



Duarte Inácio Fragata Carreira
Licenciado em Ciências da Engenharia Física

Células solares de heterojunções híbridas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientadores: Professora Doutora Susana Isabel dos Santos Silva Sérgio Venceslau,
Professora Auxiliar, FCT NOVA
Professora Doutora Maria de Fátima Guerreiro de Silva
Campos Raposo, Professora Associada com Agregação, FCT NOVA

Júri:

Presidente: Professor Doutor Yuri Fonseca da Silva Nunes
Arguente: Professora Doutora Joana Dória Vaz Pinto
Vogal: Professora Doutora Susana Isabel dos Santos Silva Sérgio Venceslau

Células solares de heterojunções híbridas

Copyright © Duarte Inácio Fragata Carreira, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

A conclusão deste projeto de dissertação apenas foi possível com o contributo de diversas pessoas, que me acompanharam ao longo desta batalha de quase um ano.

À professora Susana Sérgio pela oportunidade de realizar este projeto, pela disponibilidade, orientação e transmissão de conhecimento científico. Agradeço ainda por todo o apoio que me deu, pelas “chamadas à razão” e pela amizade.

À professora Maria de Fátima Raposo pela prontidão em responder a qualquer dúvida que surgisse aquando da caracterização dos dispositivos desenvolvidos e por me ter incentivado a ir mais além no que diz respeito à caracterização por espectroscopia de impedância.

Ao professor Paulo Ribeiro por toda a disponibilidade, ajuda na caracterização elétrica dos dispositivos e por toda a boa-disposição que demonstrou no laboratório.

Ao senhor Afonso por toda a ajuda prestada no laboratório, pela simpatia e amizade.

Ao senhor Faustino das Oficinas do Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia, pela realização das máscaras necessárias para a deposição dos elétrodos de alumínio.

À Cátia Magro, João Silva e Paulo Zagalo pela ajuda inicial que me deram na preparação de filmes LbL.

Aos companheiros de laboratório: Serrano, Carlos, Mendonça e Ricardo. Fizeram com que as horas passadas no trabalho custassem menos.

Aos amigos de sempre. Inácio, Veloza, Cristiano, Carvalho, Nuno, Jorge, Afonso, Tomás e Rodrigo, que Toras e Abdulla estejam sempre connosco.

Aos amigos da Faculdade, que efetivamente, são para a vida. Marcelo, Carrilho, Patrícia, Minis, Creepy, Queque, Tiago, Bia, obrigado por tudo.

A todas as pessoas do melhor curso da FCT, Engenharia Física. Fizeram com que esta longa jornada de seis anos não parecesse tão difícil.

Aos elementos do CP, em especial, Serrão, Joana, Diogo, Gonçalo, Carrola e Brito. Foi uma honra poder partilhar esta experiência com vocês.

Por último, à minha família. Mãe e Pai obrigado por acreditarem sempre em mim, e por terem feito de mim a pessoa que sou hoje. À minha irmã, por seres um verdadeiro exemplo a seguir.

Resumo

Atualmente é cada vez mais necessário arranjar alternativas aos combustíveis fósseis, com o intuito de produzir energia a partir de fontes que sejam renováveis e que não tenham um impacto negativo no meio ambiente. Neste trabalho foram produzidos dois tipos de dispositivos híbridos para conversão de energia solar, cuja camada fotoativa é composta por filmes orgânicos de poli (cloreto de alilamina) (PAH) e de óxido de grafeno (GO) e por filmes inorgânicos de dióxido de titânio (TiO_2) ou óxido de zinco (ZnO). Estes filmes foram depositados sobre substratos de vidro com óxido de estanho dopado com flúor (FTO), tendo a camada orgânica sido depositada pela técnica *layer-by-layer* (LbL) e a camada inorgânica por pulverização catódica. Os elétrodos de alumínio foram depositados por evaporação térmica. A configuração final dos dispositivos foi FTO/(PAH/GO)_x/TiO₂/Al e FTO/(PAH/GO)_x/ZnO/Al, sendo x o número de bicamadas depositadas. Os filmes de (PAH/GO)_x foram caracterizados por espectrofotometria ultravioleta-visível, a qual revelou uma linearidade no crescimento dos filmes com o número de bicamadas. Através de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) foi possível verificar que a morfologia da camada inorgânica é homogênea e é dependente do número de bicamadas da camada orgânica. As propriedades elétricas foram caracterizadas através da construção de curvas corrente-tensão. Os dispositivos FTO/(PAH/GO)₅₀/TiO₂/Al, FTO/(PAH/GO)₃₀/ZnO/Al e FTO/(PAH/GO)₅₀/ZnO/Al foram os únicos a exibir um comportamento de diodo, embora não tenham apresentado qualquer reação quando expostos à luz. A célula com FTO/(PAH/GO)₅₀/ZnO/Al registou uma diminuição da corrente quando caracterizada num ambiente com humidade reduzida. Foram ainda depositadas vinte bicamadas de PAH/GO sobre um substrato com elétrodos interdigitados de ouro. A aplicação de campos elétricos sucessivos a este dispositivo levou a um aumento da sua condutividade. Foi registado um aumento da corrente gerada quando exposto a um foco de luz. A análise por espectroscopia de impedância foi realizada em dois ambientes distintos. Num ambiente seco, a impedância do dispositivo era similar à impedância típica de um circuito RC paralelo, enquanto que num ambiente húmido, este aproximava-se da impedância de três circuitos RC paralelo em série.

Palavras-chave: Células solares híbridas, Filmes Finos, *Layer-by-Layer*, Óxido de Grafeno, PAH, Espectroscopia de impedância, Curvas corrente-tensão

Abstract

Nowadays it is becoming increasingly necessary to find alternatives to fossil fuels in order to produce energy from renewable sources that do not have a negative impact on the environment. In this work, two types of hybrid solar energy conversion devices were produced, in which the photoactive layer is made of poly (allylamine chloride) (PAH) and graphene oxide (GO) organic films and titanium dioxide (TiO₂) or zinc oxide (ZnO) inorganic films. These films were deposited on fluoride-doped tin oxide (FTO) glass substrates, the organic layer being deposited by the layer-by-layer (LbL) technique and the inorganic layer by sputtering. The aluminum electrodes were deposited by thermal evaporation. The final device configuration was FTO/(PAH/GO)_x/TiO₂/Al and FTO/(PAH/GO)_x/ZnO/Al, where x is the number of bilayers deposited. (PAH / GO)_x films were characterized by ultraviolet-visible spectrophotometry, which revealed a linearity in the growth of the films with the number of bilayers. Scanning electron microscopy (SEM) showed that the morphology of the inorganic layer is homogeneous and is dependent on the number of layers of the organic layer. The electrical properties were characterized by constructing current-voltage curves. The FTO/(PAH/GO)₅₀/TiO₂/Al, FTO/(PAH/GO)₃₀/ZnO/Al e FTO/(PAH/GO)₅₀/ZnO/Al were the only ones to show diode behavior, although they did not show any reaction when exposed to light. The FTO/(PAH/GO)₅₀/ZnO/Al cell experienced a decrease in current when characterized in a low humidity environment. Twenty PAH/GO bilayers were also deposited on a substrate with gold interdigitated electrodes. The application of successive electric fields to this device has led to an increase in its conductivity. An increase in the current generated by the device has been recorded when it was exposed to light. Impedance spectroscopy analysis was performed in two different environments. In a dry environment, the sample impedance was similar to the typical impedance of a parallel RC circuit, whereas in a humid environment it approached the impedance of three parallel RC circuits in series.

Keywords: Hybrid Solar Cells, Thin films, *Layer-by-Layer*, Graphene Oxide, PAH, Impedance spectroscopy, current-voltage curves

Índice

Resumo	vii
Índice de Figuras	xiii
Índice de Tabelas	xv
Siglas e acrónimos.....	xvii
Lista de Símbolos.....	xix
Introdução	1
Revisão bibliográfica	3
2.1. CÉLULAS SOLARES.....	3
2.2. CÉLULAS SOLARES HÍBRIDAS	6
2.3. MATERIAIS PARA CÉLULAS SOLARES HÍBRIDAS	8
2.3.1. Polímeros e polímeros conjugados	8
2.3.1.1. Polieletrólitos conjugados	9
2.3.2. Óxido de grafeno	10
2.3.3. Óxidos metálicos	11
2.3.3.1. Dióxido de titânio (TiO ₂)	11
2.3.3.2. Óxido de zinco (ZnO)	12
2.4. CÉLULAS SOLARES HÍBRIDAS DESENVOLVIDAS	12
Materiais e métodos experimentais	15
3.1. MATERIAIS	15
3.1.1. Substratos.....	15
3.1.2. Polieletrólitos	16
3.1.2.1. Poli (cloreto de alilamina) (PAH)	16
3.1.2.2. Óxido de grafeno (GO).....	16
3.2. MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS.....	17
3.2.1. Deposição de filmes finos pela técnica layer-by-layer (LbL)	17
3.2.2. Deposição de filmes finos por pulverização catódica DC (sputtering)	19
3.2.3. Deposição de elétrodos de alumínio por evaporação térmica	23
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	24
3.3.1. Espectrofotometria ultravioleta-visível (UV-Vis).....	24
3.3.2. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	25
3.3.3. Curvas características corrente-tensão.....	27
3.3.4. Espectroscopia de impedância	29
Resultados e Discussão	31
4.1. CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FTO/(PAH/GO) _x /TiO ₂ /AL	31
4.1.1. Espectrofotometria ultravioleta-visível (UV-Vis).....	31
4.1.2. Caracterização morfológica	36
4.1.2.1. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	36
4.1.3. Caracterização elétrica	39
4.2. CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FTO/(PAH/GO) _x /ZNO/AL	41

4.2.1. Espectrofotometria ultravioleta-visível (UV-Vis).....	41
4.2.2. Caracterização morfológica.....	43
4.2.2.1. Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)	43
4.2.3. Caracterização elétrica.....	46
4.3. CARACTERIZAÇÃO DE UM FILME (PAH/GO) ₂₀ NUM SUBSTRATO COM ELÉTRODOS INTERDIGITADOS DE OURO	48
4.3.1. Curva característica corrente-tensão	48
4.3.2. Espectroscopia de impedância	52
4.3.2.1. Ambiente seco.....	53
4.3.2.2. Ambiente húmido	55
Conclusões e perspectivas futuras	59
5.1. CONCLUSÕES.....	59
5.2. PERSPETIVAS FUTURAS	61
Referências Bibliográficas	63
Anexos.....	67

Índice de Figuras

Figura 2.1 Movimento dos elétrons e lacunas devido à difusão e ao campo elétrico intrínseco (adaptado de [8]).	4
Figura 2.2 Princípio de funcionamento de uma célula solar híbrida quando a absorção do fóton ocorre no doador (a) e quando a absorção do fóton ocorre no aceitador (b) (adaptado de [16]).	7
Figura 2.3 Arquitetura de uma célula solar híbrida: heterojunção em bicamada (a) e heterojunção em <i>bulk</i> (b) (adaptado de [16]).	8
Figura 2.4 Modelo estrutural do grafeno e do óxido de grafeno (adaptado de [26]).	11
Figura 2.5 Estrutura dos dispositivos solares de heterojunções híbridas desenvolvidos e esquematização do circuito usado para a caracterização elétrica dos mesmos.	12
Figura 3.1 Estrutura molecular do PAH [33].	16
Figura 3.2 Estrutura molecular do GO [35].	17
Figura 3.3 Procedimento experimental da técnica LbL (adaptado de [39]).	18
Figura 3.4 Representação do funcionamento do cátodo magnetron usado (adaptado de [40]).	19
Figura 3.5 Equipamento de pulverização catódica do Laboratório de Plasmas e Aplicações.	20
Figura 3.6 Esquema do funcionamento de um espectrofotômetro ultravioleta-visível de duplo feixe [42].	25
Figura 3.7 Ilustração dos produtos resultantes da interação entre o feixe primário de elétrons de um microscópio eletrônico de varrimento com a amostra analisada (adaptado de [43]).	25
Figura 3.8 Secção transversal de um dispositivo com 30 bicamadas de PAH/GO, um filme de ZnO e um de Al, sobre um substrato de FTO. As linhas a amarelo delimitam a espessura do filme de ZnO medida a partir da imagem obtida.	27
Figura 3.9 Montagem experimental do sistema de obtenção das curvas características I(V) (a) e esquema do circuito implementado (b).	28
Figura 4.1 Espectro de absorvância da amostra (PAH/GO) ₂₀ para diferentes bicamadas (a) e a sua absorvância a 380 nm em função do número de bicamadas (b).	32
.....	32
Figura 4.2 Espectro de absorção de um substrato de vidro com FTO.	32
Figura 4.3 Espectros de absorvância (a) e absorvância a 380 nm em função do número de bicamadas (b) de um filme de (PAH/GO) ₃₀ e espectros de absorvância (c) e absorvância a 380 nm em função do número de bicamadas (d) de um filme de (PAH/GO) ₅₀ .	34
Figura 4.4 Curvas corrente-tensão das amostras FTO/(PAH/GO) ₂₀ /TiO ₂ /Al (a) e FTO/(PAH/GO) ₃₀ /TiO ₂ /Al (b).	39

Figura 4.5 Curva corrente-tensão do dispositivo com arquitetura FTO/(PAH/GO) ₅₀ /TiO ₂ /Al.	40
Figura 4.6 Espectros de absorvância (a) e absorvância a 380 nm em função do número de bicamadas (b) de um filme de (PAH/GO) ₂₀ , espectros de absorvância (c) e absorvância a 380 nm em função do número de bicamadas (d) de um filme de (PAH/GO) ₃₀ e espectros de absorvância (e) e absorvância a 380 nm em função do número de bicamadas (f) de um filme de (PAH/GO) ₅₀	42
Figura 4.7 Curvas corrente-tensão das amostras FTO/(PAH/GO) ₂₀ /ZnO/Al (a) e FTO/(PAH/GO) ₃₀ /ZnO/Al (b).....	46
Figura 4.8 Curva corrente-tensão da amostra FTO/(PAH/GO) ₅₀ /ZnO/Al.....	47
Figura 4.9 Curva corrente-tensão do filme de (PAH/GO) ₂₀ ao ar, na presença de luz ambiente (primeira e segunda medida).	49
Figura 4.10 Curva corrente-tensão do filme de (PAH/GO) ₂₀ ao ar, na presença de luz ambiente (medição 3) e num gobelé com árgon (medições 4 e 5).	49
Figura 4.11 Curvas corrente-tensão do filme de (PAH/GO) ₂₀ ao ar, na presença de luz ambiente (sexta e sétima medida).	50
Figura 4.12 Curvas corrente-tensão do filme de (PAH/GO) ₂₀ ao ar, na presença de luz ambiente (medição 8) e de um foco de luz (medição 9).	51
Figura 4.13 Diagrama de Nyquist obtido por espectroscopia de impedância para um filme de (PAH/GO) ₂₀ depositado sobre um substrato com elétrodos interdigitados de ouro em atmosfera de árgon.	53
Figura 4.14 Componente real da impedância da amostra em estudo em função da frequência angular. A vermelho encontra-se representado o ajuste (<i>fitting</i>) realizado aos pontos experimentais.	54
Figura 4.15 Circuito equivalente de um filme de PAH/GO com 20 bicamadas analisado por espectroscopia de impedância num gobelé com árgon.	54
Figura 4.16 Diagrama de Nyquist obtido por espectroscopia de impedância para um filme de (PAH/GO) ₂₀ depositado sobre um substrato com elétrodos interdigitados de ouro ao ar.	55
Figura 4.17 Componente real da impedância da amostra em estudo em função da frequência angular, quando analisada ao ar. A vermelho encontra-se representado o ajuste (<i>fitting</i>) realizado aos pontos experimentais.	56
Figura 4.18 Circuito equivalente de um filme de PAH/GO com 20 bicamadas analisado ao ar pela técnica de espectroscopia de impedância.	56

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 Parâmetros usados para o processo de produção de filmes finos de TiO_2 e de ZnO	22
Tabela 4.1 Parâmetros da reta de regressão linear das amostras $(\text{PAH/GO})_{20}$, $(\text{PAH/GO})_{30}$ e $(\text{PAH/GO})_{50}$, obtidos a partir dos respectivos gráficos da absorvância a 380 nm em função do número de bicamadas N.	35
Tabela 4.2 Imagens de SEM da superfície do filme de TiO_2 para as amostras $\text{FTO}/(\text{PAH/GO})_{20}/\text{TiO}_2/\text{Al}$, $\text{FTO}/(\text{PAH/GO})_{30}/\text{TiO}_2/\text{Al}$ e $\text{FTO}/(\text{PAH/GO})_{50}/\text{TiO}_2/\text{Al}$, com ampliações de x1 000 e x30 000.	36
Tabela 4.3 Imagens de SEM da superfície do filme de Al para as amostras $\text{FTO}/(\text{PAH/GO})_{20}/\text{TiO}_2/\text{Al}$, $\text{FTO}/(\text{PAH/GO})_{30}/\text{TiO}_2/\text{Al}$ e $\text{FTO}/(\text{PAH/GO})_{50}/\text{TiO}_2/\text{Al}$, com ampliações de x1 000 e x30 000.	37
Tabela 4.4 Parâmetros da reta de regressão linear das amostras $(\text{PAH/GO})_{20}$ e $(\text{PAH/GO})_{30}$, obtidos a partir dos respectivos gráficos da absorvância a 380 nm em função do número de bicamadas N.	42
Tabela 4.5 Imagens de SEM da superfície do filme de ZnO para as amostras $\text{FTO}/(\text{PAH/GO})_{20}/\text{ZnO}/\text{Al}$, $\text{FTO}/(\text{PAH/GO})_{30}/\text{ZnO}/\text{Al}$ e $\text{FTO}/(\text{PAH/GO})_{50}/\text{ZnO}/\text{Al}$, com ampliações de x1 000 e x30 000.	44
Tabela 4.6 Imagens de SEM da superfície do filme de Al para as amostras $\text{FTO}/(\text{PAH/GO})_{20}/\text{ZnO}/\text{Al}$, $\text{FTO}/(\text{PAH/GO})_{30}/\text{ZnO}/\text{Al}$ e $\text{FTO}/(\text{PAH/GO})_{50}/\text{ZnO}/\text{Al}$, com ampliações de x1 000 e x30 000.	45
Tabela 4.7 Declives das curvas $I(V)$ referentes às medidas em que foram obtidos comportamentos ôhmicos.	52
Tabela 4.8 Valores dos parâmetros A e B da equação de ajuste aos pontos experimentais obtidos para o valor da parte real da impedância da amostra analisada.	55
Tabela 4.9 Valores dos parâmetros A, B, C, D, E e F da equação de ajuste aos pontos experimentais obtidos para o valor da parte real da impedância da amostra analisada ao ar. .	57

Siglas e acrónimos

CEFITEC – Centro de Física e Investigação Tecnológica

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor

PAH – poli (cloreto de alilamina)

GO – Óxido de grafeno

CSO – Células solares orgânicas

ITO – Óxido de índio dopado com estanho

LUMO – *Lowest unoccupied molecular orbital*

BC – Banda de condução

HOMO – *Highest occupied molecular orbital*

BV – Banda de valência

LbL – *Layer-by-layer*

PVD – *Physical vapor deposition*

SEM – *Scanning Electron Microscopy*

Lista de Símbolos

A – Absorvância

I – Intensidade da radiação na amostra

I_0 – Intensidade de referência

d – Espessura

Z' – Parte real da impedância

Z'' – Parte imaginária da impedância

ω – Frequência angular

C – Capacidade

R – Resistência

R_s – Resistência de folha

Introdução

Atualmente vivemos num mundo completamente dependente do uso de combustíveis fósseis, como o carvão, o petróleo e o gás natural. Essa dependência manifesta-se nos mais diversos setores da sociedade, destacando-se, sobretudo, o setor energético.

A utilização deste tipo de combustíveis conduz a uma série de problemas inerentes à mesma. São recursos que são limitados, pelo que existe uma dificuldade cada vez maior em satisfazer as necessidades energéticas de uma população mundial em constante crescimento. Além disso, contribuem fortemente para o aumento da presença de gases de efeito de estufa no nosso planeta, o que, inevitavelmente, leva ao aquecimento global. Estas implicações representam, sem qualquer dúvida, uma perigosa ameaça para o desenvolvimento de uma sociedade global sustentável.

Neste sentido, é imperativo arranjar mecanismos para produzir e armazenar energia de forma eficiente e que tenha um impacto ambiental reduzido. A primeira estratégia para alcançar este objetivo passa pela obtenção de energia a partir de fontes renováveis, como o Sol, o vento e a água e eficazmente convertida em eletricidade ou combustível. É neste contexto que tem havido uma investigação cada vez mais intensa em matérias/soluções alternativas como as células solares e as células fotoeletroquímicas [1].

A área das células solares encontra-se em constante mutação desde a descoberta do efeito fotovoltaico em 1839, considerando-se a existência de quatro gerações distintas deste tipo de dispositivos, desde as células solares baseadas em silício até às células solares híbridas. Estas últimas aliam as valências dos materiais orgânicos com as dos materiais inorgânicos, para captarem e converterem a energia proveniente do Sol, e constituem o principal foco do presente trabalho.

Com este projeto de dissertação propõe-se, então, o desenvolvimento e caracterização de células com heterojunções híbridas para a captação de energia solar. Este trabalho surge na continuação de outros projetos desenvolvidos no grupo de Plasmas e Aplicações e no grupo de Sistemas Moleculares Funcionais do CEFITEC (Centro de Física e Investigação Tecnológica) pertencente ao Departamento de Física da FCT NOVA, nomeadamente, os trabalhos de Pedro Custódio [2] e Ivan Assunção [3], e visa melhorar a eficiência deste tipo de dispositivos, através da utilização de materiais e condições de deposição diferentes.

