

Compósitos de *Quantum Dots* de CdSe e Poli[3-(2-metoxietoxi)-etoximetiltiofeno-2,5-diil] para Células Solares Híbridas Orgânica-Inorgânica

Fernando Ely – fernando.ely@cenpra.gov.br

Victor Pellegrini Mammana – victor.mammana@cenpra.gov.br

Agatha Matsumoto – agatha.matsumoto@cenpra.gov.br

Paula de Almeida – paulatiti1@yahoo.com.br

Pablo Paredes – pablo.angeles@cenpra.gov.br

Thebano Emilio de Almeida Santos – thebano.santos@cenpra.gov.br

Viviane Carvalho Nogueira – viviane.nogueira@cenpra.gov.br

Divisão de Mostradores de Informação – CenPRA – Centro de Pesquisas Renato Archer - Campinas – SP - Brasil

Liane Márcia Rossi – lrossi@iq.usp.br

Osvaldo H. C. F. Santos – ohcfs@hotmail.com

Instituto de Química - Universidade de São Paulo – São Paulo – SP - Brasil

Resumo. O presente trabalho apresenta a síntese de nanocristais semicondutores (*quantum dots*) de CdSe e a preparação de compósitos com P3MET (poli[3-(2-metoxietoxi)-etoximetiltiofeno-2,5-diil]) visando sua aplicação em células solares híbridas orgânica-inorgânica. Os *quantum dots* (QD) de CdSe foram preparados via método dos precursores moleculares/síntese coloidal, estabilizados com piridina como ligante e caracterizados por espectroscopia UV-Vis, fluorescência, microscopia de força atômica (AFM) e transmissão de alta resolução (HRTEM). O diâmetro dos QD foi controlado pelas condições reacionais e foi estimado como sendo de aproximadamente 2,5-2,6 nm por UV-Vis e por HRTEM. Os compósitos com o polímero conjugado P3MET contendo 37 e 50% (v/m) de QD foram preparados misturando-se as duas soluções com auxílio de ultrassom de ponta. As soluções dos compósitos e os filmes finos depositados por spin-coating foram avaliados quanto a sua absorção e emissão buscando verificar efeitos de transferência de energia entre as entidades orgânicas e inorgânicas

Palavras-chave: Células solares híbridas, Orgânica, *Quantum dots*, Nanomateriais

1. INTRODUÇÃO

Radiação solar é uma maravilhosa e limpa fonte de energia. Contudo, devido ao alto custo por Watt, células solares (CS) convencionais não são exploradas em seu total potencial. O custo por Watt pode ser reduzido aumentando a eficiência de células solares e reduzindo o custo de fabricação. O alto custo de células solares é principalmente devido ao uso de substratos caros e ao processamento por microfabricação. Nanocristais semicondutores (*quantum dots*) se apresentam como uma alternativa interessante para fabricação de células solares devido a sua habilidade de ajuste das propriedades eletrônicas, possibilitando aperfeiçoar uma célula solar de eficiência máxima. Ao mesmo tempo, nanoestruturas podem conduzir a CS com baixo custo de fabricação, uma vez que podem ser processadas por solução.

Quantum dots são minúsculos cristais na faixa de tamanho de 2-10 nanômetros (aprox. o tamanho de 10 a 50 átomos) de diâmetro. Devido ao extremamente pequeno tamanho dos cristais, dominam efeitos de confinamento quântico. Os diâmetros dos QD são, de fato, menores que o raio de Bohr de par elétron-buraco (exciton) formado através da interação de um fóton com o nanocristal. Por causa disto, os estados energéticos dentro dos QD são discretos (similares a um buraco quântico esférico 3-D) onde os níveis de energia são uma função do diâmetro. Quanto maior o diâmetro dos QD menor é a diferença de energia entre os estados energéticos. Considerando que muitas propriedades ópticas e eletrônicas são dependentes da energia e da densidade de estados, elas podem ser alteradas controlando-se o tamanho dessas minúsculas partículas.

