

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS  
ORGÂNICOS BASEADOS EM HETEROJUNÇÃO DE P3HT/PCBM E  
APLICAÇÃO DE MATERIAIS PLASMÔNICOS**

**Lílian de Oliveira de Antoni**

**Dissertação de Mestrado**

**Porto Alegre, Dezembro de 2014**

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS  
ORGÂNICOS BASEADOS EM HETEROJUNÇÃO DE P3HT/PCBM E  
APLICAÇÃO DE MATERIAIS PLASMÔNICOS**

**Lílian de Oliveira de Antoni**

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Marcos José Leite Santos, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

**Porto Alegre, Dezembro de 2014.**

*Aos meus pais,  
Luiz Paulo e Maria Amélia.*

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Luiz Paulo e Maria Amélia, por me darem força, ânimo e muito carinho para que eu chegasse aqui e para que eu vá mais longe.

Ao orientador Prof. Marcos José Leite Santos, agradeço por ser um exemplo de orientador, que me ajudou sempre que preciso e que também soube me chamar atenção quando necessário.

Ao Vítor, pelo imenso companheirismo e ajuda.

Ao meu irmão, Gustavo, que me dá todos os dias a alegria de ter os melhores sobrinhos do mundo, Laura e Pedro.

Ao PGCiMat pela grande oportunidade e a CAPES pelo apoio financeiro.

Agradeço aos colegas do Laboratório de Materiais Aplicados e Interfaces, pela companhia e por sempre estarem disponíveis a ajudar.

## LISTA DE TRABALHOS GERADOS

### ARTIGOS EM REDAÇÃO:

- 1) *Lílian de Oliveira de Antoni, Eliana Weber de Menezes, Edilson W. Benvenutti, Marcos José Leite Santos*

Organosilane capped gold nanoparticles applied in P3HT/PCBM solar cells.

- 2) *Lílian de Oliveira de Antoni, Marcos José Leite Santos.*

Effect of gold nanoparticles on structural stability and the efficiency of organic solar cells.

### RESUMOS EM CONGRESSOS:

- 1) Antoni, L. O.; Santos, M. J. L.; Benvenutti, E. V.; Menezes, E. W.;; Organosilane capped gold nanoparticles applied in P3HT/PCBM solar cells.

In: XIII encontro da SBPMat, 2014, João Pessoa. XIII encontro da SBPMat, 2014.

- 2) Antoni, L. O.; Lattuada, R. M.; Santos, Marcos J. L.; The influence of Thermodynamic and Kinetic Factors on the Organization of P3HT chains and on the efficiency of P3HT/PCBM solar cells. In: XII Encontro da SBPMat, 2013, Campos de Jordão. XII Encontro da SBPMat, 2013.

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	18
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1	POLÍMEROS CONDUTORES .....	21
2.2	PROCESSO DE DOPAGEM EM POLÍMEROS CONDUTORES.....	23
2.3	CONDUTIVIDADE E TRANSPORTE EM POLÍMEROS CONDUTORES 24	
2.4	FENÔMENO FOTOVOLTAICO .....	27
2.5	CÉLULA FOTOVOLTAICA.....	28
2.6	CÉLULA FOTOVOLTAICA ORGÂNICA.....	29
2.7	PLASMONS DE SUPERFÍCIE .....	32
2.8	PLASMONS DE SUPERFÍCIE APLICADOS A CÉLULA SOLAR ORGÂNICA.....	32
2.9	FATORES QUE AFETAM A EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE ENERGIA LUMINOSA EM ENERGIA ELÉTRICA' .....	33
2.10	PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO .....	36
3	OBJETIVOS .....	40
3.1	OBJETIVO GERAL .....	40
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	42
4.1	MATERIAIS.....	42
4.2	MÉTODOS.....	43
4.2.1	Síntese de nanopartículas de ouro .....	43
4.2.2	Caracterização óptica e morfológica das nanopartículas de ouro	44
4.2.3	Obtenção dos filmes de P3HT e P3HT/Au nanop para caracterização óptica .....	44

4.2.4	Obtenção dos filmes de P3HT e P3HT/Au nanop para caracterização estrutural por DRX .....	45
4.2.5	Obtenção de filmes de P3HT e P3HT/Au nanop para estudo da estabilidade estrutural por FTIR .....	45
4.2.6	Obtenção dos filmes para caracterização eletroquímica .....	46
4.2.7	Montagem do dispositivo .....	47
4.2.8	Caracterização dos dispositivos através de curvas de corrente versus potencial .....	48
4.2.9	Caracterização dos dispositivos através de medidas de eficiência de conversão de fóton incidente (IPCE).....	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	51
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO ESTABILIZADAS COM CITRATO .....	51
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO ESTABILIZADAS COM SILSESQUIOXANOS .....	52
5.3.	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO ESTABILIZADAS COM CITRATO .....	53
5.4.	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO ESTABILIZADAS COM MONO E BIS SILSESQUIOXANO .....	54
5.5.	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS FILMES DE P3HT .....	55
5.6.	CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE P3HT/PCBM/AU NANOP .....	63
5.7	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS FILMES DE P3HT E P3HT/AU NANOP .....	65
5.8	CARACTERIZAÇÃO DA ESTABILIDADE ESTRUTURAL DOS FILMES DE P3HT E P3HT/AU NANOP ATRAVÉS DE FTIR.....	70
5.9	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE P3HT E P3HT/AU NANOP .....	78
5.10	CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS.....	85
5.10.1	Curvas de corrente <i>versus</i> potencial .....	85

5.10.2	Medidas de IPCE .....	90
6.	CONCLUSÕES .....	93
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	94

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema mostrando a evolução da estrutura de bandas de um polímero condutor através do processo óxido-redução.....	22
Figura 2. Estrutura de um dispositivo fotovoltaico.....	30
Figura 3. Diagrama de energia de um dispositivo baseado na heterojunção de um doador e um receptor de elétrons, contendo os processos de geração, dissociação na interface e transporte até os respectivos contatos.....	31
Figura 4. (a) Efeito da temperatura. (b) Efeito da intensidade de luz. (c) Efeito da resistência em série sobre o desempenho de uma célula fotovoltaica.....	35
Figura 5. Exemplo de curva de $I$ versus $V$ e os parâmetros da cela. ....	37
Figura 6. Estruturas do monômero do P3HT (a), PCBM (b) e PEDOT:PSS, sendo a esquerda o monômero do PEDOT e a direita o monômero do PSS (c). .....	43
Figura 7. (acima) dispositivo de P3HT/PCBM e (abaixo) P3HT/PCBM/Au nanop. ....	48
Figura 8. Esquema mostrando como foi feita a iluminação do dispositivo durante a caracterização.....	49
Figura 9. Espectro de extinção da solução de nanopartículas de ouro estabilizadas com citrato de sódio.....	51
Figura 10. Moléculas estabilizadoras. Mono-silsesquioxano (esquerda) e Bis-silsesquioxano (direita).....	52
Figura 11. Espectros de extinção das nanopartículas de ouro em solução, estabilizadas com mono e bis silsesquioxano. ....	53
Figura 12. (esquerda) Micrografia obtida por MET da amostra de nanopartículas de ouro. (direita) histograma mostrando a distribuição de tamanho das nanopartículas. ....	54
Figura 13. Micrografia obtida por MET das amostras de nanopartículas de ouro estabilizadas com Mono (acima) e Bis (abaixo) silsesquioxano. Histograma mostrando a distribuição de tamanho das nanopartículas (direita). ....	55
Figura 14. Espectros de absorção deconvoluidos dos filmes de P3HT em clorobenzeno (CB), clorofórmio (CF) e diclorobenzeno (DB), obtidos a 25°C e a pressão atmosférica e vácuo.....	57
Figura 15. Microestrutura típica de um filme de P3HT, regioregular. ....	58

Figura 16. Mostra os espectros de absorção dos filmes de P3HT em clorobenzeno (CB), clorofórmio (CF) e diclorobenzeno (DB), obtidos a 70°C a pressão atmosférica e vácuo.....	59
Figura 17. Espectros de absorção deconvoluidos dos filmes de P3HT em clorobenzeno (CB), clorofórmio (CF) e diclorobenzeno (DB), obtidos a 110°C a pressão atmosférica e vácuo.....	61
Figura 18. Espectros de absorção dos filmes de P3HT em clorobenzeno (CB), clorofórmio (CF) e diclorobenzeno (DB), obtidos a diferentes temperaturas a pressão atmosférica e vácuo.....	62
Figura 19. Espectro de absorção os filmes de PCBM, nanopartículas de ouro e P3HT.....	63
Figura 20. Espectro de absorção dos filmes de PCBM, nanopartículas de ouro e P3HT.....	64
Figura 21. Difratoograma de raios-x dos filmes obtidos em diferentes solventes, temperaturas e pressão durante a secagem.....	66
Figura 22. Difratoograma de raios-x de 4° a 7° obtido dos filmes de P3HT em diferentes condições. ....	67
Figura 23. Difratoograma de raios-x de 12° a 36° (esquerda) e de 37° a 40° (direita) obtido dos filmes de P3HT em diferentes condições. ....	69
Figura 24. Espectros de infravermelho do filme de P3HT e P3HT/Au nanop em Clorobenzeno (CB) exposto a diferentes tempos de irradiação UV, obtido a 110°C e vácuo.....	72
Figura 25. Espectros de infravermelho do filme de P3HT e P3HT/Au nanop em Clorofórmio (CF) exposto a diferentes tempos de irradiação UV, obtido a 110°C e vácuo.....	75
Figura 26. Espectros de infravermelho do filme de P3HT e P3HT/Au nanop em o-Diclorobenzeno (DB) exposto a diferentes tempos de irradiação UV, obtido a 110°C e vácuo.....	76
Figura 27. Mecanismo de oxidação da cadeia alquila lateral do P3HT e respectivos intervalos em que são encontrados na região do infravermelho. ..	77
Figura 28. Voltametria cíclica dos filmes de P3HT em Clorobenzeno (CB) e Clorofórmio (CF) a 25°C.....	80
Figura 29. Voltametria cíclica dos filmes de P3HT em Clorobenzeno (CB) e Clorofórmio (CF) a 110°C.....	81

Figura 30. Voltametria cíclica dos filmes de P3HT em Clorobenzeno (CB) e Clorofórmio (CF) a 110°C com vácuo. ....	83
Figura 31. Esquema mostrando os dispositivos finais sendo medidos. Cada retângulo cinza representa filme de Al, e cada um corresponde a um dispositivo a ser medido.....	85
Figura 32. Curvas de corrente versus potencial dos dispositivos P3HT/PCBM e P3HT/PCBM/Au citrato, P3HT/PCBM/Au mono, P3HT/PCBM/Au Bis, no escuro. ....	86
Figura 33. Curvas de corrente versus potencial dos dispositivos P3HT/PCBM (a) e P3HT/PCBM/Au citrato (b), P3HT/PCBM/Au mono, P3HT/PCBM/Au Bis (c), sob iluminação. ....	88
Figura 34. IPCE deconvoluido do P3HT/PCBM e P3HT/PCBM/Au citrato, P3HT/PCBM/Au mono, P3HT/PCBM/Au Bis.....	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condutividades eletrônicas de polímeros condutores e do cobre para comparação (valores aproximados). .....	23
Tabela 2. Valores calculados para distância interplanar (d) e tamanho dos cristalitos (D) obtidos a partir dos difratogramas. ....	68
Tabela 3. Atribuições das principais bandas do P3HT no infravermelho. ....	72
Tabela 4. Regiões características de absorção dos produtos de degradação (Th = tiofeno) .....	73
Tabela 5. Valores calculados para HOMO, LUMO e $E_{\text{gap}}$ . ....	84
Tabela 6. Comparação entre a caracterização fotovoltaica de um dispositivo com e um sem material plasmônico. ....	89

## LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

### Abreviações

BC banda de condução

BV banda de valência

ca. do latim “circa” =

*aproximadamente*

$E^0_{\text{redox}}$  potencial redox padrão

eV elétron-Volt

HOMO highest occupied

molecular orbital

ITO vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio

LUMO lowest unoccupied molecular orbital

Ox espécies oxidadas

Red espécies reduzidas

Uv-Vis ultravioleta e visível

### Símbolos

E potencial aplicado

$E_{\text{gap}}$  energia do gap

$f$  frequência

I corrente

$I_{\text{SC}}$  corrente de curto-circuito

$I_0$  intensidade de luz incidente

J densidade de corrente

$\lambda$  comprimento de onda

V potencial

$V_{\text{OC}}$  potencial de circuito aberto

$h\nu$  energia do fóton incidente

## RESUMO

Titulo: Estudo e Caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseados na heterojunção de P3HT/PCBM e aplicação de materiais plasmônicos

Autor: Lílian de Oliveira de Antoni

Orientador: Prof. Marcos José Leite Santos

Palavras Chave: Polímeros Condutores, Poli-3hexiltiofeno, nanopartículas de ouro, célula solar, Propriedades Fotovoltaicas.

Este trabalho tem como principal objetivo comparar o comportamento fotovoltaico de heterojunções de P3HT/PCBM e heterojunções de P3HT/PCBM contendo nanopartículas de ouro (P3HT/PCBM/Au nanop). Inicialmente foi encontrada a melhor condição para deposição dos filmes de P3HT/PCBM, através do estudo do efeito do solvente, da temperatura e pressão durante a formação do filme de P3HT. Os resultados mostram que a melhor organização estrutural é obtida quando o polímero é disperso em clorobenzeno, e solidificado a temperatura 110°C em condição de baixa pressão. Os materiais foram caracterizados por voltametria cíclica, espectroscopia Uv-vis, espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de transmissão e difratometria de raios-x. Os dispositivos montados foram caracterizados por curvas de corrente versus potencial e eficiência de conversão de fóton incidente. Com o objetivo de avaliar o efeito das nanopartículas metálicas na estabilidade estrutural do dispositivo, foram realizadas obtidos espectros de FTIR dos filmes de P3HT na presença e na ausência de nanopartículas de ouro, após diferentes períodos de exposição à luz. Os filmes de P3HT/PCBM/Aunanop apresentaram maior absorção de luz na região do visível que resultou em maior eficiência de geração de fotocorrente quando comparada a P3HT/PCBM. Ainda através dos gráficos de IPCE foi observado um aumento da geração de fotocorrente na mesma região espectral do modo plasmônico. Através destes resultados nós observamos que a presença das nanopartículas metálicas melhora a geração de fotocorrente, aumentando a

intensidade de luz absorvida e o aprisionamento da luz dentro da camada fotoativa.

## ABSTRACT

Title: Study and characterization of organic photovoltaic devices based on P3HT/PCBM heterojunction and the application of plasmonic materials

Author: Lílian de Oliveira de Antoni

Supervisor: Prof. Marcos José Leite Santos

Keywords: Conducting polymers, Poly-3hexylthiophene, gold nanoparticles, solar cell, Photovoltaic properties.

The main goal of this work was to compare the effect of gold nanoparticles on the photovoltaic properties of the P3HT/PCBM heterojunction. Initially we have studied the best condition to obtain the P3HT/PCBM films evaluating the effect of solvent, temperature and pressure during the formation of the film. The results show that the best structural organization is obtained from in chlorobenzene, at 110 °C at low pressure condition. The materials were characterized by cyclic voltammetry, Uv-vis spectroscopy, infrared spectroscopy, transmission electron microscopy and x-ray diffractometry. The assembled devices were characterized by current versus potential curves and incident photon to current efficiency. Aiming to evaluate the effect of gold nanoparticles on the structural stability of the device, we have performed FTIR experiments of the films with and without gold nanoparticles after different exposition periods. The P3HT/PCBM/Au nanop film presented improved optical behavior and enhanced photocurrent generation when compared to P3HT/PCBM, in addition by IPCE we have observed improved generation of photocurrent in the region near the absorption range of the gold nanoparticles. From the results we observe that the presence of gold nanoparticles improve the generation of photocurrent, by increasing light absorption and improving light entrapment in the photoactive film.

# *Introdução*

# 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos as pessoas têm ficado cada vez mais conscientes sobre os efeitos da poluição. Cientistas, organizações, governos e a população em geral têm criado iniciativas para uso consciente e responsável da energia. O aumento do controle sobre o uso da energia contida em combustíveis fósseis, somado ao desenvolvimento de fontes renováveis, é determinante para frear a destruição do meio ambiente e possibilitar a recuperação do que já foi danificado. Com o objetivo de manter os modelos econômicos de crescimento dos países, sem prejudicar o meio ambiente, tem-se investido em duas grandes ações: 1) exploração de energia proveniente de fontes renováveis que geram energia limpa, como a energia solar, eólica, geotérmica e energia das marés; e 2) conservação de energia, que deve ser praticada independente da energia ser produzida através de fontes renováveis ou não. Neste contexto, o uso de fontes renováveis é vital para garantir a qualidade de vida das gerações futuras. Entre os tipos de fontes renováveis, a geração de energia elétrica através de células solares é uma das tecnologias mais promissoras. De acordo com o Atlas Solarimétrico do Brasil, o país tem um grande potencial para a produção deste tipo de energia, apresentando insolação média anual superior a de muitos países da Europa, onde já existem usinas de energia solar em pleno funcionamento.

Dispositivos fotovoltaicos de silício, que são atualmente os mais produzidos, possuem eficiência de fotoconversão de até 27%, porém são pesados, caros e, devido a seu alto custo, não são competitivos com outras fontes de energia como nuclear e fóssil. Portanto, o grande desafio nesta área é desenvolver dispositivos mais leves e principalmente de menor custo. Dentro deste contexto, os dispositivos fotovoltaicos orgânicos apresentam um grande potencial para atingir estes objetivos, pois são leves, flexíveis, possuem baixo custo de produção e possibilitam a fabricação de grandes áreas. Porém, os dispositivos orgânicos ainda apresentam baixa eficiência de fotoconversão, cerca de 10%, e, por isso, existe a necessidade de incrementá-los com outros materiais a fim de suprir esta deficiência. Dentro deste contexto, o presente trabalho objetivou estudar o efeito das condições de obtenção do filme de

material fotoativo (P3HT) nas propriedades ópticas do material e estudar o efeito de nanopartículas metálicas nas propriedades ópticas e estruturais do P3HT e finalmente na eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, com o propósito de se obter sistemas mais eficientes.

# *Revisão Bibliográfica*

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Até 1977 os polímeros foram utilizados como isolantes elétricos,<sup>1</sup> contudo Shirakawa *et al* observaram que tratando o poliacetileno com grandes quantidades de ácido ou base de Lewis, resultava em um filme com alta condutividade elétrica.<sup>2</sup> Essa descoberta despertou grande interesse na comunidade científica devido a possibilidade de obtenção de um material semicondutor orgânico, dando início a uma grande linha de pesquisa envolvendo síntese, caracterização e aplicação de polímeros orgânicos que apresentam propriedades condutoras, sendo até mesmo chamados de metais sintéticos e mais comumente polímeros condutores ou polímeros conjugados. Esses polímeros apresentam como característica fundamental uma sequência de ligações duplas conjugadas na cadeia polimérica, podendo ser convertidos de isolantes a condutores através de um processo de óxido-redução, também chamado de dopagem.

O modelo teórico empregado para explicar a condução elétrica através de um polímero condutor é o modelo do *polaron/bipolaron*, que é uma extensão do *Modelo de Bandas* aplicado para explicar semicondutores inorgânicos. Este modelo consiste na formação de um cátion/dicátion radical através do processo de oxidação, onde a cadeia polimérica forma um cátion radical (*polaron*), produzindo uma perda da conjugação.<sup>3</sup> Quando a cadeia polimérica com ligações duplas conjugadas perde um elétron, o orbital vazio é chamado de *polaron*. Este processo de oxidação ocorre simultaneamente em vários pontos da cadeia, resultando na formação de vários *polarens*. Esse estado ionizado (*polaron*) pode ser estabilizado por uma distorção geométrica da cadeia polimérica que estabiliza a carga positiva através das nuvens eletrônicas das duplas ligações vizinhas.<sup>4</sup> A formação deste estado, bem como a sua interação com a vizinhança, resulta na formação de estados eletrônicos entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, conhecida como energia de *gap*, provocando um deslocamento energético acima da BV e abaixo da banda de condução BC.<sup>5</sup> A largura dessa região de *gap* ( $E_{\text{gap}}$ ), entre a BV e a

BC, é o que determina as propriedades intrínsecas do material. Se um segundo elétron for retirado da cadeia polimérica, ocorre a formação de um outro *polaron* ou a formação de um dicátion chamado de *bipolaron*. Estudos teóricos mostram que a formação do *bipolaron* é energeticamente mais favorável que do *polaron*.<sup>6</sup> Adicionalmente, admite-se que o estado *bipolaron* é estabilizado por uma distorção da cadeia polimérica que se estende por apenas quatro ou cinco unidades monoméricas e que o ganho energético em relação a dois estados polarônicos é de 0,4 eV. Com isso, pode se dizer que, em termos de energia redox, o  $E^{\circ}_{redox}$  para a formação de dois *polarons* é menor que o  $E^{\circ}_{redox}$  para a formação *bipolaron*.<sup>5</sup>

A Figura 1 mostra um esquema genérico da evolução da estrutura de bandas para um polímero condutor em diferentes níveis de polarização (dopagem).

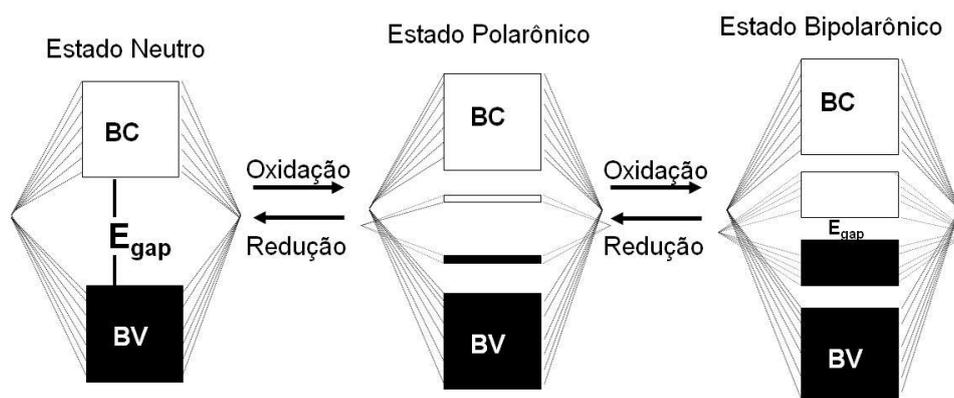


Figura 1. Esquema mostrando a evolução da estrutura de bandas de um polímero condutor através do processo óxido-redução.<sup>7</sup>

Polímeros condutores podem apresentar diferentes valores de condutividade, pois esta depende do material e do seu nível de dopagem. A Tabela 1 apresenta a condutividade dos polímeros condutores mais comuns no estado altamente dopado e para comparação a condutividade de um fio de cobre.<sup>8</sup>

Tabela 1. Condutividades eletrônicas de polímeros condutores e do cobre para comparação (valores aproximados).