O presente documento encontra-se dividido em cinco capítulos. No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a temática das células solares, que compreende um estudo geral do tipo de células desenvolvidas até aos dias de hoje, bem como uma análise aos tipos de materiais utilizados no fabrico das mesmas. Este capítulo inclui, ainda, a apresentação da arquitetura dos dispositivos que se pretende desenvolver. No capítulo 3 são apresentados todos os materiais utilizados na preparação dos dispositivos, bem como as técnicas necessárias para a implementação desses mesmos dispositivos. Deste capítulo faz parte, ainda, uma descrição dos procedimentos experimentais usados para a caracterização das células fabricadas. No capítulo 4 são apresentados os resultados provenientes da caracterização dos três tipos de dispositivos desenvolvidos: $\text{FTO}/(\text{PAH}/\text{GO})_x/\text{TiO}_2/\text{Al}$, $\text{FTO}/(\text{PAH}/\text{GO})_x/\text{ZnO}/\text{Al}$ (em que x se refere ao número de bicamadas) e $(\text{PAH}/\text{GO})_{20}$, este último desenvolvido num substrato com elétrodos interdigitados de ouro. Por fim, o capítulo 5 engloba as principais conclusões retiradas do projeto realizado e algumas perspetivas futuras.

Revisão bibliográfica

Neste capítulo começa-se por apresentar, ainda que de forma sucinta, uma definição para as células solares e uma descrição de como surgiram. É, também, realizada uma análise aos tipos de células que têm vindo a ser desenvolvidas até hoje, sendo dada uma maior ênfase às células solares híbridas. Este capítulo engloba, ainda, uma revisão do tipo de materiais utilizados na produção deste tipo de dispositivos, terminando com a apresentação daquele que se pretende elaborar com este trabalho.

2.1. Células solares

As células solares correspondem a dispositivos que convertem a energia proveniente da radiação solar em energia elétrica, através do efeito fotovoltaico, sendo utilizados, na grande maioria dos casos, materiais semicondutores na sua produção. Em termos genéricos, esta conversão de energia baseia-se na absorção da energia de um fóton, com a formação de pares elétron-lacuna no semicondutor, e na separação dos portadores de carga, com base em junções p-n [4].

A história do desenvolvimento das células solares começou em 1839, quando Alexandre-Edmond Becquerel testemunhou o efeito fotovoltaico, ao revestir elétrodos de platina com cloreto de prata. Ao iluminar estes elétrodos, observou que eram geradas uma diferença de potencial e uma corrente elétrica entre os mesmos [5]. Em 1873, Willoughby Smith descobriu que, ao passar uma corrente elétrica por uma barra de selénio, a sua resistência diminuía quando a barra se encontrava exposta à luz. Este trabalho motivou W.G. Adams e R.E. Day a uma análise mais profunda deste fenómeno, tendo sido observado o efeito fotovoltaico em selénio sólido em 1877. Os projetos acima mencionados culminaram com a produção da primeira célula solar fotovoltaica funcional – constituída por selénio revestido com uma camada fina de ouro –, com uma eficiência inferior a 1%, por Charles Fritts, em 1883 [6]. Em 1904, Wilhelm Hallwachs apresentou, também, uma célula solar, com comportamento semicondutor, formada por cobre e óxido de cobre.

O grande marco no que ao desenvolvimento das células solares diz respeito ocorreu em 1954, com o anúncio da produção da primeira célula solar feita à base de silício realizada por um grupo de investigadores da *Bell Laboratories*. D.M. Chapin, S. Fuller e G. L. Pearson conseguiram alcançar uma eficiência de, aproximadamente, 6%, o que ultrapassava em larga escala

todos os projetos desenvolvidos até à altura, estando instaurada a primeira geração de células solares. Esta melhoria drástica na eficiência das células apenas foi alcançada devido a um estudo intensivo das propriedades destes dispositivos, particularmente, das junções p-n estabelecidas [7].

Como referido previamente, a formação de junções p-n é crucial para o funcionamento das células solares, permitindo a ocorrência do efeito fotovoltaico. Este tipo de junções é alcançado com a dopagem de uma parte de um material semicondutor (como por exemplo, o silício) com átomos de um dopante do tipo p e a outra parte desse mesmo material com átomos de um dopante do tipo n, criando, assim, duas regiões distintas.

A região do tipo n caracteriza-se por apresentar um número considerável de eletrões livres, sendo este número (e carga) igualado por iões positivos do dopante. De um modo análogo, a região do tipo p possui um determinado número de lacunas, e um igual número de iões negativos do dopante. Aquando da junção destes dois tipos de materiais, ocorre uma migração dos eletrões da região n para a região p, e uma migração das lacunas da região p para a região n. Este processo de difusão vai fazer com que haja uma acumulação de iões positivos e negativos na interface das duas regiões e, conseqüentemente, a criação de um campo elétrico intrínseco. Por sua vez, o campo elétrico originado faz com que os eletrões sejam atraídos para os iões positivos da região n e que as lacunas sejam atraídas para os iões negativos da região p, criando um fluxo com sentido oposto ao criado pela difusão (ver Figura 2.1).

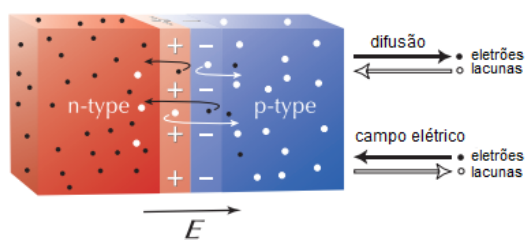


Figura 2.1 Movimento dos eletrões e lacunas devido à difusão e ao campo elétrico intrínseco (adaptado de [8]).

Estes movimentos contrários de eletrões e lacunas originam a designada região de depleção na interface dos dois materiais, onde o número de eletrões e lacunas móveis é reduzido. Embora esteja presente um campo elétrico, a região de depleção caracteriza-se, então, por ser altamente resistiva.

Quando uma célula de silício é exposta à luz, cada fóton incidente na região de depleção origina um par eletrão-lacuna que, devido ao campo elétrico intrínseco da célula, é separado. A separação destes portadores de carga origina uma diferença de potencial na própria célula, num processo denominado por efeito fotovoltaico.

Atualmente, os dispositivos de silício são os mais comuns, tendo sido alcançadas eficiências na ordem dos 26% [9]. Todavia, este tipo de células possui, ainda, elevados custos de produção, e processos de fabrico extremamente complexos. Além disso, existe o risco de diminuição da sua eficiência a temperaturas mais elevadas.

No sentido de contrariar as desvantagens inerentes às células de silício, surgem as células construídas com base em filmes finos. As células desta segunda geração caracterizam-se pelo uso de uma grande variedade de materiais, que lhes conferem características particulares, em termos de condutividade, eficiência e conservação de energia [10]. Desta forma, este tipo de células tem sido alvo de uma intensa investigação, havendo inúmeros projetos que se focam no seu aperfeiçoamento, podendo ser salientados aqueles que envolvem células com filmes de telureto de cádmio (CdTe) – eficiência de cerca de 21% – e células com filmes de arsenieto de gálio (GaAs) – eficiência de, aproximadamente, 29% [9]. Embora estes dispositivos sejam menos dispendiosos do que os tradicionais formados à base de silício, pecam por perdas na sua eficiência. Estas perdas podem ser explicadas dada a falta de qualidade dos filmes finos depositados, que leva a que haja uma recombinação dos pares elétron-lacuna [11].

A terceira geração de células fotovoltaicas surge numa tentativa de combinar cada uma das vantagens das duas gerações anteriores e de ultrapassar o limite de eficiência de Shockley-Queisser [11] (valor fixado em, aproximadamente, 30% para dispositivos baseados em junções p-n simples [12]). Esta terceira geração de dispositivos faz-se representar, fundamentalmente, por células solares orgânicas (CSO), células solares sensibilizadas por corante e, também, por células solares de perovskite. Este tipo de células apresenta diversas vantagens, das quais se podem destacar a facilidade dos processos de produção e o seu baixo custo. Porém, é de realçar que a este tipo de células estão associados certos problemas, que impedem a sua implementação a larga escala. Por exemplo, no que respeita às CSO e apesar de estudos recentes reportarem eficiências na ordem dos 16% [9], é crucial haver melhorias no âmbito da sua resposta espectral e na estabilidade dos dispositivos. Por outro lado, as células de perovskite têm captado a atenção da comunidade científica desde a sua introdução na literatura, em 2009, com uma eficiência de conversão fotoelétrica de, apenas, 3,8% [13]. Em 2017, foi reportado o máximo (até à data) de eficiência deste tipo de células: 23,7%. Embora, num curto período de tempo, tenha havido um aumento significativo da eficiência destas células, a sua instabilidade constitui, ainda, uma desvantagem muito limitativa para futuras aplicações [14]. Em anexo (Anexo A) é apresentada uma tabela da evolução da eficiência de diferentes tipos de células solares desenvolvidos até à data.

Outras estruturas de células solares que têm sido alvo de um intenso estudo, investigação e aperfeiçoamento são aquelas que utilizam tanto compostos orgânicos (polímeros, por exemplo) como compostos inorgânicos para a camada fotoativa, tirando proveito das valências que estes tipos de materiais podem oferecer. São as denominadas células solares híbridas.

Nos subcapítulos que se seguem, será feita uma análise mais profunda a este tipo de células fotovoltaicas.

2.2. Células solares híbridas

As células solares híbridas são consideradas a quarta geração de células fotovoltaicas. Como mencionado anteriormente, caracterizam-se pela utilização de compostos orgânicos e inorgânicos na sua camada fotoativa, combinando o baixo custo e flexibilidade de filmes finos poliméricos com a estabilidade de determinados nanomateriais, como as nanopartículas metálicas, os óxidos metálicos, o grafeno e os seus derivados [15]. De facto, a adição de materiais inorgânicos às CSO leva a que haja uma diminuição da degradação causada pela incidência de luz nos materiais que as constituem, contribuindo, então, para o aumento da estabilidade deste novo tipo de dispositivos.

Uma vez que os processos de produção destes compostos – em particular, os óxidos metálicos – permitem obter nanoestruturas bem organizadas, é possível produzir dispositivos cujas arquiteturas também possibilitam uma eficiente dissociação dos pares eletrão-lacuna e uma eficiente mobilidade eletrónica [16].

A grande maioria das células solares híbridas é produzida em substratos transparentes, nos quais a camada fotoativa se encontra entre os dois elétrodos. O ânodo corresponde, usualmente, a um filme fino de um óxido semiconductor transparente depositado sobre o substrato (normalmente vidro), como por exemplo, o óxido de estanho dopado com índio (ITO) ou o óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e tem como função a coleção das lacunas provenientes da dissociação dos pares eletrão-lacuna. Por sua vez, o cátodo é, geralmente, um metal com baixa função de trabalho – como por exemplo, o alumínio – e é usado para coletar os eletrões provenientes da referida dissociação.

Ao contrário do que ocorre nas células solares exclusivamente inorgânicas (por exemplo, as células fotovoltaicas de silício), em que quando um fóton é absorvido dá-se a formação de um par eletrão-lacuna com uma força de interação reduzida, nas células híbridas formam-se excitações, que correspondem a pares eletrão-lacuna nos quais existe uma força eletrostática considerável. Tal deve-se, fundamentalmente, às baixas constantes dielétricas dos semicondutores orgânicos.

Neste sentido, quando a radiação atinge a camada fotoativa dos dispositivos, e ocorre a formação de excitações, é necessária uma força que promova a sua dissociação, para que sejam gerados portadores de carga livres. Tendo em conta que a formação de excitações pode ocorrer tanto no material doador de eletrões como no material aceitador, duas condições são requeridas para que a separação dos mesmos se efetive.

Assim, caso o fóton seja absorvido no doador, a força necessária para que ocorra a dissociação do excitão gerado resulta da diferença de energia entre a orbital molecular desocupada de menor energia (LUMO, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*) do doador e a banda de condução (BC) do aceitador. Por outro lado, caso a absorção do fóton aconteça no material aceitador, a separação dos elétrons e das lacunas dá-se devido à diferença de energia entre a orbital molecular ocupada de maior energia (HOMO, do inglês *highest occupied molecular orbital*) do doador e a banda de valência (BV) do aceitador [16]. Em qualquer uma das circunstâncias, a dissociação excitônica ocorre sempre na interface entre o material doador e o material aceitador. Na Figura 2.2 é apresentado um esquema do princípio de funcionamento das células solares híbridas.

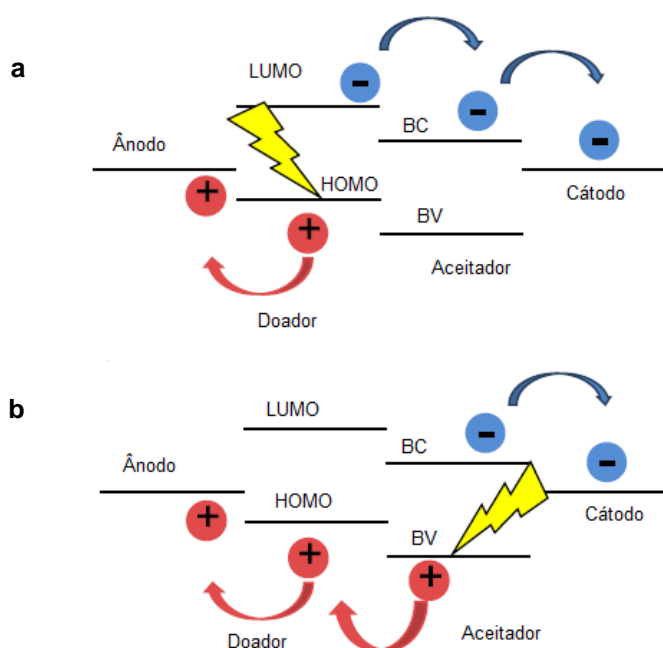


Figura 2.2 Princípio de funcionamento de uma célula solar híbrida quando a absorção do fóton ocorre no doador (a) e quando a absorção do fóton ocorre no aceitador (b) (adaptado de [16]).

Se o fóton incidente foi absorvido no material doador, e após a difusão do excitão gerado até à interface doador-aceitador e a separação dos elétrons e das lacunas, os primeiros são transferidos para o material aceitador, e são coletados pelo cátodo. As lacunas geradas mantêm-se no doador, sendo transportadas ao longo do material orgânico até atingirem o ânodo (Figura 2.2 (a)). Se a radiação incidente for absorvida no aceitador, as lacunas provenientes da separação dos excitões são transferidas para o doador, e são transportadas ao longo do dispositivo até ao ânodo. Por sua vez, os elétrons mantêm-se no material aceitador, e são transportados até ao cátodo (Figura 2.2 (b)) [16]. Em ambas as situações, o transporte dos elétrons e das lacunas para o cátodo e para o ânodo, respetivamente, dá-se devido à diferença de energia potencial causada pela diferença das funções de trabalho dos dois elétrodos [17].

O bom funcionamento de uma célula solar híbrida depende, então, de todos os processos descritos acima. Desta forma, a difusão dos excitões ao longo dos dispositivos, a sua dissociação e o transporte das cargas livres para os elétrodos têm uma enorme influência na eficiência deste tipo de células [18].

Neste sentido, e dado que a dissociação excitónica ocorre sempre na interface doador-aceitador, a arquitetura da camada fotoativa desempenha um papel crucial para que este tipo de células solares possua uma boa eficiência. Considerando que o comprimento de difusão de cada excitão não ultrapassa 20 nm na maioria dos semicondutores orgânicos, as arquiteturas em bicamada são bastante limitadas, uma vez que apenas existe uma única interface onde pode ocorrer a separação dos eletrões e das lacunas. No entanto, se os materiais aceitador e doador forem organizados segundo uma heterojunção em *bulk*, na qual estes se encontram “misturados”, a área de interface onde ocorre a dissociação aumenta consideravelmente, o que promove uma eficiente separação de cargas. Na Figura 2.3 (a) e (b) estão presentes estes dois tipos de estruturas comumente utilizadas na camada fotoativa dos dispositivos solares híbridos [14, 16, 18].

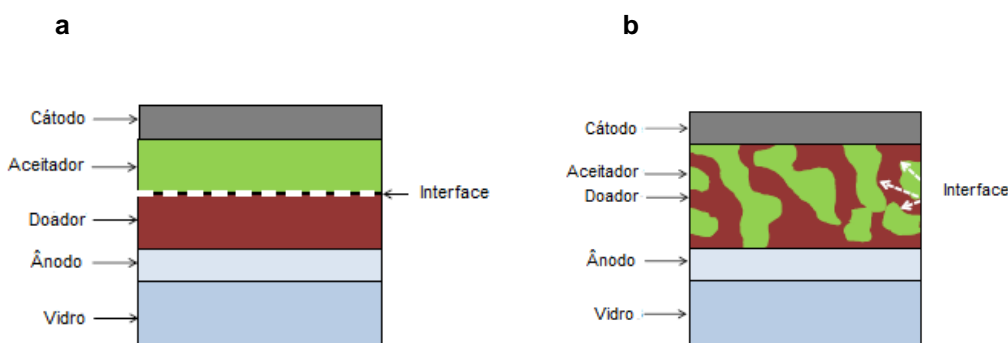


Figura 2.3 Arquitetura de uma célula solar híbrida: heterojunção em bicamada (a) e heterojunção em *bulk* (b) (adaptado de [16]).

2.3. Materiais para células solares híbridas

2.3.1. Polímeros e polímeros conjugados

Os polímeros são moléculas de grandes dimensões, que resultam da ligação química de outras moléculas mais pequenas (monómeros). Possuem diversas características físicas e químicas que lhes conferem algumas vantagens, quando comparados com materiais inorgânicos e moléculas de dimensões inferiores, como por exemplo, boa flexibilidade, baixa densidade e facilidade de produção (à qual estão associados custos reduzidos). Porém, até à década de 70 do século XX, os polímeros eram considerados, usualmente, materiais isoladores, incapazes de conduzir eletricidade ou de absorver radiação solar [19, 20, 21].

Em 1977, um projeto levado a cabo por Shirakawa *et al*, no qual o polímero poliacetileno (PA) foi dopado com iodo e foram medidas condutividades na ordem de 38 S.cm^{-1} , levou à descoberta de uma nova classe de materiais: os polímeros conjugados [22].

Esta descoberta fez com que o interesse e investigação neste meio aumentasse consideravelmente, pelo que os polímeros conjugados possuem, nos dias de hoje, inúmeras aplicações, nomeadamente na área da optoeletrónica, com o desenvolvimento de díodos emissores de luz poliméricos (PLEDs, do inglês, *Polymer Light-emitting Diodes*), de transístores orgânicos de efeito de campo (OFETs, do inglês, *Organic Field-effect Transistors*) e de células solares poliméricas [20, 21].

Tal aplicabilidade dos polímeros conjugados pode ser justificada pela alternância de ligações químicas simples (σ) e duplas (σ e π) ao longo de toda a cadeia, sendo que a ligação π é a principal responsável pelas propriedades que estes materiais possuem. Quando estes polímeros apresentam cadeias bastante longas, ocorre uma deslocalização das orbitais ligantes (π) e anti-ligantes (π^*), o que promove o aparecimento de bandas de energia, uma totalmente preenchida por eletrões, e outra com os estados eletrónicos desocupados [23]. As referidas bandas são análogas às bandas de valência e de condução dos semicondutores inorgânicos, daí que estes materiais sejam frequentemente designados semicondutores orgânicos.

2.3.1.1. Polieletrólitos conjugados

Como referido acima, desde a descoberta de Shirakawa *et al* que os polímeros conjugados têm sido alvo de um intenso estudo, com o objetivo de tirar o melhor proveito das propriedades que estes materiais podem oferecer. Um dos avanços mais promissores foi alcançado por Wudl *et al*, em 1987, com a descoberta de polímeros condutores solúveis em água, designados polieletrólitos conjugados [24].

Os polieletrólitos constituem polímeros nos quais alguns dos seus monómeros são sais de grupos iónicos e não-metálicos. Esta particularidade faz com que, quando em solução, os referidos grupos sejam parcialmente ionizados. Dado que nem todos os monómeros sofrem ionização, existem diversas densidades de carga ao longo de toda a cadeia polimérica do polieletrólito [25].

Considerando que o polímero ionizado pode conter cargas positivas ou negativas, os polieletrólitos podem ser classificados como catiónicos ou aniónicos, respetivamente. Isto faz com que seja possível estabelecer uma interação electrostática entre polieletrólitos com cargas opostas, sendo esta interação o fundamento da técnica de produção de filmes finos camada por camada (*layer-by-layer*) (explicação da técnica no subcapítulo 3.2.1. da presente dissertação).

Servindo este propósito, são frequentemente utilizados como polieletrólitos catiónicos o PAH (poli (cloreto de alilamina)), o PDAC (poli (cloreto de dimetildialilamónia)) e o PEI (poli (etilenoimina)) e como polieletrólitos aniônicos o PVS (poli (ácido de vinilsulfónico)), PSS (poli (estireno sulfonato de sódio)) e o PAA (poli (ácido acrílico)) [25].

2.3.2. Óxido de grafeno

Desde a sua descoberta em 2004 que o grafeno tem vindo a revolucionar inúmeras áreas da ciência e da tecnologia. É uma forma bidimensional (2D) alotrópica do carbono, sendo constituído por uma única camada de átomos de carbono organizados numa rede hexagonal de grafite, e possui características eletrónicas, mecânicas, óticas e térmicas excecionais, que justificam a sua crescente utilização nos mais diversos ramos da ciência [26].

A elevada condutividade elétrica – cerca de 10^6 S.cm^{-1} – e a sua flexibilidade fazem com que, atualmente, o grafeno tenha vindo a substituir materiais como o óxido de estanho dopado com índio (ITO) e o óxido de estanho dopado com flúor (FTO), como elétrodo transparente, nas áreas da optoeletrónica e da energia fotovoltaica. Além disso, a sua elevada mobilidade de cargas – aproximadamente, $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ – contribuiu para o aumento do protagonismo deste novo material na área do desenvolvimento de células solares [27].

A investigação que tem vindo a ser feita sobre o grafeno engloba inúmeras vertentes, sendo que uma delas encontra-se relacionada com estudo do óxido de grafeno (GO, do inglês *Graphene Oxide*). O GO corresponde a uma única camada de óxido de grafite, com a espessura de um átomo. É produzido através da oxidação da grafite, seguindo-se, posteriormente, a fase de dispersão e esfoliação em água ou em outros solventes orgânicos [26].