Recentemente, efeitos fotovoltaicos tem sido relatados em estruturas consistindo de nanocristais (*quantum dots*) formando junções com polímeros semicondutores orgânicos (Huyhn, 2002). Uma variação desta configuração é dispersar os nanocristais dentro de uma mistura de polímeros condutores de elétrons e buracos. Todas as configurações de CS híbridas de QD com polímeros orgânicos seriam beneficiadas se os QD pudessem ser impelidos a produzir pares múltiplos elétron-buraco por efeito inverso Auger/ionização de impacto. O processo mais importante em CS com QD de alta eficiência é a produção múltipla de pares elétron-buraco nos nanocristais fotoexcitados. Células solares baseadas em *quantum dots* têm potencial de aumentar a eficiência máxima de conversão termodinâmica até 66% através da utilização de portadores de cargas “quentes” para produzir mais altas tensões e fotocorrentes.

Nesse contexto, é apresentada a síntese e a caracterização de QD de CdSe, bem como a preparação de compósitos com o polímero conjugado P3MET visando a sua posterior utilização como camada ativa em células solares híbridas.

2. EXPERIMENTAL

Materiais e métodos: Os reagentes utilizados nas sínteses, bem como o polímero conjugado P3MET - poli[3-(2-metoxietoxi)-etoximetiltiofeno-2,5-diil] foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich e utilizados sem prévia purificação. Espectros de absorção e fluorescência foram registrados em cubetas e em substratos de quartzo (Perkin Elmer Lambda 900 e Perkin Elmer LS 50B Luminescence, respectivamente). Análises de microscopia de força atômica (AFM) e transmissão (TEM) foram realizadas utilizando filmes depositados em substratos de silício polido e em grades, respectivamente. Deposição de filmes finos por *spin-coating* (30s, 1000 rpm) sobre substratos de quartzo previamente limpos.

Síntese dos QD de CdSe: Em um balão de 125 mL com 3 bocas, 12,7 mg de óxido de cádmio e 320 mg de ácido láurico foram misturados e aquecidos com uma manta até aprox. 200°C para a completa dissolução do óxido de cádmio. Então, 1,94 g de óxido de trioctilfosfina (TOPO) e 1,94 g de hexadecilamina foram adicionadas à solução e então esta foi aquecida até aproximadamente 300°C sob atmosfera de nitrogênio seco. A esta temperatura a mistura deve estar transparente e completamente dissolvida. Foi adicionada rapidamente uma solução de 80 mg de pó de selênio em 2 mL de trioctilfosfina (TOP), retirou-se o aquecimento e então o sistema foi mantido sobre agitação até chegar na temperatura ambiente. As partículas foram precipitadas com uma mistura de clorofórmio e metanol (1:2) e separadas por centrifugação (4000 rpm, 10 minutos). O processo foi repetido três vezes para remoção dos reagentes em excesso. O material, denominado CdSe-TOPO, pode ser armazenado em clorofórmio ou seco a vácuo. Troca do ligante TOPO para piridina: O processo consistiu em refluxar as nanopartículas CdSe-TOPO por 24h, após secar em vácuo, com aprox. 10mL de piridina sob atmosfera de nitrogênio por 24h, e então os ligantes TOP/TOPO da superfície das nanopartículas são substituídos. As nanopartículas foram precipitadas com hexano em temperatura ambiente, centrifugadas (7000 rpm, 20 min.) e secas em vácuo por 3 min. O produto obtido CdSe-PY pode ser redisperso em clorofórmio ou misturas de clorofórmio e piridina.

Preparação dos compósitos com P3MET: As soluções de P3MET em diclorobenzeno (0,6 mg/mL) 3,7 mL ou 5 mL de uma solução de QD em piridina para dar origem a compósitos contendo 37% e 50 % de QD, respectivamente. As soluções foram então submetidas a agitação por ultrassom durante 45 s. As soluções dos compósitos foram, então, depositadas sobre substratos de silício ou quartzo por *spin-coating*.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os QD de CdSe preparados foram analisados por espectroscopia no UV-Vis-NIR e por fluorescência. A figura 1 mostra os espectros de absorção e emissão para soluções de QD de CdSe.