<b>Polímero</b>	<b>Dopante</b>	<b>Condutividade (s/cm)</b>
Poliacetileno	I <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> Li, Na, AsF <sub>5</sub>	10 <sup>4</sup>
Polipirrol	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , tosilato	500 - 7.5 x 10 <sup>3</sup>
Politiofeno	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , tosilato, FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>3</sup>
Poli-3alquiltiofeno	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>3</sup> -10 <sup>4</sup>
Polifenileno vinileno	AsF <sub>5</sub>	10 <sup>4</sup>
polianilina	HCl	200
<b>Cobre</b>		<b>6x10<sup>7</sup></b>

## 2.2 PROCESSO DE DOPAGEM EM POLÍMEROS CONDUTORES

Em um polímero com duplas ligações conjugadas, um polímero condutor, os elétrons não são livres para se mover ao longo desta cadeia. Para possibilitar mobilidade eletrônica nestes polímeros, é necessário introduzir portadores de carga móveis, o que é possível através de reações de oxidação comumente chamadas de dopagem. Portanto, para obtenção de polímeros que apresentem comportamento semicondutor, é necessário um processo de dopagem. Esta dopagem é baseada na adição controlada de pequenas quantidades (<10%) de espécies eletroquímicas à cadeia polimérica, resultando em diversas modificações nas propriedades eletrônicas, elétricas, ópticas e estruturais do polímero.<sup>9</sup>

O processo de dopagem pode ser do tipo-*p* ou do tipo-*n* em relação ao sinal positivo ou negativo, respectivamente, para a injeção de carga na cadeia polimérica. Essas cargas tendem a permanecer deslocalizadas e são neutralizadas por contra íons chamados dopantes. As reações redox (também chamadas de dopagem- $\pi$ ) são responsáveis pela condutividade, pelas propriedades eletroquímicas e ópticas destes materiais. Esses dopantes permanecem dispersos ou agregados e estruturalmente desordenados em um emaranhado de cadeias. Nesta combinação estrutural, o transporte eletrônico é

acompanhado pela difusão do íon dopante dentro do polímero. Contudo, como a mobilidade do cátion pode estar envolvida também no processo de dopagem do tipo-*p* e o mecanismo torna-se mais complicado do que a simples entrada do ânion dopante no polímero durante a polimerização anódica e deixando-o durante o processo de desdopagem.<sup>10</sup> Dopantes são também conhecidos como agentes de transferência de carga, por isso que, em alguns casos, se o dopante constitui cerca de 50% do peso final do polímero condutor, a denominação mais adequada para o material será complexo de transferência de carga. Esses dopantes podem ser moléculas neutras e compostas ou sais inorgânicos que formam íons facilmente. Os dopantes, receptores e doadores de elétrons, mais empregados são AsF<sub>5</sub>, I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub>, HF, HCISO<sub>3</sub> e Li, Na e K, respectivamente. O processo de dopagem é feito por processos químicos de exposição direta do polímero conjugado ao agente de transferência de carga, como gás ou solução ou por redução ou redução eletroquímica. Pelo ajuste do nível de dopagem pode-se obter o polímero na forma de semicondutor (desdopado) ou condutor (altamente dopado).<sup>9</sup>

Em geral, o processo de dopagem de polímeros condutores produz pequena ou nenhuma degradação na cadeia polimérica, e a reversibilidade redox é um dos comportamentos mais importantes destes materiais. Esta habilidade de reversibilidade entre o estado neutro e o estado carregado, forma a base para as aplicações dos polímeros condutores em baterias secundárias recarregáveis e dispositivos eletrocrômicos.<sup>9</sup>

### **2.3 CONDUTIVIDADE E TRANSPORTE EM POLÍMEROS CONDUTORES**

Para descrever a condutividade elétrica dos polímeros condutores pode ser usado o modelo de bandas, pois no polímero, assim como em um cristal, a interação da cela unitária do polímero com suas vizinhanças leva a formação de bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos ocupados de maior energia, chamados de HOMO, constituem a banda de valência (BV) e os níveis não ocupados de menor energia, chamados de LUMO, constituem a banda de

condução (BC). A largura da banda proibida, ou banda de gap ( $E_{\text{gap}}$ ), entre a BV e a BC é o que determina as propriedades elétricas intrínsecas do material. Inicialmente, a condutividade elétrica do poliacetileno (PA) foi explicada se baseando na teoria de que os elétrons eram removidos do topo da BV ou adicionados a BC em uma dopagem do tipo-*p* ou dopagem do tipo-*n*. Contudo, este modelo de banda unidimensional não explicou a condutividade do PA que poderia ser associada a portadores de carga com *spin* zero e sem elétrons desemparelhados,<sup>11</sup> assim como outros polímeros como o poli(*p*-fenileno) (PPP), o poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV), o poli(*p*-fenileno sulfito) (PPS) e o polipirrol (PPy). Os polímeros condutores podem ser separados em dois tipos, aqueles com estado fundamental degenerado com “*solitons*” como importante excitação e aqueles onde a degenerescência do estado fundamental é desdobrada em “*polaron*” e “*bipolaron*” como as importantes excitações. O PA representa o primeiro tipo destes polímeros com estado fundamental de energia duplamente degenerado (devido às simples e duplas ligações que podem ser alternadas sem custo de energia); já os polímeros PPP, PPV, PPS, PPy e o Politiofeno (PTh) que possuem estados de energia não degenerados são os melhores exemplos do segundo tipo, por exemplo, no PPP, a forma quinoide tem maior energia que a forma benzoide.<sup>9</sup>

Conhecendo a condutividade do PA, foi proposto um modelo baseado na existência dos defeitos estruturais presentes na cadeia do polímero que são originados durante a polimerização, ao formar os radicais no estado desdopado.<sup>12</sup> Esses defeitos deslocalizados podem se mover como uma onda solitária no *trans*-poliacetileno e são chamados de *solitons* neutros na teoria de campo. Isso leva a formação de níveis eletrônicos semi-ocupados no interior da banda de gap.

Através da oxidação ou redução é possível remover ou adicionar elétrons, originando possivelmente *solitons* carregados positiva ou negativamente. Estas espécies podem se mover ao longo da cadeia de PA transportando a carga, mas com *spin* zero. Se um elétron é adicionado ao cátion ou removido do ânion, um radical *soliton* neutro é outra vez estabelecido. A condução do elétron envolve somente bandas completamente ocupadas de energia no estado fundamental.<sup>11,12</sup> Este modelo baseado nos *solitons* não explica o comportamento exibido por outros polímeros condutores

poli(heterocíclicos) porque eles não possuem estado fundamental degenerado. As espécies inicialmente formadas pela ionização destes polímeros conjugados são íons radicais que possuem ambos *spin* e carga e são chamados de *polaron*.<sup>13,14</sup> Um *polaron* é qualquer buraco carregado positivamente (radical cátion) relacionado à relaxação do arranjo (distorção) em torno da produção de cargas em níveis eletrônicos no meio do gap. Tomando a dopagem do tipo-p como, por exemplo, a remoção inicial de um elétron da cadeia polimérica leva a formação do *polaron* associado com a distorção da cadeia da forma aromática para a forma quinóide.

Os modelos teóricos demonstram que dois íons radicais *polarons* na mesma cadeia reagem exotermicamente para produzir um dicátion ou um diânion *bipolaron*.<sup>14</sup> No caso do polipirrol, quando o segundo elétron é removido, há a formação do *bipolaron* (dicátion), radical *de spin zero*, ao invés de dois *polarons*. O radical formado é termodinamicamente mais estável que dois *polarons* devido a repulsão eletrônica exibida pelas duas cargas confinadas no mesmo sítio, causando também uma forte distorção no arranjo. Não se sabe ao certo se estes duplos defeitos de carga são originados da combinação de dois íons radicais ou da segunda ionização do íon radical. Os estados de energia criados no gap durante o processo redox (ou protonação no caso da Pani) permitem transições eletrônicas que induzem notáveis mudanças na coloração com a dopagem.<sup>15</sup>

As cargas positivas ou negativas do *polaron* e/ou *bipolaron* criados na cadeia polimérica são responsáveis pela condução elétrica. A elucidação completa dos mecanismos de transporte permanece como uma das maiores metas a serem alcançadas no campo dos polímeros condutores. O que se sabe é que o transporte ocorre via mobilidade de cargas ao longo dos segmentos da cadeia conjugada polimérica (condução) e por saltos de cadeia-cadeia (hopping). A condutividade elétrica do *bulk* ( $\sigma$ ) é proporcional ao produto da concentração dos portadores livres contidos no material ( $n$ ) e a sua mobilidade relativa ( $\mu$ ), Equação 1, onde  $e$  é a unidade de carga eletrônica ( $1,6 \times 10^{-19}$  C). Como o íon dopante não é muito móvel dentro do material seco, estes polímeros são verdadeiramente condutores eletrônicos e não iônicos<sup>9</sup>.

$$\sigma = \mu n e$$

Equação 1

O fator limitante da condutividade é a mobilidade do portador de carga e não a concentração, devido à desordem. Porém há, no mínimo, três elementos que contribuem para a mobilidade dos portadores: cadeia simples ou transporte intramolecular, transporte intercadeia e contato interpartícula. Estes elementos compreendem uma complicada e resistiva rede, a qual determina uma mobilidade efetiva dos portadores (desordem). Assim, a mobilidade e, portanto, a condutividade, são determinadas em ambos os níveis: microscópico (intra e intercadeia) e macroscópico (interpartícula).<sup>16</sup> Determinações experimentais da mobilidade dos portadores em filmes de PA confirmam que o transporte intercadeia e interpartícula é o fator limitante para a condução.<sup>17</sup> Com isto, pode se afirmar que, embora a teoria particular da estrutura molecular possa prever uma menor condutividade baseada na conjugação de uma cadeia simples, a condutividade que é observada pode ser mais uma reflexão do controle morfológico dos efeitos interpartícula. As interações intercadeia são, portanto, muito importantes.<sup>18,19</sup>

Outro ponto que deve ser enfatizado envolvendo mecanismos de transporte de carga é a influencia do arranjo estrutural do material comparando condutores orgânicos e inorgânicos. Em polímeros conjugados, como em todos os materiais orgânicos, a ionização resulta em uma substancial distorção do arranjo em torno dos sítios ionizados. Assim, como os portadores de carga se movem através do polímero estes portadores distorcem a cadeia em certa magnitude, diminuindo a mobilidade. Em semicondutores inorgânicos, a distorção é menos evidenciada, alcançando altos valores de condutividade. Como a desordem representa uma regra dominante, polímeros condutores são provavelmente mais análogos a semicondutores amorfos (transporte por salto cadeia-cadeia) que semicondutores cristalinos (transporte de bandas).<sup>16</sup>

## **2.4 FENÔMENO FOTOVOLTAICO**

O efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez por Edmond Becquerel em 1839,<sup>20</sup> Becquerel descobriu que quando as placas de platina

eram cobertas com brometo de prata ou cloreto de prata e mergulhadas em um eletrólito, produziam uma fotocorrente quando expostas à luz. Mais tarde, em 1877, dois inventores norte-americanos, W. G. Adams e R. E. Day utilizaram as propriedades fotocondutoras do selênio para desenvolver o primeiro dispositivo sólido capaz de produzir eletricidade por exposição à luz. Em 1953, Calvin Fuller, um químico dos laboratórios Bell (Bell Labs), nos Estados Unidos, dopou uma barra de silício com gálio e outra barra com lítio, criando dois condutores com dopagens do tipo *p* e *n*, respectivamente, quando Calvin uniu as duas barras, verificou que surgira uma corrente quando o dispositivo era iluminado, a eficiência obtida era cerca de 4%.<sup>21</sup>

O efeito fotovoltaico se inicia pela absorção de um fóton que gera uma quase-partícula chamada éxciton, ou seja, quando a luz é absorvida, um elétron é promovido do HOMO (BV) para o LUMO (BC), com esta promoção cria-se uma vacância na BV, esta vacância também é chamada de “buraco” e este par ligado elétron-buraco é chamado de éxciton.<sup>22</sup> O éxciton pode difundir-se através do material (cerca de 10 nm para polímeros conjugados) possibilitando fenômenos de recombinação ou dissociação. A dissociação dos éxcitons, gerando elétrons e buracos “livres”, ocorre devido à presença de campos elétricos internos na camada ativa do dispositivo e pelo contato entre moléculas de diferentes potenciais de ionização e afinidades eletrônicas. A promoção de elétrons da BV para a BC gera um par elétron-buraco que cria um momento de dipolo, logo muitos desses elétrons se recombinam após certo tempo, que varia entre  $10^{-2}$  e  $10^{-8}$  s, enquanto outros atingem a junção do semiconductor e são separados pelo campo elétrico.<sup>23</sup>

## 2.5 CÉLULA FOTOVOLTAICA

Um dos fatores que impossibilitam o aumento da produção de energia fotovoltaica no mundo é o ainda elevado custo de produção quando comparado a outras fontes de energia, como a energia fóssil ou nuclear. Contudo, com o advento da nanotecnologia, a descoberta e produção de novos materiais tem possibilitado, além de melhoras nas propriedades dos dispositivos, uma

redução no custo de produção. Dentre as células solares mais promissoras, destacam-se os dispositivos fotovoltaicos orgânicos<sup>24</sup>, pois estes apresentam muitas vantagens em relação aos dispositivos de Silício, que são os mais comumente conhecidos.

## 2.6 CÉLULA FOTOVOLTAICA ORGÂNICA

Paralelamente ao avanço dos dispositivos fotovoltaicos inorgânicos, surgiu outra categoria, os chamados dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Em 1906, Pochettino foi o primeiro a observar o efeito de fotocondução em um composto orgânico (Antraceno). No ano de 1993, Sariciftci<sup>25</sup> construiu o primeiro dispositivo fotovoltaico orgânico baseado em uma heterojunção envolvendo dois polímeros: MEH-PPV e C<sub>60</sub>. No ano seguinte, G. Yu e A. J. Heeger<sup>26</sup> desenvolveram um dispositivo baseado em uma heterojunção de volume, que consiste em uma mistura envolvendo dois materiais. Os materiais orgânicos para aplicação em dispositivos, em geral possuem algumas vantagens que os tornam altamente atrativos para a aplicação tecnológica e industrial. Tais materiais podem ser processados facilmente, podem ser depositados de diferentes modos como *spin-coating*, *doctor blading*, *casting*, evaporação térmica, entre outros. A quantidade de material utilizado também é relativamente pequena, pois os filmes possuem espessuras da ordem de 100 nm, as propriedades elétricas, ópticas, solubilidade e propriedades estruturais também podem ser otimizadas de acordo com o interesse.

Todas estas características fizeram com que as células solares orgânicas surgissem como uma grande promessa na área de células solares, devido à possibilidade de fabricação de dispositivos de menor custo, utilizando filmes finos, podendo estes dispositivos ser flexíveis e podendo se obter células solares com grandes áreas.<sup>27,28</sup>

Dispositivos orgânicos com boa eficiência de fotoconversão têm sido obtidos com filmes híbridos de polímeros condutores e macromoléculas. Nestes sistemas, a separação da carga fotoinduzida é facilitada pela grande área interfacial entre doador e receptor, sendo que os filmes híbridos de poli(3-

hexiltiofeno), como o P3HT, e derivados de fulereno apresentam as maiores eficiências de fotoconversão.<sup>29,30</sup>

O modelo mais simples de um dispositivo típico de estrutura sanduíche ânodo/material fotoativo/cátodo é mostrado na Figura 2.

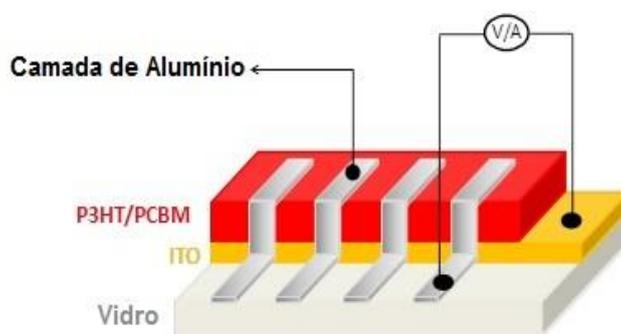


Figura 2. Estrutura de um dispositivo fotovoltaico.

Um material com uma maior função trabalho ( $\Phi_w$ ), tipicamente ITO ( $\Phi_w \sim 4,6$  eV) ou prata ( $\Phi_w \sim 5,1$  eV), obtido na forma de filme transparente para que a emissão de luz da camada orgânica possa ser transmitida através do dispositivo, é depositado sobre um substrato de vidro e funciona como ânodo. O material fotoativo é então depositado como uma camada fina sobre a superfície do eletrodo através de vários métodos, sendo que o *spin-coating*<sup>31</sup> é a técnica mais comumente utilizada para materiais poliméricos processáveis. Contudo, recentemente a técnica de Ink-Jet tem sido muito explorada para possibilitar a impressão rápida do material fotoativo sobre o substrato. Um metal com uma menor função trabalho como Mg ( $\Phi_w \sim 3,7$  eV) ou Ca ( $\Phi_w \sim 2,9$  eV) ou Al ( $\Phi_w \sim 4,2$  eV) é então evaporado sobre o material fotoativo. Quando a luz incide sobre o material fotoativo, gerando um par elétron-buraco, os elétrons migram para o eletrodo com baixa função trabalho (cátodo) e buracos migram para o eletrodo com alta função trabalho (ânodo); estes portadores de carga se deslocam sob a ação do campo elétrico aplicado.

Como descrito anteriormente, quando ocorre a excitação de um elétron da BV para a BC do polímero, há uma probabilidade muito grande que os portadores de carga fotogerados se recombinem. Para minimizar os processos de recombinação destas cargas, tem sido estudado heterojunções entre o material fotoativo e um receptor de elétrons. O PCBM apresenta alta afinidade

eletrônica e funciona como um dissociador de cargas, separando o par elétron-buraco. Assim que o elétron é excitado da BV para a BC do semiconductor, ele é transferido para o PCBM, desta forma os elétrons e os buracos migram por materiais diferentes, evitando a recombinação.

A Figura 3 mostra um diagrama de estados de energia, para uma heterojunção, onde é observado que o elétron fotogerado é transferido do polímero condutor para o receptor de elétrons e posteriormente, sob efeito do campo elétrico, este elétron migra em direção ao material com baixa função trabalho.

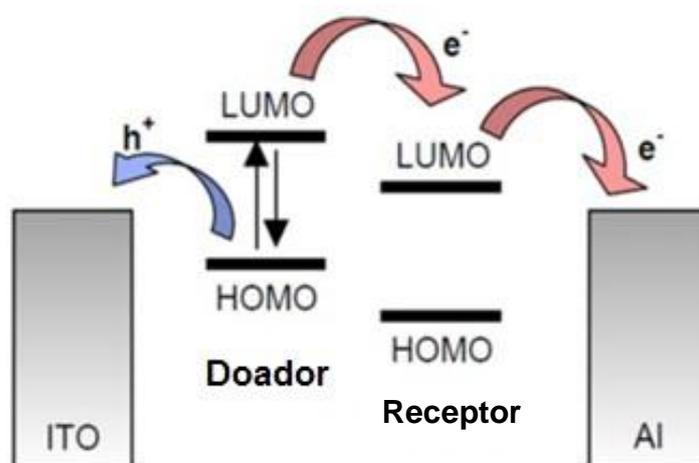


Figura 3. Diagrama de energia de um dispositivo baseado na heterojunção de um doador e um receptor de elétrons, contendo os processos de geração, dissociação na interface e transporte até os respectivos contatos.

Heterojunções com boa eficiência de dissociação de cargas são obtidas através da combinação de materiais com diferentes afinidades eletrônicas e potenciais de ionização. A dissociação do par elétron-buraco ocorre de forma que o elétron é transferido para o material com maior afinidade eletrônica e o buraco será aceito pelo material de menor potencial de ionização.<sup>32</sup>

## **2.7 PLASMONS DE SUPERFÍCIE**

O Plasmon de Superfície (SP) é descrito como confinamento de campo eletromagnético que se propaga ao longo da superfície de um metal, podendo ser ouro, prata, etc. O SP é ativado quando a frequência da luz incidente entra em ressonância com a oscilação dos elétrons presentes na superfície do metal.<sup>33</sup> Uma grande concentração do campo eletromagnético pode ser observada em nanopartículas e nanoestruturas metálicas. O comprimento de onda absorvido ou transmitido como resultado dos SPs pode ser controlado através do tamanho, forma, organização e propriedades dielétricas da nanoestrutura.<sup>34</sup>

## **2.8 PLASMONS DE SUPERFÍCIE APLICADOS A CÉLULA SOLAR ORGÂNICA**

A excitação de plasmons de superfície em filmes finos metálicos e filmes de nanopartículas metálicas têm sido empregados para aumentar a absorção de luz por moléculas próximas à superfície.<sup>35</sup> O fenômeno tem sido aplicado em fotoluminescência,<sup>36</sup> espectroscopia Raman,<sup>37</sup> e mais recentemente, no desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos com alta eficiência de fotoconversão.<sup>38,39</sup>

O campo eletromagnético associado com os plasmons de superfície é capaz de se propagar dentro de materiais dielétricos até certa distância. Embora em metais o campo eletromagnético se estenda por poucos nanômetros, em semicondutores ele se estende por mais de 100 nm. Considerando os filmes de material fotoativo em células solares orgânicas com cerca de 100 nm de espessura são materiais com boa eficiência de absorção de luz, podemos concluir que plasmons de superfície penetram em todo o filme, e podem ser empregados na excitação de elétrons, melhorando a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos.<sup>40</sup>

Atualmente, pouco se sabe sobre os mecanismos que provocam o aumento de fotocorrente devido à presença de plasmons de superfície, mas medidas experimentais e cálculos teóricos sugerem quatro efeitos sobre a célula:

- 1) Aumento da absorção de luz, decorrente da excitação do plasmon em uma específica faixa de comprimento de onda;
- 2) Aumento da densidade de elétrons excitados;
- 3) Aumento da taxa de dissociação dos portadores de carga na interface polímero condutor | nanopartículas;
- 4) Aumento da velocidade de migração dos elétrons, evitando a recombinação de carga.