A estrutura do GO não é consensual, e têm vindo a ser propostos diversos modelos sobre a mesma ao longo dos anos. Porém, todos os modelos existentes até à data reconhecem a existência de grupos funcionais oxigenados, sendo estes maioritariamente grupos hidroxilo (OH) e epóxido (–O–) no plano basal, com a presença de grupos carboxilo (COOH) e carbonilo (C=O) nas extremidades [26]. Na Figura 2.4 está presente um esquema do modelo estrutural do grafeno e do óxido de grafeno.

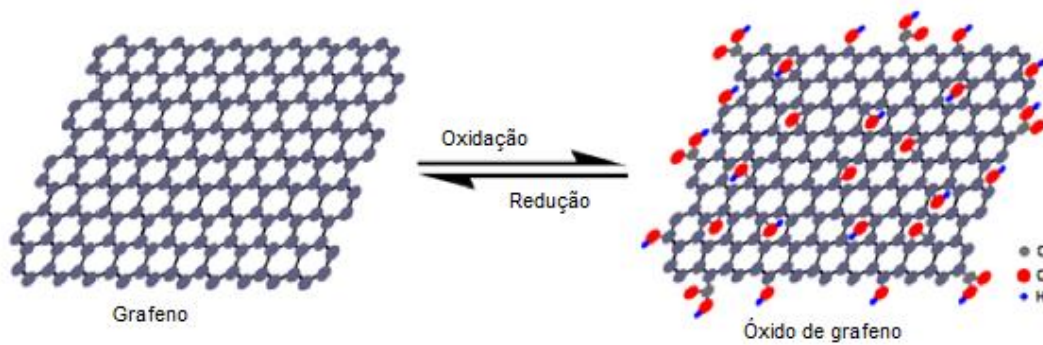


Figura 2.4 Modelo estrutural do grafeno e do óxido de grafeno (adaptado de [26]).

O GO é considerado eletricamente isolante, possuindo uma resistência de folha R_s de, aproximadamente, $10^{12} \Omega/\text{sq}$. Porém, a sua composição química pode ser alterada química, térmica ou eletroquimicamente, com a manipulação minuciosa dos processos de oxidação ou redução. Assim, é possível alcançar um controle da sua estrutura, o que possibilita a alteração do comportamento deste material, de isolante para semicondutor ou até para semimetal. Estas alterações nas propriedades do GO, em particular no que respeita à sua condutividade, fazem com que seja bastante apelativo para aplicações eletrônicas ou optoeletrônicas – nas quais se inserem as células solares [26, 27].

2.3.3. Óxidos metálicos

Devido às suas propriedades magnéticas, eletrônicas e óticas, e também, pelos diferentes graus de oxidação que podem apresentar, os óxidos metálicos têm vindo a ser considerados como excelentes candidatos para uma grande variedade de aplicações, desde a sua utilização em células eletroquímicas, em dispositivos optoeletrônicos e em dispositivos fotovoltaicos [28]. Nos subcapítulos que se seguem é feita uma breve revisão sobre o dióxido de titânio (TiO_2) e sobre o óxido de zinco (ZnO), os dois óxidos metálicos utilizados neste projeto de dissertação.

2.3.3.1. Dióxido de titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio é um semicondutor inorgânico, e existe na Natureza em três formas cristalinas distintas: rutilo, que corresponde a uma fase estável, anatase e *brookite*, que correspondem a fases metaestáveis [28].

Recentemente, este material tem sido alvo de um intenso estudo e investigação, sobretudo, na sua utilização em filmes finos, dado o enorme potencial que apresenta nas mais diversas áreas, das quais se podem destacar as áreas da fotocatalise, sensores, condensadores e células solares [29].

Do leque de aplicações que os filmes finos de TiO_2 possuem, a maioria recorre ao dióxido de titânio na fase de anatase dada a sua estabilidade a baixas temperaturas, e à sua capacidade de gerar pares elétron-lacuna quando irradiado. No entanto, dado o seu *band gap* de 3 eV, a radiação necessária para gerar estes pares encontra-se na região do ultravioleta, o que para o caso das células solares não é muito vantajoso, visto que o Sol emite mais energia na região do visível [29].

2.3.3.2. Óxido de zinco (ZnO)

O óxido de zinco é um semicondutor inorgânico do tipo p que possui características físicas e químicas únicas. Entre essas propriedades, é relevante referir a sua elevada estabilidade química, mecânica e térmica e a boa capacidade de absorver radiação das diferentes regiões do espectro eletromagnético. Tudo isto torna este material bastante atrativo para aplicações nos ramos da eletrônica, optoeletrônica e tecnologia laser [30, 31].

O ZnO possui um *band gap* de 3.37 eV, e os filmes finos deste material caracterizam-se por uma elevada condutividade e alta permeabilidade à radiação visível, podendo ser utilizados na produção de elétrodos permeáveis à luz em baterias solares ou como elétrodo transparente em diversos equipamentos fotovoltaicos [31]. Neste trabalho, recorreu-se ao óxido de zinco como material aceitador de elétrons nas células solares desenvolvidas.

2.4. Células solares híbridas desenvolvidas

A estrutura das células solares de heterojunções híbridas desenvolvidas neste projeto de dissertação encontra-se representada na Figura 2.5.

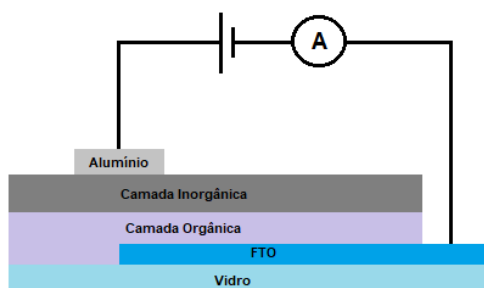


Figura 2.5 Estrutura dos dispositivos solares de heterojunções híbridas desenvolvidos e esquematização do circuito usado para a caracterização elétrica dos mesmos.

Como é visível na Figura 2.5, as células solares foram desenvolvidas utilizando substratos de vidro com FTO (óxido de estanho dopado com flúor). A camada orgânica é constituída por filmes de PAH/GO depositados através do método *layer-by-layer*, e o arranjo destes materiais assemelha-se a uma heterojunção em *bulk*. A camada inorgânica foi depositada por pulverização catódica, sendo formada por TiO₂ ou ZnO. O eletrodo de alumínio – com uma função de trabalho de, aproximadamente, 4,1 eV – corresponde ao cátodo e foi depositado por evaporação térmica. Por fim, é importante referir que parte da camada orgânica e parte da camada inorgânica foram removidas, de forma a ser possível a caracterização elétrica dos dispositivos, usando o FTO como ânodo, e cuja função de trabalho é de 5 eV.

Materiais e métodos experimentais

No capítulo que se segue serão descritos todos os materiais e métodos experimentais utilizados no fabrico dos dispositivos propostos, nomeadamente, as técnicas usadas na deposição dos filmes finos para a camada fotoativa (orgânica e inorgânica) e para o eléctrodo. Serão, também, apresentadas as técnicas de caracterização dos dispositivos respeitantes à sua morfologia e propriedades eléctricas.

3.1. Materiais

3.1.1. Substratos

Para o fabrico das células solares em estudo neste projeto recorreu-se a substratos de vidro com um filme de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), com as dimensões desejadas (39 mm x 15 mm), que foram adquiridos à empresa Solaronix.

De forma a impedir o contacto entre os eléctrodos dos dispositivos, foi removida em todos os substratos, uma porção do filme de FTO – aproximadamente 10 mm x 15 mm – usando uma solução de zinco (Zn) com ácido clorídrico (HCl). A solução foi aplicada à área desejada dos substratos, tendo um período de atuação de cerca de 24 horas.

Após a remoção de parte do filme de FTO, os substratos foram lavados abundantemente com acetona (CH_3COCH_3), isopropanol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) e água ultra-pura (água *Milli-Q* da *Millipore Corporation*, resistividade 18,2 M Ω .cm a 25°C), sendo, posteriormente, secos com um jato moderado de azoto industrial.

Para além dos substratos de vidro com FTO, foram usados substratos de vidro com eléctrodos interdigitados de ouro, que foram adquiridos à *Metrohm DropSens* – com dimensões: 22,8 mm de comprimento, 7,6 mm de largura e 0,7 mm de espessura –, para a caracterização das propriedades eléctricas da camada orgânica dos dispositivos, através de espectroscopia de impedância e curva característica I(V). Estes eléctrodos interdigitados (IDE – *interdigitated electrodes*), são constituídos por duas bandas que terminam numa zona de “dedos” interpostos. De salientar, que os substratos utilizados têm IDE com espaçamento entre dedos de 10 μm (referência G-

IDEAU10). Antes da utilização destes suportes, os mesmos foram lavados usando etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), e secos com jato de azoto.

3.1.2. Polieletrólitos

3.1.2.1. Poli (cloreto de alilamina) (PAH)

O poli (cloreto de alilamina) (PAH; peso molecular médio $M_w = 50\,000\text{-}65\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) corresponde a um polieletrólito catiónico, cuja estrutura molecular se encontra representada na Figura 3.1. Este polímero apresenta duas bandas de absorção, uma a 118 nm e outra a 156 nm. Esta última é justificada pela ocorrência de transições eletrónicas no grupo NH_3^+ que constitui o PAH [32].

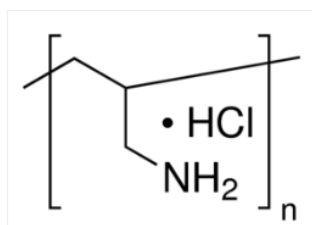


Figura 3.1 Estrutura molecular do PAH [33].

O PAH utilizado neste trabalho foi adquirido à empresa *Sigma-Aldrich* (N.º Catálogo: 283215), tendo sido preparada uma solução aquosa com a concentração de 10^{-2} M. Para tal, foram adicionados 0,0234 g de PAH a um balão volumétrico de 25 mL, perfazendo o restante volume com água ultra-pura.

A ficha de segurança deste material (Anexo B) informa que o mesmo é nocivo, tanto por ingestão como por inalação, podendo causar irritações na pele e nos olhos. Desta forma, proteção ocular e facial, bata e luvas tornam-se necessárias aquando da sua utilização.

3.1.2.2. Óxido de grafeno (GO)

Neste trabalho, recorreu-se a uma solução aquosa de óxido de grafeno (GO) como polieletrólito aniónico. A estrutura molecular deste composto está representada na Figura 3.2. O GO apresenta duas bandas de absorção características, tal como explicitado na literatura [34]. A primeira centra-se nos 232 nm, e deve-se a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ nas ligações C - C. A segunda encontra-se nos 298 nm, e pode ser justificada pela ocorrência de transições $n \rightarrow \pi^*$ nas ligações C = O.

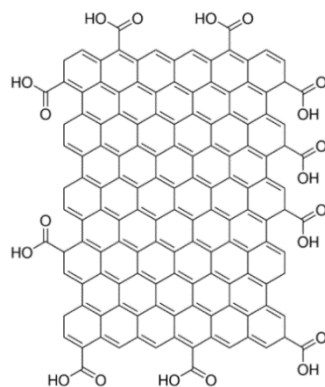


Figura 3.2 Estrutura molecular do GO [35].

A solução aquosa de GO utilizada foi adquirida à empresa *Sigma-Aldrich* (N.º Catálogo: 777676), possuindo uma concentração de 4 mg/mL. A solução de GO usada para a produção dos dispositivos foi elaborada adicionando 0,5 mL da solução aquosa de GO a 24,5 mL de água ultra-pura, obtendo-se uma concentração final de $0,5 \times 10^{-2}$ M.

Tendo por base o Regulamento (CE) No. 1272/2008, este composto não é considerado perigoso. No entanto, de acordo com a ficha de segurança do mesmo (Anexo C), o uso de proteção ocular, luvas e roupa impermeável é aconselhado.

3.2. Métodos de deposição de filmes finos

Os filmes de PAH/GO – camada orgânica – foram produzidos com recurso à técnica *layer-by-layer* (LbL), enquanto que os filmes de dióxido de titânio (TiO_2) e de óxido de zinco (ZnO) – camada inorgânica – foram depositados através da técnica de pulverização catódica (*sputtering*). Por sua vez, através da evaporação térmica resistiva, foi possível fazer a deposição do eletrodo de alumínio. Na secção que se segue é apresentada uma breve descrição destes métodos.

3.2.1. Deposição de filmes finos pela técnica *layer-by-layer* (LbL)

A técnica LbL foi, originalmente, desenvolvida por Iler et al. em 1966, o qual demonstrou que seria possível a produção de filmes finos de espessura uniforme e controlável, ao fazer a deposição alternada de camadas de partículas carregadas positiva e negativamente sobre um substrato de vidro [36]. Enquanto que Iler desenvolveu este processo recorrendo a materiais como a sílica e o óxido de alumínio, Decher, em 1992, fez uso de polieletrólitos para a produção de filmes finos com estrutura em camadas [37].

A metodologia descrita por Decher envolve a imersão de um substrato sólido, cuja superfície está carregada positivamente, numa solução que contém um polieletrólito aniónico.

Desta forma, e dadas as cargas opostas, é promovida a adsorção de uma camada do polianião, invertendo a carga superficial. Esta inversão vai possibilitar uma nova imersão do substrato, desta vez numa solução aquosa com o polieletrólito catiónico, havendo a adsorção de uma camada do policatião. Na Figura 3.3 encontra-se um esquema ilustrativo de um processo genérico da técnica LbL.

Como referido anteriormente, os filmes de PAH/GO foram produzidos recorrendo a esta técnica. Para tal, e após o processo de lavagem descrito anteriormente, os substratos foram mergulhados numa solução aquosa de PAH durante 60 s. De seguida, ocorre a etapa de lavagem, na qual os substratos são imersos em água ultra-pura durante 10 s, aproximadamente. Esta etapa é bastante útil, uma vez que permite a remoção do excesso de polieletrólitos que não foram adsorvidos [38]. Depois da lavagem, o substrato é imerso numa solução de GO, durante 60 s. Após este período de tempo, é realizada uma nova etapa de lavagem, e uma posterior secagem com um jato de azoto. O ciclo apresentado representa a formação de uma bicamada, podendo ser repetido consoante o número de bicamadas pretendido.

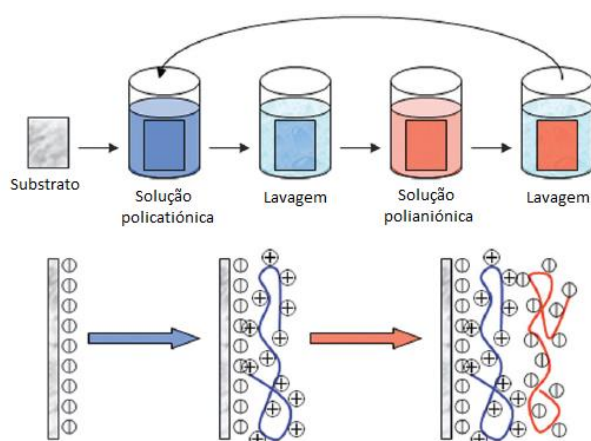


Figura 3.3 Procedimento experimental da técnica LbL (adaptado de [39]).

Este procedimento experimental apresenta inúmeras vantagens, das quais se pode destacar o facto de a adsorção verificada ser independente da tipologia e dimensão do substrato, havendo um aumento linear da espessura do filme com o número de bicamadas adsorvidas [38]. Todavia, a imersão do substrato nas soluções com os polieletrólitos vai provocar a contaminação das mesmas. Tendo isto em consideração, as soluções de PAH e GO foram substituídas a cada dez bicamadas e as soluções de lavagem a cada cinco.

3.2.2. Deposição de filmes finos por pulverização catódica DC (*sputtering*)

A pulverização catódica é um processo de deposição física a partir da fase de vapor (PVD, do inglês *Physical Vapor Deposition*), no qual ocorre a ejeção de átomos da superfície de um determinado material (designado por alvo) através do seu bombardeamento com partículas energéticas, neste caso, íons positivos.

Os íons referidos provêm da ionização de um gás (neste projeto foi utilizado O_2) contido no interior de uma câmara em vácuo. Esta ionização é alcançada através de uma descarga DC luminescente, quando é aplicada uma diferença de potencial suficientemente elevada entre o alvo – cátodo – e o porta-substratos – ânodo. Os íons do gás são acelerados em direção ao alvo, e os elétrons em direção ao porta-substratos. Os primeiros, ao colidirem elasticamente com o cátodo, promovem a remoção de átomos da sua superfície, que por sua vez são projetados em todas as direções, e são depositados em todos os obstáculos, incluindo a superfície do substrato. Os elétrons resultantes da ionização, ao serem acelerados em direção ao ânodo, colidem com os átomos do gás presente na câmara, levando a um novo processo de ionização e, por conseguinte, à formação de elétrons secundários. Este processo de multiplicação de elétrons permite atingir uma descarga autossustentada, levando à formação de plasma.

O plasma corresponde a um estado da matéria no qual o número de portadores de carga não é desprezável, o que o torna eletricamente condutor e, portanto, influenciável por campos eletromagnéticos. Tendo isto em consideração, e com o intuito de aumentar a eficiência da descarga, foi utilizado um cátodo magnetrão planar cilíndrico, que no equipamento usado corresponde a um conjunto de magnetos permanentes de neodímio-ferro-boro (NdFeB), presentes atrás do alvo. Estes magnetos “obrigam” a que os elétrons descrevam uma trajetória helicoidal em torno das linhas do campo magnético (Figura 3.4), aumentando a probabilidade de colisão dos mesmos com os átomos do gás, e conseqüentemente, a sua taxa de ionização. Por outro lado, este confinamento eletrônico possibilita a prevenção da ocorrência de dano no substrato, causado pelo impacto direto dos elétrons.

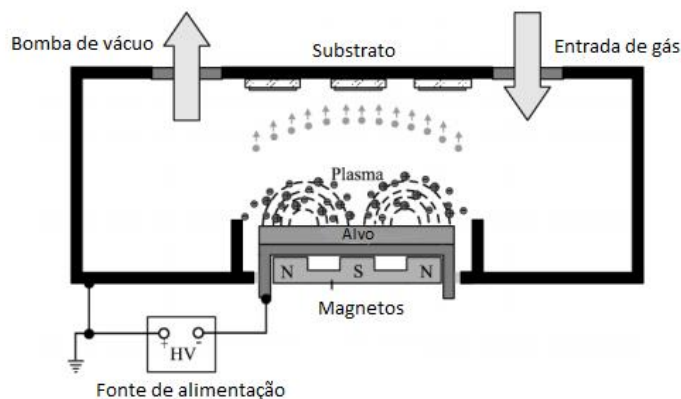


Figura 3.4 Representação do funcionamento do cátodo magnetrão usado (adaptado de [40]).

Como mencionado acima, recorreu-se à técnica de pulverização catódica assistida por cátodo magnetron para proceder à deposição de filmes finos de TiO_2 e de ZnO sobre os substratos de vidro com FTO. Para tal, utilizou-se o sistema de deposição presente no Laboratório de Plasmas e Aplicações do Centro de Física e Investigação Tecnológica (CEFITEC) da FCT NOVA. Uma fotografia do equipamento é apresentada na Figura 3.5.



Figura 3.5 Equipamento de pulverização catódica do Laboratório de Plasmas e Aplicações.

Como é possível observar na Figura 3.5, o equipamento é constituído por uma câmara - no interior da qual se encontram o cátodo magnetron, um porta-substratos e um *shutter* -, a qual é colocada em vácuo, de forma a que as partículas ejetadas do alvo não reajam com gases presentes no seu interior. Neste sentido, e para atingir as pressões pretendidas, o sistema é composto por uma bomba rotatória *Edwards E2M18* (responsável pelo vácuo primário), uma bomba turbomolecular *Pfeiffer TMH 1001 P* (responsável pelo alto-vácuo) e uma unidade de medida de pressão *Balzers TPG 300*, a qual indica a pressão no interior da câmara, recorrendo a dois sensores, um do tipo *Pirani* e outro do tipo *Penning*.

Deste sistema faz ainda parte uma fonte de tensão *Huttinger PFG 10 000 DC*, necessária para a aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e a própria câmara (ligada à terra), responsável pela ionização do gás introduzido e conseqüente formação do plasma. Com o intuito de prevenir danos ao cátodo - pela aceleração dos iões na sua direção - este encontra-se revestido por uma blindagem, também ela ligada à terra.

No trabalho desenvolvido, foram utilizados alvos de titânio e de zinco (Goodfellow; 99,99%) para a deposição dos filmes finos de TiO₂ e de ZnO, respetivamente. Para tal, o sistema foi preparado para um processo de descarga reativa, em que os átomos removidos do alvo reagem com o gás introduzido na câmara, neste caso, o oxigénio (Gás Piedense, 99,99%). No parágrafo que se segue, serão descritas todas as etapas necessárias para que estas deposições ocorram.

Primeiramente, as amostras com os filmes de PAH/GO foram colocadas no porta-substratos – situado a, cerca de, 10 cm do cátodo. A câmara e a válvula de escape foram fechadas e a válvula de gaveta aberta. Com a bomba rotatória em funcionamento foi possível atingir uma pressão na ordem dos 10⁻² mbar no interior da câmara, possibilitando a ligação da bomba turbomolecular e alcançar pressões na ordem de 10⁻⁵ mbar a 10⁻⁶ mbar.

Atingido o alto-vácuo, procedeu-se à etapa de limpeza do alvo, sendo este um processo bastante importante, dado que permite a remoção dos óxidos presentes no alvo, que se formam quando este entra em contacto com a atmosfera. Assim, a válvula de gaveta foi parcialmente fechada e foi aberta a válvula de agulha que controla o fluxo de entrada de argon (Air Liquid, 99,99%) para o interior da câmara. Com o *shutter* posicionado entre as amostras e o cátodo, a fonte de tensão foi ligada, tendo sido aplicada uma potência suficientemente elevada para que ocorresse uma descarga, durante um minuto.