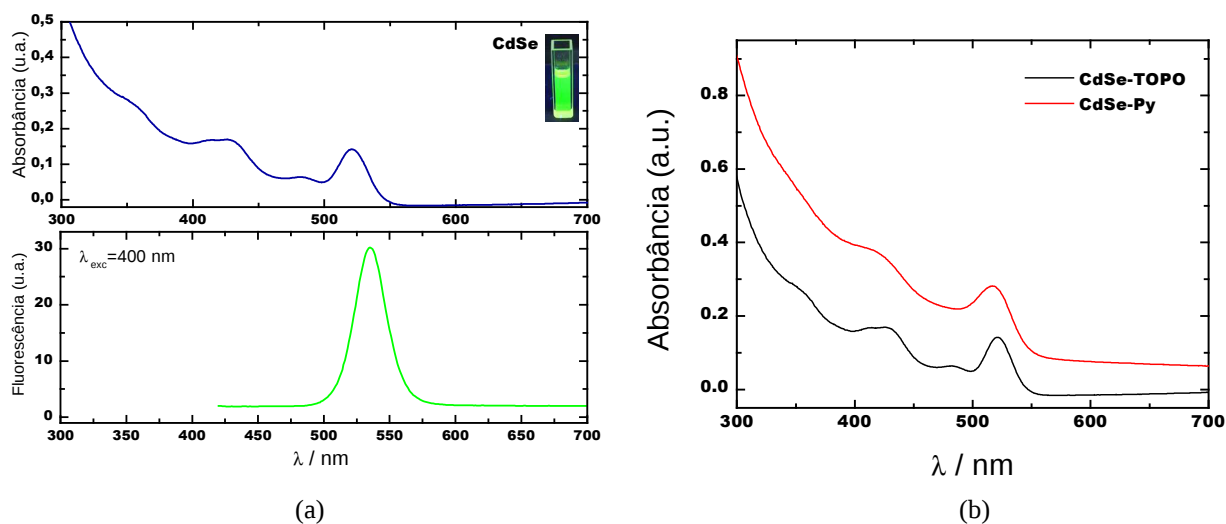


Figura 1- (a) Espectro de absorção e emissão de uma solução de quantum dots de CdSe em tolueno com máximos de absorção e emissão em 521 e 535 nm, respectivamente, na figura menor inserida no espectro de absorbância em (a) a amostra sob luz UV. e (b) Espectros de absorção dos QD de CdSe-TOPO e CdSe-PY em solução de tolueno.

A emissão observada é estreita, característica de quantum dots, com um FWHM de 30 nm com a banda centrada a 535 nm (emissão verde). O pico de máxima absorção para QDs passivados com TOPO (óxido de trioctilfosfina) foi observado a 521 nm com um pequeno deslocamento hipsocrômico de 10 nm quando o ligante foi trocado para piridina (figura 1b). Esta troca de ligantes modifica os estados de superfície dos QD e aumenta a sua condutividade: consequentemente isto promove transporte de elétrons através dos QD (Li, 2006). Também, a substituição de TOPO por piridina muda a camada externa dos QD de uma cadeia alquílica hidrofóbica para um anel conjugado podendo interagir mais eficazmente com polímeros conjugados como o P3MET.

A partir do espectro de absorção e utilizando a relação desenvolvida por William et. al.(2003) foi possível determinar o diâmetro aproximado dos QD como sendo 2,6 nm. Esses resultados tem sido confirmados por microscopia de transmissão (figura 2b). Microscopia de força atômica realizada para um filme fino dos QD puros dispersos em piridina mostrou uma muito boa dispersão dos mesmos não havendo indícios de formação de aglomerados de nanopartículas (fig 2a).

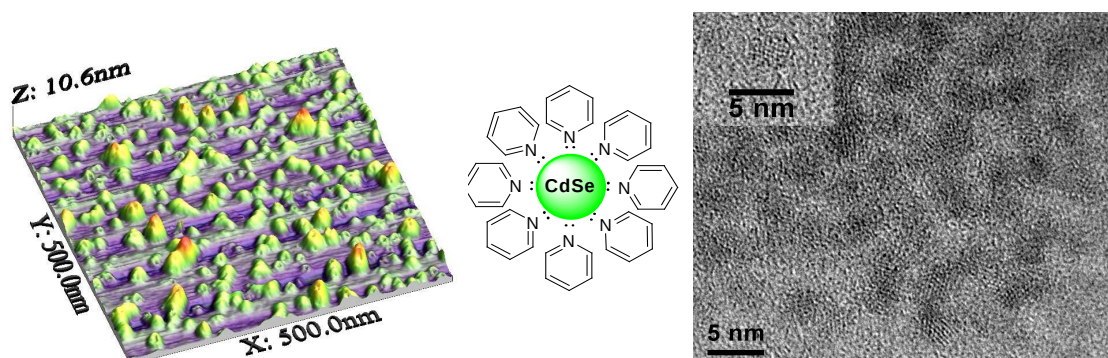


Figura 2- Microscopias de (a) HRTEM e (b) AFM dos QD de CdSe estabilizados por ligantes piridina.

