maneiras: na cadeia principal totalmente conjugada ou na cadeia lateral¹⁹. Exemplo destes tipos de conjugação estão representados na Figura 9.

Figura 9: (a) Poli (2,7-9,9-di-hexilfluorenoil-vinilene-alt-4,4{octmetileno-diiloxi}-3,3-5,5-tetrametoxi difenilenoilvinileno), com conjugação confinada na cadeia principal; (b) poli (metacrilato de metila-co-metacrilato de antracênica), com conjugação na cadeia lateral.



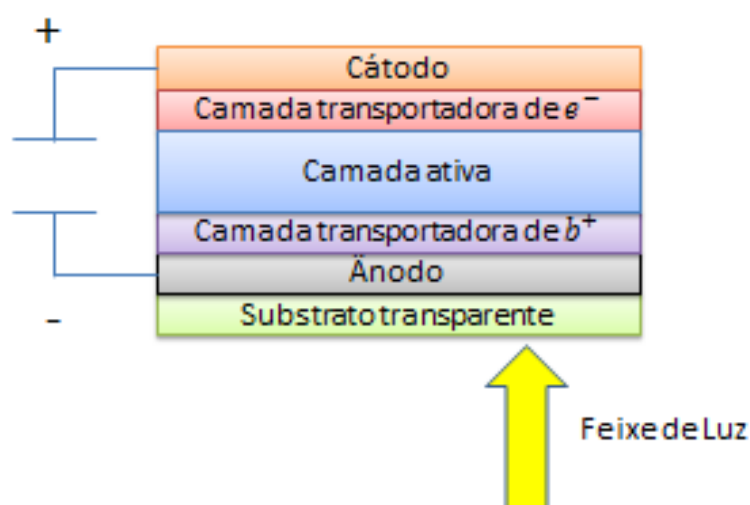
Fonte: GLOGAUER²⁰.

Os polímeros semicondutores são um dos materiais utilizados nas células solares.

2.4.2 Célula solar orgânica polimérica

A estrutura das células poliméricas básica é composta por um ânodo, uma camada transportadora de buraco, uma camada ativa e um cátodo, como mostra a Figura 10.

Figura 10: Desenho esquemático da estrutura de uma célula solar polimérica.

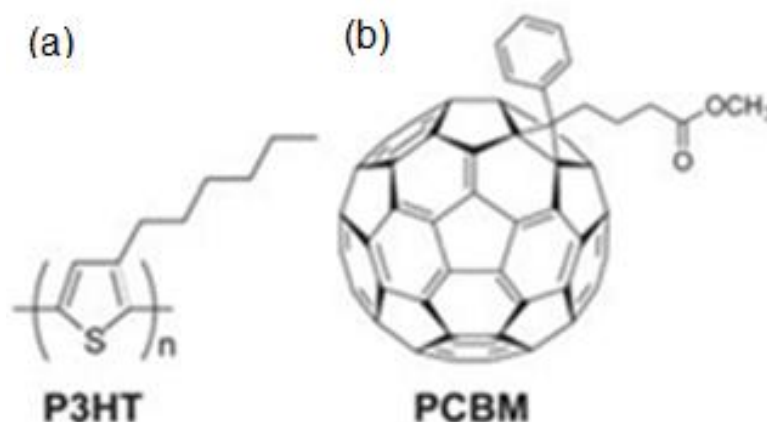


Fonte: Zhou¹⁷. Adaptado.

A geração de corrente elétrica nesses dispositivos ocorre quando a camada ativa absorve um fóton de luz. Esse fóton é absorvido por um elétron que é excitado do orbital HOMO para o LUMO deixando um “buraco” no orbital do origem. O par elétron-buraco é chamado de éxciton. O éxciton pode sofrer dois fenômenos: recombinação e dissociação. A recombinação é vantajosa em diodos emissores de luz (LED), pois a recombinação do par elétron-buraco ocorre a emissão de luz. Porém nos dispositivos fotovoltaicos, o fenômeno vantajoso é a dissociação, pois através dela é que ocorre o transporte de elétrons até o eletrodo. Como nas células inorgânicas, a separação das cargas ocorrem na presença de um campo elétrico forte, que pode ser conseguido, nas células orgânicas polimérica, através da interfase de dois polímeros, sendo um muito eletronegativo²¹.

Os dois compostos geralmente utilizados nesses dispositivos como camada ativa: é um semiconductor do tipo-n que é um aceitador de elétrons, sendo que os mais utilizados são os derivados do Fulereo como PCBM ((6,6-fenil C_x Ácido Butílico Éster Metílico), e um semiconductor do tipo-p que é um aceitador de buracos (cargas positiva), que são os polímeros conjugados (o mais utilizado é o P3HT (Poli(3-hexiltiofeno)))²¹⁻²², ambos representados pela Figura 11.

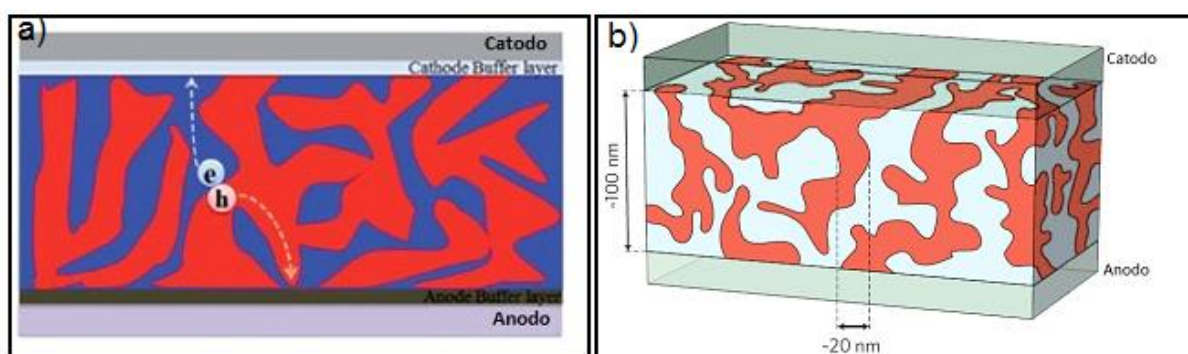
Figura 11: (a) Estrutura do P3HT (b) estrutura de um dos derivados do fulereno utilizados PCBM.



Fonte: Shin²³

Para ocorrer a separação de cargas na interfase desses polímeros, os dois compostos são misturados formando uma heterojunção. Essa heterojunção quando apresenta uma separação de fase em escala nanométrica apresenta vantagem nos dispositivos fotovoltaicos como: dificulta a recombinação do par elétron-buraco²⁴, pois quando a distância é maior que 20 nm, o elétron não chega no material mais eletronegativo favorecendo a recombinação do elétron. Na Figura 12 mostra a dissociação do par elétron buraco que ocorre na interface do P3HT e PCBM^{21,22}.

Figura 12: Representação de uma heterojunção de P3HT em vermelho e PCBM em azul.



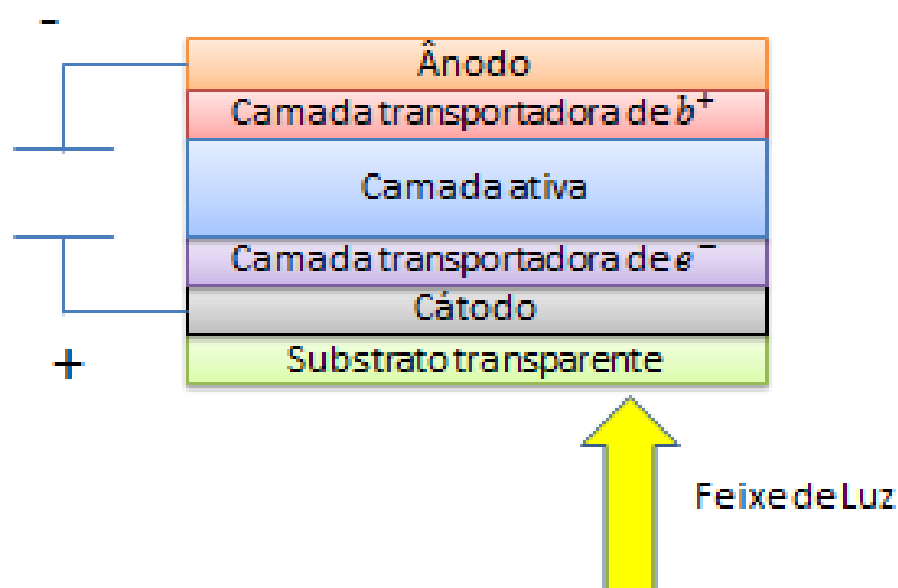
Fonte: LI e HE. Adaptado^{24,25}.

Nos eletrodos geralmente é utilizado ITO no Ânodo e um metal no Cátodo. Entre o ITO (Ânodo) e a camada ativa geralmente é utilizado o PEDOT:PSS para

melhorar o contato do ITO com a camada ativa e também para ajustar os níveis de energia entre as camadas¹⁸. Entre o Cátodo e a camada ativa também é utilizado um material para ajustar os níveis de energia. Com essa estrutura o elétron dissociado na camada ativa vai em direção ao Cátodo e gera uma corrente elétrica em direção ao anodo.

Entretanto, na estrutura convencional das células solares, é utilizado um metal com baixa função trabalho com Cátodo fazendo com que ocorra facilmente a sua oxidação pelo ar atmosférico, assim ocorrendo à diminuição do tempo de vida útil do dispositivo. Para, diminuir essa interferência, foi sugerida a inversão do dispositivo, para que houvesse a substituição desse metal por um com alta função trabalho. Um exemplo da estrutura invertida é exemplificado na Figura 13.

Figura 13: Estrutura de um dispositivo fotovoltaico invertido contendo ZnO como camada transportadora de elétrons.



Fonte: De Sio²⁶.

Na estrutura invertida, o metal com alta função trabalho fica no Ânodo, enquanto que o ITO, anteriormente como Ânodo, é o cátodo do dispositivo e recebe os elétrons gerados pela camada ativa. Por ter essa inversão da estrutura, o

percurso do elétron e da corrente elétrica é invertida, o elétron percorre em direção do Cátodo enquanto que a corrente elétrica é gerada em direção ao ânodo.

Com a estrutura invertida, existem vários estudos aplicando o óxido de zinco como camada transportadora de elétrons, pois esse material apresenta as características desejadas para utilização em dispositivos eletrônicos.

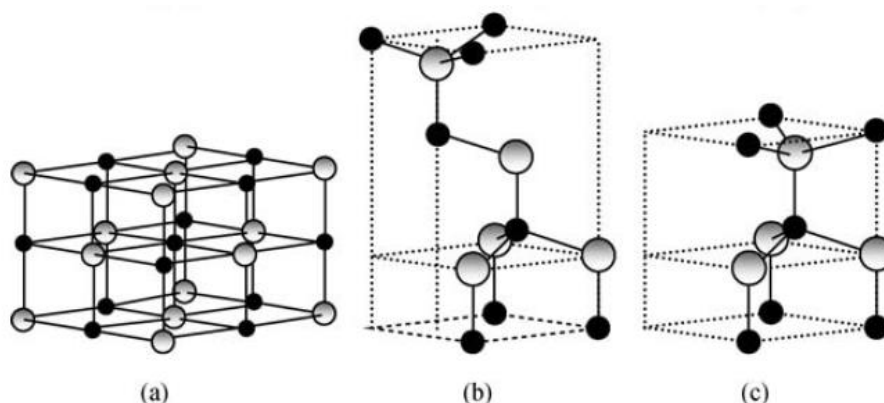
2.5 Óxido de zinco

O óxido de zinco vem sendo largamente estudado para aplicação em dispositivos eletrônicos devido as suas propriedades, como por exemplo, ser um material transparente na forma de filmes finos, ter um elevado *band gap* (~3,37 eV), diversidade de morfologia (nanobastões, nanoplacas, nanohélices, nanoesferas entre outros), além de ser um material de baixo custo^{27,28,29}.

2.5.1 Propriedades físicas

O óxido de zinco é um material cristalino, sendo um semicondutor que possui duas células unitárias: a cúbica e hexagonal, porém podendo cristalizar em três estruturas cristalinas: Wurtzita (hexagonal), blenda de zinco e a sal de rocha (cúbicas) como mostrado na Figura 14. A estrutura mais estável em temperatura ambiente é a wurtzita, sendo que a blenda de zinco só pode ser obtida quando sintetizada sobre um substrato de estrutura cúbica e o sal de rocha somente em pressões altas³⁰.

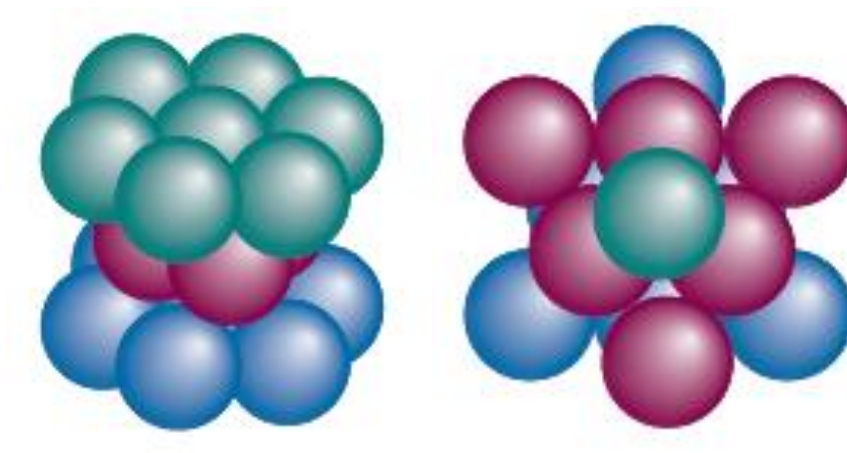
Figura 14: Representação das estruturas cristalinas de ZnO. a) sal de rocha, b) blenda de zinco e c) wurtzita.