Dada por finalizada a limpeza do alvo, a fonte de tensão foi desligada e a válvula de entrada de argon fechada, abrindo-se, de seguida, a válvula de controlo de entrada de oxigénio. Tendo sido atingida a pressão de trabalho pretendida, a fonte de tensão foi novamente ligada, e o *shutter* desviado, dando-se início à deposição dos filmes (ou de dióxido de titânio ou de óxido de zinco). Passado o tempo de deposição definido previamente, foi desligada a fonte de tensão DC, fechadas as válvulas de entrada de oxigénio e de gaveta e desligada a bomba turbomolecular e aberta a válvula de escape de forma a colocar a câmara à pressão atmosférica.

Os parâmetros experimentais utilizados na deposição de TiO₂ e de ZnO sobre os substratos de vidro com filmes de PAH/GO foram diferentes e encontram-se sumarizados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Parâmetros usados para o processo de produção de filmes finos de TiO₂ e de ZnO.

		Alvo	
		Titânio	Zinco
Limpeza	Pressão de limpeza da câmara (mbar)	2×10^{-5}	2×10^{-5}
	Pressão de limpeza do alvo (mbar)	2×10^{-2}	5×10^{-2}
	Potência (W)	580	300
	Tensão (V)	361	423
	Corrente (A)	1,58	0,70
	Duração (min)	1	1
Deposição	Pressão de trabalho (mbar)	2×10^{-2}	5×10^{-2}
	Potência (W)	520	300
	Tensão (V)	458	427
	Corrente (A)	1,14	0,70
	Duração (min)	25	30

Estes parâmetros de deposição foram escolhidos tendo em conta estudos realizados pelo grupo onde este projeto foi desenvolvido.

3.2.3. Deposição de elétrodos de alumínio por evaporação térmica

Tal como mencionado em 3.2., recorreu-se à técnica de evaporação térmica para proceder à deposição de um eletrodo de alumínio em todos os dispositivos produzidos e caracterizados no Capítulo 4.

Em termos genéricos, este processo de deposição física a partir da fase de vapor consiste na sublimação de um determinado material para um substrato, onde condensa e forma um filme fino. Assim, o sistema de pulverização catódica descrito no subcapítulo anterior foi adaptado, possibilitando, então, a deposição de filmes através desta técnica.

Antes de se dar início ao processo, é necessário colocar a câmara do sistema em alto-vácuo. Usando esta gama de pressões como pressão de trabalho é extremamente vantajoso, dado que permite o aumento do livre percurso médio das partículas do material a depositar – obtendo-se filmes mais uniformes, com menos irregularidades e impurezas - e uma diminuição do seu ponto de sublimação. Nos parágrafos que se seguem serão descritas todas as etapas que esta técnica engloba.

Primeiramente, foram cortados pequenos segmentos de alumínio de elevada pureza (aproximadamente, 99,5%, adquirido à *Advent Research Materials*), tendo estes sido enrolados em torno de uma resistência de tungsténio presente no interior da câmara do sistema de deposição. Foi utilizada uma resistência de tungsténio dado que este material apresenta o ponto de sublimação mais elevado de todos os metais, sendo este de 3410°C .

As amostras com os filmes orgânicos e inorgânicos foram colocadas num porta-amostras situado a aproximadamente dez centímetros do filamento de tungsténio. A câmara foi encerrada, juntamente com as válvulas de escape, e a válvula de gaveta foi aberta, dando-se início ao processo de evacuação. Neste sentido, a bomba rotatória foi iniciada, e quando se atingiu uma pressão de, aproximadamente, 10^{-2} mbar, foi ligada a bomba turbomolecular, que permitiu obter uma pressão na ordem de 10^{-5} mbar no interior da câmara.

Estando a câmara em alto-vácuo, foi ligada a fonte que fornece corrente elétrica à resistência de tungsténio, que por efeito de Joule, vai libertar calor e promover o aquecimento dos filamentos de alumínio. A corrente elétrica foi aumentada gradualmente até se observar a fusão do material (e conseqüente evaporação) e, para todas as deposições, o valor registado de corrente encontrava-se entre 40 A e 50 A. O tempo de deposição para todas as amostras foi de 1 minuto e 30 segundos. Passado este período, a fonte foi desligada, e a câmara foi colocada à pressão atmosférica, num processo gradual, controlando a abertura da válvula de escape, para que os filmes arrefeçam lentamente até à temperatura ambiente.

3.3. Técnicas de caracterização

3.3.1. Espectrofotometria ultravioleta-visível (UV-Vis)

A absorção de radiação visível e ultravioleta está associada à excitação de elétrons, tanto em átomos como em moléculas, de estados energéticos mais baixos para estados energéticos mais elevados. Tal significa que um elétron sofre uma transição de uma orbital ocupada (orbitais π ou σ) para uma orbital anti-ligante (como por exemplo, π^* ou σ^*).

Os espectrofotômetros de UV-Vis podem ser utilizados para medir a absorvância de radiação UV e de luz visível de uma amostra, quer para um comprimento de onda específico, quer para uma gama de comprimentos de onda. Para cada comprimento de onda, a intensidade de radiação que passa tanto na amostra (I) como numa referência (I_0) é medida. Se I for inferior a I_0 significa que parte desta radiação foi absorvida [41]. A absorvância está relacionada com I e com I_0 sendo dada pela seguinte equação:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (3.1)$$

Esta técnica é usada para caracterizar amostras tanto de uma forma quantitativa como qualitativa. Assim, e dadas as bandas de absorção do óxido de grafeno (explícitas em 3.1.2.2.), seria possível calcular a quantidade de GO adsorvida nos substratos ao fim de cada deposição. Todavia, a utilização de substratos de vidro com FTO não permitiu que este tipo de estudo fosse realizado. Assim, recorrendo à espectrofotometria UV-Vis, apenas foi possível verificar se o aumento da absorvância das amostras era linear com o aumento do número de bicamadas depositadas. Este aspeto será explicado com maior detalhe no capítulo 4 da presente dissertação.

Para todos os substratos com filmes de PAH/GO foram obtidos espectros de absorvância, entre 300 nm e 850 nm, e com resolução de 0,5 nm, com recurso a um espectrofotómetro *Shimadzu UV-2101PC*.

Este aparelho constitui um espectrofotómetro de duplo feixe (um para a amostra e outro para a referência), e possui duas fontes de radiação: uma lâmpada de tungsténio responsável pela emissão de luz visível e uma lâmpada de deutério responsável pela emissão de radiação UV. A radiação eletromagnética proveniente destas fontes é colimada e passa por um monocromador de forma a que apenas radiação com um determinado comprimento de onda seja dividida por um *beam splitter*, com uma parte do feixe a incidir na amostra e a outra na referência

escolhida. As respectivas intensidades são medidas por um fotodetector, e utilizando um *software* adequado, são analisadas e convertidas em espectros de absorvância (ver Figura 3.6).

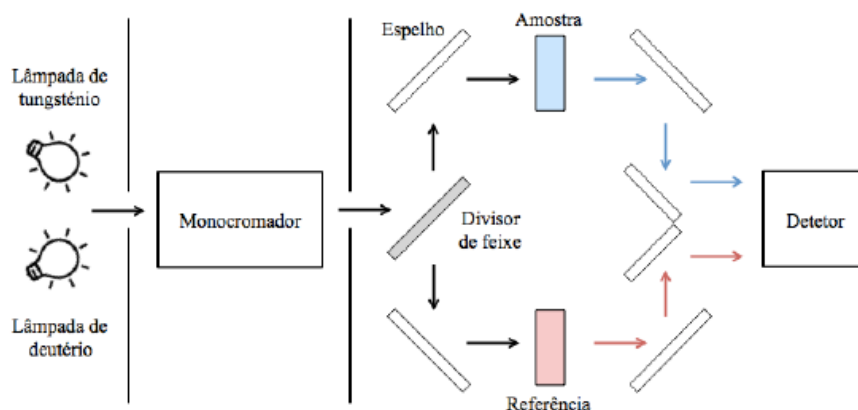


Figura 3.6 Esquema do funcionamento de um espectrofotômetro ultravioleta-visível de duplo feixe [42].

3.3.2. Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

A microscopia eletrônica de varrimento (*scanning electron microscopy*, em inglês) é uma técnica bastante utilizada para a observação da morfologia, topografia e composição das amostras que se pretendem analisar. Em termos genéricos, esta técnica baseia-se na incidência da amostra por um feixe de elétrons altamente energético, sendo posteriormente analisados os produtos resultantes desse processo de interação. Os microscópios eletrônicos de varrimento permitem obter imagens altamente detalhadas, conseguindo alcançar uma resolução espacial até 1 nm.

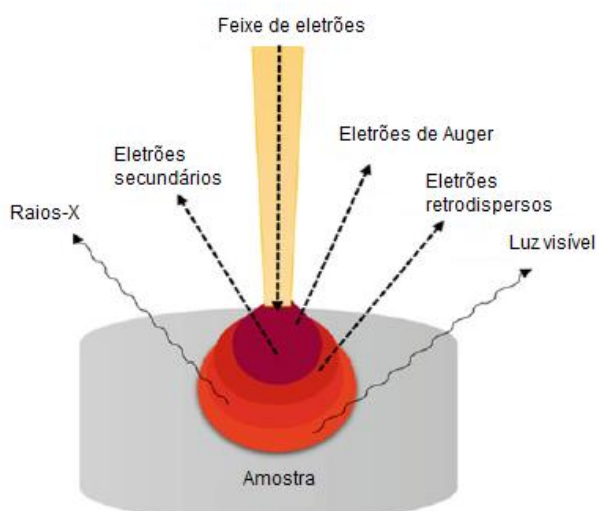


Figura 3.7 Ilustração dos produtos resultantes da interação entre o feixe primário de elétrons de um microscópio eletrônico de varrimento com a amostra analisada (adaptado de [43]).

Como referido no parágrafo anterior, para se iniciar um estudo com este tipo de microscópios é necessário que ocorra a formação de um feixe primário de eletrões. Assim, os eletrões gerados por uma fonte são acelerados e confinados num feixe monocromático por um conjunto de lentes eletromagnéticas que, por sua vez, irá proceder ao varrimento da amostra. Quando ocorre a colisão deste feixe com a superfície da amostra, ocorrem diversos processos de interação, que podem originar eletrões retro dispersos, eletrões secundários e de Auger e fotões de raios X e luz visível (ver Figura 3.7).

A dispersão de eletrões e o volume de interação entre o feixe primário e a amostra dependem de diversos fatores, entre os quais se podem destacar o número atómico da amostra e a sua concentração de eletrões, bem como a energia do próprio feixe. Além disso, também o ângulo de incidência do feixe tem uma forte influência neste processo de interação.

Os sinais originados pelos fenómenos acima descritos são coletados por detetores, sendo depois manipulados computacionalmente de forma a obter a imagem desejada. De acordo com o sinal detetado, diferentes tipos de informação sobre a amostra em estudo podem ser recolhidos. No entanto, os sinais provenientes dos eletrões secundários são aqueles que desempenham um papel mais relevante, dado que permitem obter informações acerca da topografia e morfologia daquilo que se pretende analisar.

Para estudar os dispositivos produzidos neste projeto recorreu-se ao microscópio eletrónico de varrimento JEOL JSM-7001F do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, no qual o feixe de eletrões incidente possuía 15 keV de energia. Houve a necessidade de revestir as amostras com um filme ultrafino de crómio-ouro (aproximadamente 20 nm), visto que estas necessitam de ser eletricamente condutoras para evitar problemas de sobrecarga na sua superfície.

A utilização desta técnica permitiu obter imagens da superfície e da secção transversal dos dispositivos, o que possibilitou a estimativa da espessura dos filmes que os constituíam e verificar se os dispositivos apresentavam a arquitetura desejada. Na Figura 3.8 é apresentada uma imagem SEM da secção transversal de um substrato de vidro com FTO com 30 bicamadas de PAH/GO, sobre as quais se encontram um filme de óxido de zinco (ZnO) e um filme de alumínio.

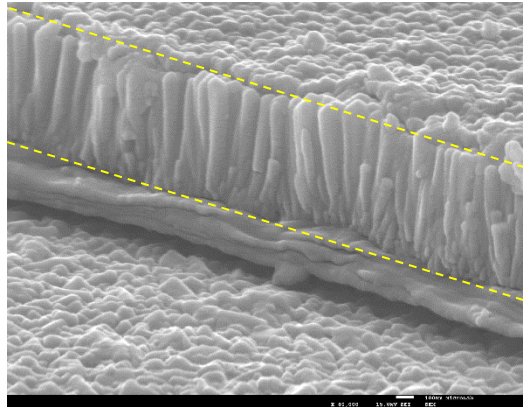


Figura 3.8 Secção transversal de um dispositivo com 30 bicamadas de PAH/GO, um filme de ZnO e um de Al, sobre um substrato de FTO. As linhas a amarelo delimitam a espessura do filme de ZnO medida a partir da imagem obtida.

Como mencionado previamente, a obtenção de imagens da secção transversal dos dispositivos desenvolvidos permitiu estimar a espessura dos seus filmes. Todavia, e tal como é possível observar pela região delimitada a amarelo da Figura 3.8, a espessura calculada a partir da imagem não corresponde à espessura real do filme, dada a inclinação da amostra em relação ao feixe incidente – neste caso, a amostra encontrava-se a 20° em relação ao eixo de incidência do feixe primário.

Desta forma, é necessário aplicar uma correção para se obter o valor real da espessura dos filmes (ainda que seja um valor aproximado), sendo esta dada pela seguinte equação:

$$d = \frac{x}{\cos 20^\circ} \quad (3.2)$$

em que d representa a espessura real dos filmes e x , a espessura calculada a partir da imagem SEM.

3.3.3. Curvas características corrente-tensão

Parte da caracterização elétrica dos dispositivos desenvolvidos neste trabalho envolveu a elaboração de medidas elétricas em modo de corrente contínua, com a obtenção das curvas características da corrente I em função da diferença de potencial V aplicada aos elétrodos dos mesmos.

De forma a aplicar a tensão desejada aos terminais das amostras recorreu-se a uma fonte de tensão Rigol DP811A (*programmable DC power supply, LX1*), tendo sido registada a corrente que circulava no circuito com um multímetro – em modo amperímetro – *Fluke 289*.

A realização de testes preliminares com esta montagem experimental permitiu verificar que em algumas das células desenvolvidas, a tensão aplicada nas mesmas não correspondia à tensão fornecida pela fonte. Assim, foi adicionado um multímetro em paralelo com o dispositivo a analisar, e foram registados os valores corretos da diferença de potencial aplicada aos seus terminais. Na Figura 3.9 é apresentada a montagem experimental descrita, bem como o circuito elétrico correspondente.

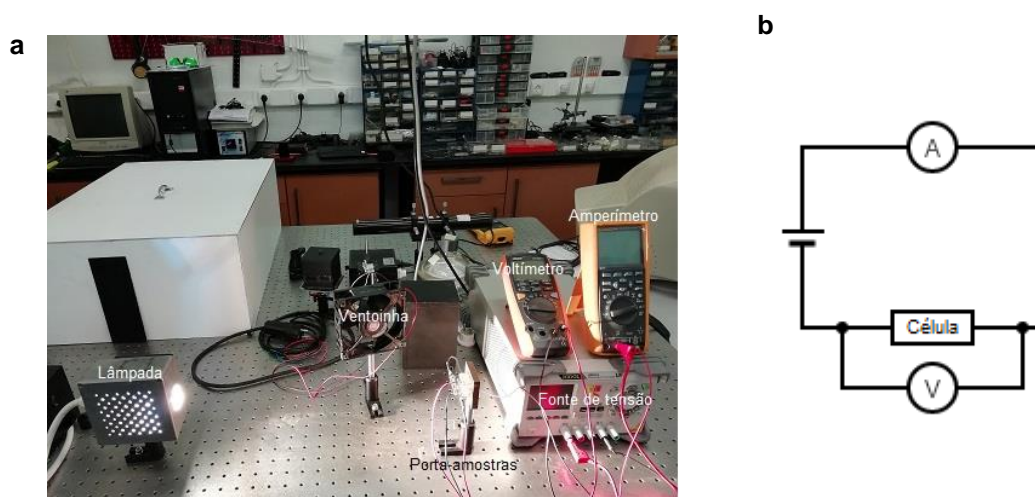


Figura 3.9 Montagem experimental do sistema de obtenção das curvas características I(V) (a) e esquema do circuito implementado (b).

Considerando que um dos objetivos deste projeto era estudar a resposta das células solares fabricadas consoante as condições experimentais, foram adicionados determinados elementos à montagem descrita anteriormente.

Neste sentido, para realizar ensaios com os dispositivos expostos a um foco de luz foi necessário incluir uma lâmpada de halógeno e uma ventoinha (ambas visíveis na Figura 3.8). A lâmpada utilizada apresenta um espectro semelhante à radiação solar e foi posicionada a, aproximadamente, 40 centímetros do porta-amostras. A inclusão de uma ventoinha como sistema de arrefecimento justifica-se pelo facto de que uma utilização prolongada do foco de luz leva a um aumento considerável da temperatura, o que poderia comprometer as medições efetuadas. Por sua vez, os ensaios realizados num ambiente sem luz exigiram a colocação de uma caixa negra sobre o porta-amostras. Assim, de forma a estudar o comportamento elétrico dos dispositivos desenvolvidos foram realizadas sistematicamente curvas I(V) à luz ambiente, para um foco de luz e na ausência de luz.

Além das medidas descritas acima, foi também estudada a resposta das células num ambiente com humidade relativa reduzida. Para tal, foi necessário colocá-las no interior de um exsiccador, no qual a humidade relativa não ultrapassava 10%.

3.3.4. Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica bastante útil para a caracterização de materiais e de dispositivos eletrônicos.

Na sua generalidade, esta técnica consiste em aplicar um estímulo elétrico do tipo sinusoidal a uma amostra através de dois elétrodos condutores e observar a resposta dada pela mesma [44]. Esta resposta pode ser causada por diversos processos, como por exemplo, o transporte de elétrons no material condutor, a transferência de elétrons na interface elétrodo-amostra e o movimento de partículas carregadas ou aglomerados de átomos devido a defeitos no substrato da amostra [45].

O comportamento da amostra face ao estímulo aplicado é analisado através da medição da parte real (Z') e imaginária (Z'') da impedância complexa em função da frequência. Para que o analisador meça ambas as componentes da impedância complexa, é necessário que este defina um circuito equivalente para o sistema em estudo, sendo, frequentemente, escolhido um circuito com resistências e condensadores. Neste sentido, e dado que os filmes analisados por esta técnica foram depositados sobre substratos com elétrodos interdigitados (que se comparam a condensadores de placas paralelas [46]), o sistema em estudo é considerado como um circuito resistência-condensador (RC) em paralelo.

Neste tipo de circuitos, a impedância complexa (Z^*) é dada pela seguinte equação:

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z_1^*} + \frac{1}{Z_2^*} \quad (3.3)$$

na qual, Z_1^* corresponde ao valor da impedância do elemento resistivo e Z_2^* ao valor da impedância do elemento capacitivo.

Substituindo na equação 3.3, Z_1^* por R e Z_2^* por $\frac{1}{j\omega C}$ (ω é a frequência angular do sinal aplicado) temos:

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (3.4)$$

Assim, a impedância complexa Z^* será dada por:

$$Z^* = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (3.5)$$

Desta forma, a parte real (Z') da impedância de um circuito RC é dada por:

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (3.6)$$

e a parte imaginária (Z'') por:

$$Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (3.7)$$

A análise das propriedades elétricas em modo AC dos filmes depositados sobre os substratos com elétrodos interdigitados de ouro envolveu dois tipos distintos de medições. A primeira medição foi efetuada no interior de um gobelé com argon, para diminuir a presença de humidade e oxigénio, e a segunda foi executada ao ar, ambas em condições de luz ambiente.

O analisador de impedância utilizado neste projeto foi um *Solartron 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer* acoplado a um módulo *1296A Dielectric Interface*. Os valores da impedância da amostra foram medidos para um sinal sinusoidal com amplitude de 0,025 V, com a sua frequência a variar de 1 Hz até 1 MHz. Estes parâmetros foram definidos com recurso ao *software SMaRT Impedance*.

Resultados e Discussão

Ao longo do capítulo 4 serão apresentados os resultados da caracterização realizada a todos os tipos de dispositivos elaborados neste projeto de dissertação. Os dispositivos fabricados utilizando substratos de vidro com FTO possuem as seguintes estruturas: $(\text{PAH/GO})_x/\text{TiO}_2/\text{Al}$ e $(\text{PAH/GO})_x/\text{ZnO}/\text{Al}$, nas quais o índice x representa o número de bicamadas da parte orgânica. Por outro lado, o dispositivo feito com o substrato de vidro com elétrodos interdigitados de ouro é constituído, somente, pela camada orgânica, apresentando a seguinte estrutura: $(\text{PAH/GO})_{20}$. Como referido anteriormente, os dispositivos foram caracterizados recorrendo às técnicas de espectrofotometria ultravioleta-visível e microscopia eletrónica de varrimento, e as suas propriedades elétricas analisadas através de espectros de impedância e das curvas características corrente-tensão.

4.1. Caracterização de dispositivos $\text{FTO}/(\text{PAH/GO})_x/\text{TiO}_2/\text{Al}$

Neste projeto, foram desenvolvidos, no total, nove dispositivos com a arquitetura $\text{FTO}/(\text{PAH/GO})_x/\text{TiO}_2/\text{Al}$. O número de bicamadas de PAH/GO variou entre vinte e cinquenta, tendo sido produzidas três amostras com vinte, três com trinta e outras três com cinquenta bicamadas. Optou-se por desenvolver três amostras com cada uma das arquiteturas com o objetivo de assegurar a reprodutibilidade do seu comportamento face a cada uma das técnicas de caracterização. Dado que não se verificaram diferenças significativas entre as três amostras para cada arquitetura desenvolvida, nas várias caracterizações efectuadas, nos subcapítulos que se seguem são apresentadas apenas as medidas referentes a uma das amostras como representativa do conjunto.

4.1.1. Espectrofotometria ultravioleta-visível (UV-Vis)

Com o intuito de estudar o crescimento de um filme de PAH/GO e a variação da sua absorvância com o número de bicamadas adsorvidas, foram produzidos filmes com vinte, trinta e cinquenta bicamadas. Como previamente mencionado, os filmes foram produzidos através da técnica LbL,

e para uma amostra de (PAH/GO)₂₀ foi registado o espectro de absorvância entre cada camada adsorvida (ver Figura 4.1 (a)).