A partir destes efeitos espera-se que células solares contendo materiais plasmônicos apresentem maior eficiência quando comparadas as células convencionais.<sup>41</sup>

## **2.9 FATORES QUE AFETAM A EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE ENERGIA LUMINOSA EM ENERGIA ELÉTRICA<sup>7,42</sup>**

A recombinação do par elétron-buraco fotogerados é a causa de grande parte da perda da eficiência de células solares. A recombinação pode ocorrer entre sítios ocupados por impurezas, ou em defeitos da própria estrutura ou na superfície do semicondutor. Isso ocorre, pois as impurezas e os defeitos geram níveis de energia dentro da banda de gap, esses níveis atuam então como armadilhas para o elétron fotogerado, assim aumentando a recombinação. Essa recombinação é capaz de reduzir tanto a voltagem quanto a fotocorrente produzida pela célula solar.

Outro agente de perda é a razão entre o número de portadores fotogerados e o número de portadores que conseguem atingir a junção e então são coletados para o circuito externo. Em materiais cristalinos as propriedades de transporte são boas e o transporte dos portadores é muito efetivo, porém

em filmes policristalinos e amorfos a perda é muito grande devido a presença, respectivamente, de contornos de grãos e uma estrutura não organizada.

Como o efeito fotovoltaico se inicia com a absorção de luz para a geração de um par elétron-buraco, quanto maior a quantidade de luz absorvida, maior a quantidade de pares elétron-buraco formados, logo maior a fotocorrente gerada pelo dispositivo. Contudo, sistemas obtidos a partir de uma única junção *pn* apresentam o chamado Limite de Shockley–Queisser, que se refere ao cálculo da eficiência máxima de uma célula obtida através de uma única junção *pn*. Este cálculo define o máximo de conversão de uma célula solar como sendo 33.7%. Portanto, considerando uma incidência padrão de  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$  uma célula de um centímetro quadrado geraria no máximo 33,7 mW.<sup>43</sup> A maneira eficiente até o momento de se superar este limite é a montagem de células solares do tipo “tandem”, pois são constituídas de várias células empilhadas. A primeira célula, a mais de cima, apresenta um semicondutor com uma alta  $E_{\text{gap}}$  e converte a radiação mais energética (menor comprimento de onda), e essa luz transmitida é então convertida pela célula imediatamente abaixo.

Com o aumento da intensidade da luz incidente, ocorre o aumento do número de portadores fotogerados e, assim a  $I_{sc}$  (corrente de curto circuito) aumenta linearmente com a luz, até condições de máxima luminosidade. A Equação 2 indica que o  $V_{oc}$  (potencial de circuito aberto) também deveria aumentar, de forma logarítmica, com a radiação. Assim deveríamos esperar que ocorresse um aumento na eficiência da célula com a intensidade luminosa, porém, este aumento da luminosidade também causa um efeito maior na resistência em série,  $R_s$ , e aumenta a temperatura da célula. Estes efeitos contribuem para a degradação da célula solar, assim, apenas em determinada luminosidade a célula apresentará eficiência ótima.

O aumento da temperatura faz com que a corrente de saturação, ou corrente de escuro ( $I_0$ ), também aumente, assim, de acordo com a Equação 2, ocorre diminuição do valor de  $V_{oc}$ .

A transmissão da corrente elétrica produzida por uma célula solar também envolve perdas ôhmicas. Estas perdas podem ser agrupadas e incluídas na resistência em série,  $R_s$  no circuito equivalente. A resistência em série afeta o desempenho da célula, principalmente pela redução do fator de

preenchimento. Deste modo as Equações 2 e 3 podem ser modificadas pela adição de  $R_s$ , resultando nas Equações 4 e 5.

$$V_{oc} = \frac{K_B T}{e} \ln \left[ \left( \frac{I_L}{I_o} \right) + 1 \right] \quad \text{Equação 2}$$

$$V_{oc} = I_L - I_o \left[ \exp \left( \frac{eV}{K_B T} \right) - 1 \right] \quad \text{Equação 3}$$

$$I = I_L - I_o \left[ \exp \left( \frac{e(V + I_L R_s)}{m K_B T} \right) - 1 \right] \quad \text{Equação 4}$$

$$V_{oc} = \frac{m K_B T}{e} \ln \left[ \frac{I_L}{I_o} + 1 \right] \quad \text{Equação 5}$$

Essas expressões também incluem o fator empírico da não idealidade,  $m$ , cujo valor é  $\geq 1$ . Valores maiores de  $m$  produzem um gráfico  $I$  versus  $V$  mais curvado, reduzindo a potência máxima. Este efeito é denominado fator de curvatura adicional e, para uma célula fotovoltaica  $p-n$ , resulta do aumento da recombinação elétron-buraco nos defeitos da junção. Desse modo, a corrente  $I$  expressa pela Equação 4 é um parâmetro que envolve todas as perdas em uma célula fotovoltaica.

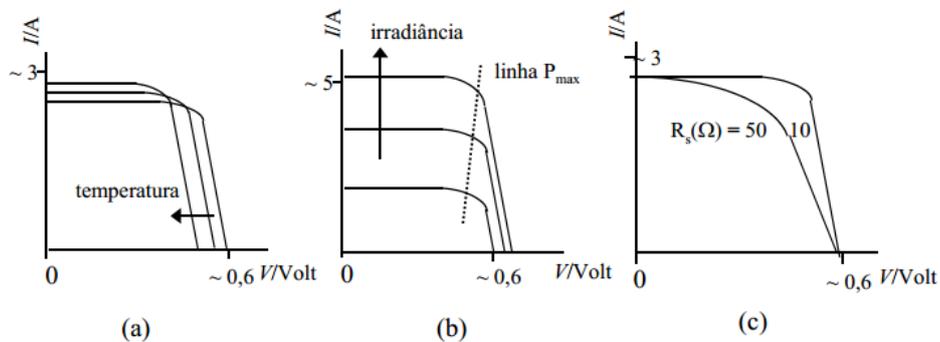


Figura 4. (a) Efeito da temperatura. (b) Efeito da intensidade de luz. (c) Efeito da resistência em série sobre o desempenho de uma célula fotovoltaica.

## 2.10 PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos dispositivos fotovoltaicos é realizada através de medidas de fotocorrente, na qual se aplica um potencial e observa-se uma corrente gerada, obtendo assim uma curva de corrente *versus* potencial. Esta caracterização nos permite obter parâmetros como o potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), corrente de curto circuito ( $I_{sc}$ ), potência (em Watts) gerada pelo dispositivo, fator de preenchimento (FF), eficiência ( $\eta$ ) e IPCE (*Incident Photon Conversion Efficiency*). A obtenção desses parâmetros é de extrema importância para o estudo, qualificação e comparação dos dispositivos fotovoltaicos fabricados.

A potência máxima (P) é obtida através da equação (ver Figura 5):

$$P = V_{oc} \times I_{sc} \quad (\text{Equação 6})$$

$I_{sc}$  corresponde a uma condição de curto-circuito, onde a impedância é baixa e voltagem é zero. Em uma célula solar ideal esta é a corrente máxima produzida pela fotoexcitação dos elétrons.  $V_{oc}$  é observado quando não há fluxo de corrente através do dispositivo.

A potência real ( $P_{max}$ ) produzida pela célula é facilmente obtida através da equação (ver Figura 5):

$$P_{max} = V_m \times I_m \quad (\text{Equação 7})$$

O fator de preenchimento (FF) mede a qualidade da célula solar, é calculado medindo a potência máxima gerada pela célula e a potência teórica gerada pela célula (Equação 8).

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad (\text{Equação 8})$$

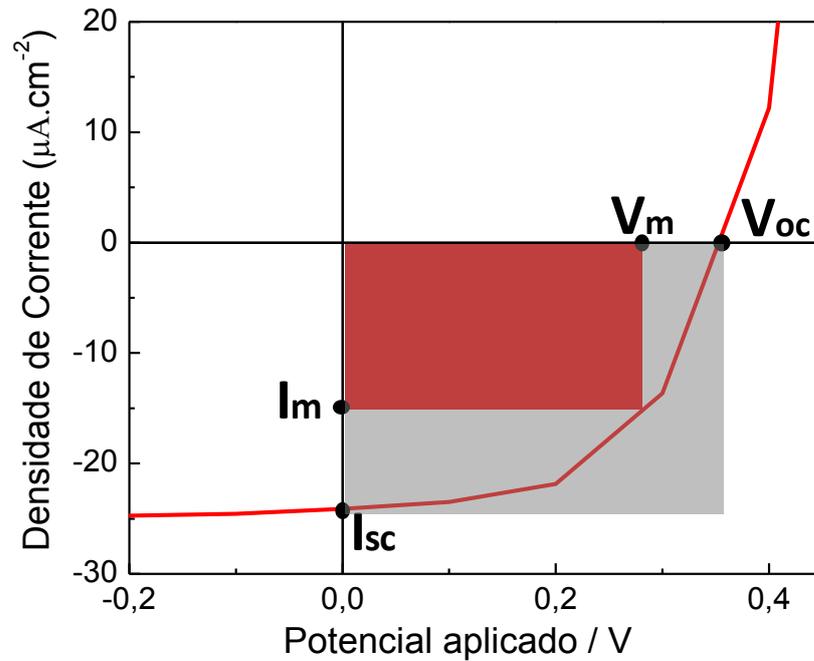


Figura 5. Exemplo de curva de  $I$  versus  $V$  e os parâmetros da célula.

Quanto maior o FF, melhor a célula, ou seja, quanto mais quadrática a curva de  $I \times V$ , melhor o comportamento de diodo do dispositivo.

A eficiência é simplesmente a razão entre a potência máxima gerada e a potência real produzida pela luz incidente (Equação 9).

$$\eta = \frac{P_{\text{máx}} (mW.cm^{-2})}{\text{Irradiância} (mW.cm^{-2})} \quad (\text{Equação 9})$$

O IPCE (Equação 10) é a medida espectral da eficiência de conversão do dispositivo, ou seja, é a razão do número de cargas fotogeradas pelo

número de fótons incidentes. Com ela podemos analisar em que região do espectro o dispositivo é mais eficiente e se a geração de fotocorrente ocorre na mesma região espectral do espectro de absorção da camada ativa.

$$\text{IPCE} = \frac{\frac{hc}{e} J_{SC}}{\lambda I_o(\lambda)} \quad (\text{Equação 10})$$

Na equação 10,  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz,  $e$  é a carga elementar do elétron,  $\lambda$  é o comprimento de onda incidente e  $I_o(\lambda)$  é a irradiância espectral.

# *Objetivos*

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GERAL**

O trabalho teve como objetivo principal a montagem de células solares orgânicas que apresentem boa eficiência de fotoconversão e estudar o efeito de nanopartículas metálicas na eficiência dos dispositivos.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ❖ Estudo das propriedades ópticas, estruturais e eletroquímicas do P3HT.
- ❖ Estudo do efeito de nanopartículas metálicas nas propriedades ópticas, estruturais e eletroquímicas do P3HT.
- ❖ Montagem de dispositivos.
- ❖ Caracterização dos dispositivos através de medidas de curvas de corrente versus Potencial e medidas de eficiência de conversão de fóton incidente.
- ❖ Estudo do efeito de nanopartículas metálicas nas propriedades fotovoltaicas dos dispositivos.

# *Materiais e Métodos*

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

#### Substratos

- ❖ Lâminas de vidro
- ❖ Lâminas de vidro cobertas com ITO (óxido de estanho dopado com índio) (Delta Technologies) com resistência de  $15 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$

#### Polímeros conjugados

- ❖ Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) (Sigma-Aldrich) (Figura 6a)
- ❖ Poli(3,4-etilenodioxítiofeno):Poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) (Sigma-Aldrich) (Figura 6c)

#### Nanopartículas e material para síntese de nanopartículas

- ❖ Metanofulereño éster metílico do ácido 6,6-fenil-C61 butírico (PCBM) (Figura 6b)
- ❖ Solução de cloreto de Ouro (III) 99,99% (Aldrich)
- ❖ Citrato de sódio (Sigma-Aldrich)

#### Solventes para deposição de filmes

- ❖ Clorobenzeno 99% (Sigma-Aldrich)
- ❖ Clorofórmio anidro 99+% (Sigma-Aldrich)
- ❖ o-Diclorobenzeno anidro 99% (Sigma-Aldrich)

#### Metais para deposição de filme no dispositivo

- ❖ Alumínio metálico

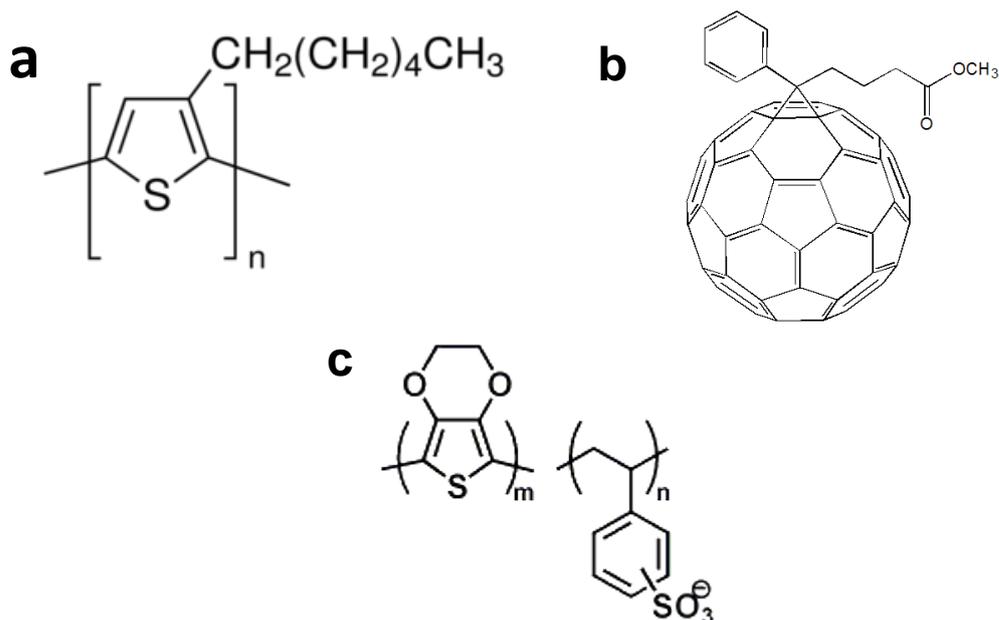


Figura 6. Estruturas do monômero do P3HT (a), PCBM (b) e PEDOT:PSS, sendo a esquerda o monômero do PEDOT e a direita o monômero do PSS (c).

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Síntese de nanopartículas de ouro

Foram preparados 100 mL de solução aquosa (água mili-Q) de 0,01% de solução de cloreto de Ouro (III) 99,99% (Aldrich) (solução 1) e 2,5 mL de solução aquosa de 1% de citrato de sódio (Sigma-Aldrich) (solução 2). As soluções 1 e 2 foram misturadas e colocadas em um sistema de refluxo em banho de óleo de silicone previamente aquecido a 120°C. Quando a mistura entrou em ebulição manteve-se por 10 minutos sob aquecimento e refluxo, durante este tempo houve a mudança de coloração da solução para vermelho, caracterizando a formação de nanopartículas do metal.<sup>44</sup> A solução de nanopartículas foi concentrada por centrifugação a 10.000 rpm, durante 10 minutos usando uma centrífuga Mini Spin Eppendorf.

#### 4.2.2 Caracterização óptica e morfológica das nanopartículas de ouro

Foram obtidos espectros de absorção da solução de nanopartículas de ouro utilizando um espectrômetro UV-2450 *Shimadzu*. A caracterização morfológica foi realizada em microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM1200 EXII operando a 80 kV.

#### 4.2.3 Obtenção dos filmes de P3HT e P3HT/Au nanop para caracterização óptica

Para fins de estudo da otimização do processo de obtenção de filmes, foram preparadas três soluções de 10 mg de P3HT (Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil)) (Sigma-Aldrich) para cada 1 mL de solvente: i) Clorobenzeno, ii) Clorofórmio ou iii) *o*-Diclorobenzeno (Sigma-Aldrich), e colocadas em banho de ultrassom por 2 horas para melhor dispersão. A partir de cada uma destas soluções foram obtidos seis filmes por *spin-coating* usando como substrato lâminas de vidro. Estes filmes foram submetidos a diferentes condições de *annealing* por 2 horas,<sup>45</sup> nas temperaturas de 25°C, 70°C e 110°C e pressão atmosférica ou  $10^{-3}$  atm. Foram obtidos um total de 18 sistemas diferentes, os quais foram analisados por espectroscopia no UV-Vis em um espectrômetro UV-2450 *Shimadzu*. Os espectros de UV-Vis foram deconvoluídos utilizando o programa PeakFit, versão 4.12.

Para análise do efeito das nanopartículas de ouro, sobre um substrato de vidro foi depositado 50  $\mu$ L da solução concentrada de nanopartículas de ouro e deixou-se evaporar o solvente lentamente, para assim obter um filme fino de nanopartículas. Após seco o filme, uma solução previamente preparada de 10 mg de P3HT para cada 1 mL de clorobenzeno foi depositada por *spin-coating* e o sistema então foi levado a estufa a vácuo a 110°C por 2 horas para

*annealing*. E em seguida também foi analisado por espectroscopia no UV-Vis, no modo absorvância, em um espectrômetro UV-2450 *Shimadzu*.

#### **4.2.4 Obtenção dos filmes de P3HT e P3HT/Au nanop para caracterização estrutural por DRX**

Para análise estrutural foram selecionados alguns dos 18 sistemas descritos na seção anterior. Foram escolhidos os seguintes filmes: em clorobenzeno e clorofórmio a 25°C com pressão atmosférica, a 110°C também com pressão atmosférica e a 110°C sob pressão reduzida. Totalizando 6 filmes. Estes mesmos 6 sistemas foram preparados com a adição de nanopartículas de ouro. Inicialmente foi depositada uma solução concentrada de nanopartículas de ouro, sobre um substrato de vidro, o solvente foi removido à temperatura ambiente para evitar a aglomeração das nanopartículas formando um filme metálico. Posteriormente foi depositada uma solução de 10 mg de P3HT para cada 1 mL de solvente por *spin-coating* e foi feito *annealing* por 2 horas na condição previamente determinada, por fim totalizando 12 sistemas. Estes 12 sistemas foram analisados por difratometria de raios-x usando difratômetro Rigaku, com radiação Cu- $\kappa\alpha$ , no intervalo de varredura de  $3^\circ \leq \cos 2\theta \leq 60^\circ$ .

#### **4.2.5 Obtenção de filmes de P3HT e P3HT/Au nanop para estudo da estabilidade estrutural por FTIR**

Foram analisados os filmes obtidos na melhor condição de *annealing* para cada um dos três solventes utilizados (Clorobenzeno, Cloforórmio e o-Diclorobenzeno) e com e sem a presença das nanopartículas de ouro, totalizando 6 sistemas a serem estudados. Foram preparadas soluções de

10 mg de P3HT para cada 1 mL de solvente e colocadas em banho de ultrassom por 2 horas, para melhor solubilização. A partir de cada uma destas soluções foram obtidos filmes de P3HT e P3HT/Au nanop por *spin-coating* usando como substrato lâminas de vidro e lâminas de vidro previamente cobertas com nanopartículas de ouro. Então, estes filmes foram submetidos a temperatura de 110°C e vácuo para *annealing*, por 2 horas.

O estudo da caracterização estrutural dos filmes foi realizado através da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), operando em modo de ATR (Reflexão total atenuada). Os espectros foram obtidos após diferentes tempos de exposição (de 0 hora a 7 horas, com intervalos de 1 hora) dos materiais a irradiação UV. As medidas foram realizadas em um FTIR/ATR, com módulo de reflexão total atenuada, da *Bruker* modelo *alfa-P*.

#### **4.2.6 Obtenção dos filmes para caracterização eletroquímica**

Para caracterização eletroquímica foram selecionados os mesmos 12 sistemas os quais foram analisados por DRX, porém usando como substrato lâminas de vidro cobertas por FTO (óxido de estanho dopado com flúor). Foram escolhidos os filmes nas seguintes condições de *annealing*: em clorobenzeno e clorofórmio a 25°C sob pressão atmosférica, a 110°C sob pressão atmosférica e a 110°C sob pressão reduzida. Totalizando 6 filmes. Estes mesmos 6 sistemas foram preparados, então, com nanopartículas de ouro, depositando a nanopartícula de ouro e deixando o solvente evaporar, em seguida foram depositadas as soluções de 10 mg de P3HT para cada 1 mL de solvente por *spin-coating* e foi feito o *annealing* por 2 horas na condição previamente determinada, por fim totalizando 12 sistemas. Estes 12 sistemas foram analisados por voltametria cíclica usando como eletrólito uma solução 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> (hexafluorofosfato de tetrabutylamônio, Sigma-Aldrich) em acetonitrila, com platina como contraeletrodo, Ag/AgCl como eletrodo de referência,

aplicando um intervalo de potencial de -2,5 V a 2,5 V, com velocidade de varredura de 10 mV/s, em um Autolab 208N.

#### 4.2.7 Montagem do dispositivo

Inicialmente foi realizada a decapagem do ITO sobre uma parte do substrato, para evitar curto-circuito no final da montagem do dispositivo. A decapagem foi realizada por um processo de corrosão do material pela reação química do zinco com ácido clorídrico (HCl) resultando na formação de sais de estanho e índio que são solúveis e facilmente removíveis com água. Utilizando uma suspensão de zinco diluído em água. Esta suspensão foi espalhada sobre a superfície do ITO não protegido (a outra parte do substrato foi protegida com uma fita adesiva). Após 15 minutos, estando esta superfície seca, o substrato foi imerso em uma solução aquosa de HCl 1 mol/L, por 30 segundos. A reação do zinco com o HCl corrói a superfície do ITO não protegida. O substrato foi lavado com água Mili-Q e, posteriormente, submerso em acetona P.A. Como resultado, uma superfície contendo uma região coberta com ITO e outra região decapada expondo a superfície do vidro.

O dispositivo foi montado sobre o substrato parcialmente decapado. Inicialmente foi depositado um filme de PEDOT:PSS (Poli (3,4-etilenodioxitiofeno) / Poli(estirenosulfonato)) (Sigma-Aldrich) por *spin-coating*. Em seguida os filmes foram aquecidos a 110°C por 15 minutos, para evaporação do solvente. Para a próxima etapa, os filmes foram levados para uma câmara de luvas com atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. Uma solução de P3HT/PCBM ([6,6]-fenil-C61-ácido butírico-metil éster) (Sigma-aldrich) foi previamente preparada, sendo composta de 20 mg de P3HT e 20 mg de PCBM para cada 1 mL de clorobenzeno e levada ao ultrassom por, no mínimo, 2 horas, 100 µL desta solução de P3HT/PCBM foi então depositada por *spin-coating* sobre o filme de PEDOT:PSS. O sistema foi deixado em estufa à vácuo a 110°C por duas horas, para *annealing*. Na última etapa um filme de alumínio

com cerca de 100 nm de espessura foi depositado sobre os filmes, por evaporação térmica, em uma evaporadora HHV 306.