Fonte: MORKOÇ³⁰.

Nos sólidos, uma maneira de conhecer a sua célula unitária é através da análise do agrupamento compacto de seus átomos. Uma estrutura compactada tridimensional pode ser obtida pelo empilhamento de uma camada sobre outra. A segunda camada compacta ajusta-se nas depressões da primeira camada e a terceira pode se alocar sobre a segunda de maneiras diferentes. A terceira pode se alocar na segunda camada na mesma posição que a primeira formando uma configuração ABA, que corresponde ao agrupamento hexagonal, ou podendo se alocar na segunda nas posições vazias da primeira formando a configuração ABC, que corresponde ao agrupamento cúbico, como mostrado na Figura 14¹². É através dessa análise que se pode diferenciar a estrutura da wurtzita da blenda de zinco, pois como verificado na Figura 15, as duas estruturas apresentam estruturas parecidas, porém tem compactação diferente.

Figura 15: Representação do agrupamento compacto: a) agrupamento compacto ABA (hexagonal) e b) agrupamento compacto ABC (cúbico).

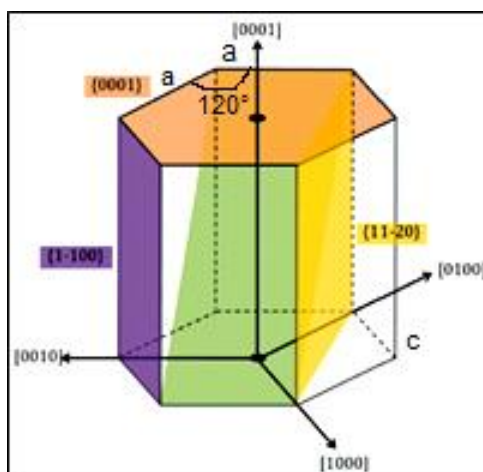


Fonte: ATINKS¹².

Nas estruturas de blenda e wurtzita cada Ânion é cercado por quatro Cátions e vice versa formando uma estrutura tetraédrica. A coordenação tetraédrica é típica de ligação covalente sp^3 , fazendo que esse óxido também tenha caráter iônico, o que o deixa na fronteira entre um semicondutor iônico e covalente³⁰⁻³¹.

Na wurtzita, por ser hexagonal, apresenta configuração $a=b \neq c$ e ângulo $\alpha=120^\circ$ e $\beta=\gamma=90^\circ$ ²⁶. Uma das principais características da estrutura Wurtzita é a sua preferência de crescimento pelo eixo c , que corresponde ao plano (0001); porém pode ocorrer crescimento em três planos, o qual é representado esquematicamente na Figura 16. O crescimento pode ocorrer pela superfície polar, que corresponde à superfície terminada em Zn^{2+} (0001) (eixo c) e superfície em O^- (000 $\bar{1}$) (eixo $-c$) e através a superfície apolar (10 $\bar{1}$ 0) (eixo a) que corresponde à superfície lateral do cristal³². Através da supressão de crescimento em cada plano, pode-se sintetizar ZnO com diferentes morfologias, como bastões por desfavorecer no crescimento no eixo c (10 $\bar{1}$ 0), poliedros por desfavorecer do crescimento no eixo a (0001) e “esferas” pelo desfavorecimento do crescimento nos três eixos³³. Os eixos estão representados na Figura 16.

Figura 16: Representação dos planos, ângulos e arestas da estrutura do ZnO.

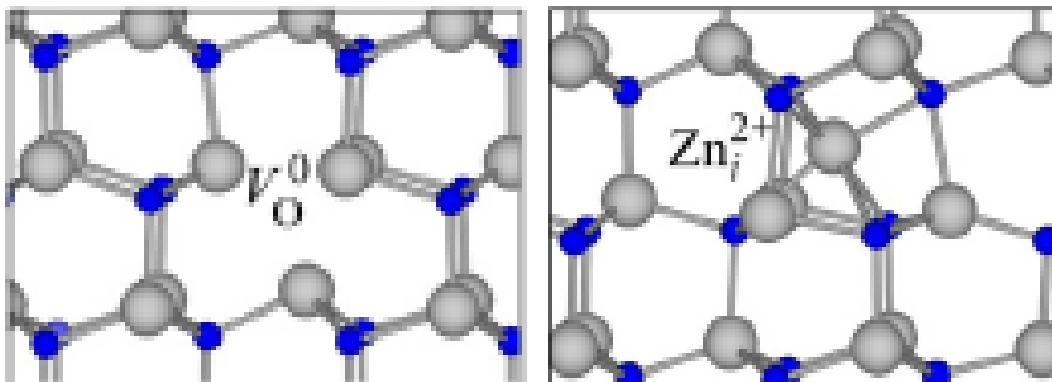


Fonte: LIN³⁴.

Como já foi discutido anteriormente, os semicondutores são utilizados com “impurezas”, porém algumas dessas impurezas são características do material, como os defeitos de Schottky e Frenkel. O defeito de Schottky é caracterizado pela perda de átomos. A estequiometria do sólido não é afetada pela presença de defeitos, pois nos compostos com estequiometria MX o defeito ocorre em par, ou seja, um cátion e um ânion. Nos compostos com estequiometria MX_2 , os defeitos ocorrem com balanço de carga. O defeito de Frenkel é o defeito onde o átomo ou íons se encontra numa posição intersticial. Pode ocorrer com o cátion e o ânion ao mesmo tempo ou somente com um deles³⁵.

No ZnO com o aumento da temperatura naturalmente ele perde oxigênio formando defeitos. O zinco, como a maioria dos elementos de transição, tem a tendência de formar óxidos não estequiométricos, ou seja, a relação de cátions e ânions não é 1:1, principalmente pela facilidade de perder oxigênio^{36,37}. Por isso, os defeitos que ocorrem são, o excesso de íons Zn^+ na estrutura cristalina, podendo esses íons em excesso migrar para regiões intersticiais (Zn_i), o que é muito parecido com o defeito de Frenkel, porém não ocorre muito facilmente com o oxigênio por ser maior que o zinco. O outro defeito, como já dito, é a ausência de íons negativos (V_o) no retículo cristalino deixando lacunas, sendo esse defeito muito similar ao defeito de Schottky, porém, o íon positivo dificilmente é removido da rede. Com a ionização destes defeitos, os elétrons vão para a banda de condução, assim, tornando o material um semicondutor do tipo-n, como representado pela Figura 17³⁷.

Figura 17: Representação esquemática dos defeitos presente na estrutura wurtzita do ZnO.



Fonte: DE OLIVEIRA³⁷.

O ZnO é um composto muito versátil, pois pode ter varias aplicações como em catálise, materiais emissores de luz violeta, eletrodo transparente em células solares etc³¹. Por causa de sua extensa aplicação, a sua variação de morfologia foi bastante estudada, pois as suas propriedades dependem de sua microestrutura como o tamanho do cristal, orientação, relação de aspecto e densidade de cristais. Vários métodos vêm sendo utilizados para sintetizar várias morfologias como: esferas, fios, hastes, cones, flores, entre outras. Contudo, um dos métodos bastante utilizados é a utilização de polímeros ou polióis para controlar a nucleação, o crescimento e o alinhamento do cristal³².

A morfologia do óxido de zinco pode ser manipulada através da razão de hidrólise e razão alcalina. A razão de hidrólise é a razão entre a quantidade de água e a quantidade do precursor e a razão de alcalinidade é a razão entre a quantidade de OH⁻ e a quantidade do precursor pode ser calculada através da Equação 2.

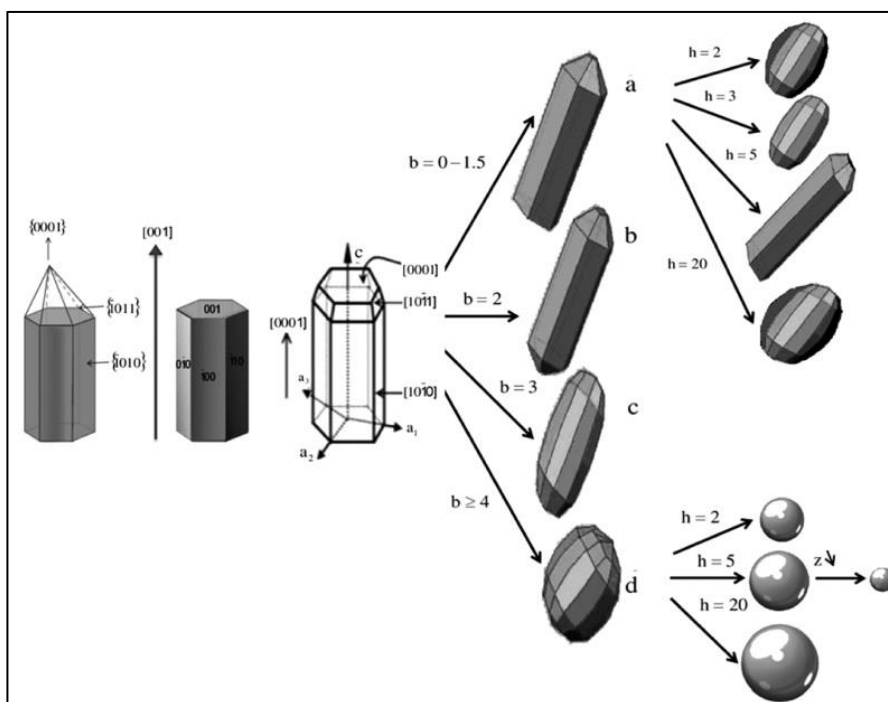
$$h = \frac{n_{H_2O}}{n_{Zn^{2+}}} \quad \text{e} \quad b = \frac{n_{OH^-}}{n_{Zn^{2+}}} \quad \text{Equação 2}$$

onde, n_{H_2O} é a quantidade de água n_{OH^-} é a quantidade de OH⁻ e $n_{Zn^{2+}}$ a quantidade de zinco presente na solução.

Como representado na figura 18, o aumento da alcalinidade faz com que o crescimento no eixo c seja inibido. O aumento da quantidade de água na síntese sem adição de base faz com que ocorra o crescimento do óxido no eixo c, até a

razão de hidrólise 5. Porém acima desse valor o crescimento é inibido. Quando ocorre a adição de base e água na solução o óxido tende a formar esferas e com o aumento da hidrólise há o aumento do tamanho das esferas³⁸.

Figura 18: Relação entre a razão alcalina (b) e razão de hidrólise (h).



Fonte: RADZIMSKA³⁸.

A morfologia do óxido de zinco pode determinar as suas aplicações, por exemplo, nanofios e nanobastões podem ser aplicados em dispositivos eletrônicos, enquanto que as nanoesferas podem ser aplicadas como fotocatalisadores³⁸.

2.6 Poliol

Poliol é um álcool que possui vários grupos hidroxila na sua composição, tendo como exemplo o etilenoglicol (EG), o dietilenoglicol (DEG) até o polietilenoglicol (PEG). Representação dos polióis na Tabela 1.

Tabela 1: Exemplos de polióis e seus pontos de ebulição

Poliol	Fórmula	Acrônimo	T_{eb}/°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: DONG ³⁹. Adaptado.

Os polióis são muito utilizados em sínteses de nanopartículas de óxidos e metais, pois tem a capacidade de reduzir e realizar a hidrólise do precursor. Na ausência de água a redução do metal é favorecida enquanto que na presença de água ocorre a reação de hidrólise que leva a formação de óxido⁴⁰. Entretanto, o poliol não é capaz de reduzir o zinco, pois é um metal de elevada positividade⁴¹.

Os polióis podem dissolver vários compostos geralmente os mesmo que são solúveis em água, por isso aumenta a quantidade de compostos que podem ser utilizados como precursor. Apesar dessa similaridade com a água, os polióis apresentam algumas vantagens em relação a ela, como por exemplo, o aumento da

massa molecular e o número de hidroxilas que conseqüentemente aumenta o seu ponto de ebulição, podendo assim, as sínteses serem realizadas em altas temperaturas. Os poliois tem a característica de controlar a nucleação, o crescimento e a aglomeração das partículas, através da aderência na superfície da partícula (especialmente em óxidos), servindo como estabilizador coloidal⁴².

3. OBJETIVO

3.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo a síntese de partículas de ZnO através do processo hidrotérmico pela rota do poliol e utilizar o óxido sintetizado num dispositivo fotovoltaico.

3.2 Objetivos específicos

- Síntese de partículas de ZnO utilizando poliol (etilenoglicol e polietilenoglicol 300 g/mol);
- Realizar a caracterização da estrutura cristalina do material obtido, por meio da técnica difração de raios-x de pó;
- Realizar a caracterização espectroscópica, através de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-x, espectroscopia eletrônica de absorção no ultravioleta-vísivel (UV-Vis) e espectroscopia de fotoluminescência (PL);
- Caracterizar a morfologia do óxido por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão.
- Construir dispositivos utilizando as amostras sintetizadas.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais utilizados

Para a realização da síntese do óxido de zinco foi utilizado acetato de zinco dihidratado (Vetec) como precursor e etilenoglicol (EG) (Vetec), polietilenoglicol $M_w=300$ g/mol (PEG300) (Synth) como solvente/reagente. Para a realização da síntese de comparação utilizou hidróxido de sódio (Alphatec) e na lavagem das amostras sintetizadas foi utilizado Álcool etílico (Vetec).