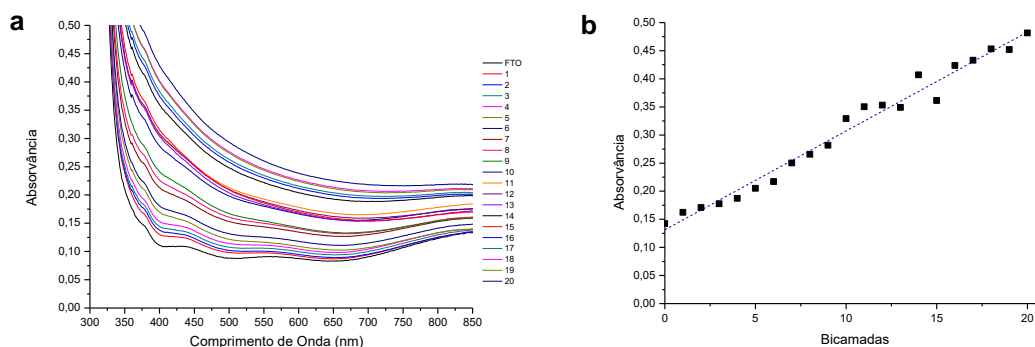


Figura 4.1 Espectro de absorvância da amostra (PAH/GO)₂₀ para diferentes bicamadas (a) e a sua absorvância a 380 nm em função do número de bicamadas (b).

A análise da Figura 4.1 (a) permite inferir que o aumento do número de bicamadas promove um aumento da absorvância da amostra, tal como seria expectável. Este aumento da absorvância reflete, também, um aumento da espessura do filme.

Dado que os filmes foram produzidos sobre um substrato de vidro com FTO, não foi possível observar nos espectros de absorvância as bandas de absorção características do PAH e do GO (referidas em 3.1.2.1 e 3.1.2.2, respetivamente). Tal deve-se ao facto de o vidro absorver qualquer radiação com um comprimento de onda inferior a 315 nm (ver Figura 4.2).

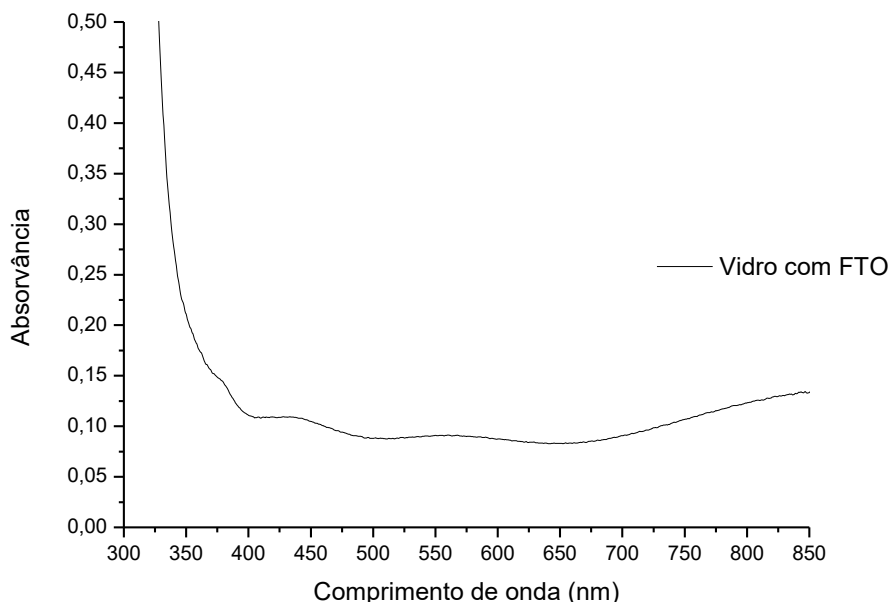


Figura 4.2 Espectro de absorção de um substrato de vidro com FTO.

Neste sentido, e para estudar o aumento linear da absorvância (e espessura) do filme de PAH/GO em função do número de bicamadas, foi construída a curva de absorvância para um comprimento de onda específico (380 nm), sendo esta apresentada na Figura 4.1 (b). É de salientar que a escolha deste comprimento de onda é arbitrária e que, embora, não exista nenhuma banda de absorção dos materiais orgânicos em estudo centrada na mesma, o substrato de vidro com FTO possui uma próxima dessa região.

O gráfico da Figura 4.1 (b) revela que a absorvância do filme de PAH/GO apresenta, então, uma tendência de aumento da absorvância linear e, por conseguinte, um crescimento do filme também uniforme com o aumento do número de bicamadas.

Embora a linearidade acima referida seja facilmente perceptível, é de notar que na técnica de LbL clássica é comum não ocorrer um crescimento linear do filme com a adsorção das primeiras bicamadas, fenómeno que pode ser justificado pela rugosidade do substrato utilizado e uma distribuição desigual de cargas ao longo do mesmo [47]. Além disso, é possível observar que a partir da 11^a bicamada existem algumas flutuações nos valores de absorvância registados, existindo uma diminuição da mesma na 13^a, 15^a e 19^a bicamada. Estas flutuações devem-se, fundamentalmente, à precipitação da solução aquosa de óxido de grafeno, que leva à formação de pequenos agregados que aderem ao filme e que impossibilitam um crescimento linear e controlado. Por sua vez, o decréscimo da absorvância nas camadas acima referidas pode ser explicado pela dessorção desses mesmos agregados.

O mesmo estudo foi realizado para as restantes amostras. No entanto, para as restantes amostras com vinte bicamadas e para as amostras com trinta bicamadas de PAH/GO, os espectros de absorvância foram apenas obtidos a cada cinco bicamadas, e para as amostras com cinquenta bicamadas a cada dez. Na Figura 4.3 são apresentados os resultados obtidos para estas amostras, estando nela presentes os gráficos da absorvância em função do comprimento de onda e a absorvância a 380 nm em função do número de bicamadas.

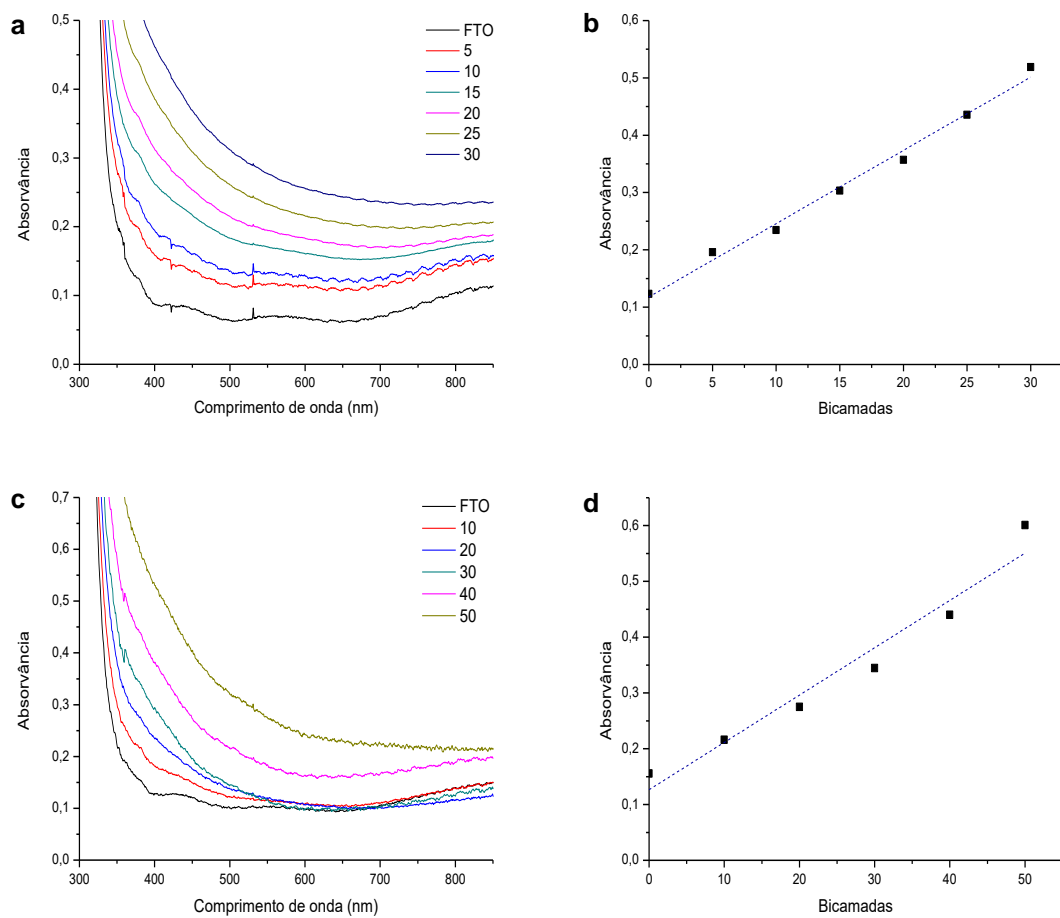


Figura 4.3 Espectros de absorvância (a) e absorvância a 380 nm em função do número de bicamadas (b) de um filme de (PAH/GO)₃₀ e espectros de absorvância (c) e absorvância a 380 nm em função do número de bicamadas (d) de um filme de (PAH/GO)₅₀.

Tabela 4.1 Parâmetros da reta de regressão linear das amostras (PAH/GO)₂₀, (PAH/GO)₃₀ e (PAH/GO)₅₀, obtidos a partir dos respectivos gráficos da absorvância a 380 nm em função do número de bicamadas N.

Amostra	Parâmetros da reta Abs = m × N + b	R ²
(PAH/GO) ₂₀	m = 0,0176 ± 0,0006 b = 0,131 ± 0,007	0,9784
(PAH/GO) ₃₀	m = 0,0128 ± 0,0006 b = 0,12 ± 0,01	0,9897
(PAH/GO) ₅₀	m = 0,009 ± 0,001 b = 0,13 ± 0,03	0,9446

Os gráficos presentes na Figura 4.3 confirmam o que se esperava: um aumento gradual da absorvância com o aumento do número de bicamadas de cada uma das amostras, visto que há um aumento do número de moléculas que absorvem, aproximadamente, a mesma quantidade de energia.

Analisando os dados da Tabela 4.1, em particular, ao declive de cada uma das retas obtidas, conclui-se que o aumento da absorvância por bicamada é ligeiramente diferente em cada uma das amostras. Este resultado sugere que pode ter existido dessorção de moléculas sempre que o filme foi colocado em água. No entanto, deve ser referido que a absorvância final, relacionada com a massa adsorvida por unidade de área e com a espessura, é proporcional ao número de bicamadas, permitindo também inferir proporcionalidade de espessura com o número de bicamadas.

Para a amostra (PAH/GO)₅₀ o valor de R² não reflete um ajuste ideal aos dados obtidos experimentalmente, e tal pode dever-se à precipitação da solução de GO utilizada para produzir o filme, dado os tempos de imersão do substrato nas soluções de PAH e GO – 60 s –, e o elevado número de bicamadas adsorvidas.


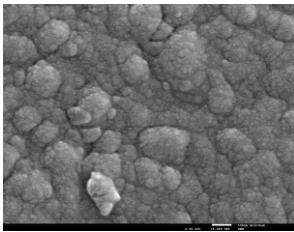
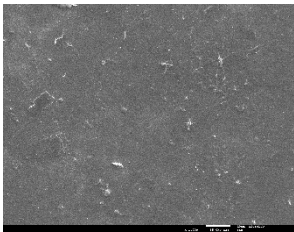
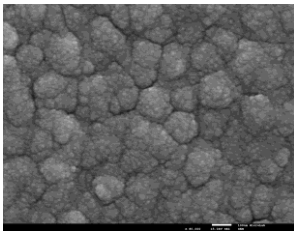
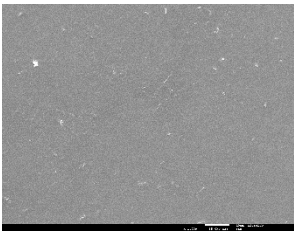
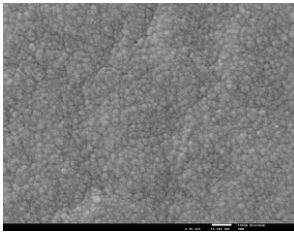
4.1.2. Caracterização morfológica

4.1.2.1. Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

Para estudar a morfologia da superfície de algumas amostras recorreu-se, também, à microscopia eletrônica de varrimento. O uso desta técnica possibilitou, ainda, analisar a espessura de cada uma das camadas constituintes de um dispositivo fabricado com a arquitetura FTO/(PAH/GO)_x/TiO₂/Al, sendo necessário para tal, fazer um corte transversal no mesmo.

Na Tabela 4.2 são apresentadas as imagens obtidas pela análise de SEM das superfícies de TiO₂ de três amostras com o número de bicamadas da parte orgânica distinto. Como referido previamente, a deposição de TiO₂ foi executada recorrendo à técnica de pulverização catódica (verificar parâmetros utilizados na Tabela 3.1).

Tabela 4.2 Imagens de SEM da superfície do filme de TiO₂ para as amostras FTO/(PAH/GO)₂₀/TiO₂/Al, FTO/(PAH/GO)₃₀/TiO₂/Al e FTO/(PAH/GO)₅₀/TiO₂/Al, com ampliações de x1 000 e x80 000.

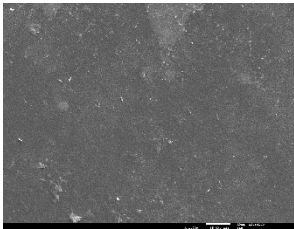
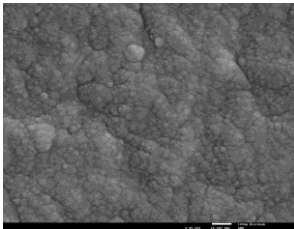
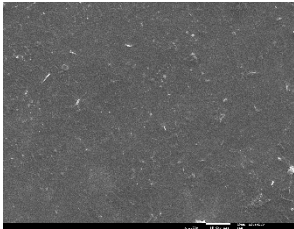
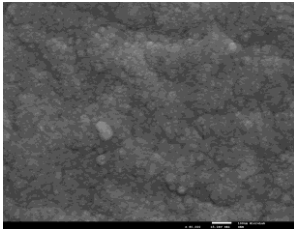
Amostra	Ampliação	
	x1 000	x80 000
FTO/(PAH/GO) ₂₀ /TiO ₂ /Al		
FTO/(PAH/GO) ₃₀ /TiO ₂ /Al		
FTO/(PAH/GO) ₅₀ /TiO ₂ /Al		

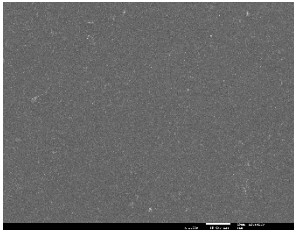
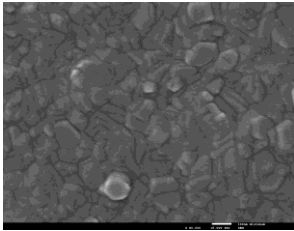
As imagens de SEM da Tabela 4.2 com ampliação de x1 000 revelam, para todas as amostras, uma superfície de TiO₂ uniforme, e sem defeitos aparentes, como por exemplo, a presença de fissuras. No entanto, observando as imagens obtidas com uma ampliação de x80 000, constata-se que existem diferenças na morfologia da superfície dos três filmes. Enquanto que nas amostras FTO/(PAH/GO)₂₀/TiO₂/Al e FTO/(PAH/GO)₃₀/TiO₂/Al há a formação de agregados de TiO₂ de dimensões consideráveis, o mesmo não acontece para a amostra FTO/(PAH/GO)₅₀/TiO₂/Al, que apresentam dimensões muito mais reduzidas, da ordem dos 20-30 nm.

A deposição do filme de TiO₂ sobre a amostra FTO/(PAH/GO)₂₀/TiO₂/Al levou à formação de agregados deste composto com dimensões compreendidas entre 260 nm e 400 nm. Por outro lado, a deposição do filme inorgânico sobre o dispositivo FTO/(PAH/GO)₃₀/TiO₂/Al levou ao desenvolvimento de agregados com diâmetros entre 200 nm e 340 nm.

A superfície do eletrodo de alumínio foi, também, analisada por esta técnica e as imagens obtidas estão apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Imagens de SEM da superfície do filme de Al para as amostras FTO/(PAH/GO)₂₀/TiO₂/Al, FTO/(PAH/GO)₃₀/TiO₂/Al e FTO/(PAH/GO)₅₀/TiO₂/Al, com ampliações de x1 000 e x80 000.

Amostra	Ampliação	
	x1 000	x80 000
FTO/(PAH/GO) ₂₀ /TiO ₂ /Al		
FTO/(PAH/GO) ₃₀ /TiO ₂ /Al		

Amostra	Ampliação	
	x1 000	x80 000
FTO/(PAH/GO) ₅₀ /TiO ₂ /Al		

Mais uma vez, as imagens de SEM com uma ampliação de x1 000 do eletrodo de alumínio - depositado por evaporação térmica em todas as amostras -, exibem uma superfície uniforme, pouco rugosa e sem defeitos aparentes. Porém, usando a ampliação de x80 000, é possível observar uma maior uniformidade na superfície do eletrodo da amostra FTO/(PAH/GO)₃₀/TiO₂/Al, comparativamente com as restantes, não havendo a presença de agregados de dimensões significativas. Enquanto que a amostra FTO/(PAH/GO)₂₀/TiO₂/Al apresenta agregados de alumínio com dimensões entre os 100 nm e os 180 nm, a amostra FTO/(PAH/GO)₅₀/TiO₂/Al possui agregados com dimensões superiores, estando estas compreendidas entre os 180 nm e os 220 nm.

É relevante referir que nas imagens apresentadas acima, nenhuma das superfícies dos filmes analisados possui qualquer tipo de fenda ou fissura. Se tal acontecesse, haveria o risco de difusão do alumínio para o interior dos dispositivos aquando da sua deposição, podendo levar a um contacto deste eletrodo com o filme de FTO, o que provocaria um curto-circuito nos dispositivos durante a caracterização elétrica dos mesmos.

Como exposto no início deste subcapítulo, a análise a partir da microscopia eletrónica de varrimento envolveu um estudo das espessuras de cada uma das camadas constituintes de um dos dispositivos. Porém, embora tenham sido obtidas imagens dos vários dispositivos desenvolvidos e de se ter verificado a sua arquitetura, a única amostra que apresentava um “corte limpo” que permitia estimar a espessura das várias camadas, foi o dispositivo FTO/(PAH/GO)₅₀/TiO₂/Al. Desta forma, para cada camada, foram efetuadas diversas medições na imagem obtida, tendo estas sido convertidas para o seu valor real usando a equação 3.2.

Assim, e após terem sido recolhidas diversas espessuras para cada uma das camadas da amostra, procedeu-se ao cálculo da média aritmética das mesmas, com o intuito de obter um valor aproximado da espessura real dos filmes. Neste sentido, o filme de (PAH/GO)₅₀ apresentou uma espessura média de 320 ± 20 nm, o filme de TiO₂ uma espessura de 200 ± 90 nm e o eletrodo de alumínio uma espessura de 170 ± 20 nm. Dado que, as condições de deposição do

filme de TiO₂ e de Al foram iguais para os vários dispositivos, espera-se que a espessura destes filmes seja a mesma para o dispositivo com 20 e 30 bicamadas. Em relação à camada orgânica, com base nas medidas de absorvância apresentadas anteriormente é esperado que a espessura diminua com a diminuição do número de bicamadas, pelo que necessariamente deverá ser inferior a 320 nm, apresentando o seu menor valor para os dispositivos com 20 bicamadas. Quanto ao eléctrodo de alumínio e dado que as condições de deposição do filme de alumínio foram sempre similares (o filme foi depositado nos vários dispositivos em simultâneo), a espessura para os vários dispositivos desenvolvidos deverá ser de 170 ± 20 nm.

4.1.3. Caracterização elétrica

A caracterização elétrica dos dispositivos em estudo neste capítulo foi realizada, unicamente, com a construção das curvas características corrente-tensão.

Os dispositivos analisados correspondem a amostras com as seguintes arquiteturas: FTO/(PAH/GO)₂₀/TiO₂/Al e FTO/(PAH/GO)₃₀/TiO₂/Al. A análise das amostras com 20 e 30 bicamadas de PAH/GO foi efetuada a atmosfera ambiente, a uma temperatura variável entre 20° C e 25° C, com uma humidade relativa entre 50% e 60%. As amostras foram caracterizadas apenas à luz ambiente e num ambiente sem interação com a luz.

Na Figura 4.4 são apresentadas, então, as curvas corrente-tensão obtidas para as amostras de FTO/(PAH/GO)₂₀/TiO₂/Al e FTO/(PAH/GO)₃₀/TiO₂/Al.

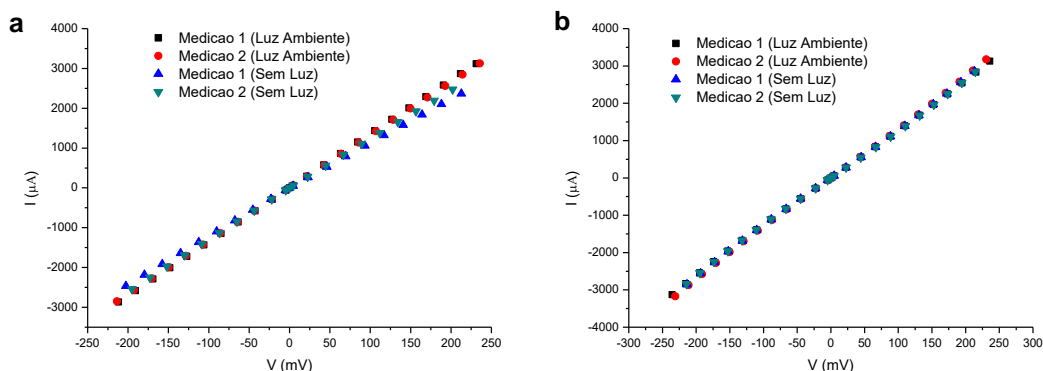


Figura 4.4 Curvas corrente-tensão das amostras FTO/(PAH/GO)₂₀/TiO₂/Al (a) e FTO/(PAH/GO)₃₀/TiO₂/Al (b).