Os dispositivos que continham nanopartículas de ouro contaram com uma etapa a mais, antes do filme de PEDOT:PSS, foi depositada a solução concentrada de nanopartículas de ouro sobre o substrato contendo ITO decapado e foi deixado o solvente evaporar vagorosamente, esse processo levou cerca de 8 horas. Então, procedeu-se com a montagem dos dispositivos. A Figura 7 mostra um esquema com as várias camadas que resultam no dispositivo.

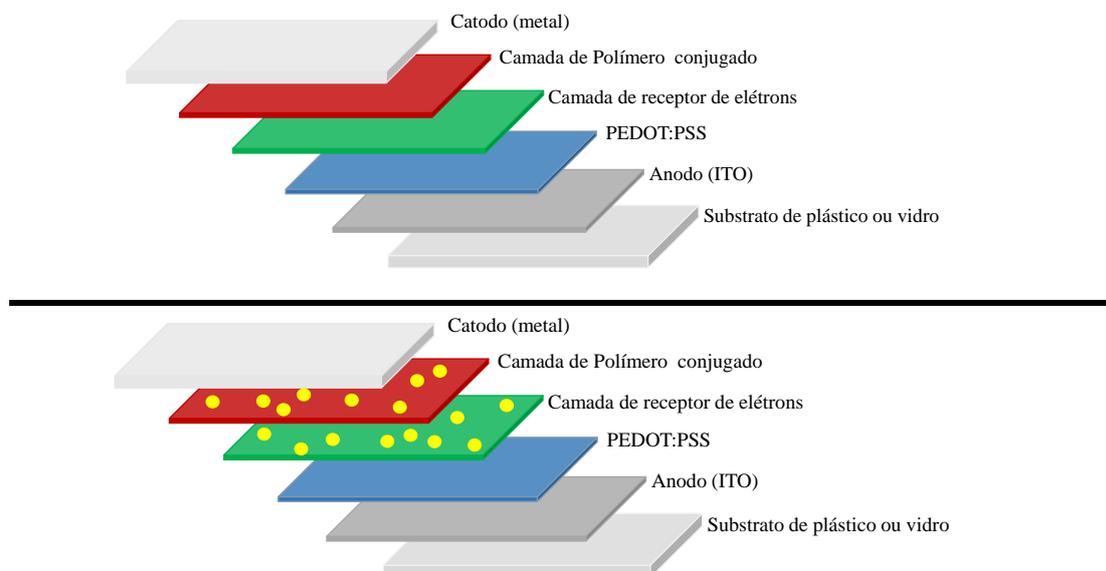


Figura 7. (acima) dispositivo de P3HT/PCBM e (abaixo) P3HT/PCBM/Au nanop.

#### 4.2.8 Caracterização dos dispositivos através de curvas de corrente versus potencial

Os dispositivos foram analisados quanto aos parâmetros fotovoltaicos através de curvas de corrente *versus* potencial, aplicando intervalo de potencial entre -0,6 e +0,8 V. Durante as medidas os filmes foram irradiados com luz

policromática, utilizando-se uma lâmpada de Xenônio de 300 W com intensidade da luz ajustada para  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ . As medidas foram obtidas em um eletrômetro *Source Meter Keithley* modelo 2410.

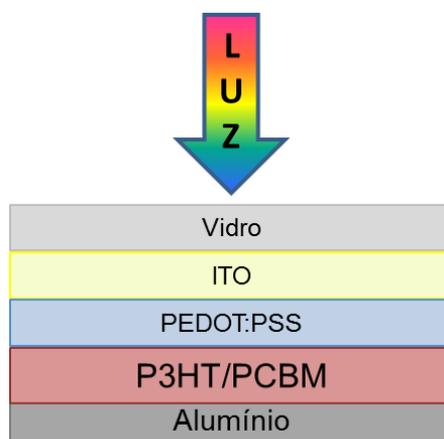


Figura 8. Esquema mostrando como foi feita a iluminação do dispositivo durante a caracterização.

#### 4.2.9 Caracterização dos dispositivos através de medidas de eficiência de conversão de fóton incidente (IPCE)

A medida de eficiência de conversão de fóton incidente em corrente (IPCE - *Incident Photon to Current Efficiency*), ou espectros de ação de fotocorrente foram obtidos num sistema da Oriel constituído por uma lâmpada de xenônio de 300 W, alimentada por uma fonte modelo 68820, o feixe de luz policromática foi decomposto em um monocromador Cornerstone, e focalizado sobre a amostra de maneira a irradiar uniformemente a superfície ativa das células solares. A intensidade da luz quase-monocromática foi determinada por um fotodiodo posicionado perpendicularmente à saída do feixe de luz. Os valores de corrente e tensão foram medidos por um Keithley modelo 2410, capaz de medir potenciais de  $1 \mu\text{V}$  a  $1100 \text{ V}$  e correntes de  $10 \text{ pA}$  a  $1 \text{ A}$ .

# *Resultados e Discussão*

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO ESTABILIZADAS COM CITRATO

A Figura 9 mostra o espectro de extinção normalizado da solução de nanopartículas de ouro, estabilizadas com citrato. Como pode ser observado, as nanopartículas apresentam apenas um modo de extinção com máximo em cerca de 545 nm, ou seja, as nanopartículas apresentam modo plasmônico na região do visível, comportamento óptico desejado para aplicação em células solares.<sup>40,41</sup> A solução apresenta um espectro relativamente estreito, sugerindo a obtenção de nanopartículas com relativamente pequena distribuição de tamanho. A presença de apenas um modo plasmônico é indício da formação de nanopartículas esféricas, contudo é importante considerar a existência de outras bandas plasmônicas com energia fora do intervalo de comprimento de onda analisado. Para confirmar o formato são necessárias análises de microscopia eletrônica de transmissão.

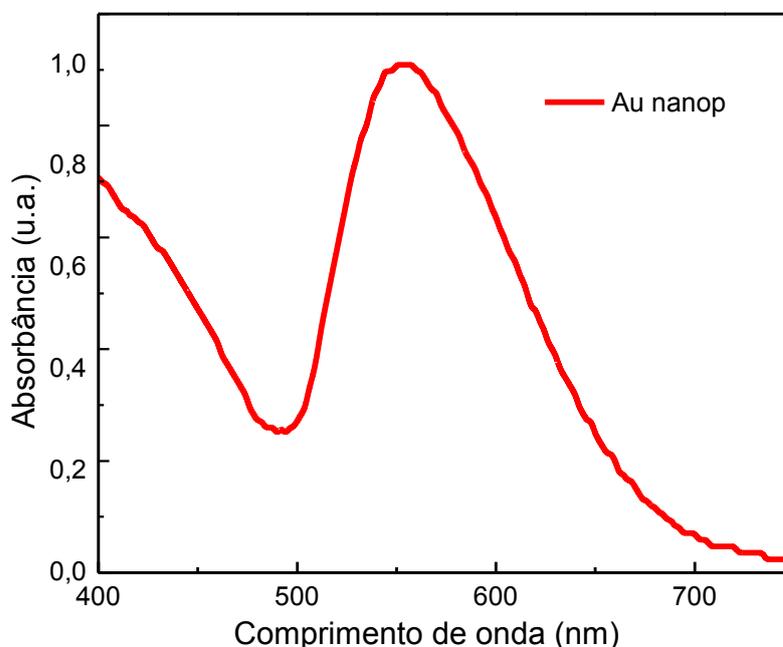


Figura 9. Espectro de extinção da solução de nanopartículas de ouro estabilizadas com citrato de sódio.

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO ESTABILIZADAS COM SILSESQUIOXANOS

Nanopartículas de ouro em pó estabilizadas com Mono-silsesquioxano e Bis-silsesquioxano (Figura 10), foram fornecidas pelo Laboratório de Sólidos e Superfícies/UFRGS. A Figura 11 mostra os espectros de extinção normalizados das soluções de nanopartículas. O objetivo é posteriormente observar o efeito do comprimento do grupo encapsulante na contribuição das nanopartículas para a eficiência dos dispositivos. Considerando que o plasmom de superfície é uma onda que se propaga a partir da superfície do material plasmônico em direção à interface, portanto deve-se esperar que a espessura do encapsulante afete o comprimento de propagação da onda. Adicionalmente a energia do modo plasmônico depende do índice de refração na superfície e este comportamento tem sido muito explorado para montagem de sensores plasmônicos.<sup>46,47</sup>

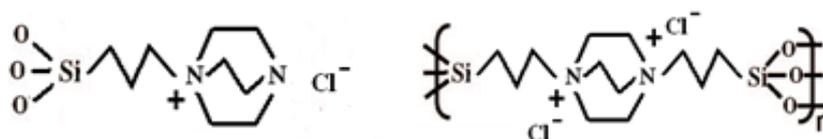


Figura 10. Moléculas estabilizadoras. Mono-silsesquioxano (esquerda) e Bis-silsesquioxano (direita).

Como pode ser observado na Figura 11, as nanopartículas apresentam apenas um modo de extinção na região do visível com máximos em 520 e 530 nm, portanto apresentam características ópticas desejáveis para aplicação em célula solar, uma vez que os materiais que compõem a camada ativa de diferentes células solares apresentam banda de absorção na região do visível.

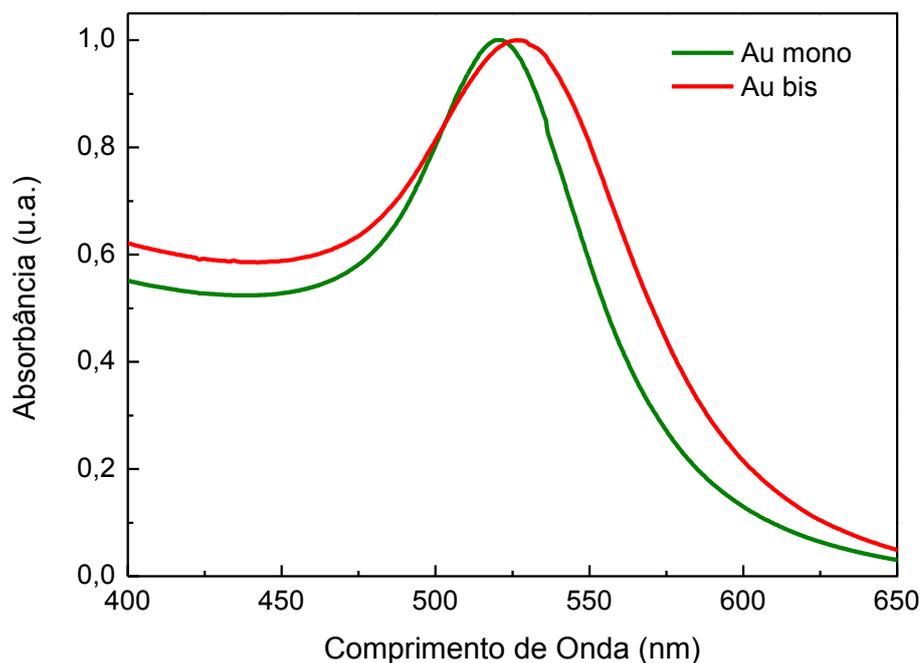


Figura 11. Espectros de extinção das nanopartículas de ouro em solução, estabilizadas com mono e bis silsesquioxano.

### 5.3. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO ESTABILIZADAS COM CITRATO

A Figura 12 mostra a imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão, das nanopartículas de ouro estabilizadas por citrato. Esta imagem confirma a formação de nanopartículas com formato aproximadamente esférico e uma pequena distribuição de tamanhos, como havia anteriormente sido sugerido pelo espectro de extinção.

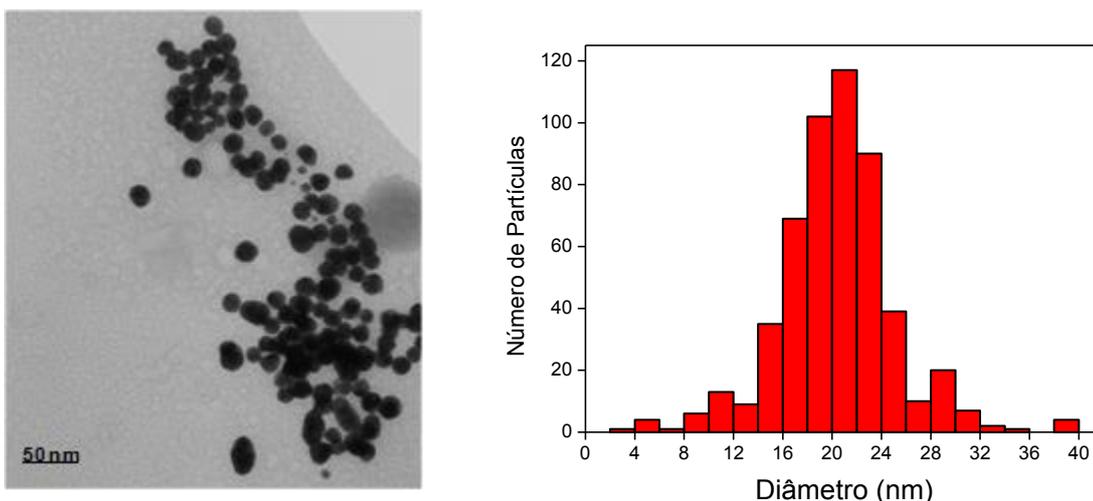


Figura 12. (esquerda) Micrografia obtida por MET da amostra de nanopartículas de ouro. (direita) histograma mostrando a distribuição de tamanho das nanopartículas.

O diâmetro médio das nanopartículas foi calculado como sendo 20,4 nm, como pode ser observado através do histograma na Figura 12. Os diâmetros das nanopartículas foram obtidos através do software *Sigmascan Pro 5*. Devido ao formato levemente elipsóide das nanopartículas, o diâmetro médio foi obtido em uma medida em quatro pontos.

#### 5.4. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO ESTABILIZADAS COM MONO E BIS SILSESQUIOXANO

A Figura 13 mostra as imagens obtidas por espectroscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de ouro estabilizadas com Mono e Bis-silsesquioxano. As nanopartículas estabilizadas com Mono apresentaram um diâmetro médio de 5,6 nm ( $\pm 1,76$  nm), enquanto as nanopartículas estabilizadas com Bis apresentaram um diâmetro médio de 9,3 nm ( $\pm 3,8$  nm). Nos histogramas pode se observar que as nanopartículas estabilizadas com Mono-silsesquioxano apresentam distribuição de tamanho mais estreita quando comparada com as nanopartículas estabilizadas com Bis-silsesquioxano.

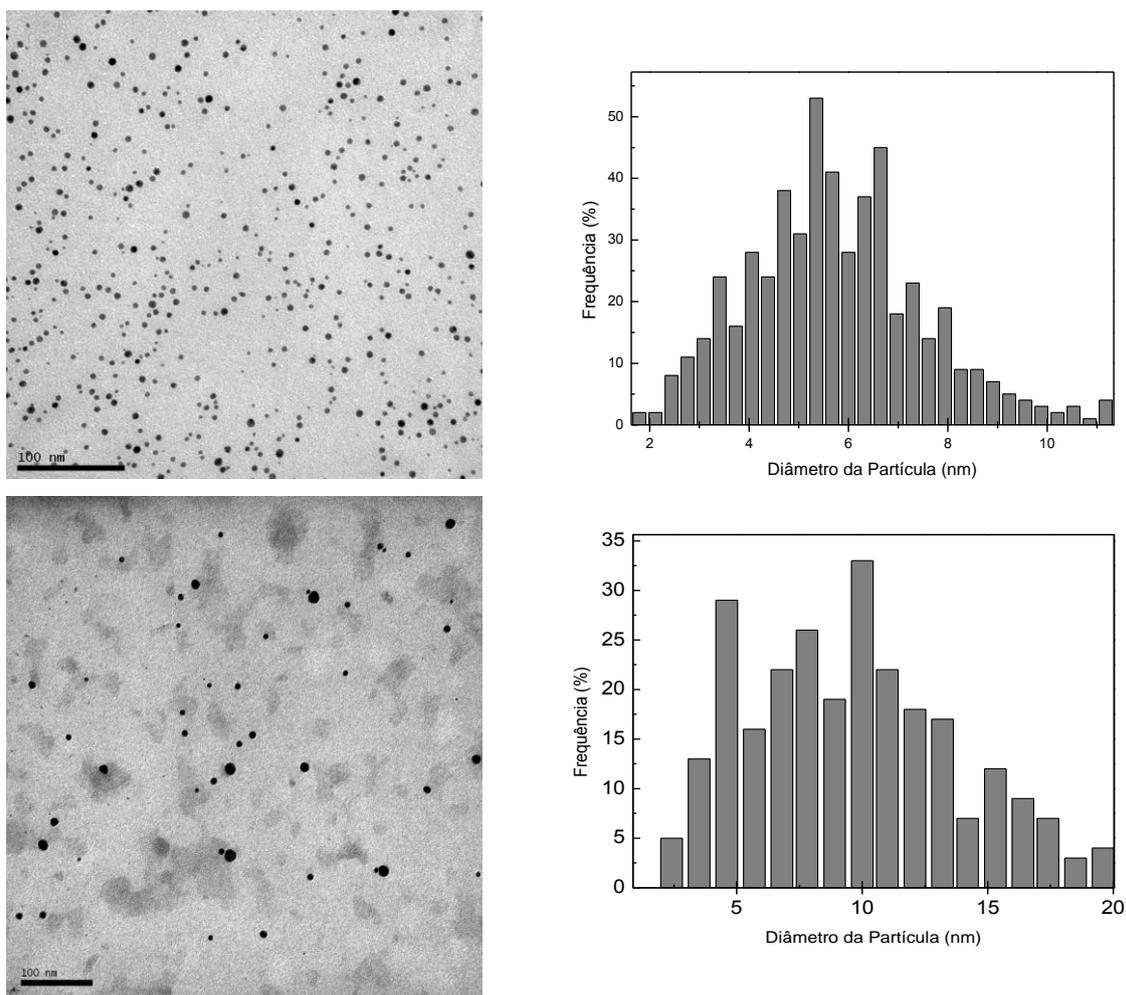


Figura 13. Micrografia obtida por MET das amostras de nanopartículas de ouro estabilizadas com Mono (acima) e Bis (abaixo) silsesquioxano. Histograma mostrando a distribuição de tamanho das nanopartículas (direita).

## 5.5. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS FILMES DE P3HT

O desempenho de uma célula solar orgânica depende fortemente da morfologia do filme de polímero condutor. As cadeias poliméricas devem apresentar domínios de poucas dezenas de nanômetros, uma vez que o comprimento de difusão do éxciton é muito pequeno, cerca de 10 nm, assim os domínios devem ser muito próximos para possibilitar a separação de carga na interface polímero conjugado/receptor de elétrons. Adicionalmente, a mobilidade dos portadores de carga está diretamente relacionada à

cristalinidade do filme.<sup>48,52</sup> Considerando a organização estereoregular, ou regioregular, chamada de cabeça-cauda, que está relacionada ao percentual estereoregular de ligações cabeça-cauda no grupo lateral alquil no anel tiofeno, de acordo com a literatura, a mobilidade de carga em um filme altamente regular (cerca de 98% de organização cauda-cabeça) é quase três vezes maior que em um filme com 80% de organização<sup>53</sup> e para filmes ainda mais irregulares a condutividade cai de 20 a 30 vezes. A cristalização, processo que envolve a formação de uma estrutura ordenada, é controlada por fatores termodinâmicos e por fatores cinéticos, portanto é importante estudar o efeito do solvente, da temperatura e da pressão durante a formação do filme de P3HT e ainda o quanto essa organização afeta a eficiência da célula solar.

O espectro de absorção de moléculas em solução é dependente do solvente e da formação de agregados<sup>49,54,55,57</sup> e para sistemas em estado sólido o espectro depende da cristalinidade do sistema, portanto embora seja uma medida simples, através de espectros de absorção podemos obter informações sobre a organização dos sistemas obtidos em diferentes condições experimentais.