Para a construção do dispositivo foi utilizado ITO com resistência de folha entre 8 e 12 Ω/sq e espessura de aproximadamente 120nm (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 (Baytron) utilizada neste trabalho apresentava condutividade, em filmes finos, de até 1000 S/cm. Para a limpeza do substrato de ITO utilizou-se o detergente Extran MA-02 (MERCK), acetona (Panreac) e álcool isopropílico (Panreac).

Resulta-se que todos os reagentes empregados neste trabalho foram utilizados sem purificação prévia.

4.2 Síntese Óxido de zinco

Foram realizadas 4 amostras: uma utilizando etilenoglicol sem adição de água, etilenoglicol com adição de 10 mL no meio reacional, utilizando

polietilenoglicol 300 sem adição de água e utilizando uma solução de hidróxido de sódio. Na Tabela 2 estão representadas as sínteses realizados.

Tabela 2: Código 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

Em um balão de fundo redondo foi dissolvido 10,9750g (50mmol) de acetato de zinco em 50 mL de polioli. A solução foi mantida sob refluxo por 12 h a uma temperatura de 160°C. Após esse período, a amostra foi centrifugada a 4000 rpm por 15 min e o pó branco obtido foi lavado com álcool etílico por cinco vezes. Depois da lavagem, a amostra foi secada por 24 h a 100°C. Para a realização da síntese em meio básico foi utilizado 4 g (50 mmol) de hidróxido de sódio fazendo uma solução de 2 mol/L.

4.3 Caracterização Físico-química do Óxido de Zinco

Para a confirmação da obtenção do ZnO foi realizada a técnica de difração de raio-x (DRX) utilizando o difratômetro Panalytical x'Pert Pro MDP do Instituto de Física de São Carlos – IFSC/USP – São Carlos, com a janela de varredura de 20 a

100°C, com velocidade de 0,02°/min e lâmpada de Cobre com comprimento de onda de 1,5418 Å.

A caracterização da morfologia do óxido foi obtida através da microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo (FE-SEM) (Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss Inspect F50 – Departamento de Engenharia de Materiais – USP – São Carlos) e pela microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 1200EX-II (CME – UFPR)), com a distribuição de tamanho das partículas obtido a partir das imagens de MEV com auxílio do software Image J.

A caracterização usando a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia Raman foram utilizadas para analisar o material obtido. Os equipamentos utilizados foram espectrofotômetro FT-IR – Varian 640 IR (LAMAQ/DAQBi – UTFPR) e para espectroscopia Raman foi utilizado o espectrofotômetro WITec alpha 300s confocal micro-Raman (Laboratório de Espectroscopia, CMLP-UEL). Para a análise no infravermelho a amostra foi dispersa em hexano (0,2 g/mL) e colocada sobre uma placa de silício e para o Raman foi utilizado um comprimento de onda com excitação em 532 nm, abertura de 10 µm e tempo de exposição de 10 min.

O espectro do XPS foi obtido por um sistema Microtech ESCA 3000 usando raio-x Al K α . O sistema possui um analisador semi-hemisférico de 250 mm com 9 detectores de canaltron. O vácuo final da máquina é de 3×10^{-10} mbar e a resolução geral é de 0,8 eV. Os espectros de pesquisa e de alta resolução foram obtidos com, respectivamente, energias de passagem de banda de 50 e 20 eV. A quantificação dos elementos na superfície da amostra foi feita usando o software do sistema proprietário. A descoberta dos espectros de alta resolução foi feita usando o software XPS International. O método de Shirley foi usado para a subtração de fundo dos espectros. A linha C1s para ligações C-C / C-H a 285 eV foi utilizada para todas as correções de energia de ligação ao espectro.

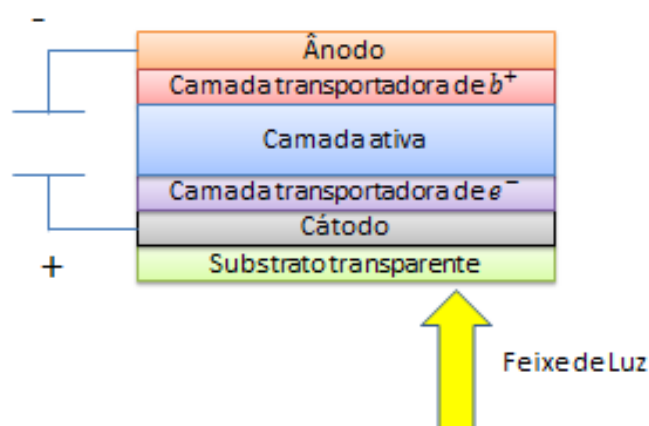
Para a análise das propriedades ópticas foram utilizadas a espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectroscopia de fotoluminescência (PL). Os equipamentos utilizados foram Cary 50 – Varian (LAMAQ/DAQBi – UTFPR) para o UV-Vis e Varian modelo Cary Eclipse (LAMAQ/DAQBi – UTFPR) para o PL. Para a

análise, as amostras foram preparadas através da preparação de uma dispersão do ZnO em água com proporção de 0,2 g/mL.

4.4 Construção e Caracterização do dispositivo

A construção do dispositivo foi realizada para verificação da possível utilização do material sintetizado como camada transportadora de elétrons. A estrutura do dispositivo construído é representada pela Figura 19.

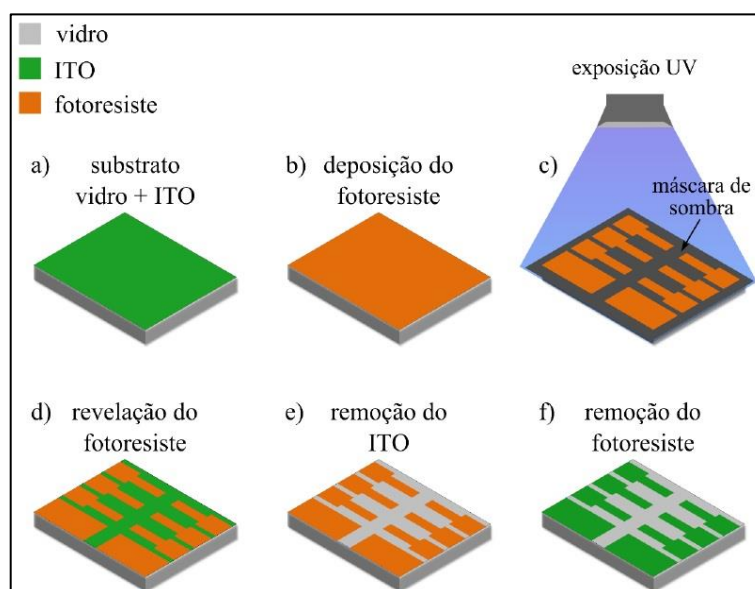
Figura 19: Arquitetura do dispositivo construído com estrutura invertida.



Para a produção do dispositivo foi realizada algumas etapas. A primeira foi a limpeza dos substratos e em seguida foi realizado o processo de fotolitografia do ITO para uniformizar a área dos dispositivos. Em cima do ITO, uma camada de fotorresiste (AZ 1512) foi depositada numa espessura de aproximadamente 2 μm . E o fotorresiste foi exposto a luz ultravioleta por dois minutos. Após a exposição ao UV o substrato sofreu um tratamento térmico numa temperatura de 120 $^{\circ}\text{C}$ por três minutos. Depois do tratamento térmico, o substrato foi mergulhado no revelador (AZ 300MIF) para a remoção do fotorresiste não exposto a Luz UV. O ITO exposto foi

retirado com ácido clorídrico concentrado, sendo o excesso de ácido retirado com água e o fim do fotorresiste removido com acetona. Realizando esse processo há formação de seis dispositivos com área de $4,5 \text{ mm}^2$. Na Figura 20 está representado o processo descrito acima.

Figura 20: Etapas do processo de fotolitografia.



Fonte: COUTINHO⁴³

Com a base pronta, foi depositado por *spin-coating* uma camada de ZnO sintetizado com espessura de aproximadamente 60 nm e deixada por 1h na *glovebox* para secar a temperatura ambiente. Para o óxido ser depositado, foi preparada uma solução coloidal (15 mg/mL) em uma mistura de 3:1 (v/v) de metanol:hexanol. Após a secagem foi depositada, por *spin-coating* uma camada de aproximadamente 280 nm de PT3H:PCBM e posteriormente deixada para secar por 2 h. Posteriormente foi depositado uma camada de aproximadamente 30 nm de PEDOT:PSS dissolvida em álcool isopropílico na razão de 1:5 (v/v) e em seguida houve tratamento térmico do dispositivo por 20 minutos a uma temperatura de 140 C. Por fim o anodo de prata foi depositado por evaporação formando uma camada de 50 nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Difração de raio-x

A caracterização cristalográfica foi realizada principalmente para verificar se nas amostras sintetizadas foi obtido o óxido de zinco. Os difratogramas estão representados pela Figura 21 e a estrutura cristalina pela Figura 22. Através dos difratogramas, pode-se dizer que, apesar de as condições experimentais serem diferentes, as amostras praticamente são idênticas principalmente considerando a posição e a proporção da intensidade relativa dos picos. Pela carta cristalográfica (JCPDS 36-1451: $a = 3,249 \text{ \AA}$; $c = 5,206 \text{ \AA}$), os principais picos com os planos (100), (002), (101), (102), (110) e (103) obtidos são características de óxido de zinco na forma de wurtzita.

No difratograma da amostra PEG300 (Figura 21 c)) há a presença de picos diferentes da carta cristalográfica do óxido de zinco e eles correspondente a presença de acetato que não reagiu e não foi removido na lavagem da amostra.

Figura 21: Difratogramas do óxido sintetizado: a) EG-, b) EG+, c) PEG e d) ZnO-b.

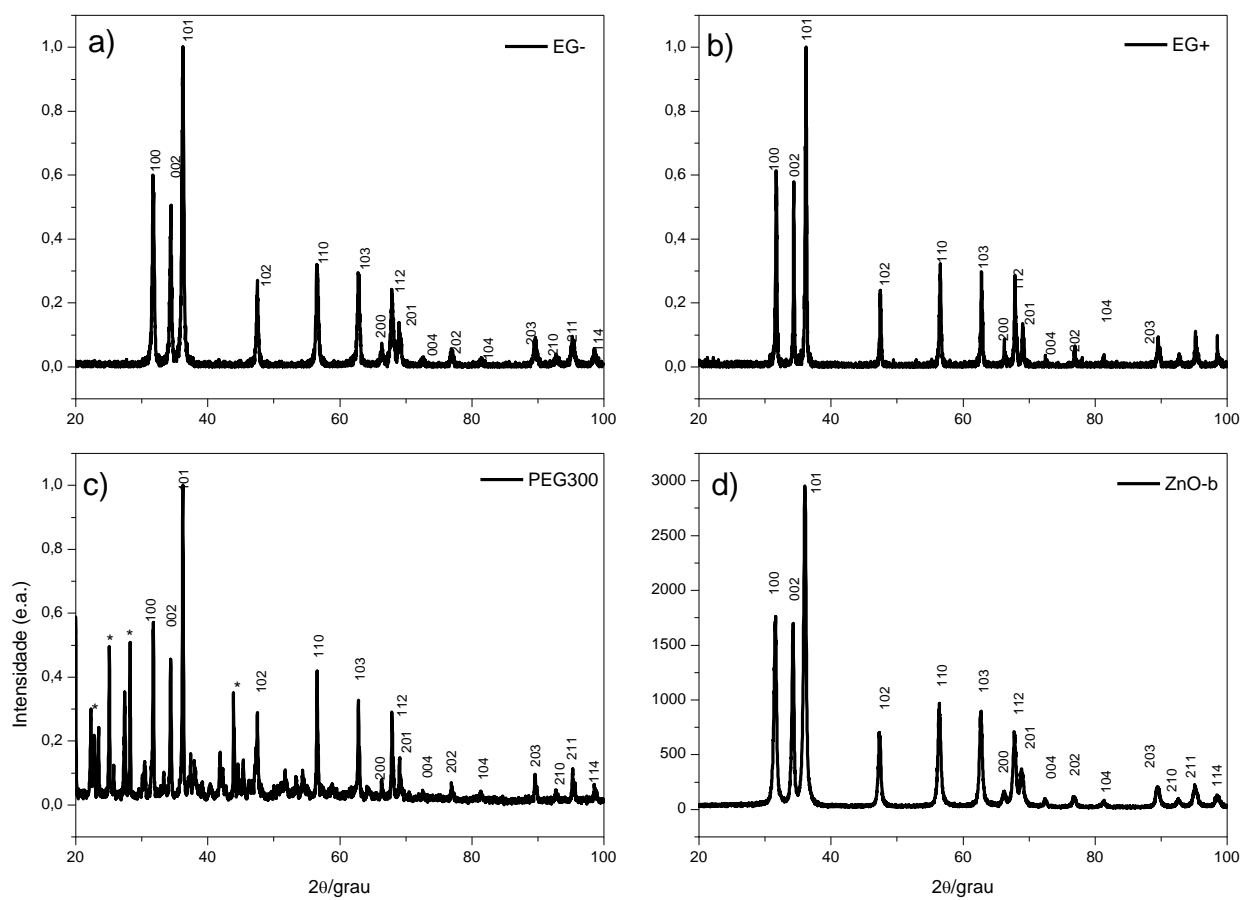
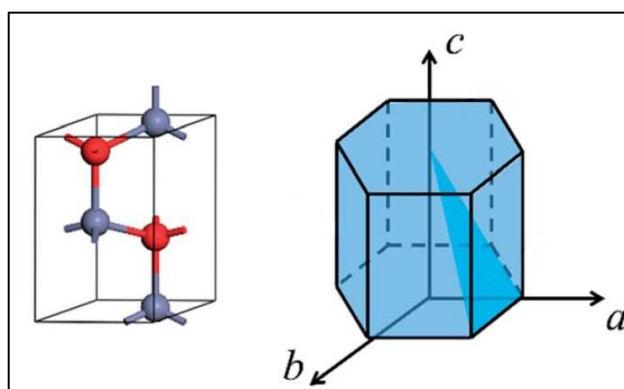


Figura 22: Célula unitária da wurtzita, onde azul = Zn e vermelho = O



Fonte: CHANG⁴⁴. Adaptado.