Analisando a Figura 4.4, verifica-se que estas amostras não apresentam o comportamento que era esperado, isto é, não evidenciam um comportamento típico de um díodo, mas sim uma dependência linear da corrente com a tensão aplicada – comportamento resistivo. Tal pode dever-se a diversas razões, das quais se pode destacar a existência de uma junção doador-aceitador pouco eficiente, que poderá levar a um transporte de cargas para os eléctrodos, também

ele, ineficiente. Por estas razões, e visto que não apresentavam o comportamento desejado, estas amostras não foram analisadas quando expostas a um foco de luz.

É de notar que na amostra com 30 bicamadas de PAH/GO (Figura 4.4 (b)) não houve alterações mensuráveis e significativas no que respeita à exposição à luz ambiente. Este dispositivo também não apresentou qualquer tipo de histerese em medições consecutivas. Por outro lado, a amostra com 20 bicamadas revela uma diminuição da sua condução quando se encontra privada de luz ambiente. Dado o comportamento resistivo da mesma, não se pode afirmar que se trate de um fenómeno fotovoltaico, e deve ser antes interpretado como uma consequência da degradação dos filmes que a constituem.

Numa tentativa de perceber a que se devia o pobre funcionamento dos dispositivos apresentados anteriormente, procedeu-se ao desenvolvimento de um dispositivo com a seguinte arquitetura: FTO/(PAH/GO)₅₀/TiO₂/Al. Aumentou-se o número de bicamadas da parte orgânica com o objetivo de aumentar a sua espessura, e evitar que ocorresse a migração de alumínio para o interior do dispositivo, como ocorreu em trabalhos anteriores a este [48]. Dado que parâmetros como a temperatura e humidade poderiam, também, influenciar a caracterização da amostra, esta foi analisada no interior de um exsiccador, onde a temperatura variava entre 20° C e 23° C, com uma humidade relativa bastante reduzida, a variar entre 10% e 15%. Apesar deste *setup* experimental permitir um controlo mais rigoroso da temperatura e humidade, impossibilitou a caracterização da amostra sob a ação de um foco de luz. A curva corrente-tensão deste dispositivo é apresentada na Figura 4.5.

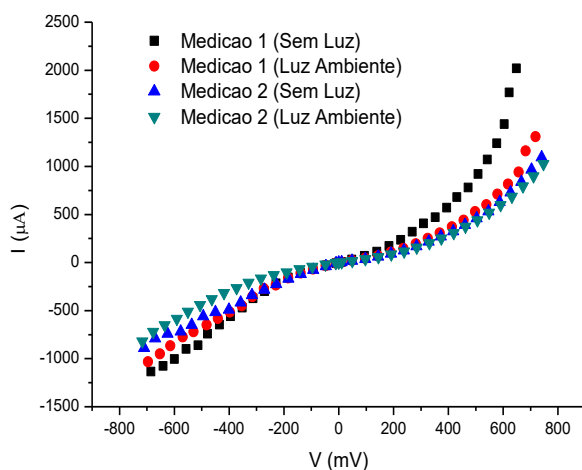


Figura 4.5 Curva corrente-tensão do dispositivo com arquitetura FTO/(PAH/GO)₅₀/TiO₂/Al.

Contrariamente aos dispositivos analisados anteriormente, a amostra constituída por 50 bicamadas de PAH/GO possui uma curva I(V) semelhante à curva característica de um díodo, revelando, ainda, um efeito de histerese. Este fenómeno é bastante notório da primeira para a segunda medição, o que leva a crer que possa ter havido uma degradação dos filmes orgânicos,

tornando o dispositivo menos condutor. Além disto, pela análise da Figura 4.5 é visível que esta amostra é mais condutora quando polarizada positivamente.

4.2. Caracterização de dispositivos FTO/(PAH/GO)_x/ZnO/Al

De forma análoga ao subcapítulo 4.1., também foram produzidos nove dispositivos sobre os quais foi depositado ZnO como filme inorgânico. O número de bicamadas de PAH/GO variou, novamente, entre vinte, trinta e cinquenta, tendo sido fabricados três amostras com cada uma destas arquiteturas.

A caracterização realizada a este tipo de dispositivos foi em tudo igual à realizada aos dispositivos com filmes de TiO₂, sendo os resultados obtidos apresentados nos subcapítulos que se seguem.

4.2.1. Espectrofotometria ultravioleta-visível (UV-Vis)

Tal como mencionado previamente, a análise realizada aos dispositivos nos quais foram depositados filmes de ZnO foi semelhante à realizada aos dispositivos com filmes de TiO₂. Desta forma, o estudo das amostras por espectrofotometria ultravioleta-visível engloba a análise da variação da absorvância em função do comprimento de onda – numa gama compreendida entre 300 nm e 850 nm – e, ainda, a variação da mesma em função do número de bicamadas a 380 nm. Os resultados obtidos estão presentes na Figura 4.6.

Novamente, foi elaborado um ajuste linear aos pontos experimentais obtidos nos gráficos da variação da absorvância a 380 nm com o número de bicamadas adsorvidas, estando os parâmetros da reta de regressão linear expostos na Tabela 4.4.

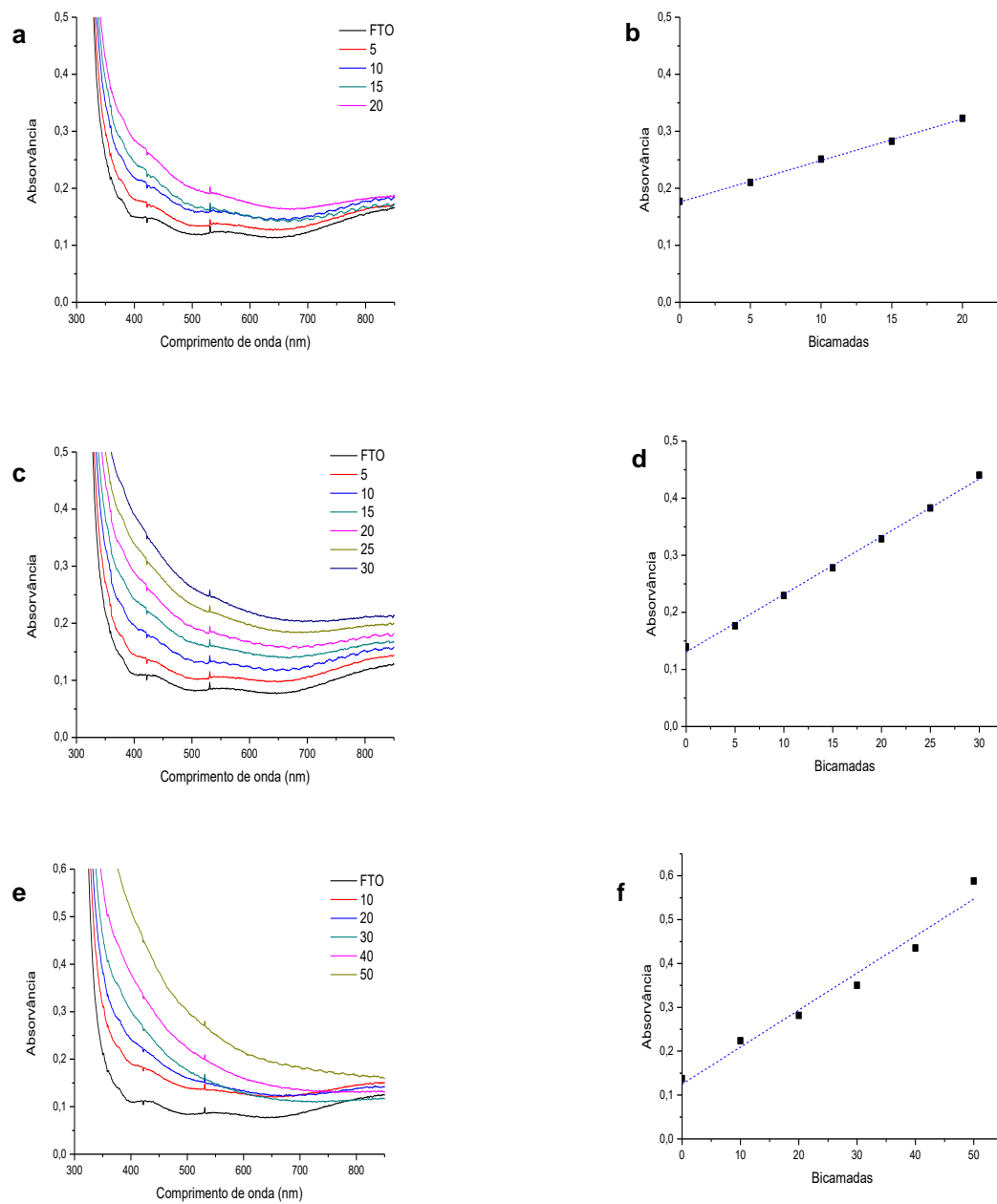


Figura 4.6 Espectros de absorvância (a) e absorvância a 380 nm em função do número de bicamadas (b) de um filme de (PAH/GO)₂₀, espectros de absorvância (c) e absorvância a 380 nm em função do número de bicamadas (d) de um filme de (PAH/GO)₃₀ e espectros de absorvância (e) e absorvância a 380 nm em função do número de bicamadas (f) de um filme de (PAH/GO)₅₀.

Tabela 4.4 Parâmetros da reta de regressão linear das amostras (PAH/GO)₂₀ , (PAH/GO)₃₀ e (PAH/GO)₅₀ obtidos a partir dos respectivos gráficos da absorvância a 380 nm em função do número de bicamadas N.

Amostra	Parâmetros da reta $Abs = m \times N + b$	R ²
(PAH/GO) ₂₀	m = 0,0073 ± 0,0002 b = 0,176 ± 0,002	0,9980
(PAH/GO) ₃₀	m = 0,0101 ± 0,0003 b = 0,130 ± 0,005	0,9970
(PAH/GO) ₅₀	m = 0,0085 ± 0,0008 b = 0,12 ± 0,03	0,9638

Considerando os gráficos presentes na Figura 4.6, verifica-se, na sua generalidade, o mesmo comportamento que foi registado para as amostras analisadas em 4.1.1. Neste sentido, ocorre um aumento gradual da absorvância com o aumento do número de bicamadas. Analisando os gráficos da absorvância a 380 nm, e verificando os resultados expostos na Tabela 4.4 confirma-se a linearidade do aumento da absorvância com o número de bicamadas adsorvidas no substrato, embora também seja notória a existência de algumas diferenças no declive das retas de ajuste. Tal significa que o aumento da absorvância por bicamada e, por conseguinte, da espessura dos filmes de PAH/GO não foi igual entre as amostras analisadas, podendo tal resultado ser justificado pela dessorção de moléculas aquando da etapa de lavagem, ou ainda, pela presença de agregados de óxido de grafeno no próprio filme.

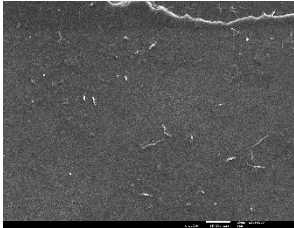
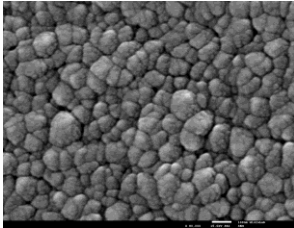

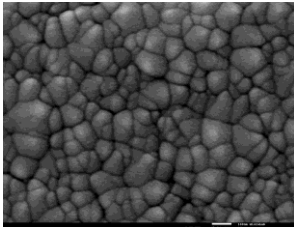
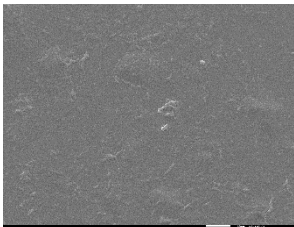
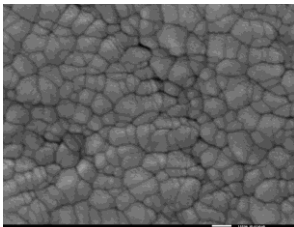
4.2.2. Caracterização morfológica

4.2.2.1. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

A análise por microscopia eletrónica de varrimento aos dispositivos com a estrutura FTO/(PAH/GO)_x/ZnO/Al foi realizada, também, a três amostras, todas elas com a parte orgânica formada por um número diferente de bicamadas.

Neste sentido, as imagens obtidas da superfície do filme de ZnO para as amostras com vinte, trinta e cinquenta bicamadas são apresentadas na Tabela 4.5. Lembra-se que este filme inorgânico foi depositado com recurso à técnica de pulverização catódica, estando os parâmetros da deposição expostos na Tabela 3.1.

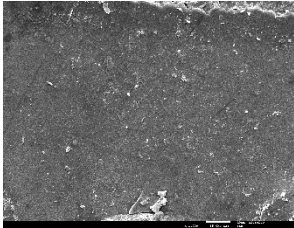
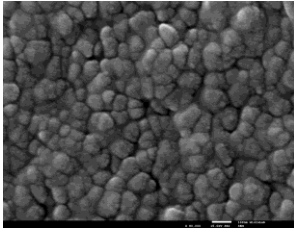
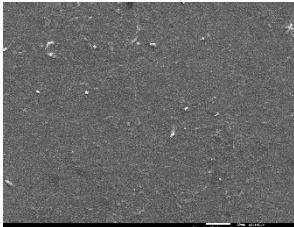
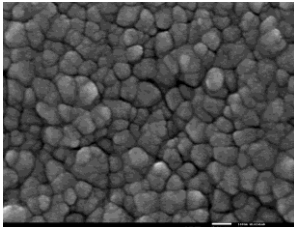
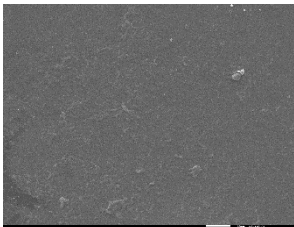
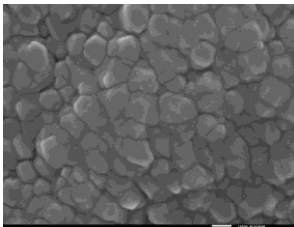
Tabela 4.5 Imagens de SEM da superfície do filme de ZnO para as amostras FTO/(PAH/GO)₂₀/ZnO/Al, FTO/(PAH/GO)₃₀/ZnO/Al e FTO/(PAH/GO)₅₀/ZnO/Al, com ampliações de x1 000 e x80 000.

Amostra	Ampliação	
	x1 000	x80 000
FTO/(PAH/GO) ₂₀ /ZnO/Al		
FTO/(PAH/GO) ₃₀ /ZnO/Al		
FTO/(PAH/GO) ₅₀ /ZnO/Al		

As imagens com ampliação de x1 000 da tabela acima revelam, para todas as amostras, um filme de ZnO uniforme, sem fendas ou fissuras. Porém, um aumento da ampliação do microscópio revela que estes filmes são formados por agregados, que não apresentam diferenças significativas nas suas dimensões entre os dispositivos analisados, estando estas compreendidas entre os 50 nm e os 200 nm, aproximadamente. É importante salientar que estes valores são consideravelmente inferiores aos registados para os filmes de TiO₂.

As imagens de SEM do filme de alumínio, correspondente ao elétrodo, estão presentes na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Imagens de SEM da superfície do filme de Al para as amostras FTO/(PAH/GO)₂₀/ZnO/Al, FTO/(PAH/GO)₃₀/ZnO/Al e FTO/(PAH/GO)₅₀/ZnO/Al, com ampliações de x1 000 e x80 000.

Amostra	Ampliação	
	x1 000	x80 000
FTO/(PAH/GO) ₂₀ /ZnO/Al		
FTO/(PAH/GO) ₃₀ /ZnO/Al		
FTO/(PAH/GO) ₅₀ /ZnO/Al		

Atentando na Tabela 4.6, conclui-se que as superfícies dos filmes do eletrodo de alumínio das amostras FTO/(PAH/GO)₂₀/ZnO/Al, FTO/(PAH/GO)₃₀/ZnO/Al e FTO/(PAH/GO)₅₀/ZnO/Al não possuem diferenças significativas na sua morfologia. Esta é constituída por aglomerados de alumínio cujas dimensões estão compreendidas entre 50 nm e 200 nm.

É de notar, mais uma vez, que para as amostras analisadas não foram detetadas quaisquer fendas ou fissuras, tanto nas superfícies dos filmes de ZnO como de Al, o que leva a crer que a migração do alumínio para o interior dos dispositivos não ocorreu.

Tal como para o dispositivo com o filme inorgânico de TiO₂, também para a amostra FTO/(PAH/GO)₃₀/ZnO/Al foi possível obter uma imagem SEM da secção transversal do dispositivo, na qual são facilmente distinguíveis as suas camadas constituintes.

Neste sentido, e seguindo a metodologia já descrita anteriormente, foram calculadas as espessuras aproximadas dos filmes que compõem o dispositivo. Assim, o filme de (PAH/GO)₃₀

apresenta uma espessura de 220 ± 40 nm, o filme de ZnO uma espessura de 720 ± 30 nm e o eletrodo de alumínio uma espessura de 120 ± 20 nm. Pelas razões expostas para os dispositivos com TiO_2 espera-se, que os filmes de ZnO e o filme de alumínio tenham sensivelmente as mesmas espessuras que foram estimadas para o dispositivo com 30 bicamadas. Verifica-se ainda que a espessura da camada orgânica é de 220 nm, que é inferior tal como seria esperado ao dispositivo de 50 bicamadas com TiO_2 , analisado no subcapítulo anterior.

4.2.3. Caracterização elétrica

A caracterização elétrica dos dispositivos em que ocorreu a deposição de um filme de ZnO, à semelhança dos dispositivos com um filme de TiO_2 , foi executada somente com a construção e análise das suas curvas corrente-tensão, ou curvas $I(V)$.

Os dispositivos analisados correspondem às amostras $\text{FTO}/(\text{PAH}/\text{GO})_{20}/\text{ZnO}/\text{Al}$, $\text{FTO}/(\text{PAH}/\text{GO})_{30}/\text{ZnO}/\text{Al}$ e $\text{FTO}/(\text{PAH}/\text{GO})_{50}/\text{ZnO}/\text{Al}$ e, de novo, este estudo não foi realizado nas mesmas condições para todas as amostras. A análise das primeiras duas amostras foi efetuada em atmosfera ambiente, a uma temperatura variável entre 20°C e 25°C , com uma humidade relativa entre 50% e 60%. A última foi analisada no interior de um exsiccador, onde a temperatura oscilava entre 20°C e 23°C , com uma humidade relativa a variar entre 10% e 15%. Todas as amostras foram caracterizadas à luz ambiente e num ambiente sem interação com a luz. A amostra $\text{FTO}/(\text{PAH}/\text{GO})_{30}/\text{ZnO}/\text{Al}$ foi, também, exposta a um foco de luz, proveniente da lâmpada de halogéneo.

Na Figura 4.7 são apresentadas as curvas corrente-tensão das amostras que foram analisadas ao ar livre.

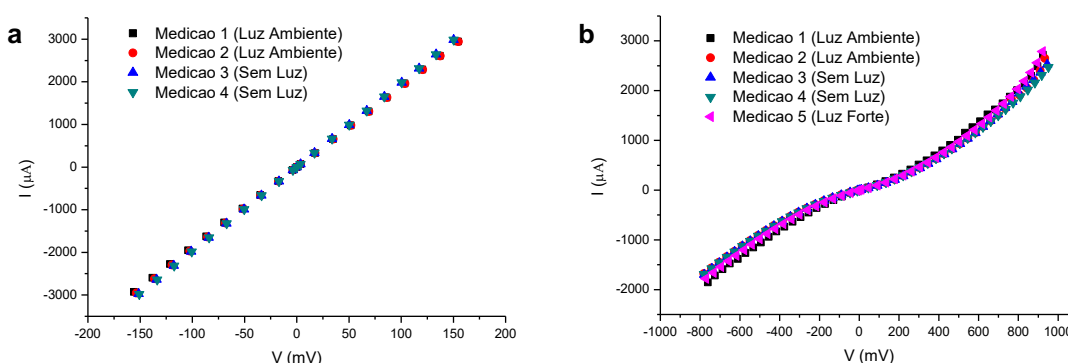


Figura 4.7 Curvas corrente-tensão das amostras $\text{FTO}/(\text{PAH}/\text{GO})_{20}/\text{ZnO}/\text{Al}$ (a) e $\text{FTO}/(\text{PAH}/\text{GO})_{30}/\text{ZnO}/\text{Al}$ (b).

A amostra correspondente à Figura 4.7 (a) revela um comportamento típico de uma resistência, em que a corrente depende linearmente da tensão aplicada aos terminais do dispositivo. O mesmo comportamento tinha sido registado para as amostras $\text{FTO}/(\text{PAH}/\text{GO})_{20}/\text{TiO}_2/\text{Al}$ e

FTO/(PAH/GO)₃₀/TiO₂/Al. Foram executadas 4 medições, as duas primeiras a luz ambiente, e as seguintes num ambiente sem luz, não sendo perceptível qualquer efeito de histerese significativo. Esta amostra também não revela qualquer tipo de alteração no seu comportamento elétrico quando exposta à luz ambiente.

Por sua vez, a amostra com 30 bicamadas de PAH/GO – Figura 4.7 (b) – apresenta um comportamento muito próximo daquele que seria esperado de um díodo. Ao contrário dos outros dispositivos até agora estudados, o comportamento deste último dispositivo pareceu sofrer alterações quando exposto ao foco de luz proveniente da lâmpada de halogéneo. Todavia, ao ser construída a sua curva característica corrente-tensão, concluiu-se que o ligeiro aumento da corrente na presença de luz não era significativo o suficiente para se estar na presença de um fenómeno de fotossensibilidade.

Como mencionado previamente, a amostra FTO/(PAH/GO)₅₀/ZnO/Al foi analisada no interior de um exsiccador, no qual o valor da humidade relativa era, consideravelmente, inferior àquele registado para os dispositivos analisados neste subcapítulo. A sua curva I(V) é apresentada na Figura 4.8, e tal como explícito na mesma, foram realizadas quatro medições consecutivas, em ambientes sem luz e na presença de luz ambiente, alternadamente.