As Figuras 14, 16, 17 e 18 mostram os espectros de absorção dos 18 sistemas estudados. Com o objetivo de avaliar o efeito do solvente na organização estrutural dos filmes de P3HT, foram obtidos espectros de absorção de filmes a partir de soluções de P3HT em Clorobenzeno (CB), Clorofórmio (CF) e *o*-Diclorobenzeno (DB). Estes solventes foram escolhidos por serem os mais utilizados para montagem de células solares baseadas em P3HT. A discussão da organização estrutural dos filmes foi relacionada a intensidade dos modos de absorção em 515, 550 e 605 nm que trazem informação sobre a fração de domínios cristalinos e fases amorfas no filme.<sup>58,56</sup>

Foram obtidos os espectros de absorção deconvoluidos dos filmes obtidos nos três solventes a 25°C, onde a evaporação do solvente foi realizada em pressão atmosférica e pressão de ca. de 10<sup>-3</sup> atm (Figura 14). O pico observado em 515 nm (I) corresponde a transição eletrônica  $\pi$ - $\pi^*$  que ocorre no interior das cadeias do P3HT,<sup>57,58</sup> e os dois ombros de absorção em 550 nm (II) e 605 nm (III) indicam interação entre cadeias. Então, quanto mais intenso for o pico, mais ordenado é o empacotamento das cadeias do polímero.<sup>57,58</sup> O ombro

em 605 nm está relacionado com o empacotamento  $\pi$ - $\pi$  das cadeias, sendo sua intensidade relacionada com o nível de organização do filme.<sup>59</sup>

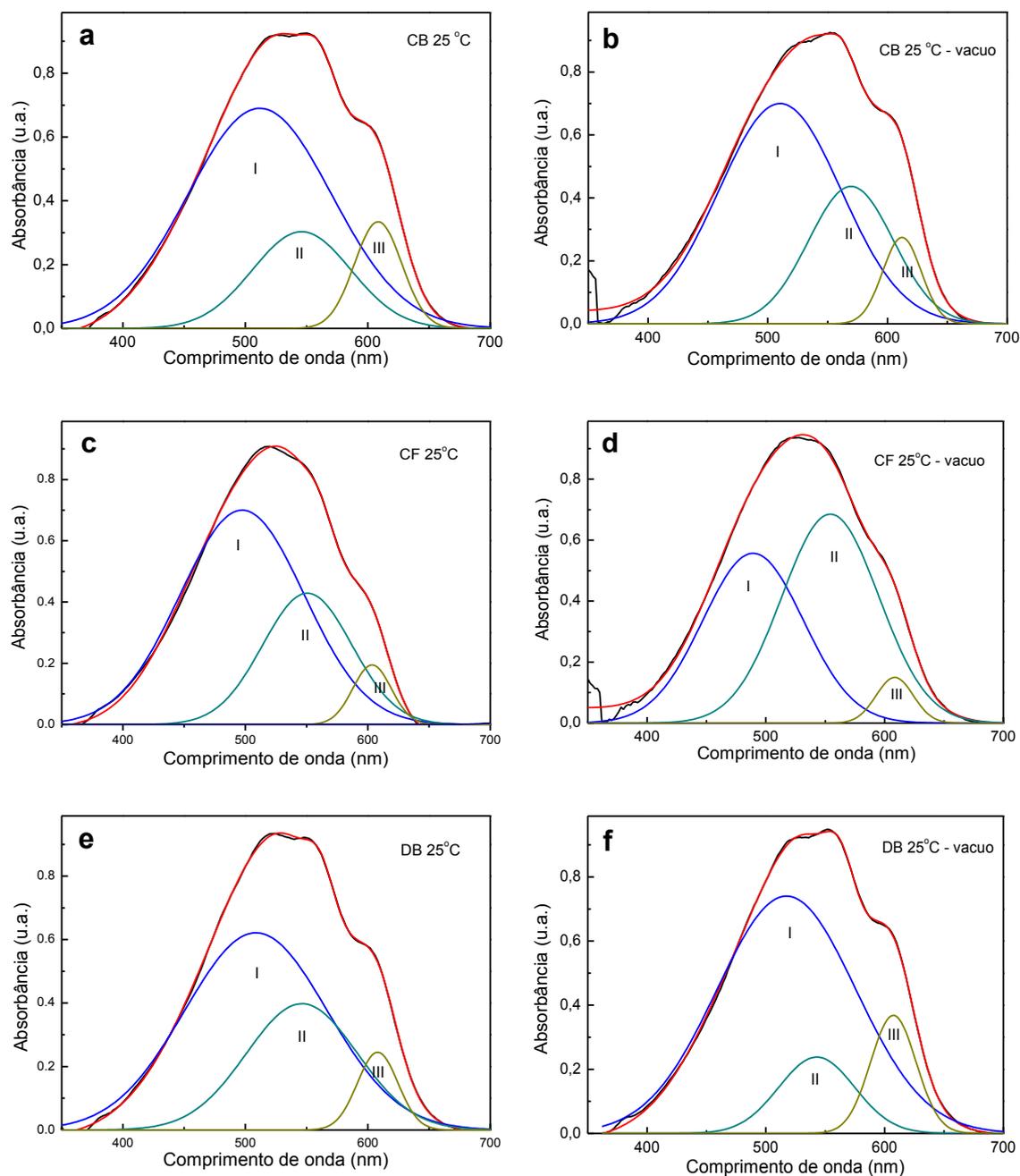


Figura 14. Espectros de absorção deconvoluidos dos filmes de P3HT em clorobenzeno (CB), clorofórmio (CF) e diclorobenzeno (DB), obtidos a 25°C e a pressão atmosférica e vácuo.

Quando são comparados os espectros das Figuras 14a e 14b, pode ser observado que o pico correspondente a transição eletrônica  $\pi$ - $\pi^*$  (I) praticamente não sofre alteração em baixas pressões em clorobenzeno, porém os picos referentes a empacotamento da cadeia polimérica (II e III) tem uma

maior alteração de intensidade. Para o filme obtido em clorofórmio pode ser observada uma grande mudança de intensidade do pico II acompanhada de uma diminuição da intensidade do pico I, quando o filme é obtido em condição de baixa pressão Figuras 14c e 14d. Já em diclorobenzeno Figuras 14e e 14f os espectros apresentam o mesmo comportamento que em clorobenzeno.

Comparando os espectros das Figuras 14a, 14c e 14e, pode ser observado que o pico correspondente a transição  $\pi-\pi^*$  sofre pequena alteração quando comparado com filmes obtidos em pressão atmosférica e pressão reduzida, porém os picos correspondentes ao empacotamento das cadeias do polímero (II e III) sofrem aumento expressivo. Isso mostra que o empacotamento do polímero sofre uma maior influência da pressão aplicada durante a secagem do filme do que do solvente utilizado, mostrando que, em condição de baixa pressão, obteremos um filme com uma maior organização estrutural. Este efeito é devido ao P3HT ser um polímero semicristalino e sua estrutura cristalina ser altamente anisotrópica. O polímero apresenta empacotamento planar  $\pi-\pi$  da cadeia polimérica na direção **b**, e grande separação de nanofase na direção **a**, causada pela segregação de fase entre as cadeias principais e as cadeias laterais (Figura 15).<sup>60,61</sup>

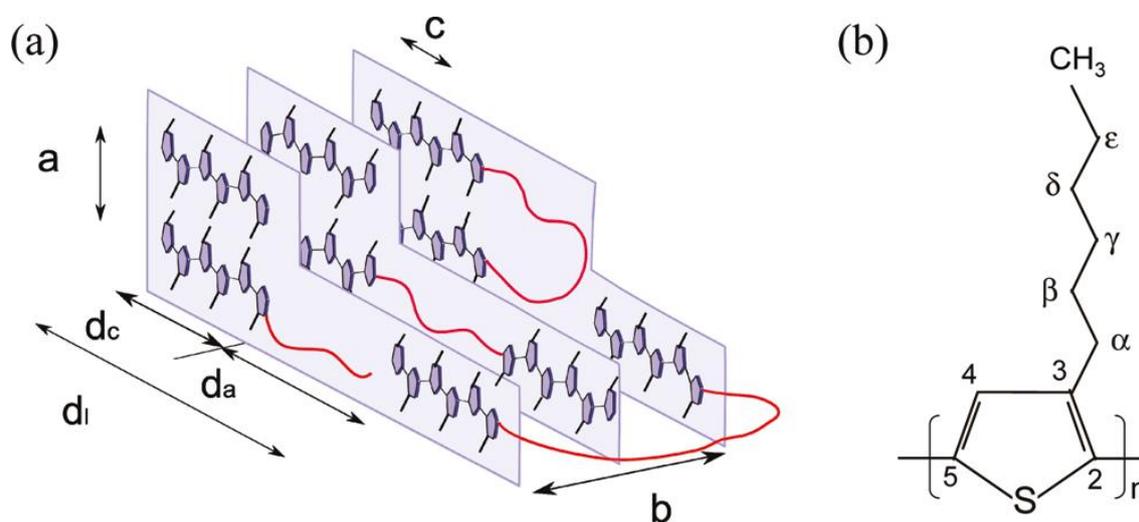


Figura 15. Microestrutura típica de um filme de P3HT, regioregular<sup>52</sup>.

Com o objetivo de melhor avaliar o efeito da temperatura e da pressão durante a obtenção do filme de P3HT, foram obtidos espectros de absorção de

filmes obtidos a partir de soluções dos solventes descritos acima, mas a 70 e 110°C, a pressão de 1 atm e  $1 \times 10^{-3}$  atm (Figuras 16 a 18).

Assim como foi analisado nos espectros a 25°C, pode ser observado que a 70°C (Figura 16) o modo de absorção em ca. de 505 nm que corresponde a transição eletrônica  $\pi-\pi^*$ ,<sup>49</sup> sofre uma menor influência do solvente quando o filme é obtido a pressão atmosférica que o obtido em condição de baixa pressão.<sup>58</sup> Contudo, ambos os modos de absorção em ca. de 530 nm e 600 nm são mais intensos quando a solução é obtida em clorobenzeno, sob pressão atmosférica e baixa pressão (Figura 16a), indicando maior interação e maior empacotamento das cadeias, sugerindo um filme mais organizado.<sup>49,50,57,59</sup> É interessante observar que entre os solventes estudados, o clorofórmio apresenta a menor temperatura de ebulição (61,2°C) e resultou no filme que apresenta o menor grau de organização. Portanto fica clara uma relação entre a temperatura de ebulição do solvente e o grau de organização do filme.

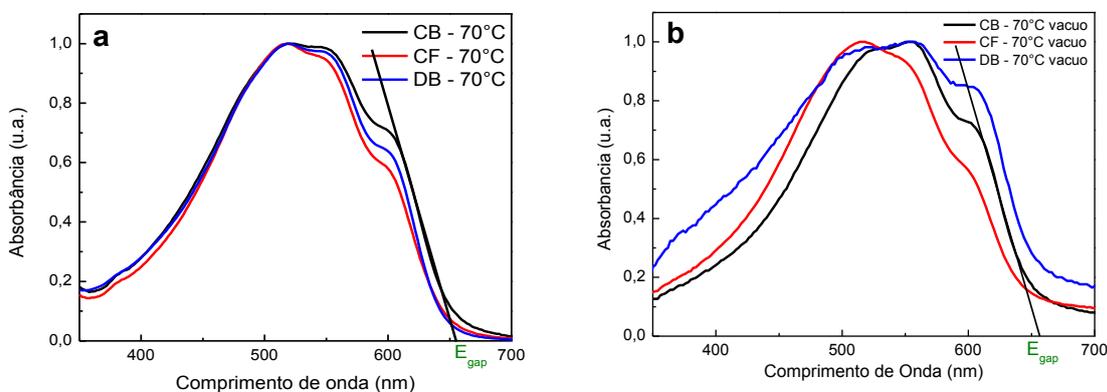
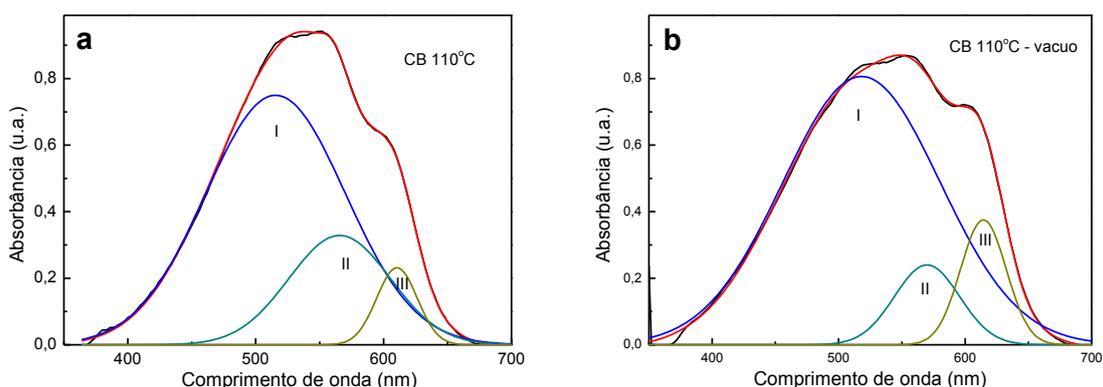


Figura 16. Mostra os espectros de absorção dos filmes de P3HT em clorobenzeno (CB), clorofórmio (CF) e diclorobenzeno (DB), obtidos a 70°C a pressão atmosférica e vácuo.

Em condição de baixa pressão a taxa de evaporação do solvente é ainda maior, portanto poderia ser esperado um menor grau de organização do filme obtido nesta condição, contudo os resultados (Figura 16) mostram que os modos de absorção característicos de sistemas organizados, são mais intensos no filme de P3HT em clorobenzeno a baixa pressão. Durante a obtenção do

filme sob pressão atmosférica, moléculas de solvente ficam presas nas cadeias poliméricas e este efeito é mais intenso em solventes com baixa pressão de vapor. Em condições de baixa pressão, ocorrerá uma maior remoção das partículas de solvente possibilitando uma melhor interação entre as cadeias e, portanto a formação de mais sítios cristalinos. Adicionalmente, os modos de absorção observados em 530 e 600 nm para os filmes obtidos em pressão atmosférica se deslocam para ca. de 550 e 610 nm quando o filme é obtido em condição de baixa pressão. Contudo este deslocamento não resulta em mudança significativa da energia de gap (cerca. de 1,90 eV).

A Figura 17 mostra os espectros dos filmes obtidos a 110°C. Pode ser observado que nesta temperatura os filmes apresentam espectro de absorção característico de sistema com a formação de domínios cristalinos. Quando o filme é obtido em baixa pressão o pico (I), em ca. de 515 nm que corresponde a transição eletrônica  $\pi-\pi^*$ , permanece aproximadamente constante. Contudo, observa-se que a intensidade dos picos relacionados ao empacotamento das cadeias poliméricas (picos II e III) tem uma tendência a aumentar para filmes obtidos em condições de baixas pressões, sendo que o pico III, referente ao empacotamento  $\pi-\pi$ , é maior para os filmes obtidos a partir de clorobenzeno e diclorobenzeno, os quais apresentam, assim, um grau de organização semelhante. No entanto, quando obtido em condição de baixa pressão, o filme de clorobenzeno apresenta o maior grau de organização.<sup>55</sup>



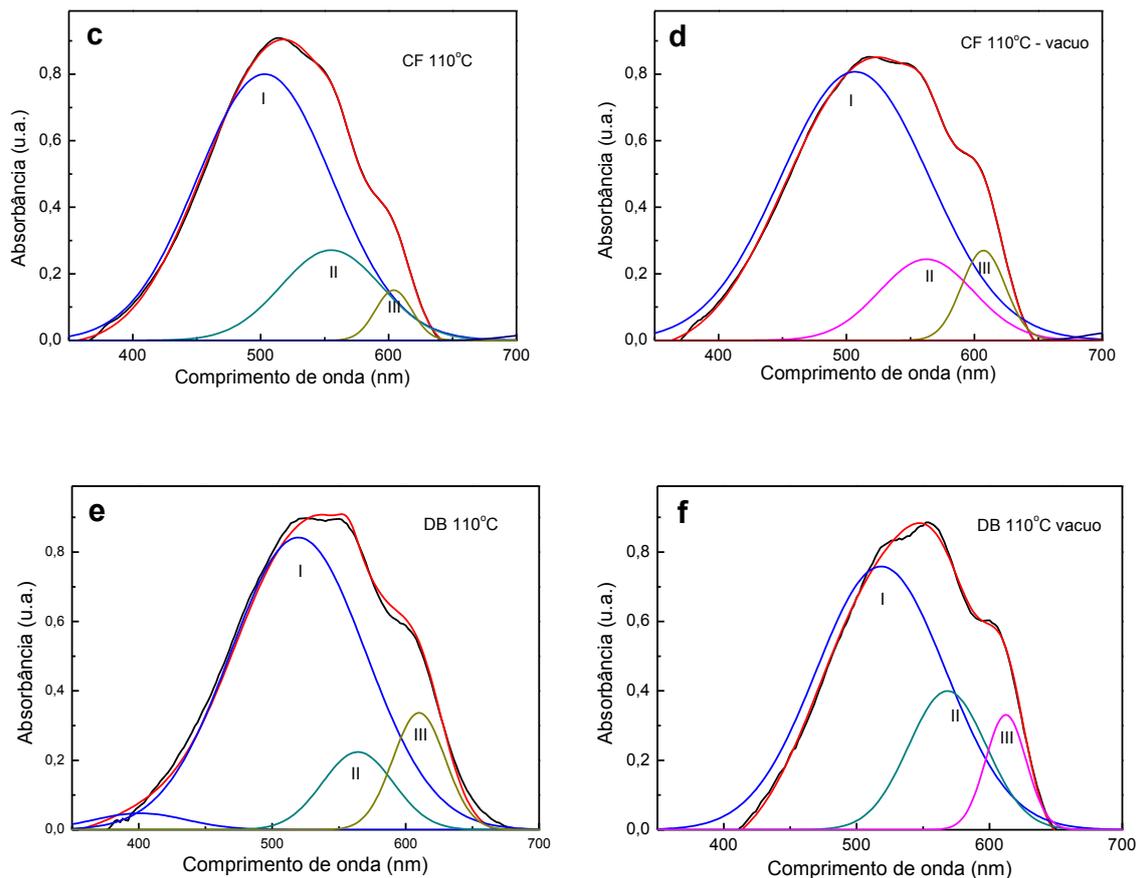


Figura 17. Espectros de absorção deconvoluidos dos filmes de P3HT em clorobenzeno (CB), clorofórmio (CF) e diclorobenzeno (DB), obtidos a 110°C a pressão atmosférica e vácuo.

Para facilitar a visualização do efeito da temperatura a Figura 18 mostra os espectros de absorção comparando a dependência da organização dos filmes, obtidos com um mesmo solvente, mas a diferentes temperaturas. Analisando as Figuras 18a e 18b é observado que a pressão é um fator mais importante que a temperatura para filmes obtidos com clorobenzeno. É interessante observar que a temperatura de ebulição do clorobenzeno (131°C) e do diclorobenzeno (180°C) são maiores que as temperaturas de utilizadas na obtenção dos filmes, contudo a molécula do clorobenzeno é menor que a do diclorobenzeno, assim, espera-se que um maior efeito da pressão que da temperatura.

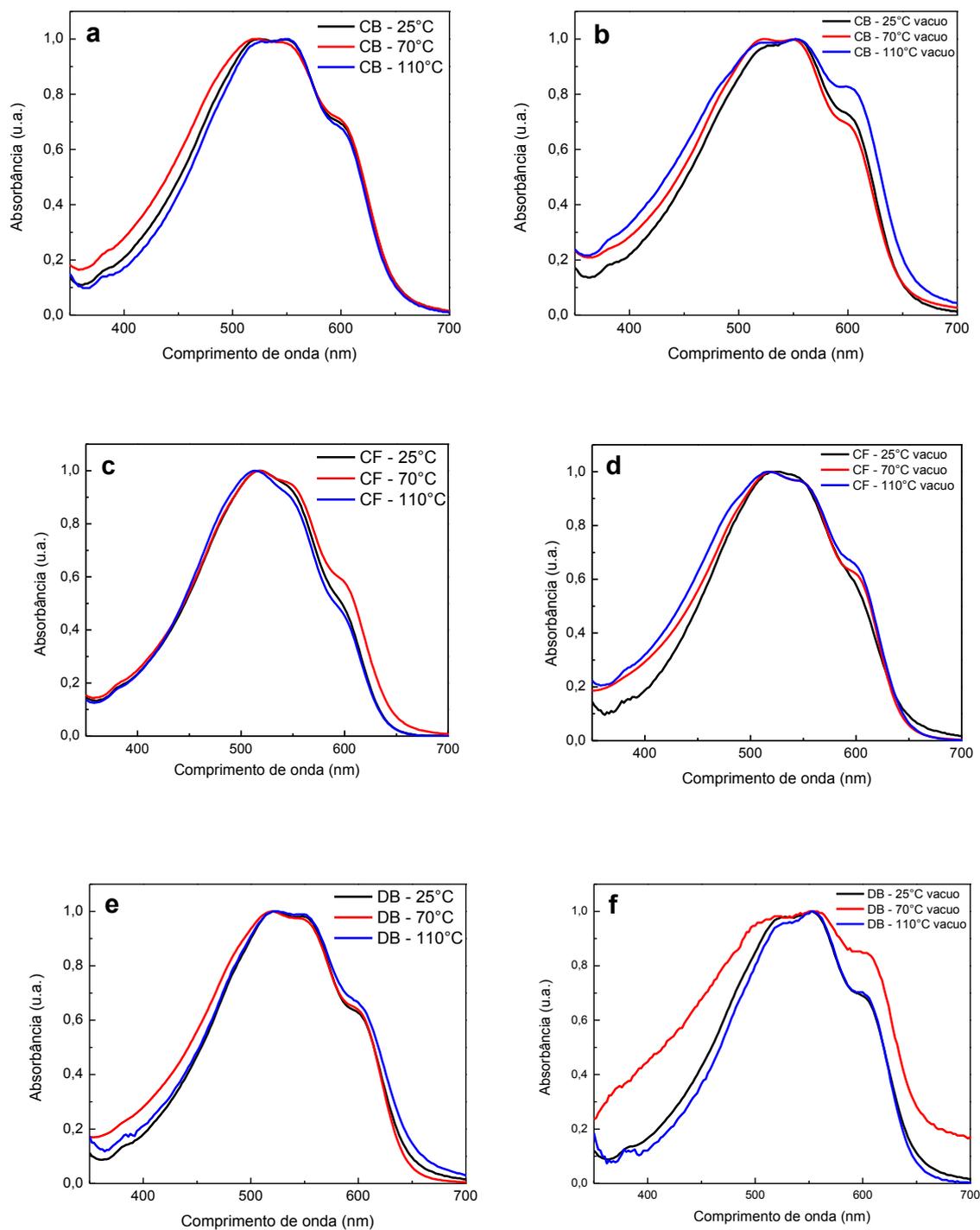


Figura 18. Espectros de absorção dos filmes de P3HT em clorobenzeno (CB), clorofórmio (CF) e diclorobenzeno (DB), obtidos a diferentes temperaturas a pressão atmosférica e vácuo.

## 5.6. CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE P3HT/PCBM/AU NANOP

A Figura 19 mostra os espectros de absorção normalizados dos principais materiais que compõem o dispositivo. Como pode ser observado, o P3HT apresenta comportamento óptico desejável para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, uma vez que considerando o espectro de irradiação solar que apresenta máximo de emissão em cerca de 530 nm e considerando que o P3HT apresenta banda de absorção entre 410 nm e 650 nm, a luz incidente na região do visível tem energia suficiente para excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução, promovendo a geração de fotocorrente.

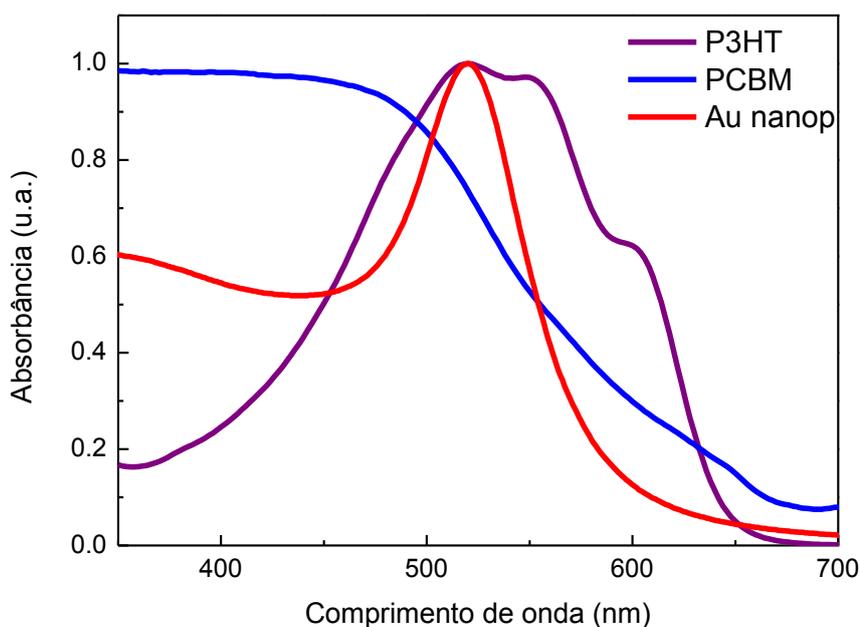


Figura 19. Espectro de absorção os filmes de PCBM, nanopartículas de ouro e P3HT.