Pela difração de raio-x é possível calcular o tamanho do cristalito através da equação de Scherrer, representada pela Equação 3:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 3}$$

onde: D = tamanho médio do cristalito; k = fator de forma (k = 0,9); λ = comprimento de onda do raio-x ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$); β = largura a meia altura (em radianos); θ = 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.

O tamanho do cristalito obtido teve variação com mudanças nas condições de síntese. Na síntese realizada com NaOH o tamanho foi de 21 nm, sendo o menor tamanho obtido. Quando utilizado EG houve um aumento do tamanho do cristalito passando de 21 para 26 nm e utilizando PEG 300 o tamanho foi para 47 nm. Quando adicionado água no meio reacional também houve uma variação de tamanho passando de 26 para 39 nm. Os parâmetros de rede a e c estão relacionados ao tamanho da célula unitária, sendo que o parâmetro a é relacionado ao plano basal e o parâmetro c está relacionado ao plano perpendicular ao plano basal. O tamanho do cristalito e os parâmetros de rede dos óxidos sintetizados são representados pela Tabela 3:

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	5,2	5,21	5,21	5,22
I₀₀₂/I₁₀₀	0,89	0,96	0,94	0,96

A razão da intensidade I_{002}/I_{100} indica o sentido de preferência de crescimento da partícula, sendo que o valor mais próximo de 1 indica uma maior tendência para o crescimento no eixo c e quanto menor o valor, há uma maior tendência para o

crescimento no eixo a. Os dados na Tabela 3, indica que as amostras EG+ e ZnO-b tem uma maior tendência de crescimento no eixo-c do que a amostra EG-. Essa tendência pode ser explicada pela presença de água, pois a água facilita a hidrólise, assim gerando mais espécies intermediárias que ajudam na condensação, que são responsáveis pelo processo de nucleação e crescimento. A superfície (002) apresenta uma menor energia e o crescimento da partícula ocorrerá preferencialmente no eixo c ^{45,46}.

5.2 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Espectroscopia Raman

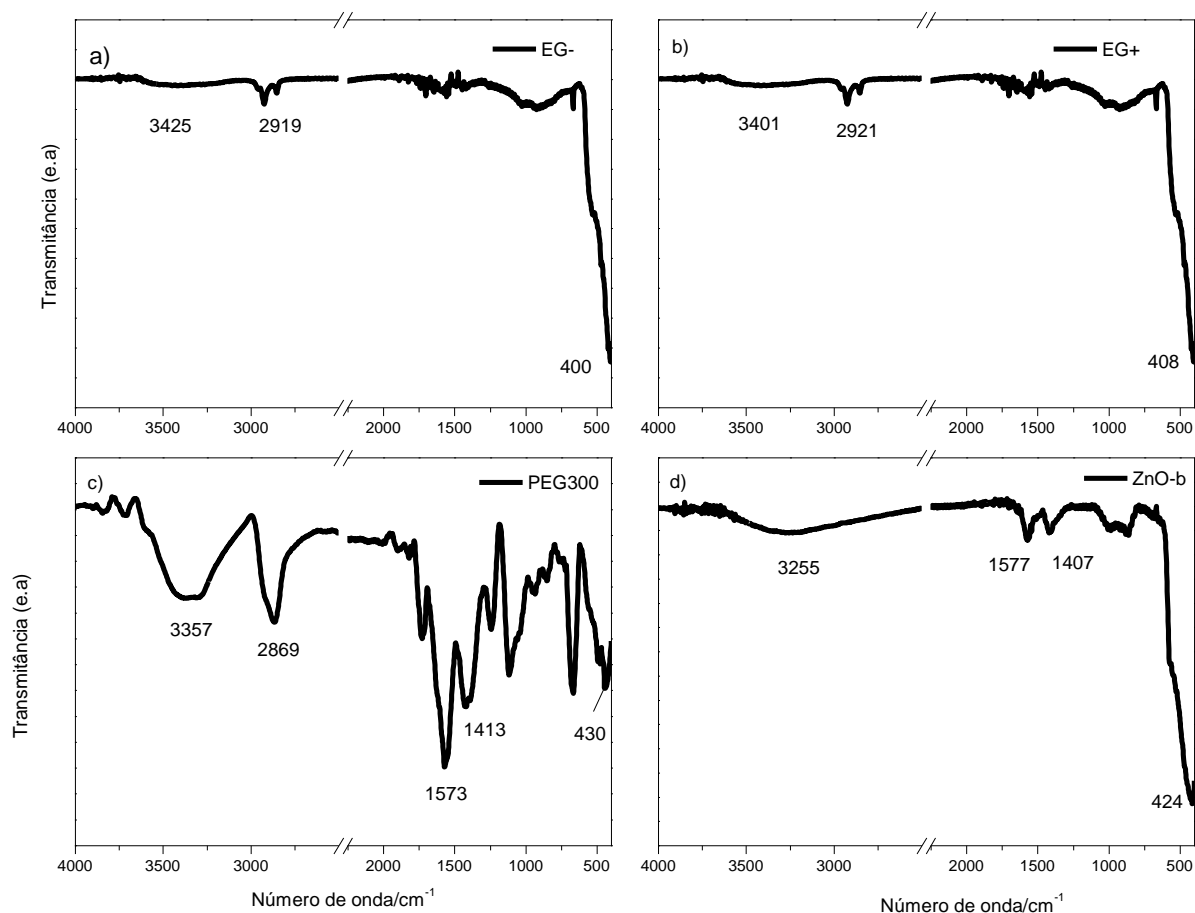
Depois de comprovada a formação de óxido de zinco, pela técnica de difração de raio-x, foi utilizada a espectroscopia de Infravermelho e Raman para verificação da superfície do material. Como dito anteriormente, o FT-IR foi utilizado para verificar a passivação do óxido através de estiramentos das ligações OH e CH e presença da ligação Zn-O. A espectroscopia Raman foi utilizada para a verificação de possíveis defeitos superficiais como vacâncias de oxigênio.

5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

Pelos espectros obtidos, representados na Figura 23, é possível verificar que em todas as amostras há presença de uma banda em aproximadamente 450 cm^{-1} referente ao estiramento de ligação Zn-O⁴⁷. Nas amostras sintetizadas com EG e PEG300 é possível observar a presença de bandas em aproximadamente 3400 cm^{-1} , que é referente à banda de estiramento de ligação O-H, bandas em aproximadamente 2800 cm^{-1} , referente a estiramento a ligação C-H, podendo ser referente ao polioli⁴⁸. Também há presença de picos em 1600 e 1400 cm^{-1} decorrente

do estiramento simétrico e assimétrico do grupo $-\text{COO}$, comprovando a presença de acetato na superfície do óxido. Na síntese do ZnO-b, por ter usado uma solução de NaOH, há presença de banda de estiramento da ligação O-H, também da ligação Zn-O e do grupo $-\text{COO}$, porém não apresentando banda em 2800 cm^{-1} podendo sugerir que a banda presente nas amostras sintetizadas com EG e PEG300 é referente ao poliol podendo-se supor que o óxido está passivado por esse material nestes amostras^{41,42}.

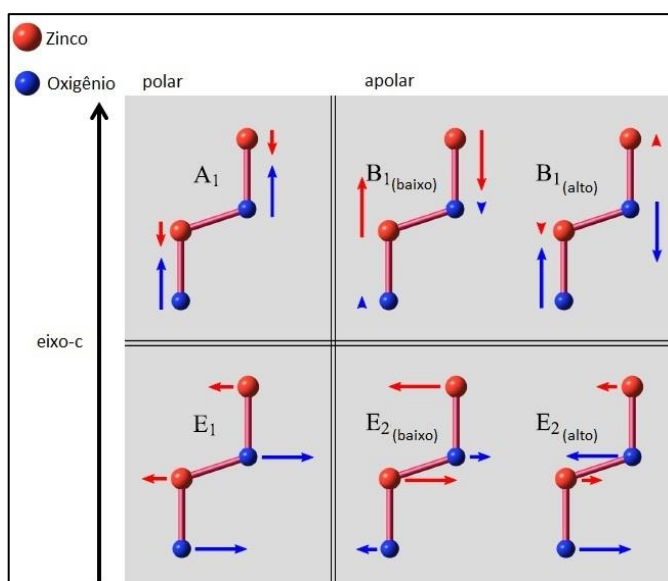
Figura 23: Espectros de infravermelho do material obtido a) EG-, b) EG+, c) PEG300 e d) ZnO-b.



5.2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para a verificação da superfície do material, pois essa técnica é muito sensível à qualidade de cristais e a presença de defeitos superficiais. A estrutura hexagonal do tipo wurtzita do ZnO pertence ao grupo espacial C_{6V} , tendo como representação redutível $\Gamma = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$, sendo que os modos A_1 e E_1 são ativos tanto no Raman como no infravermelho, o modo E_2 é ativo apenas no Raman e o modo B_1 é silencioso. Nos modos polares A_1 e E_1 , os átomos movem-se paralelamente e perpendicularmente ao eixo-c, respectivamente^{49,50}. A Figura 24 mostra os modos de vibração do óxido de zinco.

Figura 24: Modos óticos do ZnO sob a forma de wurtzita

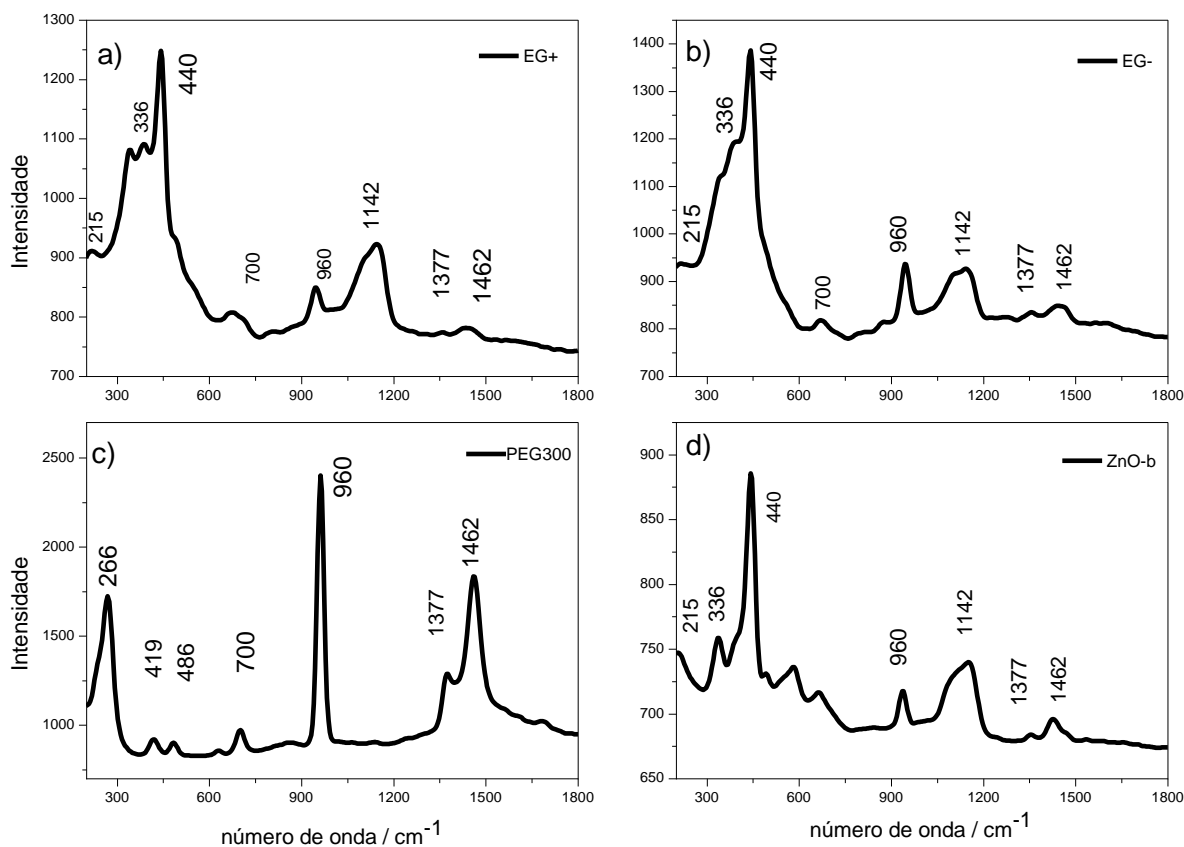


Fonte: SCHUMM⁵⁰. Adaptado.