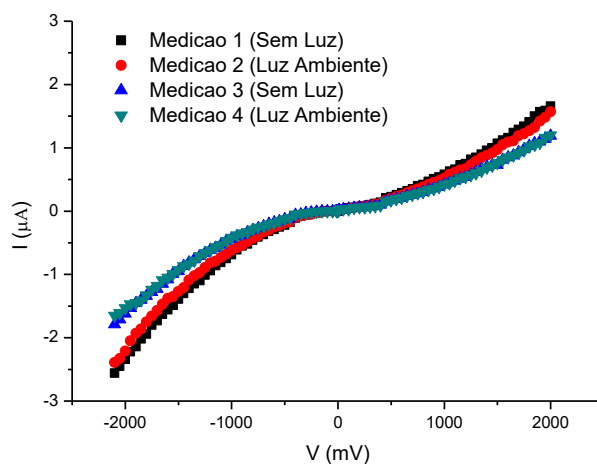


Figura 4.8 Curva corrente-tensão da amostra FTO/(PAH/GO)₅₀/ZnO/Al.

Nesta amostra, é possível observar um comportamento da corrente face à tensão aplicada semelhante ao que seria esperado de um dispositivo semiconductor. Entre a primeira e a segunda medição e entre a terceira e quarta, o efeito de histerese é reduzido, não havendo diminuições significativas de corrente entre estas. Porém, entre a segunda e terceira medição, este efeito é bastante notório. Mais uma vez, embora esta amostra tenha o comportamento desejado, não foi registado qualquer aumento de corrente na presença de luz, não sendo, portanto, fotossensível.

Observando o quociente entre os valores de tensão aplicados e os valores de corrente obtidos, é visível que este dispositivo se revelou muito menos condutor do que os restantes. É importante relembrar que este dispositivo foi analisado num ambiente com 10% de humidade relativa, podendo este parâmetro desempenhar um papel fulcral na condução das células solares fabricadas. De facto, de acordo com a literatura [49], a presença de humidade e/ou oxigénio é um fator preponderante na condução dos filmes orgânicos, tornando-os mais condutores.

Tal fenómeno foi, também, observado com a análise de um dispositivo com vinte bicamadas de PAH/GO depositadas sobre um substrato de vidro com eléctrodos interdigitados de ouro, sendo os resultados apresentados no subcapítulo que se segue.

4.3. Caracterização de um filme (PAH/GO)₂₀ num substrato com eléctrodos interdigitados de ouro

Como referido no início deste capítulo e com o objectivo de estudar as propriedades eléctricas dos filmes orgânicos utilizados nesta dissertação, nomeadamente o efeito da atmosfera ambiente, foram depositadas 20 bicamadas de PAH/GO pela técnica de LbL, num substrato de vidro com eléctrodos interdigitados de ouro. Os resultados obtidos para este dispositivo pela técnica de espectroscopia de impedância e pela construção das curvas corrente-tensão são apresentados nos subcapítulos que se seguem.

4.3.1. Curva característica corrente-tensão

O estudo da corrente gerada nesta célula solar orgânica envolveu diversas fases, de forma a compreender que influência teriam as condições do meio nas medições efetuadas.

Neste sentido, o primeiro par de medições foi realizado à luz ambiente, num meio com uma humidade relativa de, aproximadamente, 55% e a uma temperatura de 21° C.

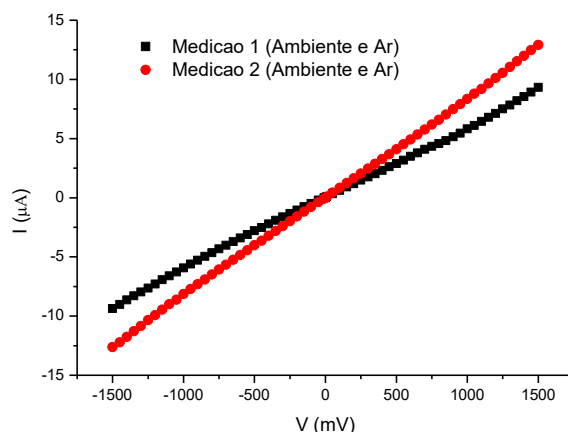


Figura 4.9 Curva corrente-tensão do filme de $(\text{PAH/GO})_{20}$ ao ar, na presença de luz ambiente (primeira e segunda medida).

Como se pode observar pela Figura 4.9, nas duas primeiras medidas efetuadas, o dispositivo apresenta um mecanismo de condução puramente ôhmico. É de realçar, que o efeito de histerese é bastante perceptível, havendo um aumento da condutividade da amostra, da primeira para a segunda medida.

Após um período de cerca de 24 horas, foram realizadas novas medições no dispositivo. A primeira medida deste conjunto foi executada em condições muito semelhantes às duas medidas anteriores, isto é, num ambiente com uma humidade relativa entre 50% e 60%, e uma temperatura próxima de 20°C . Por outro lado, as medições seguintes foram realizadas num gobelé com uma atmosfera de argón. As curvas $I(V)$ obtidas são apresentadas na Figura 4.10.

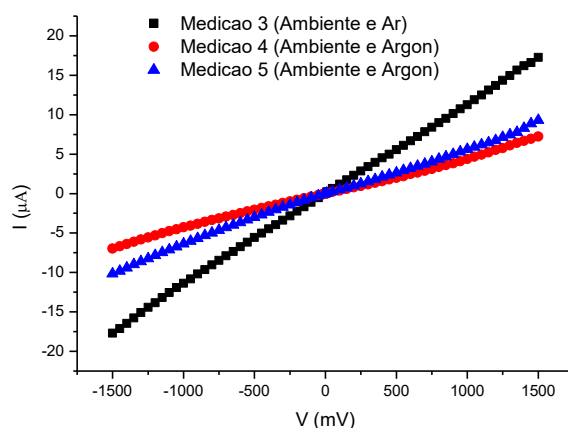


Figura 4.10 Curva corrente-tensão do filme de $(\text{PAH/GO})_{20}$ ao ar, na presença de luz ambiente (medição 3) e num gobelé com argón (medições 4 e 5).

As curvas presentes na Figura 4.10 corroboram o que era expectável e o que foi referido em 4.2.3.: a ausência de humidade e oxigénio torna os dispositivos menos condutores. É,

facilmente, observável que o declive das medições 4 e 5 é bastante inferior ao registado na medição 3, o que é indicativo de um aumento da sua resistividade. É relevante mencionar ainda que, ao comparar a terceira curva com as suas antecedentes, registou-se um aumento da condutividade do dispositivo.

Para perceber se estas alterações na condutividade eram reversíveis, foram efetuadas duas novas medições na amostra, num ambiente com humidade e à luz ambiente. As curvas corrente-tensão correspondentes estão apresentadas na Figura 4.11, onde é possível observar uma alteração significativa no comportamento do dispositivo. Entre estas medições consecutivas, o comportamento do dispositivo aparenta aproximar-se de um díodo ao invés do já registado comportamento óhmico.

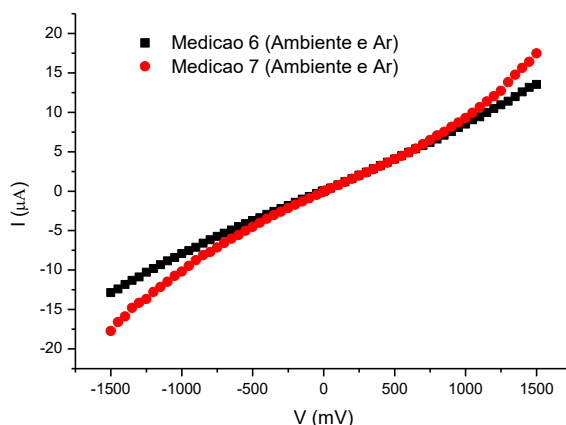


Figura 4.11 Curvas corrente-tensão do filme de (PAH/GO)₂₀ ao ar, na presença de luz ambiente (sexta e sétima medida).

Além de ter sido registado o fenómeno acima descrito, também foi possível concluir que as alterações na condutividade (pela presença ou ausência de humidade e/ou oxigénio) destes filmes, possuem uma elevada taxa de reversibilidade, dado que se registaram valores de corrente próximos dos iniciais, sendo isto indicativo de que não ocorrem reações químicas que possam degradar os compostos orgânicos, nas condições experimentais testadas.

Para finalizar a caracterização deste dispositivo, testando a sua fotossensibilidade, foram realizadas mais duas medições, ambas ao ar livre, com umidade relativa de, cerca de, 55%. Porém, a primeira medição deste último estudo foi realizada quando a amostra estava exposta à luz ambiente, enquanto que a segunda se encontrava exposta ao foco de luz proveniente da lâmpada de halogéneo. As curvas obtidas estão presentes na Figura 4.12.

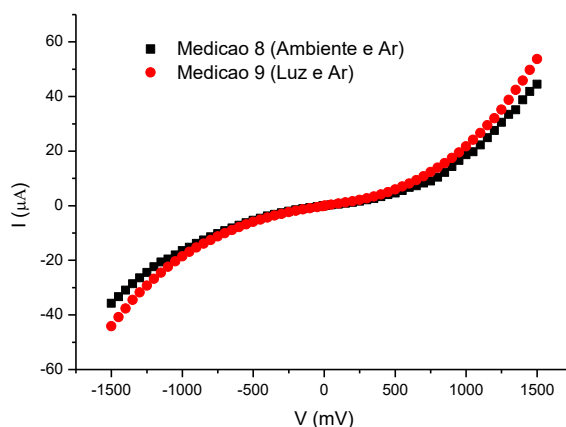


Figura 4.12 Curvas corrente-tensão do filme de (PAH/GO)₂₀ ao ar, na presença de luz ambiente (medição 8) e de um foco de luz (medição 9).

As curvas $I(V)$ apresentadas acima tornam claro que este dispositivo com vinte bicamadas de PAH/GO foi adquirindo um comportamento de um diodo, após lhe terem sido aplicados campos elétricos. É, também, notável um aumento da corrente produzida pela célula, quando esta se encontra exposta ao foco de luz, o que leva a crer que o dispositivo com a estrutura em estudo neste subcapítulo possui fotossensibilidade, ao contrário daqueles nos quais foram depositados óxidos metálicos.

Com o objetivo de perceber a evolução da condutividade desta amostra ao longo das medições efetuadas, foram calculados os declives das curvas obtidas quando esta apresentava um comportamento típico de uma resistência (ver Tabela 4.7).

Tabela 4.7 Declives das curvas I(V) referentes às medidas em que foram obtidos comportamentos ôhmicos.

Medida	Condições do meio	Declive da curva I(V)
1	Luz ambiente e ar	$(5,99 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
2	Luz ambiente e ar	$(8,34 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
3	Luz ambiente e ar	$(11,47 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
4	Luz ambiente e árgon	$(4,47 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
5	Luz ambiente e árgon	$(6,11 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
6	Luz ambiente e ar	$(8,41 \pm 0,05) \times 10^{-3}$

Em suma, é possível concluir que a aplicação de campos elétricos sucessivos ao dispositivo (PAH/GO)₂₀ promoveu um aumento da sua condutividade, fazendo com que este passasse a ter um comportamento típico de um díodo. Esta alteração de comportamento pode estar relacionada com a redução do óxido de grafeno devida aos campos elétricos aplicados [50]. Este processo de redução faz com que ocorra uma diminuição da resistência de folha do óxido de grafeno (R_s), havendo uma maior facilidade no transporte de cargas [26].

4.3.2. Espectroscopia de impedância

Tal como em 4.3.1., a análise realizada por espectroscopia de impedância à amostra de (PAH/GO)₂₀ envolveu diferentes conjuntos de medidas, realizadas em diferentes ambientes. Assim, as primeiras medições foram elaboradas à luz ambiente, no interior de um gobelé com árgon, com o intuito de reduzir a presença de oxigénio e/ou humidade, elementos esses que poderiam influenciar o comportamento da amostra. O segundo conjunto de medidas foi, também, realizado à luz ambiente, embora desta vez tenha sido efetuado ao ar, com uma humidade relativa entre os 50% e 60%.

Nos subcapítulos que se seguem são, então, apresentados os resultados obtidos para as diferentes condições experimentais.

4.3.2.1. Ambiente seco

Como referido previamente, com o objetivo de reduzir a presença de humidade e oxigénio aquando da realização das medições por espectroscopia de impedância, a amostra foi colocada num gobelé com argón. Neste estudo, a amplitude da tensão aplicada foi de 25 mV.

Na Figura 4.13 é apresentada a parte imaginária da impedância da amostra (Z'') em função da sua parte real (Z'). Estes diagramas são denominados por diagramas de Nyquist, sendo usados para compreender as propriedades elétricas dos materiais, nomeadamente no que respeita aos seus componentes resistivos (parte real) e reativos (parte imaginária).

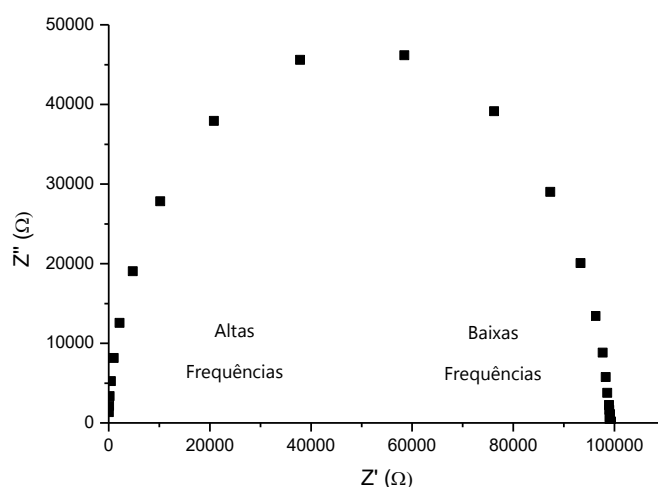


Figura 4.13 Diagrama de Nyquist obtido por espectroscopia de impedância para um filme de $(\text{PAH/GO})_{20}$ depositado sobre um substrato com elétrodos interdigitados de ouro em atmosfera de argón.

A observação do diagrama exposto acima permite inferir que este corresponde a um semicírculo, no qual nem a componente real nem a componente imaginária se encontram desviadas da origem. Observa-se, ainda, que há um comportamento inverso entre a parte resistiva e reativa da impedância: para baixas frequências ocorre uma diminuição da componente reativa e um aumento da componente resistiva, enquanto que para altas frequências ocorre o oposto.

Na Figura 4.14 é, então, apresentado o gráfico da componente resistiva da impedância do dispositivo (Z') em função da frequência angular (ω).

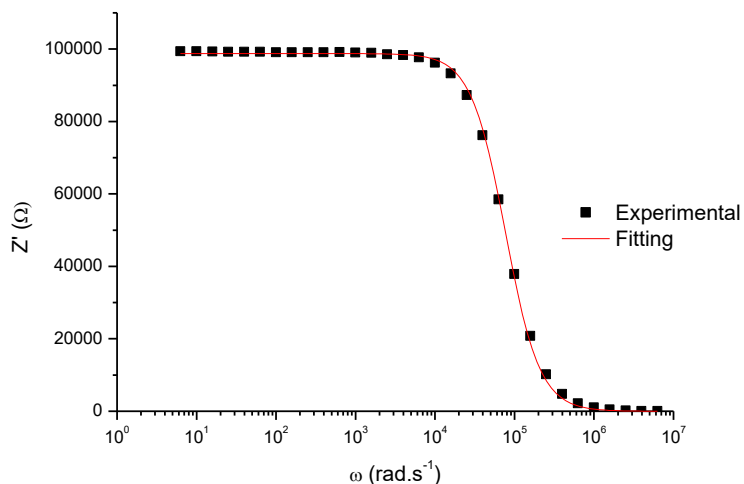


Figura 4.14 Componente real da impedância da amostra em estudo em função da frequência angular. A vermelha encontra-se representado o ajuste (*fitting*) realizado aos pontos experimentais.

O gráfico da Figura 4.14 confirma o que foi referido anteriormente: até aproximadamente 10^4 rad.s^{-1} o valor de Z' mantém-se constante, havendo uma diminuição do mesmo para frequências mais elevadas à mencionada. O *fitting* realizado aos dados obtidos teve por base a seguinte equação:

$$Z' = \frac{A}{1 + (B \times m)^2} \quad (4.1)$$

Esta equação corresponde à parte real da impedância de um circuito RC em paralelo (ver Figura 4.15), e por comparação com a equação 3.6 é possível concluir que o parâmetro A corresponde ao valor de R , o parâmetro B corresponde ao produto RC e m à frequência angular ω .

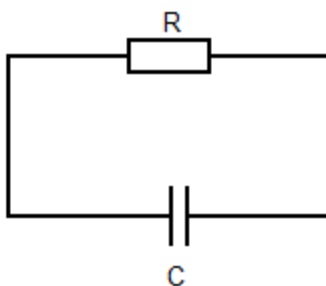


Figura 4.15 Circuito equivalente de um filme de PAH/GO com 20 bicamadas analisado por espectroscopia de impedância num gobelé com árgon.

O melhor ajuste aos pontos experimentais foi alcançado com os parâmetros A e B da Equação 4.1 a tomarem os valores presentes na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Valores dos parâmetros A e B da equação de ajuste aos pontos experimentais obtidos para o valor da parte real da impedância da amostra analisada.

Equação	Parâmetros	
$Z' = \frac{A}{1 + (B \times m)^2}$	A (R[Ω])	B (RC[s])
Valor	98 747	1,3 x 10 ⁻⁵

4.3.2.2. Ambiente húmido

Como mencionado, a segunda análise ao filme de PAH/GO com 20 bicamadas depositadas sobre o substrato de vidro com elétrodos interdigitados de ouro foi efetuada em atmosfera ambiente, tendo sido aplicada, tal como em 4.3.2.1., uma tensão de 25 mV. Na Figura 4.16 é apresentado o diagrama de Nyquist obtido.

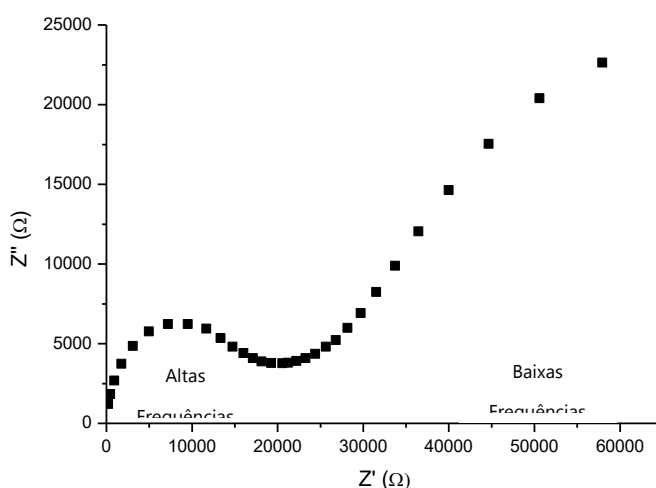


Figura 4.16 Diagrama de Nyquist obtido por espectroscopia de impedância para um filme de (PAH/GO)₂₀ depositado sobre um substrato com elétrodos interdigitados de ouro ao ar.

O diagrama de Nyquist apresentado na Figura 4.16 difere daquele exposto na Figura 4.13, no qual a impedância do sistema era equivalente a um circuito RC em paralelo. Assim, dadas as diferenças entre os dois diagramas apresentados, é possível que, no caso em que a amostra foi analisada ao ar, diversos mecanismos de condução contribuam para o comportamento apresentado, para além da parte resistiva e reativa de um único circuito RC.

Neste sentido, para tentar perceber qual o circuito equivalente da amostra aquando deste estudo, foi construído o gráfico da sua componente real da impedância em função da frequência angular (ver Figura 4.17).

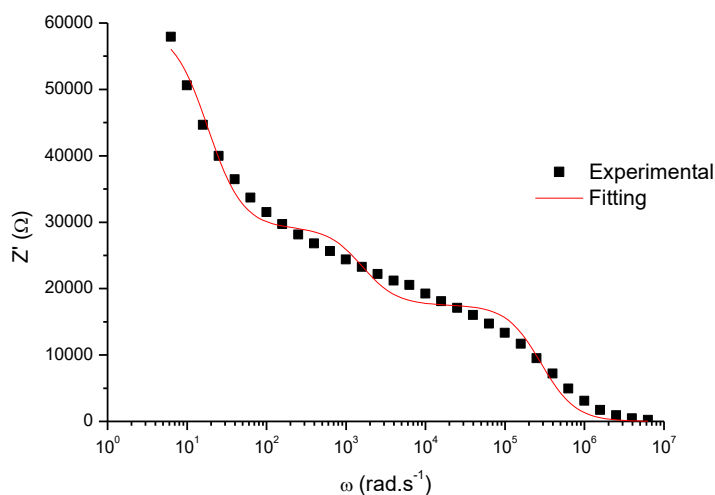


Figura 4.17 Componente real da impedância da amostra em estudo em função da frequência angular, quando analisada ao ar. A vermelho encontra-se representado o ajuste (*fitting*) realizado aos pontos experimentais.

Tal como o gráfico da Figura 4.16, o gráfico da Figura 4.17 mostra que o comportamento da parte resistiva da impedância não é o típico de um único circuito RC. Neste sentido, a curva que melhor se ajustava aos pontos experimentais foi obtida com recurso à seguinte equação:

$$Z' = \frac{A}{1 + (B \times m)^2} + \frac{C}{1 + (D \times m)^2} + \frac{E}{1 + (F \times m)^2} \quad (4.2)$$

A equação apresentada acima reflete, então, a componente real da impedância de três circuitos RC em paralelo, como o que se encontra na Figura 4.18. Desta forma, *A* corresponde a R_1 , *B* a R_1C_1 , *C* a R_2 , *D* a R_2C_2 , *E* a R_3 e *F* a R_3C_3 . Novamente, o parâmetro *m* representa a frequência angular ω do sistema.