Podemos observar ainda que o PCBM apresenta absorção localizada na região do ultravioleta. Além disso, é observado que o espectro de absorção do filme de nanopartículas de ouro estabilizados com citrato (máximo em 535 nm) está sobreposto ao espectro de absorção do P3HT. Esta sobreposição

possibilita que os plasmons de superfície gerados pelas nanopartículas metálicas possam contribuir para a absorção de luz do filme de P3HT.

A Figura 20 mostra os espectros de absorção dos filmes de P3HT, do filme de nanopartículas de ouro e do filme de P3HT/Au nanop. Como pode ser observada a presença das nanopartículas de ouro aumenta a absorção do P3HT entre 500 e 550 nm, que é correspondente a transição eletrônica  $\pi$ - $\pi^*$ .

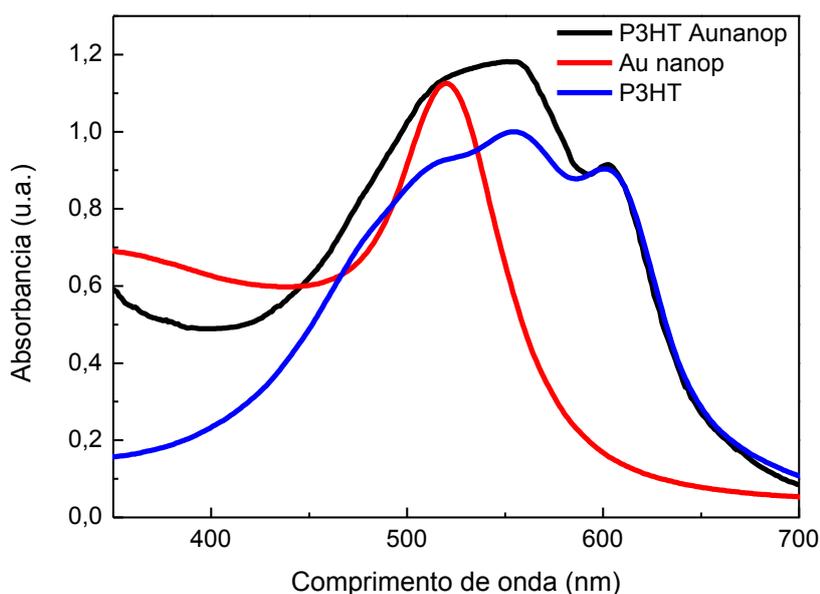


Figura 20. Espectro de absorção dos filmes de PCBM, nanopartículas de ouro e P3HT.

Este efeito dos plasmons de superfície em aumentar a intensidade de absorção de moléculas próximas é amplamente demonstrado na literatura para aplicação em espectroscopia Raman intensificado pela superfície (SERS).<sup>62,63</sup> É importante observar que o espectro de absorção do filme de nanopartículas de ouro apresenta máximo de absorção em 520 nm, contudo este espectro foi obtido do filme com interface em ar atmosférico, que tem índice de refração *ca.* de 1,0, contudo quando as nanopartículas de ouro estão dispersas no filme de P3HT o índice de refração na superfície é *ca.* de 1,45, portanto espera-se um deslocamento da banda plasmônica para maiores comprimentos de onda, por isso observamos um aumento da intensidade de absorção de 500 a 550 nm.

## 5.7 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS FILMES DE P3HT E P3HT/AU NANOP

O P3HT é conhecido por ter uma auto-organização bastante característica de sua regioregularidade.<sup>55</sup> A estrutura altamente regioregular tende a se organizar em placas bidimensionais através de empilhamento intercadeias, apresentando assim propriedades cristalinas. Como foi observado nos resultados anteriores e anteriormente descrito na literatura, a cristalinidade do filme é controlada pela taxa de solidificação do mesmo, ou seja, é controlada pela taxa de evaporação do solvente, então quanto mais lento for a evaporação do solvente, mais tempo as cadeias terão para se organizar.<sup>64</sup>

A alta mobilidade dos filmes de P3HT é parcialmente atribuída ao alto ordenamento da estrutura do filme. A conformação da cadeia do polímero muda após o tratamento térmico a altas temperaturas tornando a cadeia do polímero plana e aumentando o grau de  $\pi$ -stacking entre cadeias. O Aumento do  $\pi$ -stacking entre cadeias promove a dispersão da banda  $\pi$  e da  $\pi^*$ , aumentando o transporte de carga intercadeias. Esta situação tende a ser favorável para o transporte de carga dentro do polímero e resulta no aumento da mobilidade.<sup>65,66,74</sup> Adicionalmente, o aumento de ordem resulta em melhora a absorção de luz e melhora o transporte de carga, o que é refletido no desempenho da célula solar.<sup>67</sup>

A Figura 21 mostra os difratogramas de raios-x dos filmes.<sup>68,69</sup> O pico observado em cerca de  $2\theta = 5,3^\circ$  característico do plano (100), é um dos picos mais importantes para a caracterização estrutural do filme de P3HT. Este pico está relacionado ao espaçamento intermolecular entre as cadeias empilhadas do polímero e corresponde aos cristalitos com orientação no eixo **a**, como observado na Figura 15, indicando o volume da fração dos planos  $\pi$ -conjugados do P3HT (100) com as lamelas orientadas perpendicularmente ao substrato. O empacotamento das cadeias é caracterizado pela largura do pico, sendo que quanto mais estreito mais organizado é o filme.

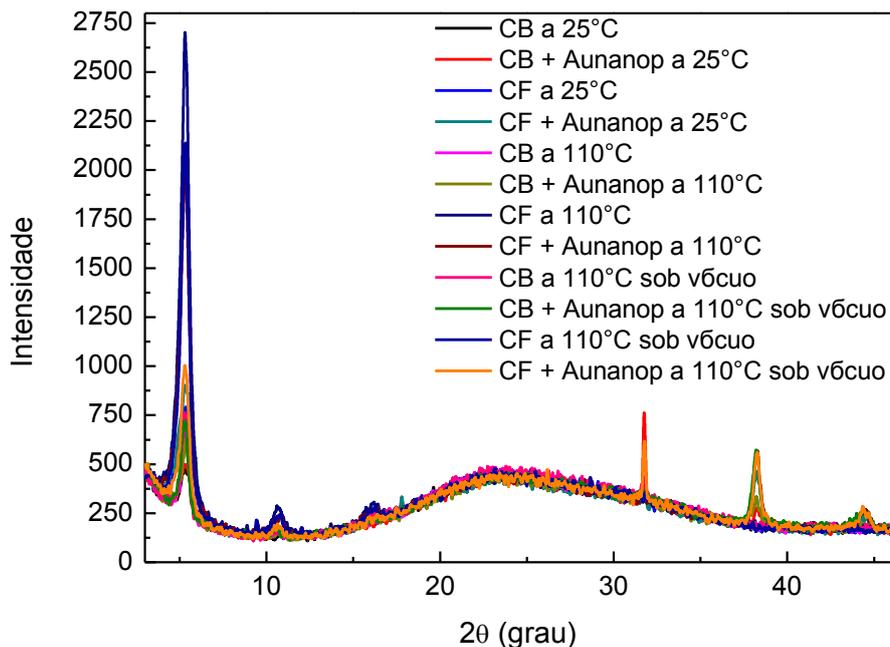


Figura 21. Difratoograma de raios-x dos filmes obtidos em diferentes solventes, temperaturas e pressão durante a secagem.

A intensidade deste pico de difração é proporcional ao número de nanodomínios de P3HT por unidade de volume e, conseqüentemente, a cristalinidade da amostra investigada. Já os domínios **b** e **c** são observados em ângulos maiores ( $2\theta \sim 23 - 30^\circ$ ) e indicam aumento da cristalinidade do polímero.

Para facilitar a observação dos efeitos do solvente e da presença das nanopartículas de ouro na organização do filme e P3HT, a Figura 22 mostra os difratogramas de raios-X entre  $2\theta = 4$  e  $7^\circ$ .

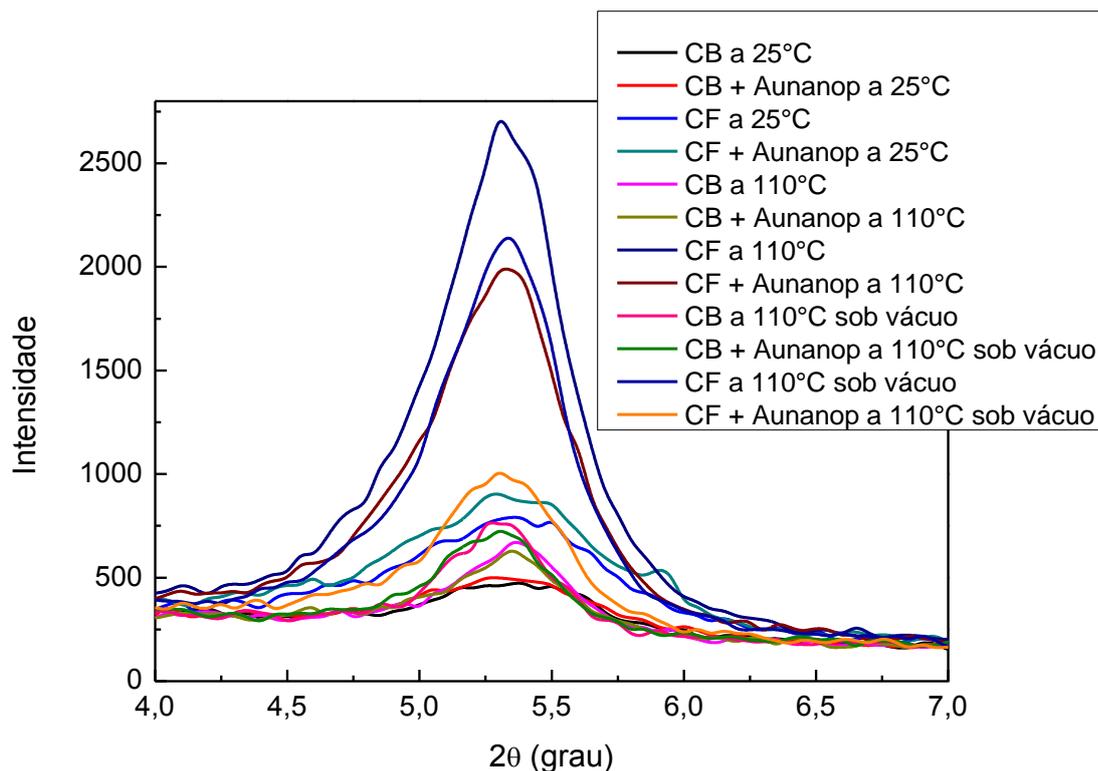


Figura 22. Difratoograma de raios-x de 4° a 7° obtido dos filmes de P3HT em diferentes condições.

A Tabela 2 mostra as distâncias interplanares e o tamanho de cristalito obtido através das equações 11 e 12, respectivamente.

A distância interplanar ( $d$ ), ver Figura 15, é obtida pela Lei de Bragg

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (\text{Equação 11})$$

Onde obtemos  $d$  utilizando o seno do ângulo obtido na difração de raios-x e  $\lambda$  é referente a radiação utilizada para fazer a análise, no caso é a radiação Cu- $\kappa\alpha$  que tem valor de 0,154 nm.

O tamanho médio do cristalito ( $D$ ) formado pelo polímero pode ser estimado usando a fórmula de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 12})$$

Onde  $D$  é o tamanho médio dos cristalitos,  $\kappa$  é a constante relacionada a forma cristalina (neste caso  $\kappa$  é 0,9),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação

Cu- $\kappa\alpha$ , 0,154 nm,  $\beta$  é o valor medido da largura a meia altura (FWHM) e  $\theta$  é o ângulo de difração.<sup>56,64</sup>

Tabela 2. Valores calculados para distância interplanar (d) e tamanho dos cristalitos (D) obtidos a partir dos difratogramas.

<b>Filme de P3HT</b>	<b>2<math>\theta</math>(grau)</b>	<b><math>\theta</math>(grau)</b>	<b>d(nm)</b>	<b>FWHM</b>	<b>D (nm)</b>
CB a 25°C	5,371	2,686	1,643	0,583	0,238
CB + Aunanop a 25°C	5,282	2,641	1,671	0,555	0,245
CF a 25°C	5,356	2,678	1,648	0,604	0,230
CF + Aunanop a 25°C	5,288	2,644	1,669	0,936	0,148
CB a 110°C	5,368	2,684	1,644	0,356	0,390
CB + Aunanop a 110°C	5,350	2,675	1,650	0,343	0,405
CF a 110°C	5,304	2,652	1,664	0,522	0,266
CF + Aunanop a 110°C	5,323	2,662	1,658	0,540	0,260
CB a 110°C sob vácuo	5,274	2,637	1,674	0,380	0,365
CB + Aunanop 110°C sob vácuo	5,304	2,652	1,664	0,404	0,343
CF a 110°C sob vácuo	5,328	2,664	1,657	0,519	0,267
CF + Aunanop 110°C sob vácuo	5,311	2,656	1,662	0,452	0,307

Segundo a Equação 12, quanto mais estreito o pico (menor FWHM) maior será o tamanho do cristalito (D) e assim, conseqüentemente, o filme terá uma maior organização estrutural. Como pode ser observado na Tabela 2, os menores cristalitos foram obtidos a baixas temperaturas, mostrando que a 25°C, independente do solvente, os filmes obtidos terão uma menor organização. Isso comprova que o aumento da temperatura induz a uma maior cristalinidade do filme polimérico. Também pode ser considerado que a condição de baixa pressão favorece a cristalinidade dos filmes obtidos em clorofórmio, enquanto que para os filmes formados com clorobenzeno este efeito não é observado. Porém, para todas as condições estudadas, os filmes obtidos com Clorobenzeno apresentaram uma maior organização do que os filmes obtidos com clorofórmio. É importante ressaltar que os resultados sugerem que o aumento da temperatura parece exercer uma maior influência

sobre a cristalinidade do que a pressão. A distância interplanar ( $d$ ) sofre pequenas variações entre um filme e outro, mas não mantém um padrão de comportamento, o que pode ser concluído que a distância interplanar não está sendo afetada pelo solvente ou pela condição de secagem do filme. E como essa distância é a distância do eixo  $a$  entre cadeias, pode-se considerar que todos os filmes possuem uma distância desejável para que haja difusão do par elétron-buraco pela rede cristalina, lembrando que quanto menor esta distância, maior será a taxa de dissociação. Além disso, para todos os casos que foram analisados, a presença das nanopartículas não parece afetar a organização do filme.

Com descrito anteriormente a região de  $2\theta \sim 23$  a  $30^\circ$  é característica de domínios  $b$  e  $c$ , e quanto maior a intensidade deste pico, maior será a cristalinidade do polímero. Na Figura 23 observamos que este pico é muito semelhante para todos os solventes e em todas as condições de secagem do filme, o que demonstra que esse tipo de organização pode ser influenciado pelo método de deposição<sup>70</sup> do filme e, uma vez que todos foram depositados da mesma maneira, por *spin-coating*, esse pico permaneceu igual para todos.

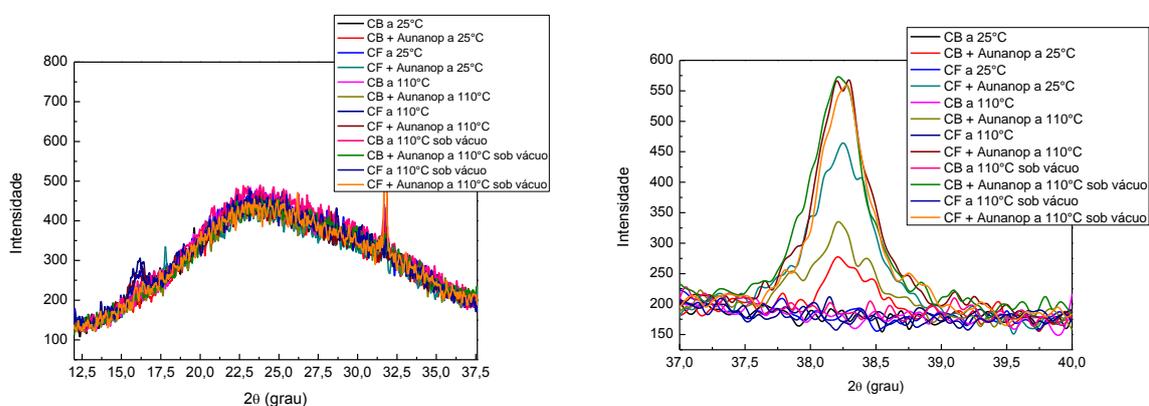


Figura 23. Difratoograma de raios-x de  $12^\circ$  a  $36^\circ$  (esquerda) e de  $37^\circ$  a  $40^\circ$  (direita) obtido dos filmes de P3HT em diferentes condições.

No intervalo de  $2\theta = 37$  a  $40^\circ$  (Figura 23 (direita)) podemos observar a ocorrência de um pico intenso, que aparece somente nos filmes com a presença do material plasmônico e é relacionado ao plano de difração (111) do ouro.<sup>71,72</sup>

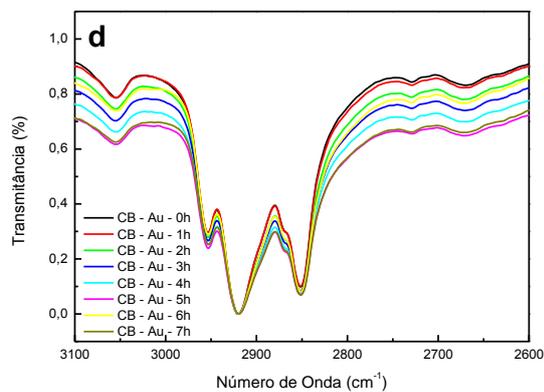
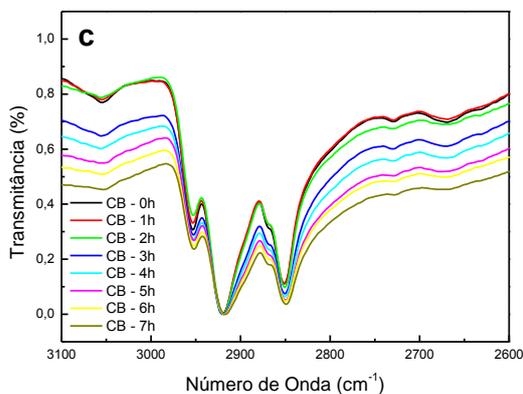
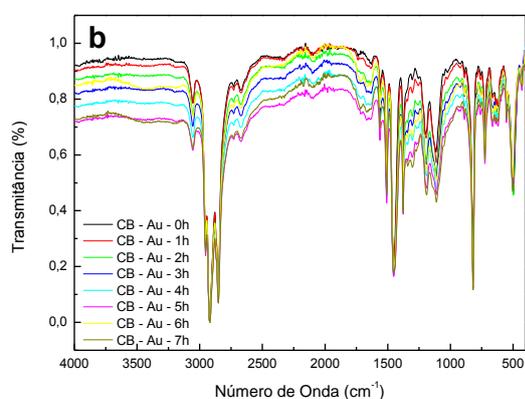
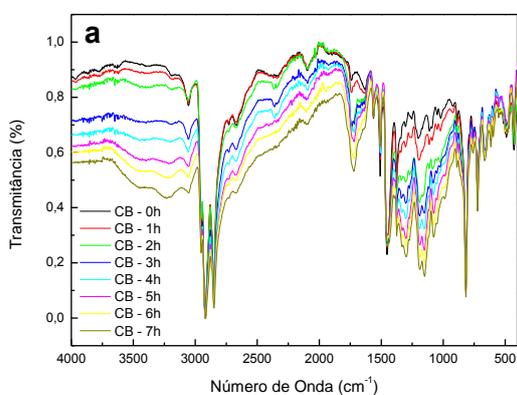
## 5.8 CARACTERIZAÇÃO DA ESTABILIDADE ESTRUTURAL DOS FILMES DE P3HT E P3HT/AU NANOP ATRAVÉS DE FTIR

Um dos maiores desafios em células solares é a obtenção de dispositivos que apresentem tempo de vida longo o suficiente para que sejam comercialmente viáveis. Vários trabalhos na literatura tem mostrado a contribuição de material plasmônico para a eficiência dos dispositivos, contudo não encontramos nenhum trabalho estudando o efeito destas nanopartículas na estabilidade dos materiais que constituem o dispositivo. Com o objetivo de avaliar a estabilidade estrutural do P3HT e do P3HT na presença das nanopartículas de ouro, foram realizados estudos de fotodegradação do polímero. A estabilidade do filme foi monitorada através de espectroscopia de infravermelho, após tempos de exposição de 0 a 7 horas. Para estas medidas foi utilizada uma lâmpada de mercúrio, uma vez que a luz na região do ultravioleta é o principal responsável pela fotodegradação dos componentes orgânicos do dispositivo.

A Figura 24 mostra os espectros de infravermelho dos filmes de P3HT e de P3HT/Au obtidos em clorobenzeno (CB) a 110°C e baixa pressão. Nas Figuras 24a e 24b são demonstrados os espectros de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 500  $\text{cm}^{-1}$ . Podemos observar que após aproximadamente 4 horas de exposição, ocorre o surgimento da banda referente a OH no filme de P3HT, enquanto que no filme de P3HT/Au nanop esta banda aparece com uma menor intensidade somente após 7 horas de exposição. Em ca. de 1700  $\text{cm}^{-1}$  ocorre o surgimento da banda referente a carbonila e de bandas em ca. de 1250  $\text{cm}^{-1}$  e 1150  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas a C=S=O e C-O, respectivamente. Comparando estas duas figuras, observa-se que a presença das nanopartículas inibe o aparecimento destes novos modos de vibração, sugerindo uma menor taxa de degradação devido a presença do material plasmonico.