Pelos espectros, Figura 25, foi possível observar a presença de sinais na região de 200 a 445 cm^{-1} , principalmente nas amostras EG-, EG+ e ZnO-b, podendo-se dizer que ocorreu a formação do óxido de zinco. A presença de um pico intenso na região de 440 a 445 cm^{-1} é indicação da estrutura cristalina wurtzita, sendo sua presença um indicativo da boa cristalinidade do material. Na amostra de ZnO sintetizada com NaOH pode ocorrer a presença de defeitos superficiais (como vacâncias de oxigênio), devido a presença de uma banda em 581 cm^{-1} . A presença

das bandas relativas ao estiramento C–C e –COO em aproximadamente 900 e 600 cm^{-1} respectivamente e a deformação das ligações CH_3 e –COO em aproximadamente 1300 e 1400 cm^{-1} indicam a presença do íon acetato no material obtido⁵¹.

Figura 25: Espectro de Raman do óxido de zinco sintetizado

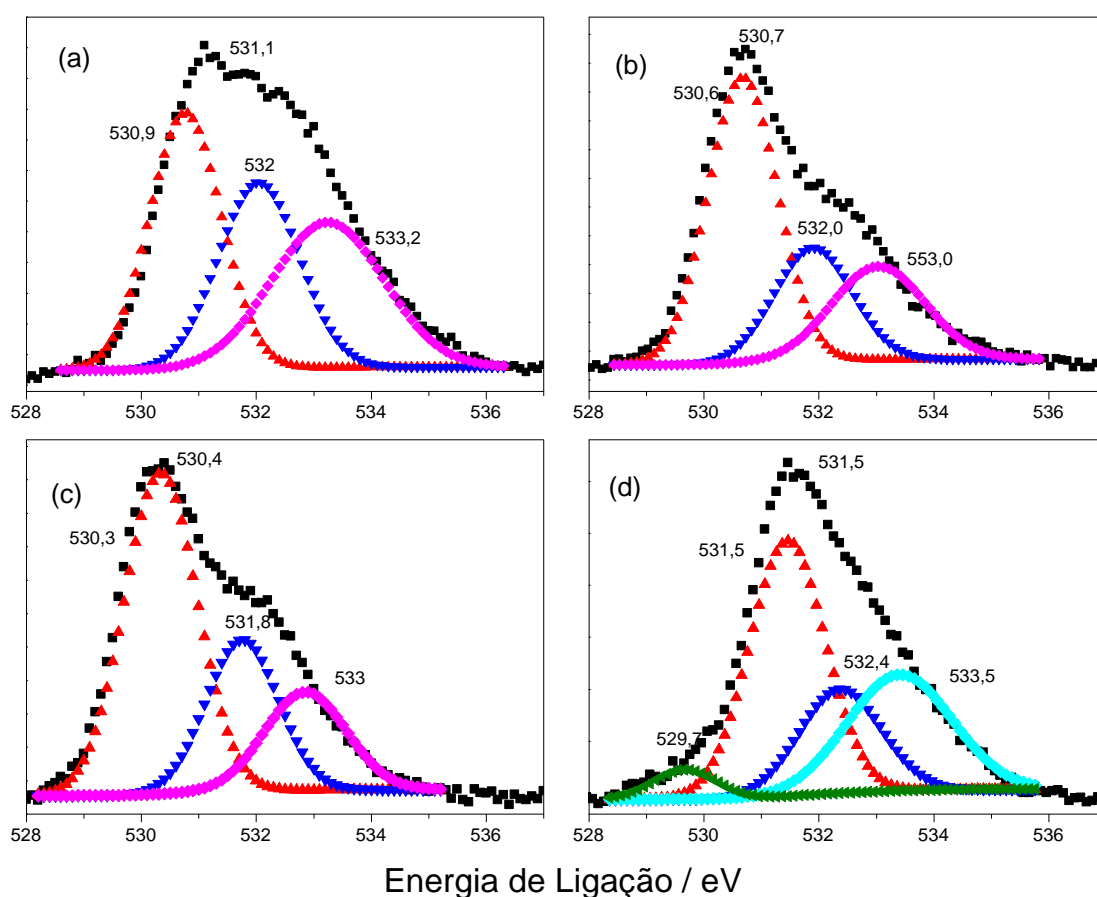


5.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-x

Análises adicionais foram realizadas por XPS e os espectros XPS de nível central de O 1s e Zn 2s são mostrados na Figura 26 e 27, respectivamente. Os espectros XPS de O 1s exibem formas de linha assimétricas para todas as amostras (Figura 26) e os espectros de EG +, EG e PEG foram deconvoluídos em três picos. O pico a $530,9 \pm 0,3$ eV pode ser devido à formação da ligação O-Zn, que

corresponde aos átomos de O em uma matriz ZnO⁵². O pico de energia mais alta (a $532,0 \pm 0,3$ eV e $533,1 \pm 0,2$ eV) corresponde a espécies de oxigênio quimisorção, provavelmente devido à adsorção de íons acetato e moléculas EG (ou PEG) na superfície do óxido⁵³. Para a amostra de ZnO-b, além dos picos já mencionados, observou-se um componente deficiente em oxigênio a 533,5 eV, o que é consistente com os resultados de Raman. Um pico em 529,7 eV também foi visto, mas sua atribuição é desconhecida.

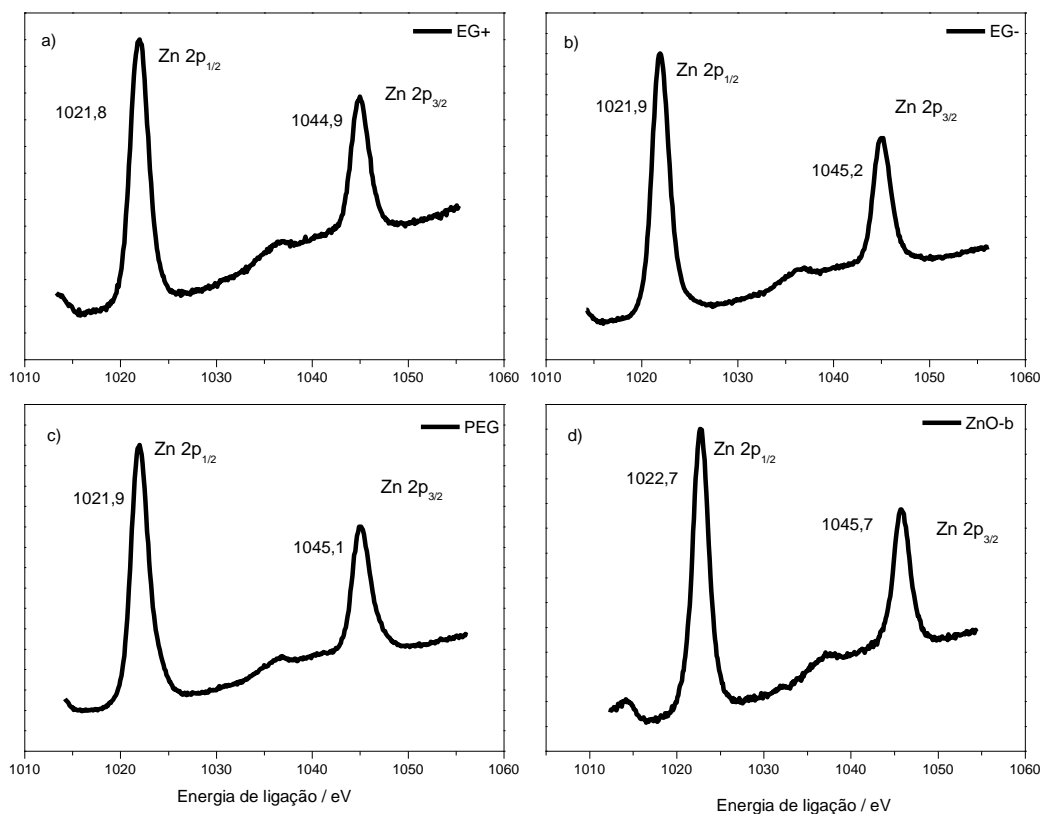
Figura 26: Espectro de XPS (O 1s) para (a) EG+, (b) EG-, (c) PEG e (d) ZnO-b.



Os espectros de nível básico de Zn 2p são apresentados na Figura 27. Os espectros para amostras de EG +, EG e PEG apresentaram dois picos, correspondem a Zn 2p_{1/2} e Zn 2p_{3/2}, localizados a 1021,9 eV e 1045,0 eV, respectivamente, que são consistentes com os valores citados na literatura. No caso de ZnO-b, ambos os pares dos picos de Zn 2p são deslocados para maiores energias de ligação em 0,9 e 0,8 eV, respectivamente, do que os descritos acima.

Estes deslocados podem ser atribuídos a uma menor quantidade de átomos de Zn ligados aos átomos de O⁵², de acordo com os resultados de Raman apresentados.

Figura 27: Espectros XPS das amostras de ZnO, Zn 2p.



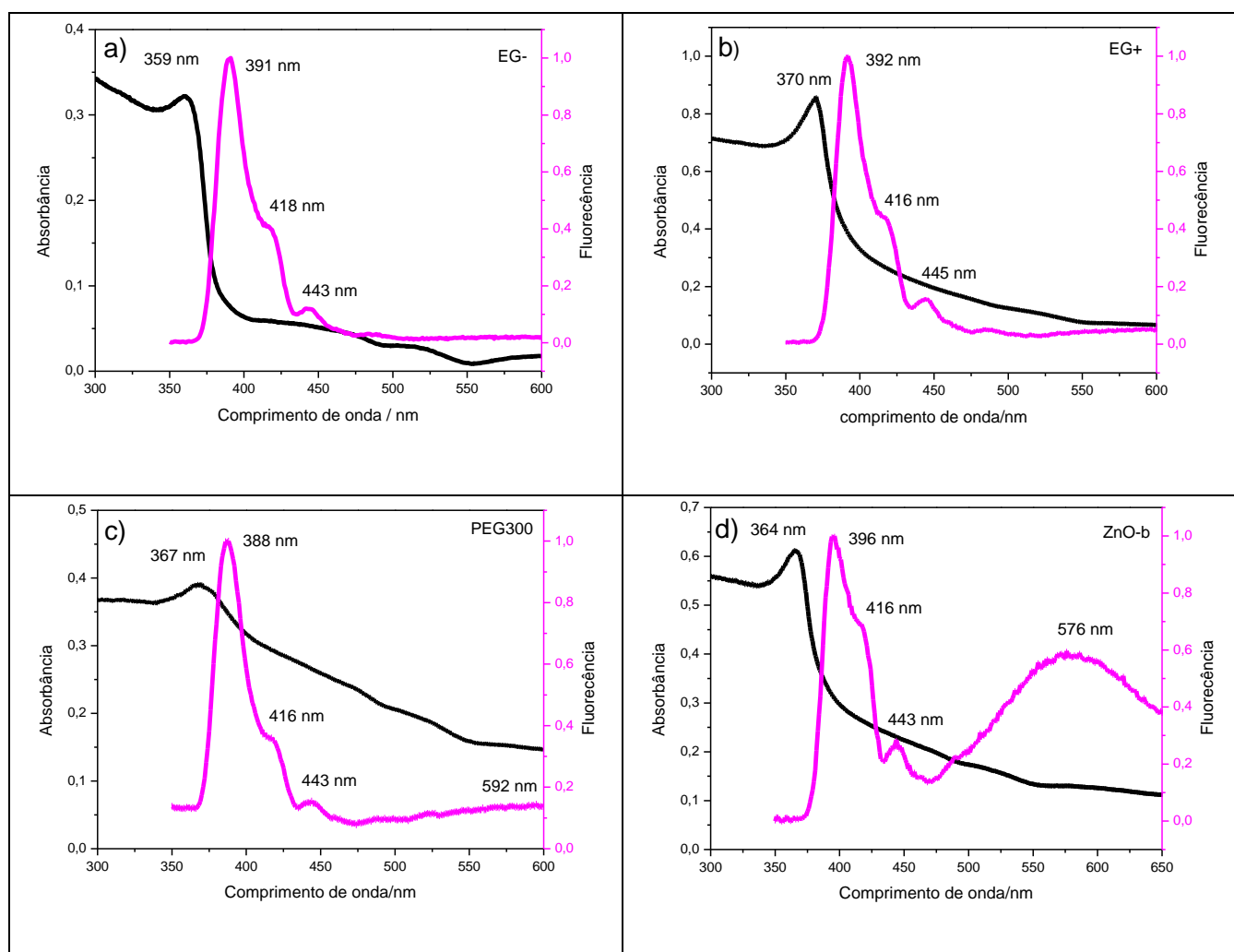
5.4 Espectroscopia de Ultravioleta e Visível (UV-Vis) e espectroscopia de Fotoluminescência

Pela espectroscopia de UV-Vis (Figura 28) é possível verificar que os espectros apresentam apenas uma banda de absorção em todas as amostras. Essa banda está relacionada à transição HOMO-LUMO do óxido e está localizada entre 359 e 370 nm. A amostra EG- apresentou o menor comprimento de onda para o máximo de absorção no valor de 359nm. Porém, quando é adicionado água no meio reacional (amostra EG+) houve um deslocamento do comprimento de onda, para um comprimento maior que é menos energético em 370 nm. Relacionando a técnica de

DRX e UV-Vis ambas estão de acordo, pois pela literatura quanto menor a partícula maior é a transição HOMO-LUMO, e como analisado anteriormente a amostra EG+ é maior que EG-⁵³. Para as amostras PEG e ZnO-b, a banda está localizada em 367 e 364 nm, respectivamente.