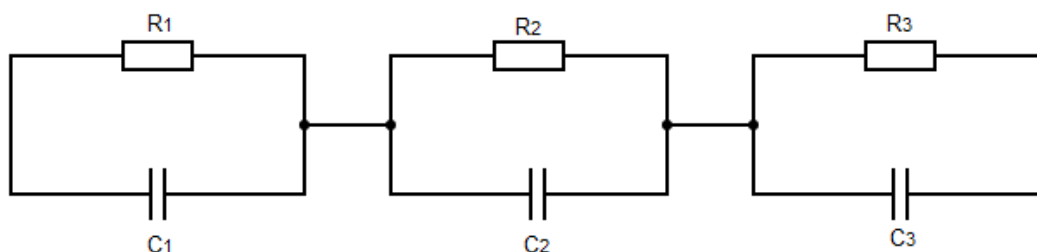


Figura 4.18 Circuito equivalente de um filme de PAH/GO com 20 bicamadas analisado ao ar pela técnica de espectroscopia de impedância.

Os valores dos parâmetros da Equação 4.2 estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 Valores dos parâmetros A, B, C, D, E e F da equação de ajuste aos pontos experimentais obtidos para o valor da parte real da impedância da amostra analisada ao ar.

Equação	Parâmetros					
Z' $= \frac{A}{1 + (B \times m)^2}$ $+ \frac{C}{1 + (D \times m)^2}$ $+ \frac{E}{1 + (F \times m)^2}$	A (R ₁ [Ω])	B (R ₁ C ₁ [s])	C (R ₂ [Ω])	D (R ₂ C ₂ [s])	E (R ₃ [Ω])	F (R ₃ C ₃ [s])
Valor	30 060	0,05457	11 642	6,2 x 10 ⁻⁴	17 513	3,5 x 10 ⁻⁶

Embora este modelo de 3 paralelos RC em série não se ajuste completamente aos dados, o resultado obtido sugere que, para além do comportamento das moléculas de polímero e de óxido de grafeno, existem pelo menos 2 outros constituintes que diminuem a impedância do filme e que só podem ser o oxigénio e o vapor de água, o que está de acordo com os outros dados obtidos.

Conclusões e perspectivas futuras

5.1. Conclusões

Este projeto de dissertação teve como principal objetivo o desenvolvimento e caracterização de células solares de heterojunções híbridas. Assim, foram fabricados três tipos de dispositivos distintos: FTO/ $(\text{PAH/GO})_x/\text{TiO}_2/\text{Al}$, FTO/ $(\text{PAH/GO})_x/\text{ZnO}/\text{Al}$, em que o índice x , traduz o número de bicamadas – ambos utilizaram substratos de vidro com FTO – e $(\text{PAH/GO})_{20}$ – este último foi produzido num substrato de vidro com elétrodos interdigitados de ouro. Os filmes orgânicos foram sempre depositados através da técnica layer-by-layer, enquanto que os inorgânicos foram depositados por sputtering. Já o elétrodo de alumínio foi depositado por evaporação térmica.

A caracterização dos filmes orgânicos das células híbridas foi feita por espectrofotometria ultravioleta-visível, observando-se uma linearidade no crescimento dos filmes com o número de bicamadas. Tal significa que foram adsorvidas as mesmas quantidades de PAH/GO por unidade de área em cada bicamada, pelo que o seu número é proporcional à espessura dos filmes.

Recorreu-se à microscopia eletrónica de varrimento (SEM) para estudar a morfologia da superfície das amostras, e ainda, estimar a espessura de cada uma das camadas constituintes dos dispositivos híbridos. No caso das amostras com TiO_2 , foram detetados agregados deste material em todos os dispositivos, de maiores dimensões nas células em que foram depositadas 20 e 30 bicamadas de PAH/GO. A dimensão dos primeiros encontrava-se compreendida entre 260 nm e 400 nm, e a dos segundos entre 200 nm e 340 nm, enquanto que para os dispositivos com 50 bicamadas os agregados eram significativamente inferiores (dimensões de 20-30 nm). Nas amostras com ZnO, os agregados observados eram de dimensões inferiores às registadas para o TiO_2 (entre 50 nm e 200 nm), não havendo alterações da dimensão com variação do número de bicamadas, ao contrário do que se observou para os dispositivos com TiO_2 em que as medidas de SEM mostraram que a dimensão dos agregados diminuía com o aumento do número de bicamadas da camada orgânica. Nenhuma das imagens de SEM analisadas revelou presença de fissuras nas amostras, pelo que se exclui que possa ter ocorrido migração de alumínio aquando da deposição do elétrodo.

A caracterização elétrica das amostras FTO/ $(\text{PAH/GO})_x/\text{TiO}_2/\text{Al}$ e FTO/ $(\text{PAH/GO})_x/\text{ZnO}/\text{Al}$ foi realizada com base na construção das suas curvas características

corrente-tensão. As amostras com TiO_2 e em quais foram depositadas 20 e 30 bicamadas de PAH/GO foram analisadas ao ar, com luz ambiente, evidenciando um comportamento resistivo, sem fotossensibilidade. Tal pode dever-se a uma resistência elevada entre a camada fotoativa e o eletrodo ou a uma interface doador-aceitador pouco eficiente. A célula com 50 bicamadas de PAH/GO (analisada no interior de um exsiccador de forma a reduzir a humidade) apresentou uma curva $I(V)$ característica de um diodo, sendo mais condutora quando polarizada positivamente. O procedimento para a construção das curvas corrente-tensão das amostras com ZnO foi igual ao executado para as amostras com TiO_2 . A célula com 20 bicamadas de PAH/GO manifestou um comportamento óhmico e a célula com 30 bicamadas um comportamento de um diodo. Esta última amostra foi exposta a um foco de luz proveniente de uma lâmpada de halogéneo, tendo sido registado um ligeiro aumento da corrente. Porém, não foi um aumento significativo o suficiente para se considerar que esta era fotossensível. No dispositivo com 50 bicamadas de filmes orgânicos, foi detetado um comportamento típico de diodo, embora se tenha revelado muito menos condutor que todas as outras amostras analisadas. De facto, este foi estudado no interior de um exsiccador, com humidade relativa próxima de 10%, pelo que se conclui que a humidade é um fator preponderante na condução dos filmes orgânicos.

Os filmes orgânicos de PAH/GO depositados sobre os substratos de vidro com eletrodos interdigitados de ouro foram caracterizados eletricamente com recurso a duas técnicas: construção das curvas $I(V)$ e espectroscopia de impedância. As curvas corrente-tensão obtidas revelam que este dispositivo apresentava inicialmente um comportamento típico de uma resistência. No entanto, foi adquirindo ao longo das medições (por terem sido aplicados campos elétricos sucessivos) um comportamento de diodo. Quando colocado numa atmosfera com argon, onde a presença de humidade e oxigénio é reduzida, a amostra mostrou-se menos condutora, como seria expectável. O dispositivo foi, também, sujeito a um foco de luz, registando-se um aumento de corrente, demonstrando a sua fotossensibilidade. Relativamente à análise por espectroscopia de impedância, esta envolveu duas fases: a primeira correspondeu a uma caracterização à luz ambiente, numa atmosfera de argon (pelas razões anteriormente mencionadas) e a segunda correspondeu a uma caracterização também à luz ambiente, mas realizada ao ar. O diagrama de Nyquist proveniente da primeira medição mostrou um aumento da componente resistiva da impedância da amostra (componente real) para baixas frequências, enquanto que para altas, esta diminuiu. A componente reativa (componente imaginária) apresentou um comportamento inverso. Os resultados obtidos levam a crer que o circuito equivalente da amostra nestas condições é um circuito RC em paralelo. Já na segunda medição, onde a humidade e o oxigénio eram uma realidade, parece ter havido diversos mecanismos de condução que possam ter contribuído para o comportamento da amostra, revelado pelo seu diagrama de Nyquist. Representando a componente resistiva da impedância em função da frequência, e determinando a equação que melhor se ajustava aos dados obtidos, foi possível concluir que o circuito equivalente da amostra era constituído por três circuitos RC paralelo em série.

Tendo em conta os resultados obtidos e apresentados ao longo desta dissertação, é possível afirmar que os objetivos inicialmente propostos foram alcançados, tendo sido desenvolvidas três arquiteturas distintas e cuja condução é dependente da atmosfera envolvente. Foram realizados estudos importantes, nomeadamente no que respeita à utilização de óxido de zinco como material aceitador de eletrões numa célula solar, que aparenta ser mais adequado na performance deste tipo de dispositivos do que o dióxido de titânio. Além disso, a influência da humidade também foi intensivamente estudada, tendo sido alcançados resultados interessantes que poderão ajudar a compreender o efeito que a sua presença produz nas células solares, em particular que interferência causa nos mecanismos de condução deste novo tipo de dispositivos.

5.2. Perspetivas futuras

Dado que o comportamento observado nos dispositivos em que foi depositado um filme inorgânico como parte da camada fotoativa não ser na maioria dos casos o desejado, e que tal pode ser justificado pela existência de uma interface doador-aceitador pouco eficiente, seria relevante, para futuros estudos neste âmbito, uma alteração das condições de deposição destes filmes, em particular o do ZnO que mostrou ser o mais adequado.

Neste trabalho, também foi possível a análise dos dispositivos num ambiente onde a temperatura e humidade foram mais facilmente monitorizadas e controladas. No entanto, este setup experimental sacrificou a caracterização das células quando expostas a um foco de luz. Assim, para além de alterar os parâmetros de deposição dos filmes inorgânicos, seria interessante desenvolver um procedimento e uma montagem experimental que possibilitassem o estudo dos dispositivos numa atmosfera controlada e sob a ação da luz proveniente da lâmpada de halogéneo.

Referências Bibliográficas

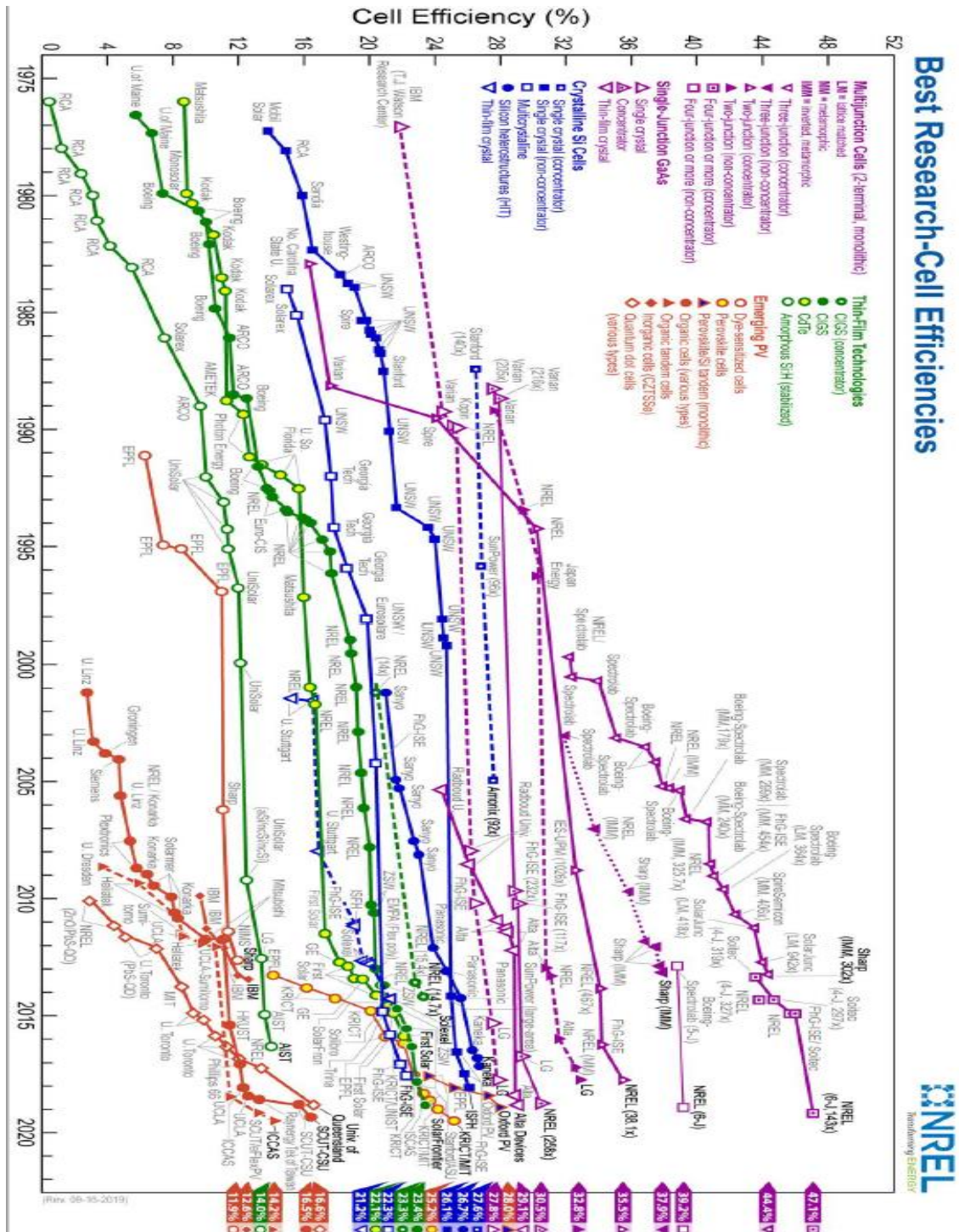
- [1] C. Hu, L. Song, Z. Zhang, N. Chen, Z. Feng, and L. Qu, "Tailored graphene systems for unconventional applications in energy conversion and storage devices," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 31–54, 2015.
- [2] P. I. Custódio, "Desenvolvimento de heterojunções híbridas nanoestruturadas para aplicação em células solares," Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2016.
- [3] I. C. C. Assunção, "Desenvolvimento de Dispositivos Orgânicos de Óxido de Grafeno para Conversão de Energia Solar," Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2016.
- [4] T. Soga, Ed., *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion*. Elsevier, 2006.
- [5] A. E. Becquerel. "Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires". *Comptes Rendus des Séances Hebd.* **9**, 561–567, 1839.
- [6] L. M. Fraas, *Low-cost solar electric power*, 2014.
- [7] "This Month in Physics History." [Online]. Disponível em: <https://www.aps.org/publications/apsnews/200904/physicshistory.cfm>. [Consultado: 20-Jun-2019].
- [8] R. Largent, "Understanding the p-n Junction." [Online]. Disponível em: <http://www.bookshop.unsw.edu.au>. [Consultado: 20-Jun-2019].
- [9] A. M. Green *et al*, "Solar cell efficiency tables (Version 53)". *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **23**, 2019.
- [10] M. H. Alaaeddin, S. M. Sapuan, M. Y. M. Zuhri, E. S. Zainudin, and F. M. AL-Oqla, "Photovoltaic applications: Status and manufacturing prospects," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 102, no. July 2018, pp. 318–332, 2019.
- [11] G. F. Brown and J. Wu, "Third generation photovoltaics," *Laser Photonics Rev.*, vol. 3, no. 4, pp. 394–405, 2009.
- [12] Shockley, W. & Queisser, H. J. "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells". *J. Appl. Phys.* **32**, 510, 1961.
- [13] Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells," *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6050–6051, 2009.

- [14] W. Hou, Y. Xiao, G. Han, and J. Y. Lin, "The applications of polymers in solar cells: A review," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 1, pp. 1–47, 2019.
- [15] J. A. Luceño-Sánchez, A. M. Díez-Pascual, and R. P. Capilla, "Materials for photovoltaics: State of art and recent developments," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 20, no. 4, 2019.
- [16] M. Wright and A. Uddin, "Organic-inorganic hybrid solar cells: A comparative review," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 107, pp. 87–111, 2012.
- [17] M. Narayan and J. Singh, "A theoretical study on the operation principle of hybrid solar cells," *Electron.*, vol. 4, no. 2, pp. 303–310, 2015.
- [18] X. Fan, M. Zhang, X. Wang, F. Yang, and X. Meng, "Recent progress in organic-inorganic hybrid solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 31, pp. 8694–8709, 2013.
- [19] F. W. Harris, "Introduction to polymer chemistry," *J. Chem. Educ.*, vol. 58, no. 11, p. 837, 1981.
- [20] R. Kroon, "Synthesis and properties of π -conjugated polymers for organic photovoltaics.", 2013.
- [21] X. Guo, M. Baumgarten, and K. Müllen, "Designing π -conjugated polymers for organic electronics," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 12, pp. 1832–1908, 2013.
- [22] H. Shirakawa *et al.* "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene," *Phys. Rev. Lett.* 39, pp. 1098–1101, 1977.
- [23] I. A. Hümmelgen, L. S. Roman, and J. R. de Lima, "Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores," *Polímeros*, vol. 8, no. 3, pp. 55–63, 1998.
- [24] A. O. Patil, Y. Ikenoue, F. Wudl, and A. J. Heeger, "Water-Soluble Conducting Polymers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, no. 6, pp. 1858–1859, 1987.
- [25] H. D. S. E. Silva, "Estudo da adsorção de polieletrólitos e do ordenamento molecular de filmes poliméricos automontados através da óptica não-linear," p. 154, 2010.
- [26] D. Chen, H. Feng, and J. Li, "Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 11, pp. 6027–6053, 2012.
- [27] Y. Yang *et al.*, "Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 102, pp. 1–72, 2016.
- [28] N. Godbert, T. Mastropietro, and T. Poerio, "Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art," 2018.
- [29] S. Sérgio, M. E. Melo Jorge, M. L. Coutinho, S. V. Hoffmann, P. Limão-Vieira, and Y. Nunes, "Spectroscopic studies of anatase TiO₂ thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 508, no. 1–3, pp. 71–75, 2011.


- [30] J. Huang, Z. Yin, and Q. Zheng, "Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 10, pp. 3861–3877, 2011.
- [31] A. Kolodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, "Zinc oxide-from synthesis to application: A review," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 4, pp. 2833–2881, 2014.
- [32] O. N. Oliveira and M. Raposo, "Determination of Degree of Ionization of Poly(allylamine hydrochloride) (PAH) and Poly[1-[4-(3-carboxy-4 hydroxyphenylazo)benzene sulfonamido]-1,2-ethanediyl, sodium salt] (PAZO) in," 2013.
- [33] Sigma-Aldrich, "Poly(allylamine hydrochloride) average Mw 50,000." [Online]. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/283223?lang=pt®ion=PT>. [Consultado: 17-Mar-2019].
- [34] Z. Çiplak, N. Yildiz, and A. Çalimli, "Investigation of graphene/Ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods," *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures*, vol. 23, no. 4, pp. 361–370, 2015.
- [35] Sigma-Aldrich, "Graphene oxide 2 mg mL, dispersion in H₂O."
- [36] R. K. Iler, "Multilayers of colloidal particles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 21, pp. 569–594, 1966.
- [37] G. Decher, J. D. Hong, and J. Schmitt, "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process:III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces," pp. 831–835, 1992.
- [38] M. Raposo and O. N. Oliveira, "Adsorption mechanisms in layer-by-layer films," *Brazilian J. Phys.*, vol. 28, no. 4, pp. 392–404, 1998.
- [39] Y. Xiang, S. Lu and S. P. Jiang. "Layer-by-layer self-assembly in the development of electrochemical energy conversion and storage devices from fuel cells to supercapacitors", *Chemical Society Reviews* 41, p. 7291, 2012.
- [40] N. J. Mbiyu, "Fundamental Processes in Growth of Reactive DC Magnetron Sputtered Thin Films," 2004.
- [41] "Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV)." [Online]. Disponível em: http://www.rsc.org/learnchemistry/content/filerepository/CMP/00/001/304/UVVis_Student%20resource%20pack_ENGLISH.pdf. [Consultado: 2-Jul-2019].
- [42] H. F. C. Costa, "Desenvolvimento de dispositivos sensores de fibras ópticas revestidas de filmes finos de óxido de grafeno," Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2018.
- [43] K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan, and A. M. Asiri, "Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization," 2018.

- [44] D. L. Chinaglia, G. Gozzi, R. A. M. Alfaro *et al.*, “Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino,” *Rev. Bras. Ensino Física*, vol. 30, no. 4, pp. 4504-1-4504-9, 2008.
- [45] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2005.
- [46] M. Sardinha, “Desenvolvimento de sensor baseado em filmes finos de nanotubos de carbono para detecção de triclosan em leite materno,” Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2019.
- [47] K. C. Krogman, N. S. Zacharia, S. Schroeder, and P. T. Hammond, “Automated process for improved uniformity and versatility of layer-by-layer deposition,” *Langmuir*, vol. 23, no. 6, pp. 3137–3141, 2007.
- [48] P. Farinha, “Desenvolvimento de dispositivos de conversão e armazenamento de carga utilizando filmes finos de PAZO,” Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2016.
- [49] M. Raposo, “Processos de adsorção em filmes automontados de Poli(o-metoxianilina): evidência de pontes de hidrogênio além da interação iônica”, 1999.
- [50] M. Topsakal and S. Ciraci, “Effects of Charging and Electric Field on Graphene Oxide,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 5943–5952, 2013.

Anexo A: Best Research-Cell Efficiencies (NREL, National Renewable Energy Laboratory)



Anexo B: Ficha de segurança do PAH, da *Sigma-Aldrich*

Símbolo	 GHS07
Significado	Aviso
Códigos de Perigo	H302 – Perigoso se ingerido; Toxicidade oral aguda. H317 – Pode provocar uma reação alérgica na pele
Recomendações de prudência	P280
Equipamento de proteção pessoal	Máscara tipo N95 (US), óculos e luvas de proteção

Anexo C: Ficha de segurança do GO, da *Sigma-Aldrich*

Nome do produto	Graphene oxide
Referência do Produto	763705
Classificação da substância ou mistura	Não é uma substância ou mistura perigosa de acordo com o Regulamento (CE) No. 1272/2008. Esta substância não é classificada como perigosa de acordo com a diretiva 67/548/CEE.
Proteção individual	Use equipamento de proteção ocular (norma EN 166 (EU)); Manusear com luvas (diretiva da UE 89/689/CEE e a norma EN 374); Não requer proteção respiratória;
Controlo da exposição ambiental	Não são necessárias medidas de proteção ambiental especiais