Na região entre de 3100  $\text{cm}^{-1}$  a 2600  $\text{cm}^{-1}$  podemos observar os modos vibracionais característicos dos grupos alifáticos CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> e CH (Figura 24c e 24d), que apresentam uma diminuição de intensidade com o tempo de exposição, enquanto a região entre 1250 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  mostra os modos

vibracionais característicos de grupos C=O e S=O (Figura 24e e 24f)<sup>73</sup>, e estes apresentam um aumento de intensidade com o tempo de exposição, sendo que o S=O apresenta uma maior mudança devido ao fato da fotodegradação ser um processo oxidativo, por isso é esperado que houvesse um aumento na intensidade dos modos de vibração característicos de C=O e S=O como produtos de degradação da P3HT. Estima-se que o surgimento destes novos grupos diminui a capacidade de absorção do filme e, conseqüentemente, ocorra a diminuição da capacidade do dispositivo final converter luz em energia elétrica.<sup>74,76</sup>



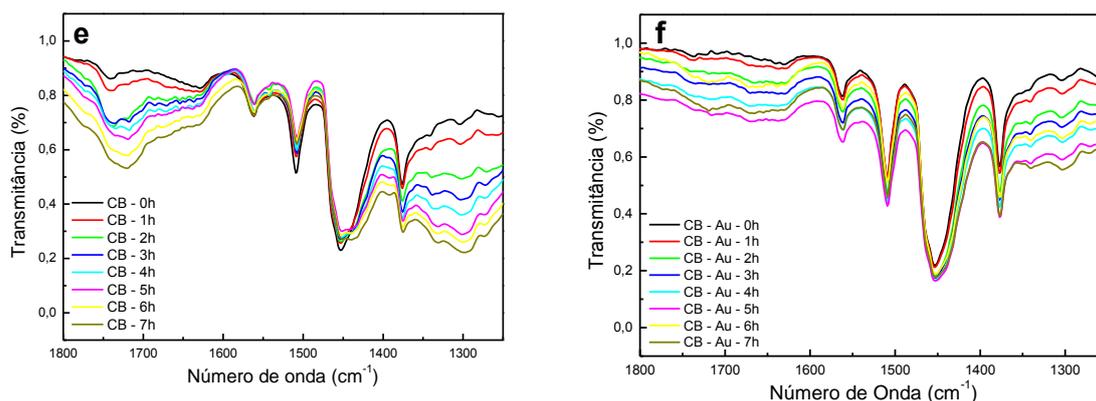


Figura 24. Espectros de infravermelho do filme de P3HT e P3HT/Au nanop em Clorobenzeno (CB) exposto a diferentes tempos de irradiação UV, obtido a 110°C e vácuo.

A Tabela 3 mostra as atribuições dos principais modos de vibração do P3HT e dos produtos de degradação do P3HT. Nas Figuras 24c e 24d é observada a diminuição da intensidade dos modos de vibração característicos do estiramento assimétrico de CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub> em 2954 cm<sup>-1</sup> e 2924 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

Tabela 3. Atribuições das principais bandas do P3HT no infravermelho.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3055	=C-H estiramento
2954	CH <sub>3</sub> estiramento assimétrico
2924	CH <sub>2</sub> estiramento assimétrico
2870	CH <sub>3</sub> estiramento simétrico
2855	CH <sub>2</sub> estiramento simétrico
1510	C=C estiramento
1454	CH <sub>2</sub> deformação angular (tesoura) CH <sub>3</sub> deformação angular assimétrica
1377	CH <sub>3</sub> deformação angular simétrica
820	=C-H deformação no plano
725	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> deformação angular assimétrica no plano

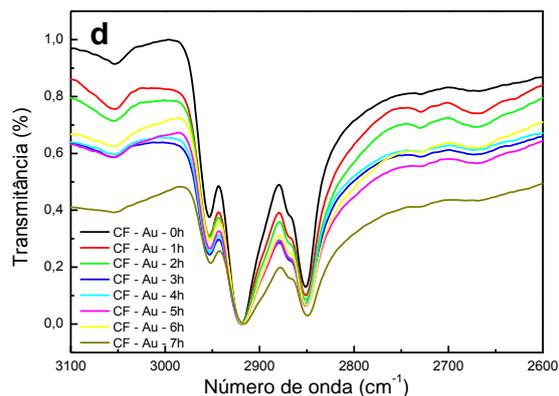
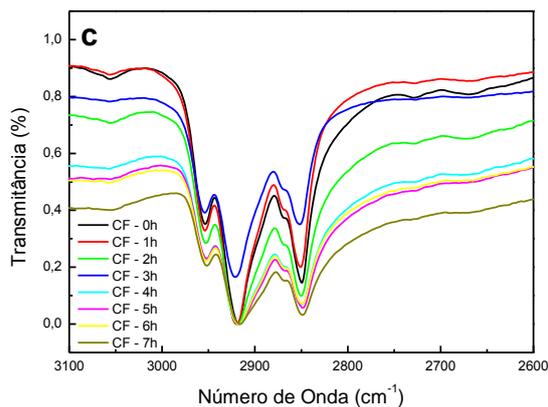
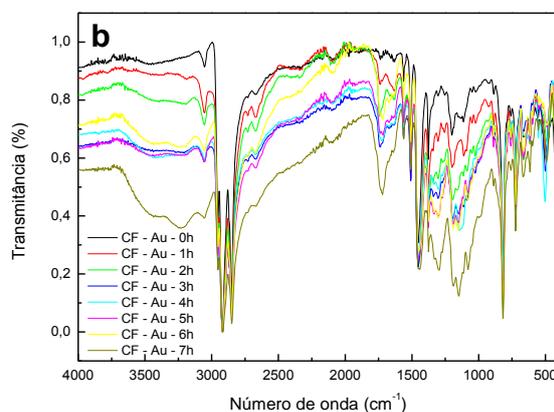
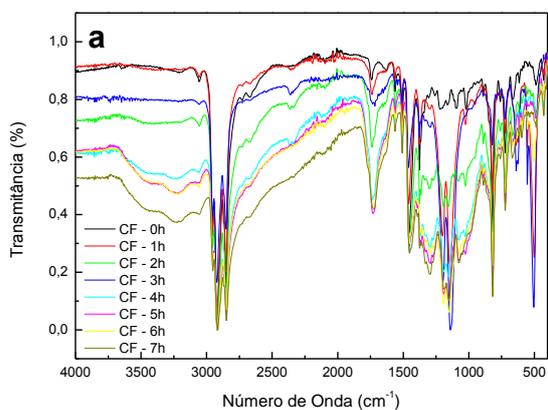
A Tabela 4 mostra as atribuições dos modos de vibração característicos de C=O e S=O, que são produtos de degradação da P3HT. Os resultados mostram claramente que os modos de vibração atribuídos a C=O ou S=O não são observados antes da exposição a luz, ainda considerando a Figura 24e e 24f, podemos observar que os modos de vibração característicos de C=O e S=O são menos intensos nos espectros dos filmes contendo nanopartículas de ouro.

Tabela 4. Regiões características de absorção dos produtos de degradação (Th = tiofeno)

<b>Estrutura</b>	<b><math>\nu</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>
-S(O)-OR	620
	1115
-S(O)-	1050
-SO <sub>2</sub> -	1190
	1335
Th-CO <sub>2</sub> H	1670
Th-CO-R	1675
R-CO <sub>2</sub> H	1710
R-CO-R'	1715
-OOH	880
	3460
-CO <sub>2</sub> H	3240
-OH	3460
Derivados de -S(O)-	1400
	3275

Na Figura 25 são mostrados os espectros de infravermelho dos filmes de P3HT e P3HT/Au nanop em Clorofórmio (CF) a 110°C e vácuo, obtidos após diferentes períodos de exposição. Podemos observar que no filme sem a presença nanopartículas se ouro após somente duas horas de exposição, ocorre o surgimento do modo de vibração em ca. de 3400 cm<sup>-1</sup> atribuído a OH.

Já os modos vibracionais da carbonila, em  $1700\text{ cm}^{-1}$ , de C=S=O em  $1250\text{ cm}^{-1}$  e de C-O em  $1150\text{ cm}^{-1}$  são muito mais evidentes e intensos neste solvente, sendo que o filme sem a nanopartícula de ouro apresenta um aumento muito mais rápido das bandas (Figuras 25a e 25b). Este comportamento é mais evidente nas Figuras 25c até 25f, tanto a diminuição das intensidades para os grupos alifáticos (Figuras 25c e 25d) como o aumento das intensidades para os grupos carbonila e sulfonila (Figuras 25e e 25f), sendo essa variação das intensidades maior para o clorofórmio, resultando em mais produtos de fotodegradação, os quais ocasionam perda de eficiência do dispositivo final, para o mesmo tempo de exposição solar.



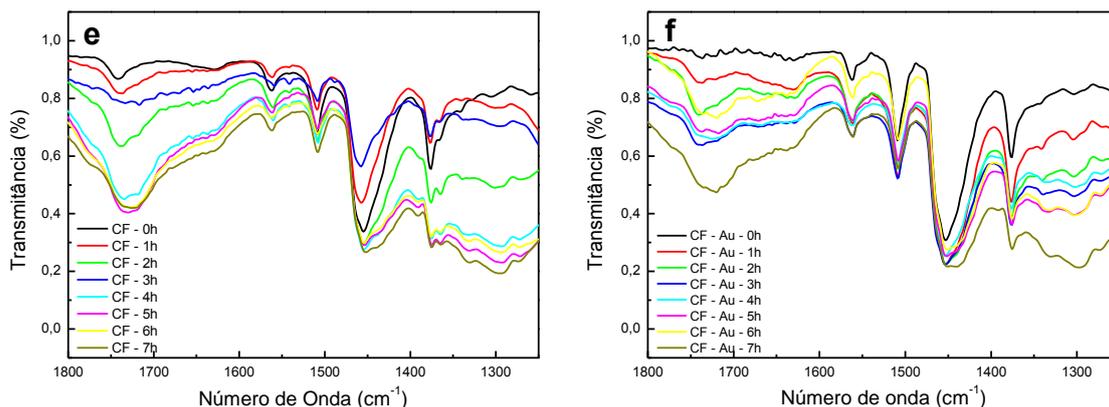


Figura 25. Espectros de infravermelho do filme de P3HT e P3HT/Au nanop em Clorofórmio (CF) exposto a diferentes tempos de irradiação UV, obtido a 110°C e vácuo.

A Figura 26 apresenta os espectros dos filmes de P3HT e P3HT/Aunanop obtidos em diclorobenzeno. Podemos observar que, quando comparado aos outros dois solventes já mostrados, o surgimento dos novos picos e o aumento da intensidade dos picos já existentes é muito mais discreto do que clorobenzeno e clorofórmio. Na região de ca. de  $3400\text{ cm}^{-1}$  o surgimento da banda referente a OH é observado apenas após 7 horas de exposição. Os modos vibracionais da carbonila, em  $1700\text{ cm}^{-1}$ , de C=S=O em  $1250\text{ cm}^{-1}$  e de C-O em  $1150\text{ cm}^{-1}$  também surge ou sofrem aumento, porém muito menos perceptíveis neste solvente. Assim como nos outros solventes podemos observar que presença das nanopartículas parece retardar o processo de fotodegradação (Figuras 26a e 26b). Através dos espectros mostrados nas Figuras 26c até 26f, podemos confirmar que tanto para os grupos alifáticos (Figura 26c e 26d), os quais a intensidade diminui, como para os grupos carbonila e sulfonila (Figura 26e e 26f), os quais as intensidades aumentam, ocorre o mesmo tipo de variação das intensidades como nos outros solventes.

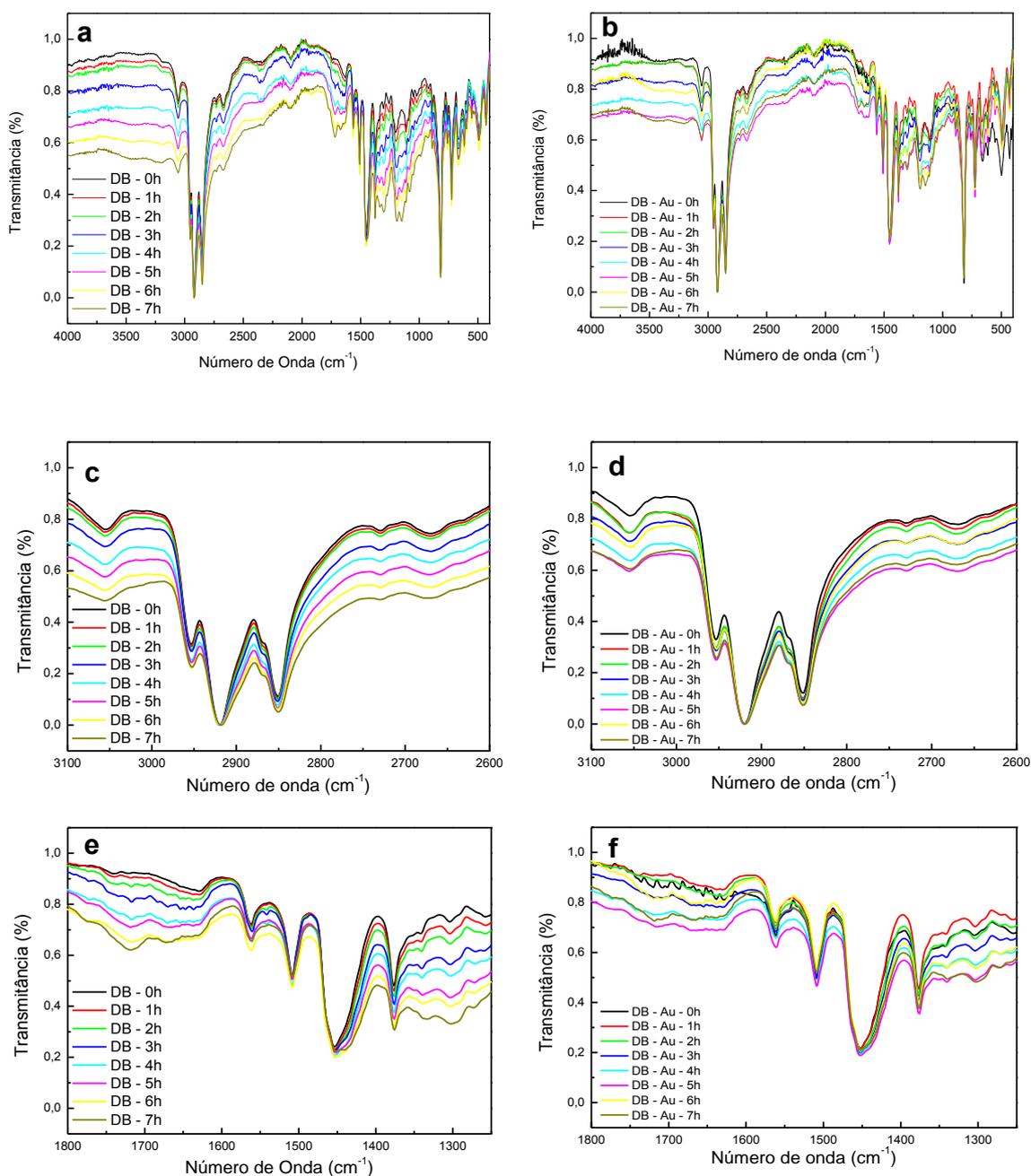


Figura 26. Espectros de infravermelho do filme de P3HT e P3HT/Au nanop em *o*-Diclorobenzeno (DB) exposto a diferentes tempos de irradiação UV, obtido a 110°C e vácuo.

Comparando as fotodegradações nos três solventes, podemos observar que o filme obtido em Clorofórmio (Figura 25), é menos estável estruturalmente, enquanto o diclorobenzeno se mostra o mais estável, logo, o dispositivo final fabricado com clorofórmio também será menos estável quando comparado aos outros dois. O surgimento destes grupos está de acordo com mecanismos propostos na literatura (Figura 27) que mostram a oxidação da cadeia lateral do P3HT, através de remoção do hidrogênio ligado ao carbono

da posição  $\alpha$  do anel de tiofeno, seguido da formação de grupos carboxílico, álcoois, cetonas, aldeídos, e posteriormente anidridos derivados de ácidos carboxílicos, observados na região entre  $3460$  e  $880\text{ cm}^{-1}$ .<sup>73,77</sup>

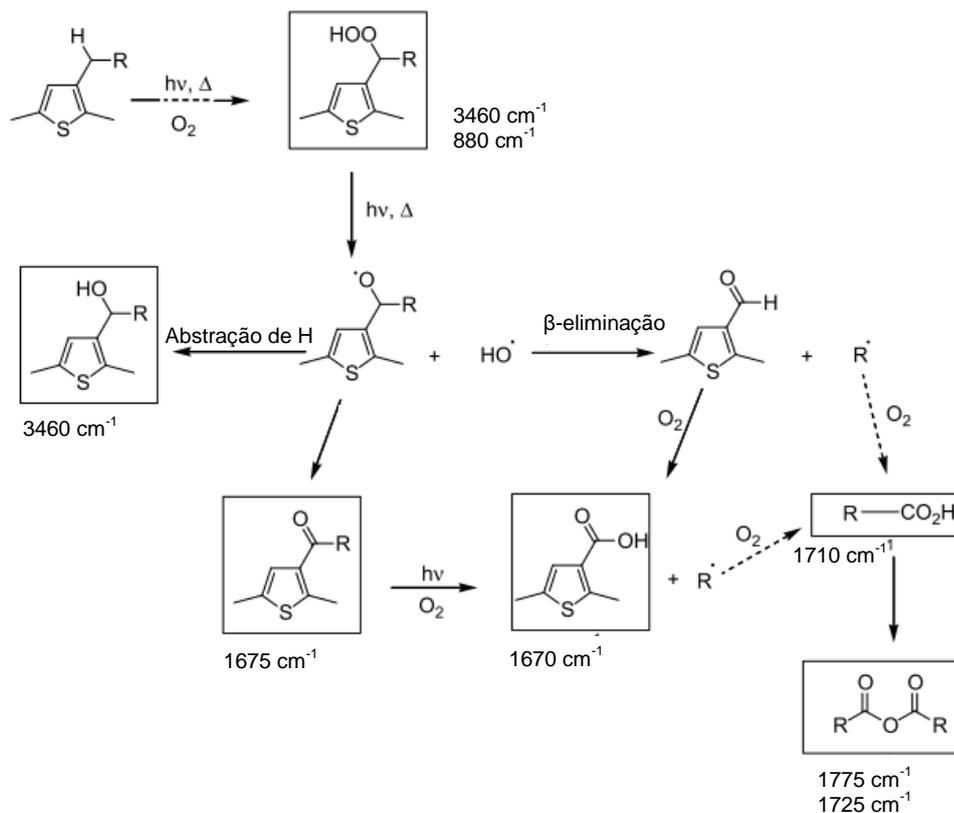


Figura 27. Mecanismo de oxidação da cadeia alquila lateral do P3HT e respectivos intervalos em que são encontrados na região do infravermelho.

Dentre os três solventes estudados, a degradação do filme obtido em clorofórmio é muito maior, para o mesmo tempo de exposição, resultando em mais produtos de oxidação e um dispositivo final com uma menor vida útil. Enquanto os filmes obtidos em diclorobenzeno apresentaram menos produtos de oxidação, tendo o dispositivo final uma maior estabilidade por um tempo maior.

Já a presença das nanopartículas de ouro reduz a taxa de degradação em todos os solventes, mas vale ressaltar que nos filmes com clorobenzeno a presença das nanopartículas de ouro parece exercer uma influência maior. Talvez pelo fato de ser excessiva a degradação em clorofórmio e as nanopartículas não conseguirem conter o suficiente, e em diclorobenzeno a

degradação já ser muito pequena sem as nanopartículas que a influência exercida não tenha sido tão significativa.

Comparando os resultados obtidos através das análises de espectroscopia de infravermelho com os resultados obtidos por difração de raios-X, já era esperado que os filmes preparados em clorofórmio apresentassem uma maior taxa de degradação, uma vez que apresentam menor cristalinidade e uma maior parte amorfa que os filmes preparados em clorobenzeno. De acordo com a literatura, o processo de degradação em polímeros ocorre inicialmente na fase amorfa.

## **5.9 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FILMES DE P3HT E P3HT/AU NANOP**

A transferência eficiente de carga entre o doador (P3HT) e o receptor de elétrons (PCBM), o transporte e a injeção de carga nos eletrodos são parâmetros muito importantes que devem ser considerados para o desenvolvimento de células solares eficientes. Dentro deste contexto dados eletroquímicos proporcionam informações muito importantes sobre a posição relativa do HOMO (Highest occupied molecular orbital: orbital molecular ocupado de maior energia) e do LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital: orbital molecular desocupado de menor energia) dos materiais e o conhecimento destes níveis de energia são fundamentais para se encontrar um par adequado de doador e receptor.

Embora as energias relativas destes níveis de energia do P3HT sejam amplamente conhecidas na literatura, neste trabalho está sendo estudado o efeito das condições de obtenção do filme e da presença de nanopartículas de ouro nas propriedades do P3HT, portanto deve ser também avaliado o efeito destas variáveis nas propriedades eletroquímicas do polímero condutor.<sup>78</sup>

A caracterização eletroquímica foi realizada através de voltametria cíclica, que é o método mais utilizado para calcular o HOMO e o LUMO do

material semiconductor. A voltametria cíclica consiste em aplicar um potencial de maneira direta e em seguida inversa em um eletrodo de trabalho imerso em uma solução de um eletrólito, onde também está imerso o filme a ser analisado. Enquanto o potencial é aplicado de maneira direta, em potenciais positivos, o pico anódico aparecerá indicando os potenciais das espécies oxidadas. E, enquanto aplicado de maneira inversa, em potenciais negativos, o pico catódico aparecerá indicando as espécies reduzidas. E essa diferença entre os picos é dada pela Equação 13.

$$E_{1/2} = \frac{1}{2} \left( \frac{E_{pc}}{E_{pa}} \right) = E^{0'} + \left( \frac{RT}{nF} \right) \ln \left( \frac{D_R}{D_o} \right)^{1/2} \quad (\text{Equação 13})$$

Onde  $E_{1/2}$  é o potencial de meia onda,  $E_{pc}$  é o potencial do pico catódico,  $E_{pa}$  é o potencial do pico anódico,  $E^{0'}$  é o potencial formal para o par redox,  $D_o$  é o coeficiente de difusão das espécies oxidadas,  $D_R$  é o coeficiente de difusão das espécies reduzidas,  $n$  o número de elétrons envolvidos no processo e  $F$  a constante de Faraday.