Nos espectros normalizados de fotoluminescência, representados pela Figura 28, é possível verificar 4 bandas de emissão: em todas as amostras há uma transição intensa entre 385-395 nm, um ombro em aproximadamente 417 nm e um pico em 440 nm, porém somente para a amostra ZnO-b há uma banda larga com pico em aproximadamente em 576 nm.

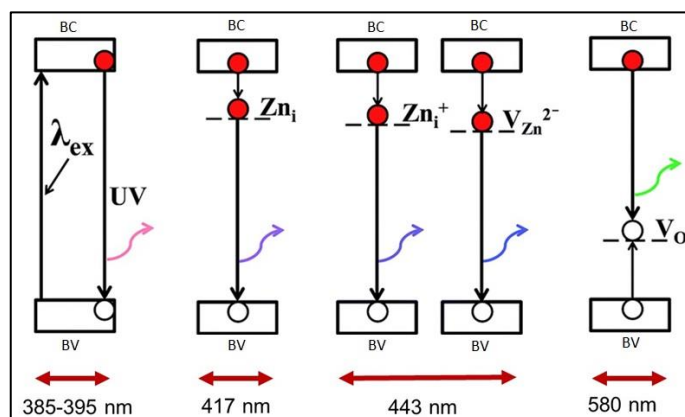
Figura 28: Espectro de Ultravioleta e visível e Fotoluminescência do óxido sintetizado a) EG-, b) EG+, c) PEG e d) ZnO-b. Solução aquosa de ZnO (0,2 g/mL).



Cada banda presente no espectro de fotoluminescência representa uma transição eletrônica no ZnO. A banda localizada em 385-395 nm é atribuída ao processo de emissão entre a banda de condução e a banda de valência. Para EG- o valor da banda é de 391 nm, para EG+ 392 nm, PEG300 388 nm e para ZnO-b 396 nm. As emissões entre 410 e 600 nm estão relacionadas a defeitos na superfície do óxido, conforme exemplificado na Figura 28. O ombro em 417 nm está relacionado com a transição entre os elétrons armadilhados em sítios de zinco intersticial (Zn_i) e a banda de valência. As transições em 440 nm podem estar relacionadas com a transição eletrônica entre o defeito de zinco intersticial ionizado (Zn_i^+) e a banda de valência ou também a recombinação de elétrons presentes na vacância de zinco (V_{Zn}^{2-}) e buracos na banda de valência⁵⁴.

Para a amostra ZnO-b há uma banda em aproximadamente 576 nm que correlacionando com o espectro Raman indicado pelo pico em 581 cm^{-1} (Figura 29) e pela presença da larga banda com pico em 576 nm indica a presença de buracos armadilhados nas vacância de oxigênio presentes na banda de valência⁵⁵.

Figura 29: Esquema das transições apresentadas pelo ZnO

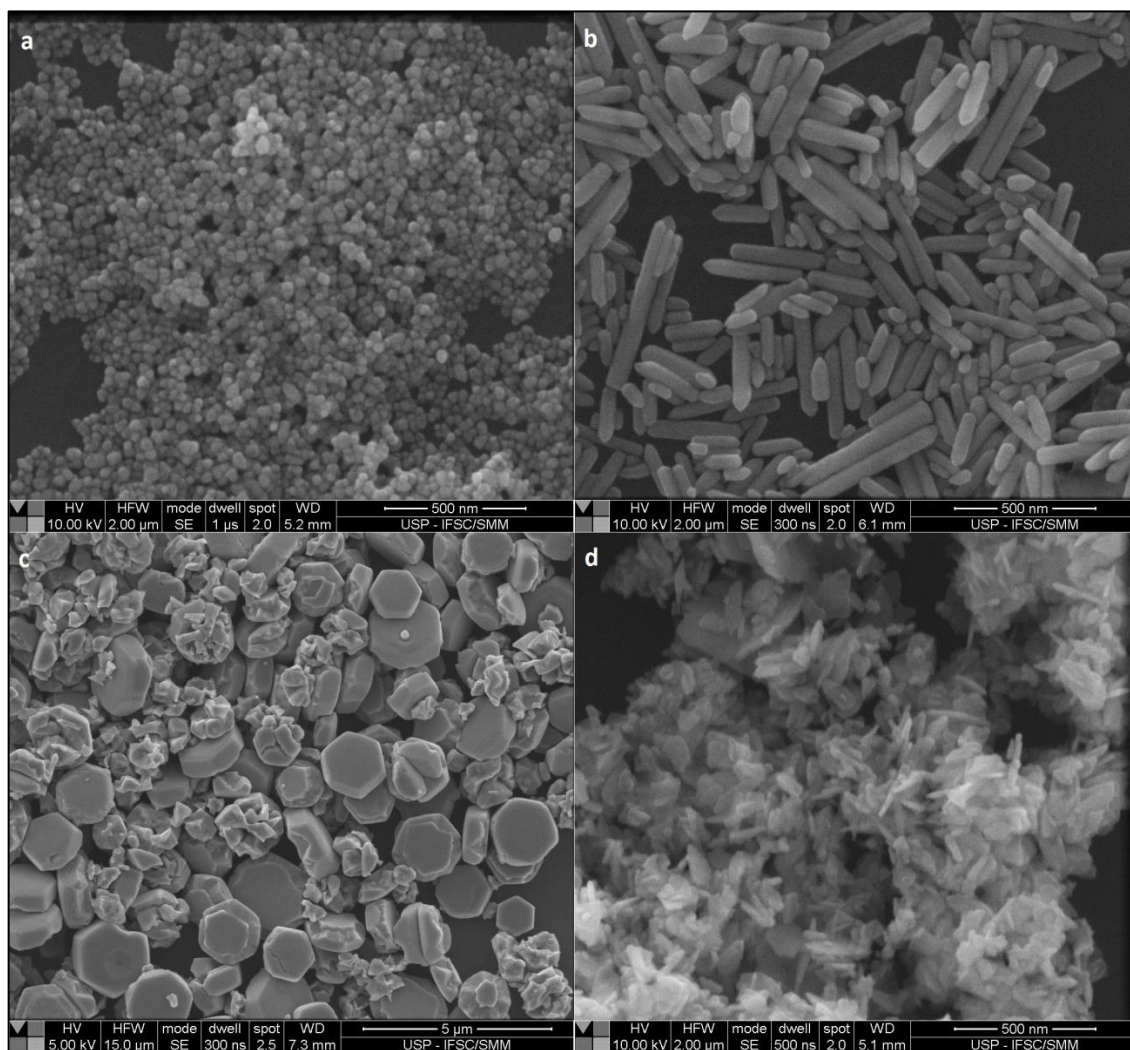


Fonte: DAS. Adaptado⁵⁶.

5.5 Morfologia do Óxido de Zinco

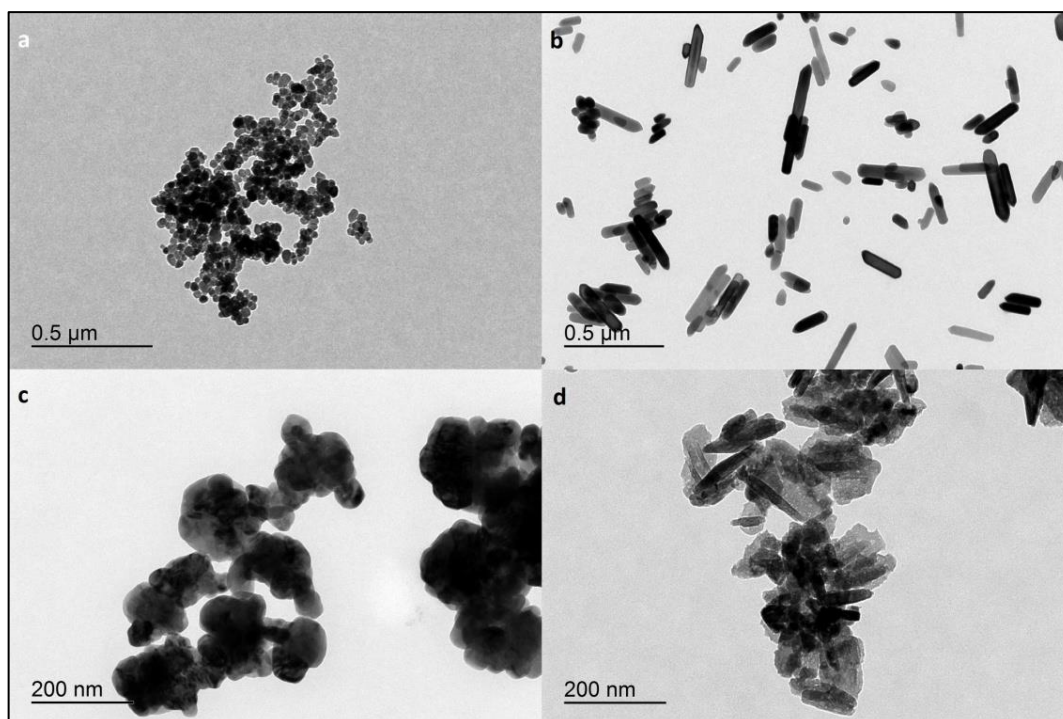
Pela microscopia eletrônica de varredura e de transmissão foi possível verificar que a morfologia é dependente do poliol e da presença de água no sistema, pois a água ajuda na reação de hidrólise e condensação dos precursores⁴⁷. As imagens de Microscopia eletrônica de varredura estão apresentadas na Figura 30 e as de Microscopia eletrônica de transmissão na Figura 31.

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



Fonte: BARBOSA⁵⁷.

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



Fonte: BARBOSA⁵⁷.

Como visto na microscopia, a água é um componente importante para a síntese do ZnO e por isso é preciso ter um controle da quantidade de substância no meio reacional através da razão de hidrólise.

O processo de hidrólise ocorre preferencialmente no plano (002), 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 (100); neste caso a partícula pode crescer nas duas direções gerando pequenos bastões espessos⁴⁷. A Figura 18 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.

A Tabela 4 apresenta as razões de hidrólise utilizadas para os óxidos sintetizados. Como nas sínteses realizadas a razão alcalina foi mantida em $b = 0$, para as sínteses com o poliol, e em $b = 2$ para a síntese com NaOH, esperava-se que o óxido obtido apresente morfologia do tipo A para o primeiro caso e do tipo B para o segundo (Figura 18).

Tabela 4: Razão de hidrólise dos óxidos obtidos

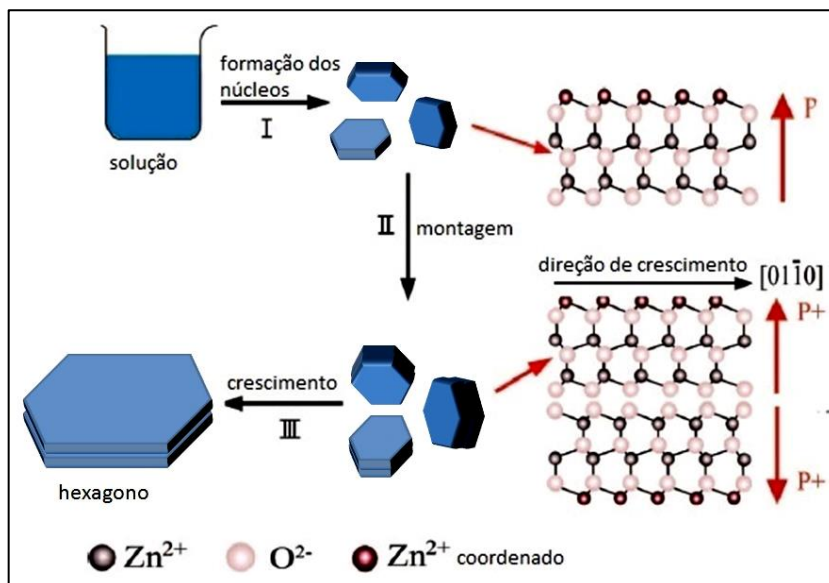
Amostra	H
EG-	2
EG+	13
PEG	2
ZnO-b	>20

Comparando-se as Figuras 30 e 31 (a) com as Figuras 30 e 31 (b) é possível verificar a mudança na morfologia, de esferas para bastões, com o aumento na razão de hidrólise, de $h = 2$ (Figura 30a) para $h = 13$ (Figura 30b). Essa mudança pode ser explicada pela forte coordenação do acetato com o zinco favorecendo a formação de esferas, porém na adição de água ocorre o aumento da razão de hidrólise, promovendo a hidrólise do acetato e levando ao crescimento da partícula⁴⁷.

Nas figuras 30a e 30c, o aumento na cadeia do poliol 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 poliol com os átomos de zinco do óxido, onde a cadeia do polímero proporciona uma estabilização da partícula, levando a formação de estruturas mais planas⁵⁸.