A partir dos QD de CdSe:py foram preparados compósitos com o polímero conjugado P3MET - poli[3-(2-metoxietoxi)-etoximetiltiofeno-2,5-diil]. Esse polímero, da família dos politiofenos, apresenta cadeias alcóxi nas posição 3 do anel heteroaromático. Essas cadeias podem efetivamente estabilizar os QD e como consequência favorecer a dispersão dos QD na matriz polimérica. Esse efeito é bastante desejável em células solares de heterojunção *bulk*. Essa expectativa tem sido confirmada através da análise dos filmes dos compósitos QD + P3MET realizada por AFM. A figura 3 mostra imagens de AFM para duas composições contendo 37 e 50% (v/m) de QD, respectivamente.

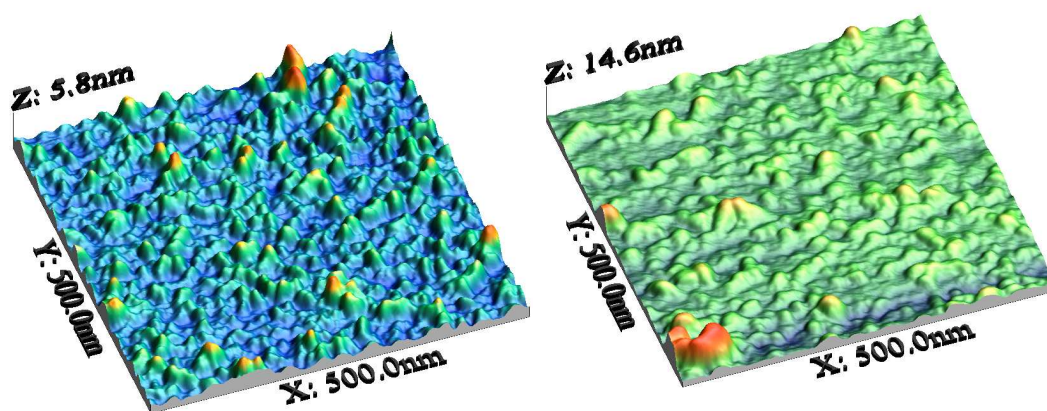


Figura 3- Microscopias de AFM dos compósitos de QD de CdSe com o polímero conjugado P3MET (a) 37% e (b) 50% v/m de QD.

Para ambas é possível observar uma distribuição bastante homogênea dos QD onde a altura máxima observada para a mistura contendo 37% de QD é de 5,8 nm. Considerando que o diâmetro observado para esses QD sintetizados foi de 2,5-2,6 nm, isto indica que temos no máximo dois QD agregados. Já no caso da mistura contendo 50% observa-se de 2 a 3 QD agregados e também regiões isoladas contendo agregados de até 5 QD.

Os compósitos têm sido caracterizados, também, por espectrometria de absorção UV-Vis. A figura 4 mostra os espectros obtidos para os componentes puros (QD:piridina e P3MET) e para os respectivos compósitos tomados em solução e na forma de filmes finos. Para os componentes em solução contendo 50% de QD é observado um desdobramento da banda de absorção quando comparado com o polímero puro, com uma banda de menor intensidade centrada 350 nm. Esse desdobramento de banda também foi observado para os filmes depositados apenas com uma alteração da forma da banda (quadrada). O surgimento dessa banda é um forte indicativo de transferência de carga entre as unidades poliméricas e as nanopartículas semicondutoras de CdSe.