Acredita-se que os grupos OH^- e os oxigênios da cadeia do PEG 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)⁵⁸. Na Figura 32 está representando uma proposta para o crescimento do ZnO obtido por meio da rota do poliol.

Figura 32: Esquema de um possível mecanismo de crescimento do ZnO.

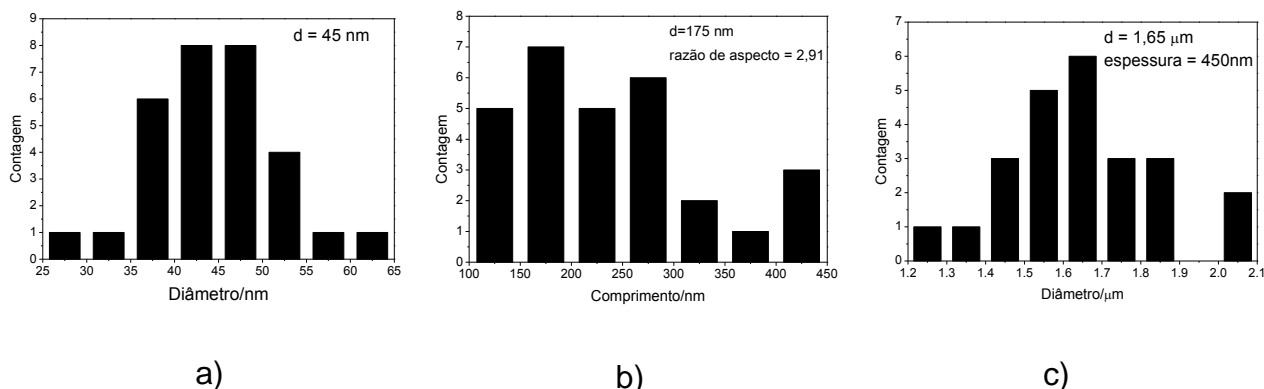


Fonte: JIA⁵⁹.

A síntese com hidróxido de sódio (Figuras 30d e 31d) apresentou uma morfologia irregular. Essa morfologia pode ser explicada pelo pH elevado da síntese ocorrendo um aumento da velocidade de nucleação e assim acelerando o crescimento dos núcleos⁶⁰. Quando se utiliza o poliol, a velocidade de nucleação foi mais lenta, proporcionando assim, uma morfologia mais definida.

Como dito anteriormente, o tamanho médio das partículas foi calculado através do MEV utilizando um software image J. A Figura 33 apresenta o histograma e a curva de distribuição para as amostras EG-, EG+ e PEG.

Figura 33: Distribuição de tamanhos dos óxidos sintetizados, sendo a) EG-, b) EG+, e c) PEG.



Fonte: BARBOSA⁵⁷.

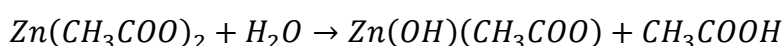
As menores partículas obtidas foram as da síntese do EG- tendo um diâmetro médio de 45 nm, enquanto que a amostra EG+ apresentou um diâmetro de 175 nm e espessura de 2,91 nm. A amostra de PEG300 teve um diâmetro de 1,65 μm e espessura de 450 nm. Os tamanhos de partícula observados através do MEV são superiores aos tamanhos de cristalitos apresentados na Tabela 3, porém seguem o mesmo padrão de tamanho, ou seja, a partícula menor sintetizada com poliol, no cálculo da equação de Scherrer, é a amostra EG- e esse padrão segue também no MEV, apesar de os tamanhos apresentarem discrepâncias.

5.6 Mecanismo da formação do óxido

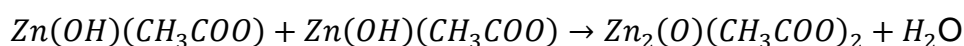
Pelo mecanismo proposto, o acetato de zinco pode sofrer dois tipos de reações: hidrólise e condensação. Ambas são fortemente influenciadas pela presença de água no sistema podendo, a água, atuar tanto como produto ou como reagente. Contudo, a razão de hidrólise controla a velocidade das reações, podendo assim, controlar a morfologia do óxido de zinco⁴⁷.

O mecanismo proposto considera que primeiramente ocorre a hidrólise do acetato e formando o hidroxiacetato de zinco como espécie intermediária. Em seguida, a espécie intermediária realiza o processo de condensação com outras espécies hidrolisadas, ou entre o hidroxiacetato e o acetato. A repetição dessas reações leva a formação dos núcleos de ZnO que iniciarão o crescimento das partículas⁴⁷. A Figura 34 ilustra as etapas do mecanismo de nucleação.

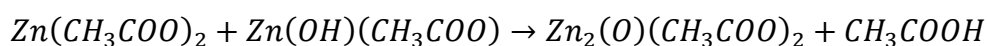
Figura 34: Esquema do mecanismo de nucleação



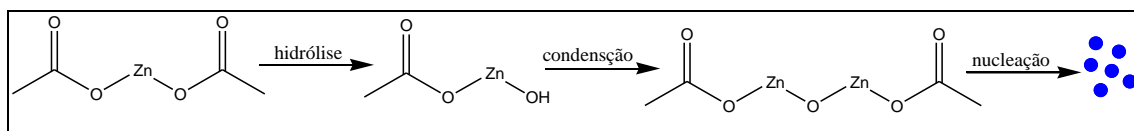
Reação 1



Reação 2



Reação 3



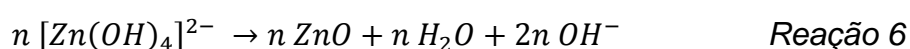
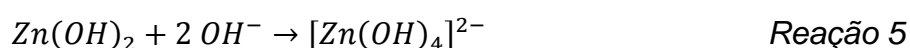
Fonte: LEE⁴⁷. Adaptado.

Depois de formado, o núcleo apresenta em sua superfície grupos acetato que reagem com os intermediários presentes em solução, promovendo o crescimento do cristal em direção ao eixo c formando bastões, como na amostra EG-, ou em direção ao eixo a formando hexágonos, como na amostra PEG300.

Na 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. Em seguida hidróxido de zinco é convertido no composto tetrahidróxido de

zinco. O complexo formado sofre reações de condensação com outras espécies, originando os núcleos de ZnO. As reações estão representadas pela Figura 35.

Figura 35: Reações de formação de óxido de zinco utilizando hidróxido de sódio.



Os mecanismos propostos neste trabalho foram baseados nos resultados experimentais e em trabalhos publicados⁴⁷, considerando-se as espécies iniciais e finais.

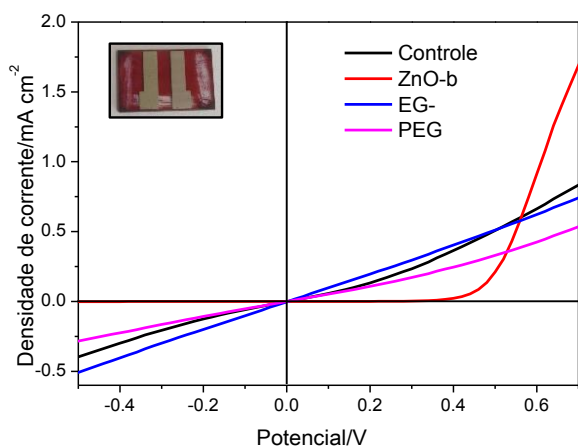
5.7 Caracterização do dispositivo

Para caracterizar os dispositivos feitos foi realizado, curvas I-V no escuro e sob iluminação das amostras EG-, PEG300 e ZnO-b. As curvas I-V estão representadas na Figura 36.

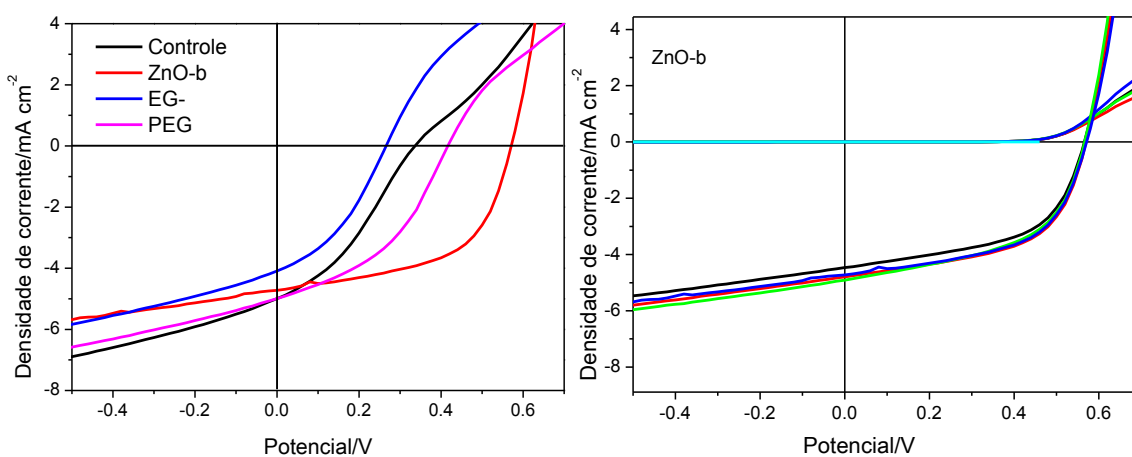
Pelas curvas I-V observa-se que no escuro não há passagem de corrente elétrica no circuito, o que já era esperado, pois sem luz não há geração de éxciton no material e com isso geração de corrente elétrica. Sob iluminação, o dispositivo apresentou uma resposta mostrando que é sensível a luz, sendo que o mesmo ocorreu no dispositivo ZnO-b.

A Figura 36 mostra uma foto do dispositivo montado para estudar a utilização do ZnO como camada transportadora de elétrons e as curvas I-V dos dispositivos.

Figura 36: Curvas I-V dos dispositivos construídos, onde a) no escuro (inset: foto do dispositivo) e b) sob iluminação; c) curvas no escuro e sob iluminação do dispositivo com ZnO-b mostrando a reprodutibilidade das medidas.



a)



b)

c)

Fonte: BARBOSA⁵⁷.

Os resultado obtidos das Curvas I-V estão presentes na Tabela 5.

Tabela 5: 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	$0,31\pm0,02$	$4,4\pm0,6$	34 ± 1	$0,45\pm0,11$	75 ± 11	$0,18\pm0,05\cdot10^{-3}$
ZnO-b	$0,57\pm0,01$	$4,7\pm0,2$	55 ± 1	$1,45\pm0,06$	15 ± 1	$0,52\pm0,11\cdot10^{-3}$
EG-	$0,20\pm0,05$	$3,6\pm0,5$	34 ± 4	$0,3\pm0,1$	41 ± 6	$0,14\pm0,05\cdot10^{-3}$
PEG-	$0,34\pm0,08$	$4,4\pm0,6$	38 ± 4	$0,6\pm0,2$	46 ± 8	$0,21\pm0,05\cdot10^{-3}$

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). O V_{oc} , de acordo com alguns estudos, tem origem da diferença entre o HOMO e o LUMO dos semicondutores presente na camada ativa e também da diferença de energia dos contatos metálico⁶¹. Já I_{sc} é determinada pela quantidade de luz que é absorvida pelo material e também pela conversão dos fótons absorvidos em corrente elétrica. O FF é o parâmetro que define a qualidade do dispositivo.

De acordo com a Tabela 5, o potencial de circuito aberto dos diferentes dispositivos apresentou um valor entre 0,20 V (amostra EG-) e 0,57 V (amostra ZnO-b), sendo que o dispositivo controle apresentou um V_{oc} igual a 0,31 V. Nos dispositivos estudados, a J_{sc} apresentou uma variação entre 3,6 e 4,7 mA/cm². Nos dispositivos obteve-se um FF de 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} , sendo assim a célula que apresentou o melhor valor de resistência foi a célula utilizando ZnO-b.

Analisando-se todos os parâmetros, pode se observar que o melhor dispositivo obtido foi utilizando o ZnO-b como camada ativa. Comparando os dispositivos utilizando óxido de zinco sintetizado com poliálcool, o melhor foi utilizando o PEG300 seguido do EG-.

A amostra EG+ não foi utilizada nos dispositivos deixando para análises futuras.

6 CONCLUSÃO

Conclui-se que foi possível sintetizar óxido de zinco utilizando poliol como solvente/reagente. A partir da difração de raio-x foi possível verificar que a amostra sintetizada foi óxido de zinco na forma da wurtzita e que pela posição e intensidade relativa dos picos as amostras podem ser consideradas idênticas. Pela equação de Scherrer foi calculado o tamanho dos cristalitos, sendo a amostra sintetizada com hidróxido de sódio a que obteve um menor valor. Pela espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia Raman foi verificado que as amostras apresentam acetato adsorvido na superfície e que as amostras sintetizadas com poliol apresentam esse material passivando as partículas. Através do Raman foi verificado a presença de vacância de oxigênio na amostra ZnO-b. Pelo XPS foi verificado que tem oxigênio ligado a zinco na rede cristalina no material e ligado a quimicamente a poliol ou acetato adsorvido e no XPS de zinco, a amostra sintetizada com base foi a que apresentou resultado diferente e esse valor pode estar associado a menor quantidade de zinco ligado a oxigênio. Pela espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível e pela espectroscopia de fluorescência foi verificado a presença de zinco intersticial, vacância de zinco e na amostra ZnO-b vacância de oxigênio. Pela microscopia eletrônica de varredura e pela espectroscopia eletrônica de transmissão. Foi verificado que a morfologia está ligada diretamente com a mudança da condição de síntese. Pela microscopia foi possível calcular o tamanho das partículas sendo a amostra EG- a que apresentou o menor tamanho das amostras sintetizadas com poliol. A eficiência dos dispositivos utilizando as amostras sintetizadas foi superior a do dispositivo controle, porém somente o dispositivo utilizando a amostra ZnO-b apresentou um resultado mais significativo.