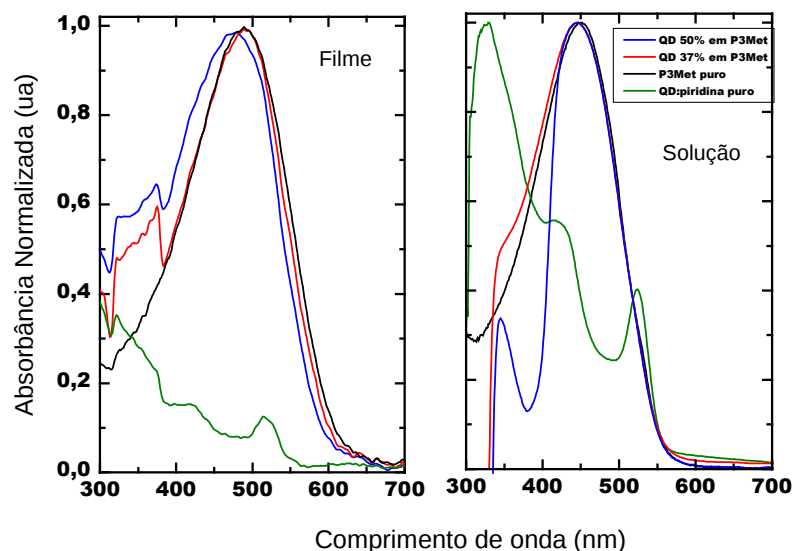


Figura 4- Espectros de absorção das soluções e dos filmes dos compósitos de QD com o polímero conjugado P3MET e os componentes puros

4. CONCLUSÃO

Foram sintetizadas nanopartículas de CdSe (*quantum dots*) a partir do método de síntese coloidal. O diâmetro das nanopartículas foi estimado como sendo de 2,5-2,6 nm através dos espectros de absorção e por microscopia de transmissão de alta resolução. A superfície dos QD foi posteriormente modificada, introduzindo moléculas de piridina buscando favorecer a dispersão dos QD em matrizes de polímeros conjugados. Dessa forma, foram preparados compósitos com diferentes concentrações de QD com o polímero P3MET da família dos politiofenos. Análises de AFM demonstraram uma muito boa dispersão dos QDs e não formação apreciável de agregados. Estão sendo realizados estudos sobre a ocorrência efetiva de transferência de carga entre as entidades polimérica e inorgânica visando a sua utilização como camada ativa em células solares híbridas de heterojunção *bulk*.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro dado pelas agências de fomento FAPESP e CNPq e ao laboratório de microscopia de força atômica e tunelamento MTA/LNLS pelas análises de AFM e ao LME/LNLS pelas análises de HRTEM.

REFERÊNCIAS

- Huyhn, W. U., Dittmer, J. J., Alivisatos, P. A. 2002. Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells. *Science*, vol. 295 n. 29, pp. 2425-2427.
- Li, O. Sun, B., Kinloch, I. A., Zhi, D., Sirringhaus, H. and Windle, A. H. Enhanced Self-Assembly of Pyridine-Capped CdSe Nanocrystals on Individual Single-Walled Carbon Nanotubes 2006. *Chem. Mater.*, vol. 18, pp. 164-168.
- William, W., Lianhua, Y., Wenzhuo, Q. G., Duffie, X. P., 2003. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. *Chem. Mater.* vol. 15, pp. 2854-2860.

Abstract. Here is presented the synthesis of semiconducting CdSe nanocrystals (*quantum dots*) and the preparation of composites with the conjugated polymer P3MET (poly[3-(2-methoxyethoxy)-ethoxymethylthiophene-2,5-diyl]) aiming their application in hybrid organic-inorganic solar cells. The CdSe QD has been prepared by colloidal synthesis, stabilized with pyridine as ligand and characterized by UV-Vis spectroscopy, fluorescence, AFM and HRTEM. The diameter was thermally controlled and estimated as estimated as 2,5-2,6 nm by UV-Vis and HRTEM. Composites with the conjugated polymer P3MET having 37 and 50 % of QD (v/m) were prepared mixing the solutions with the pure components using probe ultrasound. The composite solutions and its thin films deposited by spin-coating were evaluated with respect its absorption and emission in order to verify charge transfer among the organic and inorganic entities.

Key words: Hybrid solar cells, organic, Quantum dots, Nanomaterials