7 REFERÊNCIA

1. YUHAS, D. BENJAMIN; YANG, PEIDONG; **Nanowire-Based All-Oxide Solar Cells**; *J. AM. CHEM. SOC.* 2009, 131, 3756–3761.
2. SHIRAKAWA, Hideki. **The Discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers**. *Synthetic Metals* 125 (2002) 3-10.
3. NREL: National Center for Photovoltaics. [Online] 2017. [Citado em: 13/05/2017.] <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>.
4. LIN, Yuan-Yu, CHANG, Yi-Neng, TSENG, Ming-Hung, WANG, Ching-Chiun E TSAI, Feng-Yu. **Air-Stable flexible organic light-emitting diodes enabled by atomic layer deposition**. *Nanotechnology* 26 (2015) 024005 (6pp).
5. HAO, Xia, WANG, Shenghao, FU, Wei, SAKURI, Takeaki, MASUDA, Shigeru, AKIMOTO, Katsuhiko. **Novel cathode buffer layer of Ag-doped bathocuproine for small molecule organic solar cell with inverted structure**. *Organic Electronics* 15 (2014) 1773–1779.
6. CHUNSHENG, Lei, MENG, Pi, CHUNANJIA, Jiang, BEI, Cheng e JIANGUO, Yu. **Synthesis of hierarchical porous zinc oxide (ZnO) microspheres with highly efficient adsorption of Congo red**. *Journal of Colloid and Interface Science* 490 (2017) 242–251.
7. GUO, Tingting, DONG, Guobo, GAO, Fangyuan, XIAO, Yu, CHEN, Qiang e DIAO, Xungang. **High performance ZnO:Al films deposited on PET substrates using facing target sputtering**. *Applied Surface Science* 282 (2013) 467– 471.
8. KOMP, Richard J. **Practical Photovoltaics: Electricity from Solar cells**. Braun-Brumfield, 1982. Michigan, USA.
9. <http://www.mme.gov.br/documents/10584/3580498/17+-+Energia+Solar+-+Brasil+e+Mundo+->

+ano+ref.+2015+%28PDF%29/4b03ff2d-1452-4476-907d-d9301226d26c?version=1.3. Acessado em 05/11/2017.

10. [MACHADO, Carolina T., MIRANDA, Fabio S. **Energia Solar Fotovoltaica: Uma Breve Revisão**. Revista Virtual de Química Volume 7, Número 1].
11. TIPLER A., Paul e MOSCA, Gene. **Física para cientistas e engenheiros: volume 3 Física moderna: Mecânica Quântica, Relatividade e a Estrutura da Matéria**. Editora LTC, 6^oed, 2009, versão brasileira, Rio de Janeiro.
12. ATINKS, Peter e DE PAULA, Júlio. **Físico-Química Vol. 2**. Editora LTC, ed 9^o, 2010 Rio de Janeiro – RJ.
13. HALLIDAY, RESNICK e WALKER, Jearl. **Fundamentos de Física: Óptica e Física Moderna, Volume 4**. Editora LTC, 8^oed versão brasileira, 2009. Rio de Janeiro – RJ.
14. *Molecular Expressions – Optical Microscopy Primer: Physics of Light and Color*. [Online] 2017. [Citado em: 28/10/2017]. <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/solarcell>
15. QINGFENG Lin, HONGTAO Huang, YAN Jing, HUIYING Fu, PAICHUN Chang, DONGDONG Li, YAN Yao E ZHIYONG Fan. **Flexible photovoltaic Technologies**. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 1233.
16. DECHAN Angmo , SUREN A. Gevorgyan , THUE. T. Larsen-Olsen, ROAR R. Søndergaard, MARKUS Hösel, MIKKEL Jørgensen, RITU Gupta, GIRIDHAR U. Kulkarni e FREDERIK C. Krebs. **Scalability and stability of very thin, roll-to-roll processed, large area, indium-tin-oxide free polymer solar cell modules**. *Organic Electronics* 14 (2013) 984–994.
17. ZHOU, Huaxinmg, YANG, Liqiang, YOU, Wei. **Rational Design of High Performance Conjugated Polymer for Organic Solar Cell**. *Macromolecules*, 2012, 45 (2), pp 607–632.

18. HEEGER AJ, MACDIARMID AG, SHIRAKAWA H. The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymer.
19. AKCELRUD, L., Electroluminescent Polymers, **Prog. Polym. Sci.**, 28, pp. 875-962, 2003.
20. GLOGAUER, A., Síntese e Caracterização Fotofísica de dois Copolímeros Eletroluminescentes: um completamente conjugado e outro multibloco tendo como unidade cromofórica o fluoreno-vinileno-fenileno, **Dissertação Mestrado**, Departamento de Química, UFPR, Curitiba 2004.
21. 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).
22. LEI, Po-Hsun, HSU, Chia-Ming e FAN, Yu-Siang. **Flexible organic light-emitting diodes on a polyestersulfone (PES) substrate using Al-doped ZnO anode grown by dual-plasma-enhanced metalorganic deposition system.** *Organic Electronics* **14** (2013) 236–249.
23. HE, Ming, et al. **Graphene-based transparent flexible electrodes for polymer solar cells.** *Journal of Materials Chemistry*. 2012, Vol. 22. p. 24254-24264.
24. SHIN, Minjung, et al. **Influence of hole-transporting material addition on the performance of polymer solar cells.** *Energy & Environmental Science*. 2010, Vol. 3. p. 1538-1543.
25. Li, G., Zhu, R. & Yang, Y. **Polymer solar cells.** *Nat. Photonics* **6**, 153–161 (2012)
26. DE SIO, Antonietta, CHAKANG, Kambulakwao, SERGEEV, Oleg, VON MAYDELL, Karsten, PARISI, Jürgen e VON HAUFF, Elizabeth. **ITO-free inverted polymer solar cells with ZnO: Al cathodes and stable top anodes.** *Solar Energy Materials & Solar Cells* **98** (2012) 52–56.

27. LI, Hongxing; et al. **Growth of Oriented Zinc Oxide Nanowire Array into Novel Hierarchical Structures in Aqueous Solutions.** *J. Phys. Chem. C.* 2008, 112. p. 17546-17553.
28. WANG, Zhong Lin. **Splendid One-Dimensional Nanostructures of Zinc Oxide: A new Nanomaterial Family for Nanotechnology.** *ACS Nano.* 2008, 2. p. 1987-1992.
29. WANG, Xudong; SONG, Jinhui e WANG, Zhong Lin. **Nanowire and nanobelt arrays of zinc oxide from synthesis to properties and to novel devices.** *J. Mater. Chem.* 2007, 17. p. 711-720.
30. MORKOÇ, Hadis e ÖZGÜR, Ümit. **Zinc Oxide: fundamentals, Material and Device Technology.** Editor Wiley-Vch, 2009. Weinheim Germany.
31. S.R. Aghdaee __, V.Soleimanian. **Effect of thickness and heat treatment on the crystallite size and dislocation density of nanostructured zinc oxide thin films.** *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 3050–3056.
32. Jianhui Zhang,* Huaiyong Liu, Zhenlin Wang, Naiben Ming, Zhongrui Li, and Alexandru S. Biris. **Polyvinylpyrrolidone-Directed Crystallization of ZnO with Tunable Morphology and Bandgap.** *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 3897–3905.
33. LEE, Jung Han, SHIN, Jeong-Ho, SONG, Jae Yong, WANG, Wenfeng, SCHLAF, Rudy, KIM, Kyung Joong, e YI Yeonjin. **Interface Formation Between ZnO Nanorod Arrays and Polymers (PCBM and P3HT) for Organic Solar Cells.** *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 26342–26348.
34. LIN, Liu Jun-; et. al. **Status of GaN-based green light-emitting diodes.** *Chin. Phys B.* 2015, 24. p. 67804-67812.
35. ATKINS, SHRIVER. *Inorganic Chemistry.* Editora W.H. Freeman and company, 5°. New York – 2010.
36. DE OLIVEIRA, André Luiz Menezes. **Nanoestruturas de óxido de zinco obtidas pelo método hidrotermal de micro-ondas**

doméstico. João Pessoa – PB. Dissertação de mestrado. 21p – 2009. Universidade Federal da Paraíba].

37. LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa.** Editora Blucher. 5ªed. Versão brasileira, 2013. São Paulo – SP
38. RADZIMSKA, Agnieszka Kolodziejczak- e JESIONOWSKI, Teofil. **Zinc Oxide – From Synthesis to Application: A Review.** *Materials.* 2014, 7. p. 2833-2881.
39. 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).
40. H. Dong, Y.-C. Chen and C. Feldmann. **Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements.** *Green Chem.*, 2015, 17, 4107.
41. Coutinho, D. J. **Estudos sobre fotogeração , efeitos de interfaces e de transporte de portadores em células solares orgânicas.** 129 (2015)
42. CHANG, Jin e WACLAWIK, Eric R. **Colloidal semiconductor nanocrystals: controlled synthesis and surface chemistry in organic media.** *RSC Adv.* 2014, 4. p, 23505-23527.
43. HOSNI, Mongia; et al. **Mixing Strategies for Zinc Oxide Nanoparticles Synthesis via Polyol Process.** *AIChE Journal.* 2015, 61. p.1708-1721
44. POUL, L; et al. **Synthesis of Inorganic Compounds (Metal, Oxide and Hydroxide) in Polyol Medium: A Versatile Route Related to the Sol-Gel Process.** *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* 2003, 26. p. 261-265
45. LEE, Sul; et al. **ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis.** *Superlattices and Microstructures.* 2008, 43. p. 330-339.

46. YANG, Chong; et al. **Monodispersed colloidal zinc oxide nanospheres with various size scales: synthesis, formation mechanism, and enhanced photocatalytic activity.** *J. Mater. Sci.* 2016, 51. p. 5445-5459.
47. SARKAR, Kuhu; 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.* 2013, 6. p. 1414-1424
48. SCHUMM, Marcel. **ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures.** Wurtzburgo – Alemanha. Tese (Doutorado em Ciências) 193 f; 2008. Julius – Maximilians – Universität.
49. Sun, Y., Seo, J. H., Takacs, C. J., Seifert, J. & Heeger, A. J. **Inverted polymer solar cells integrated with a low-temperature-annealed sol-gel-derived ZnO film as an electron transport layer.** *Adv. Mater.* **23**, 1679–1683 (2011).
50. Kayaci, F., Vempati, S., Donmez, I., Biyikli, N. & Uyar, T. **Role of zinc interstitials and oxygen vacancies of ZnO in photocatalysis: a bottom-up approach to control defect density.** *Nanoscale* **6**, 10224–10234 (2014).
51. Özgür, Ü; et al. **A comprehensive review of ZnO materials and devices.** *Journal of Applied Physics.* 2005, 98. p. 41301-41404
52. XIONG, Gang; PAL U. e SERRANO, J. Garcia. **Correlations among size, defects, and photoluminescence in ZnO nanoparticles.** *Journal of Applied Physics.* 2007, 101. p. 24317-24323.
53. XIA, Younan; XIONG, Yujie; SKRABALAK, Sara E. **Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics?.** *Angew Chem Int Ed Engl.* 2009 ; 48: 60–103.
54. YANG, Richard D; et al. **Photoluminescence and micro-Raman scattering in ZnO nanoparticles: the influence of acetate adsorption.** *Chemical Physics Letters.* 2005, 411. p.150-154.

55. 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.** *Physica B.* 2007, 388. p. 145-152.
56. DAS, Debajyoti e MONDAL, Praloy. **Photoluminescence phenomena prevailing in c-axis oriented intrinsic ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering.** *RSC Adv.* 2014, 4. p. 35735-35743
57. BARBOSA, Eduardo F. **Síntese e Caracterização de nanoestruturas de óxido de zinco para utilização optoeletrônicos orgânicos.** Dissertação de mestrado. UTFPR, Curitiba, PR-2017.
58. LIU, Xiaoheng; et al. **Synthesis of ZnO Hexagonal Single-Crystal Slices with Predominant (0001) and (000 $\bar{1}$) Facets by Poly(ethylene glycol)-Assisted Chemical Bath Deposition.** *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131. p. 15106-15107.
59. JIA, Lichao; et. al. **Polar-Field-Induced Double-Layer Nanostructured ZnO and Its Strong Violet Photoluminescence.** *Crystal Growth & Design.* 2008, 8. p. 4367-4371
60. BOPPELLA, Ramireddy; et. al. **Facile Synthesis of Face Oriented ZnO Crystals: Tunable Polar Facets and Shape Induced Enhanced Photocatalytic Performance.** *J. Phys. Chem. C.* 2013, 117. p. 4597-4605
61. WANG, Dong Hwan; et al. **Solution-processable polymer cells from a poly(3-hexylthiophene)/[6,6]-phenyl C₆₁-butyric acidmethyl ester concentration graded bilayers.** *Appl. Phys. Lett.* 2009, 95. p. 43505-43508.