Como o eletrodo de referência utilizado no experimento foi o de Ag/AgCl, para obter o valor da energia do HOMO usa-se a Equação 14.

$$E_{HOMO} = \left[ \left( E_{(onset,ox)} - E \frac{1}{2} \text{ferroceno} \right) + 4,8 \right] (eV) \quad (\text{Equação 14})$$

E para obter a energia do LUMO, usa-se a Equação 15.

$$E_{LUMO} = \left[ \left( E_{(onset,red)} - E \frac{1}{2} \text{ferroceno} \right) + 4,8 \right] (eV) \quad (\text{Equação 15})$$

Os cálculos realizados neste trabalho consideraram o  $E_{1/2}$  do ferroceno como sendo 0,51 V versus Ag/AgCl.<sup>79</sup> Na Figura 28 estão mostradas as voltametrias cíclicas obtidas dos filmes de P3HT e P3HT/Au nanop obtidos em clorobenzeno (CB) e clorofórmio (CF) a 25°C sob pressão atmosférica. Na voltametria do filme de P3HT obtido em clorobenzeno podemos observar a ocorrência de dois picos anódicos em ca. de 1,17 V e 2,10 V, contudo para o filme de P3HT contendo nanopartículas de ouro podemos observar o surgimento de um terceiro pico anódico em 1,55 V. O voltamograma do filme

de P3HT obtido em clorofórmio apresenta somente um pico anódico em cerca de 1,26 V enquanto o filme contendo nanopartículas de ouro apresenta o mesmo pico anódico deslocado para 1,16 V e também é observado um pico anódico em 1,50 V.

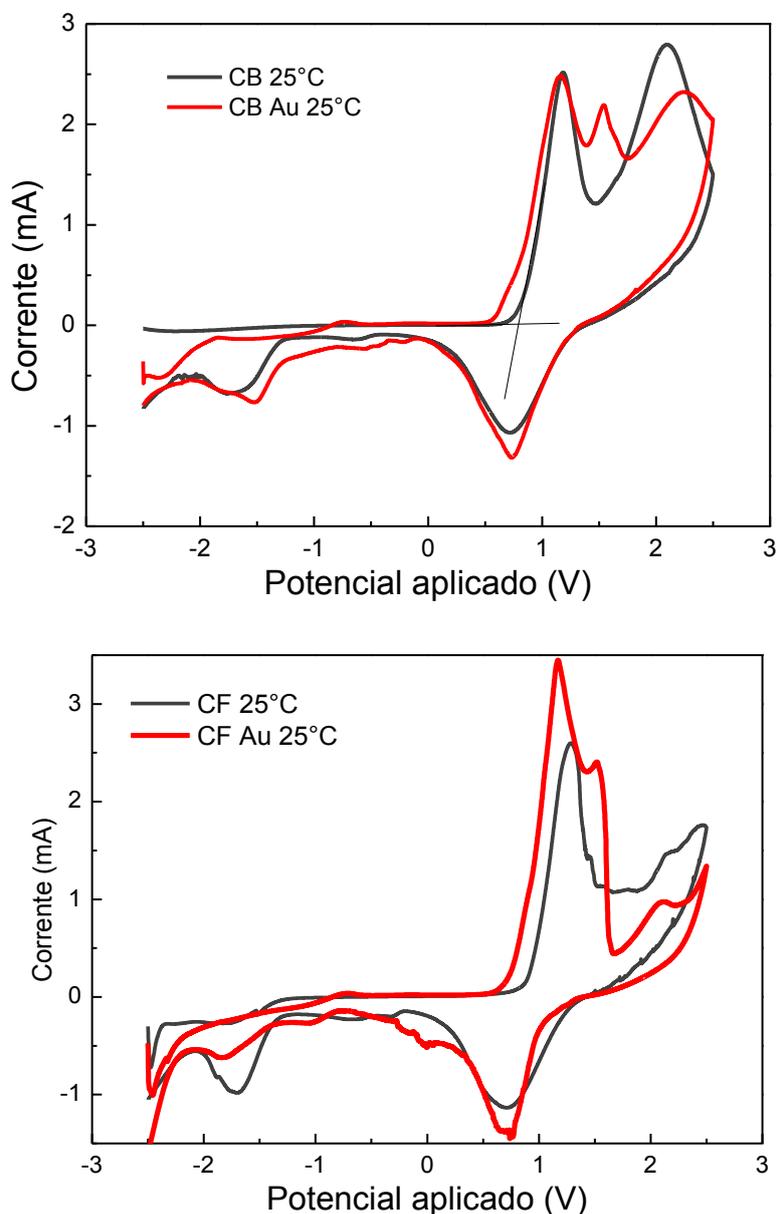


Figura 28. Voltametria cíclica dos filmes de P3HT em Clorobenzeno (CB) e Clorofórmio (CF) a 25°C.

Na Figura 29 estão mostradas as voltametrias cíclicas obtidas para os filmes de P3HT e P3HT/Au nanop para clorobenzeno e clorofórmio, secos a 110°C sob pressão atmosférica. A voltametria do filme de P3HT obtido em clorobenzeno apresenta dois picos catódicos em ca. de 1,07 V e 2,12 V, um

resultado interessante é o fraco pico anódico em cerca de 1,53 V que foi anteriormente observado a 25°C somente quando o nanopartículas de ouro estavam presentes. O voltamograma do filme de P3HT contendo nanopartículas de ouro também apresenta um pico anódico em cerca de 1,09 V, contudo o segundo pico está deslocado para 1,75 V e um ombro em 1,56 V é observado. Para os filmes em clorofórmio novamente são observados somente um pico anódico em cerca de 1,10 V e um largo pico catódico em 1,70 V para P3HT e P3HT/Au nanop respectivamente.

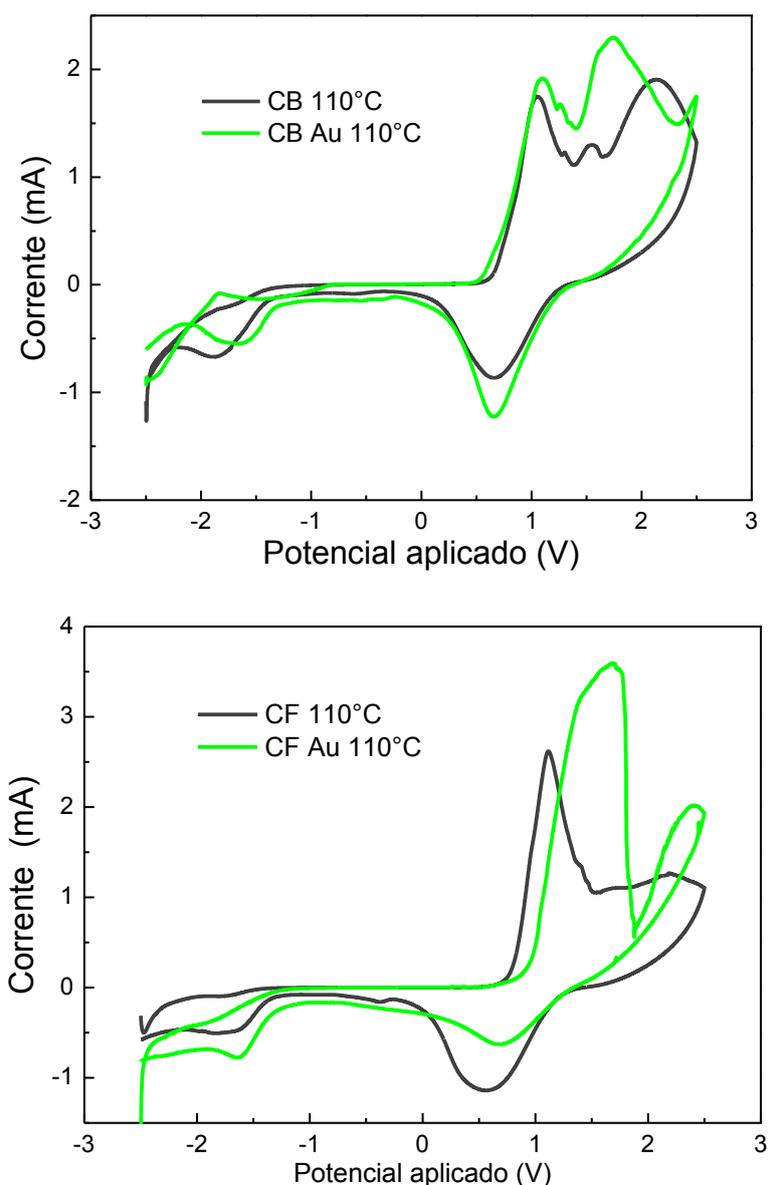
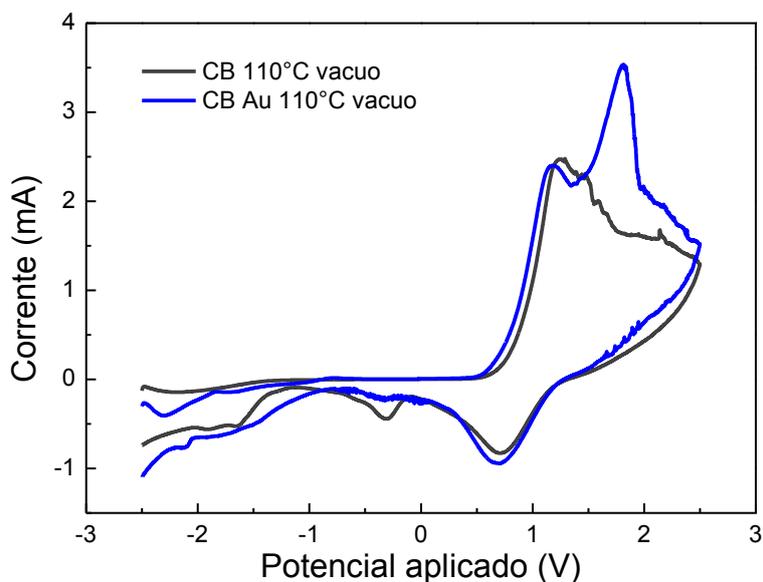


Figura 29. Voltametria cíclica dos filmes de P3HT em Clorobenzeno (CB) e Clorofórmio (CF) a 110°C.

Na Figura 30 estão mostradas as voltametrias cíclicas obtidas para os filmes de P3HT e P3HT/Au nanop para clorobenzeno (CB) e clorofórmio (CF), secos a 110°C em condição de baixa pressão. O resultado obtido através destas curvas é interessante pois confirma uma tendência de formação de um pico anódico em cerca de 1,50 V devido a presença das nanopartículas de ouro. Contudo podemos observar também que o filme de P3HT em clorobenzeno e obtido a 110°C em condição de vácuo apresentou a maior organização estrutural, como observada através dos espectros de absorção e da difratometria de raios-X, portanto nos sugerimos que o pico catódico em cerca de 1,50 V está relacionado com uma maior organização do filme, e ainda que esta organização possa estar sendo induzida pela presença das nanopartículas de ouro.



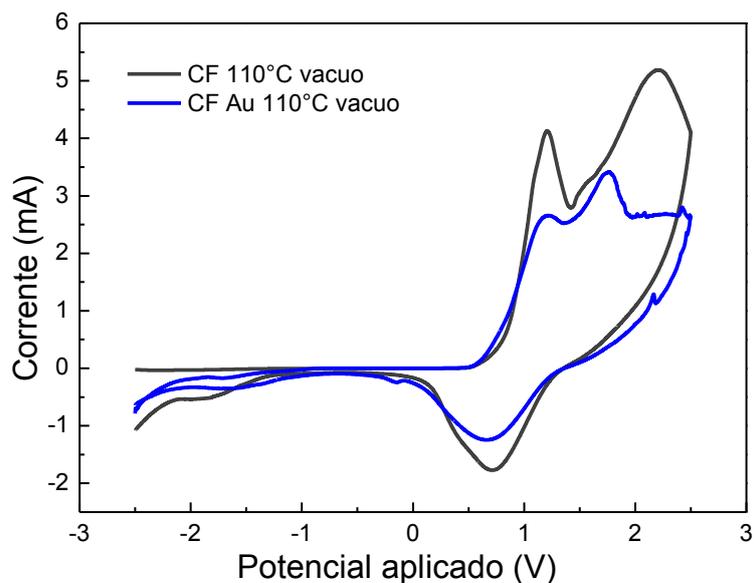


Figura 30. Voltametria cíclica dos filmes de P3HT em Clorobenzeno (CB) e Clorofórmio (CF) a 110°C com vácuo.

Os valores de HOMO e LUMO foram calculados usando as Equações 14 e 15, respectivamente, e a diferença deles é a  $E_{\text{gap}}$ , estão mostrados na Tabela 5. O valor da energia de gap obtida eletroquimicamente é muito próxima do gap óptico que pode ser calculado através dos espectros de absorção, que se encontram entre 1,8 e 2,0 eV.

Observa-se que a presença das nanopartículas de ouro resulta em uma diminuição das energias de gap dos filmes do polímero para todos solventes utilizados e para todas as condições de secagem do filme.

Tabela 5. Valores calculados para HOMO, LUMO e  $E_{gap}$ .

<b>Filme de P3HT</b>	<b><math>E_{ox}</math> (V)</b>	<b><math>E_{red}</math> (V)</b>	<b>HOMO (eV)</b>	<b>LUMO (eV)</b>	<b><math>E_{gap}</math> (eV)</b>
CB a 25°C	0,80	-1,30	5,1	2,99	2,11
CB + Aunanop a 25°C	0,57	-1,30	4,86	2,99	1,87
CF a 25°C	0,82	-1,29	5,11	3,00	2,11
CF + Aunanop a 25°C	0,63	-1,35	4,92	2,94	1,98
CB a 110°C	0,63	-1,35	4,92	2,94	1,98
CB + Aunanop a 110°C	0,52	-1,29	4,81	3,00	1,81
CF a 110°C	0,74	-1,30	5,03	2,99	2,04
CF + Aunanop a 110°C	0,78	-1,29	4,81	2,99	2,00
CB a 110°C sob vácuo	0,61	-1,35	4,90	2,94	1,96
CB + Aunanop 110°C sob vácuo	0,59	-1,22	4,88	3,07	1,81
CF a 110°C sob vácuo	0,75	-1,34	5,04	2,95	2,09
CF + Aunanop 110°C sob vácuo	0,69	-1,19	4,98	3,10	1,88

Considerando que a posição relativa do LUMO do P3HT e do PCBM é crucial para obter uma transferência de carga eficiente, pois quanto maior a diferença de energia entre a banda de condução do polímero doador de elétrons e o lumo da molécula receptora de elétrons mais eficiente será a transferência de carga, com base nos dados da tabela anterior podemos concluir que os filmes obtidos a 110°C apresentam os níveis de energia que mais favorecem a transferência do elétron fotoexcitado no P3HT para o LUMO do PCBM.

## 5.10 CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

### 5.10.1 Curvas de corrente *versus* potencial

Com a finalidade de avaliar o efeito das nanopartículas metálicas na eficiência dos dispositivos, foram obtidas curvas de corrente *versus* potencial em um intervalo de potencial aplicado entre -0,6 V a +0,8 V, no escuro ou com iluminação. A Figura 31 mostra um esquema do dispositivo montado. Para cada dispositivo são depositados cerca de seis eletrodos de alumínio (representados pelos retângulos cinza) isolados entre si.

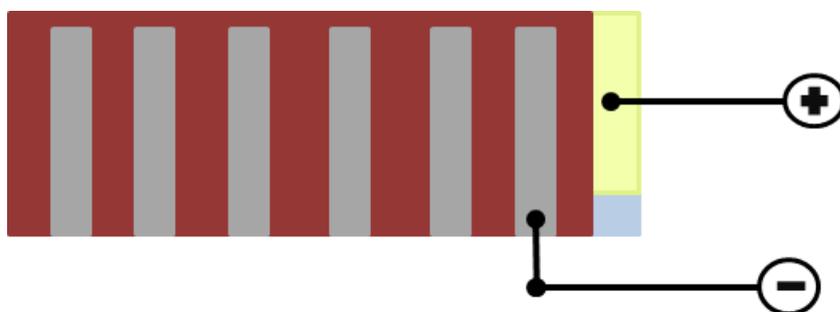


Figura 31. Esquema mostrando os dispositivos finais sendo medidos. Cada retângulo cinza representa filme de Al, e cada um corresponde a um dispositivo a ser medido.

A Figura 32 mostra as curvas de corrente *versus* potencial dos dispositivos montados com P3HT/PCBM e P3HT/PCBM/Au, no escuro. Podemos observar que a corrente do dispositivo é zero, logo não há geração de fotocorrente. Na verdade existe uma pequena corrente de fundo, mas não é observada devido a escala do gráfico. É importante observar que as curvas apresentam comportamento retificador, característico de um diodo. Este comportamento retificador dos dispositivos, na ausência de iluminação, pode ser explicado pela presença de uma barreira Schottky na interface P3HT/Al.<sup>80,81</sup> No dispositivo constituído de P3HT/PCBM, como o nível de Fermi do ITO tem valor próximo ao HOMO do polímero,<sup>82</sup> o contato ôhmico favorece a injeção de portadores positivos no material polimérico em voltagens acima do potencial de circuito aberto. A corrente obtida no escuro é gerada principalmente por portadores positivos, pois a mobilidade dos portadores negativos no polímero é relativamente muito pequena. Como as medidas não foram realizadas a zero

graus Kelvin, existe uma certa população de elétrons que é termicamente excitada no P3HT e/ou injetados pelos eletrodos na ausência de iluminação. Como pode ser observado, a presença das nanopartículas de ouro entre o eletrodo de ITO e o polímero aumenta a corrente no escuro (em potenciais positivos).

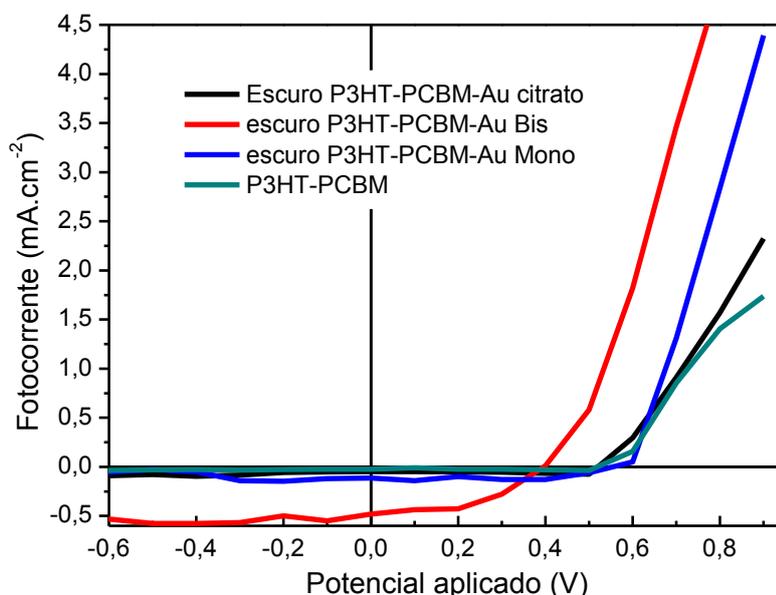
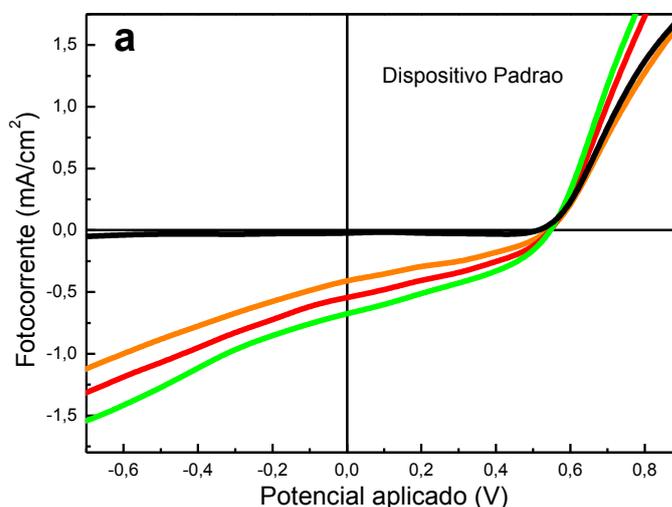


Figura 32. Curvas de corrente versus potencial dos dispositivos P3HT/PCBM e P3HT/PCBM/Au citrato, P3HT/PCBM/Au mono, P3HT/PCBM/Au Bis, no escuro.

A Figura 33 mostra as curvas  $I \times V$  dos dispositivos quando iluminados. Como descrito anteriormente, quando luz com energia maior que a energia de gap incide sobre o P3HT, ocorre a geração de pares elétron-buraco. Considerando a aplicação de potencial direto, ou seja, quando o potencial aplicado é maior que o potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) os portadores de carga positivos (buracos) são drenados para o alumínio e os portadores de cargas negativos (elétrons) são drenados pelo ITO. Por outro lado, sob aplicação de potencial reverso, ou seja, quando o potencial aplicado é menor que o potencial de circuito aberto os buracos são drenados para ITO e os buracos são drenados para o Alumínio.

Analisando o dispositivo padrão, contendo somente P3HT/PCBM (Figura 33a), é observado que o dispositivo é capaz de gerar fotocorrente e que a  $I_{sc}$  obtida foi de 0,39 mA/cm<sup>2</sup>, sendo obtido um  $V_{oc}$  de 0,52 V. A potência gerada é o produto destes dois valores, como descritos na Equação 6, porém a

curva  $I/V$  não descreve um quadrado no quarto quadrante, logo para cálculo da potência gerada pela célula é necessário se utilizar a Equação 7. O fator de preenchimento (FF) deste dispositivo foi calculado como sendo 39,0% (Tabela 6) e a eficiência calculada como sendo 0,08%. Na Figura 33b estão representadas as curvas do dispositivo contendo P3HT/PCBM e nanopartículas de ouro estabilizadas em citrato, é observado que o dispositivo é capaz de gerar fotocorrente  $I_{sc}$  de 0,81 mA/cm<sup>2</sup> e um  $V_{oc}$  de 0,53 V, resultando em um fator de preenchimento de 36% e a eficiência calculada de 0,15% (Tabela 6). Na Figura 33c estão representadas as curvas do dispositivo de P3HT/PCBM e nanopartículas de ouro estabilizadas com Mono-silsesquioxano e com Bis-silsesquioxano. É observado que ambos os dispositivos são capazes de gerar fotocorrente. O dispositivo estabilizado com Mono-silsesquioxano gerou  $I_{sc}$  de 0,74 mA/cm<sup>2</sup> e um  $V_{oc}$  de 0,58 V, resultando em um fator de preenchimento de 37,2% e a eficiência calculada de 0,16%. Já o dispositivo estabilizado com Bis-silsesquioxano gerou  $I_{sc}$  de 3,87 mA/cm<sup>2</sup> e um  $V_{oc}$  de 0,40 V, resultando em um fator de preenchimento de 33,5% e a eficiência calculada de 0,52%. (Tabela 6).



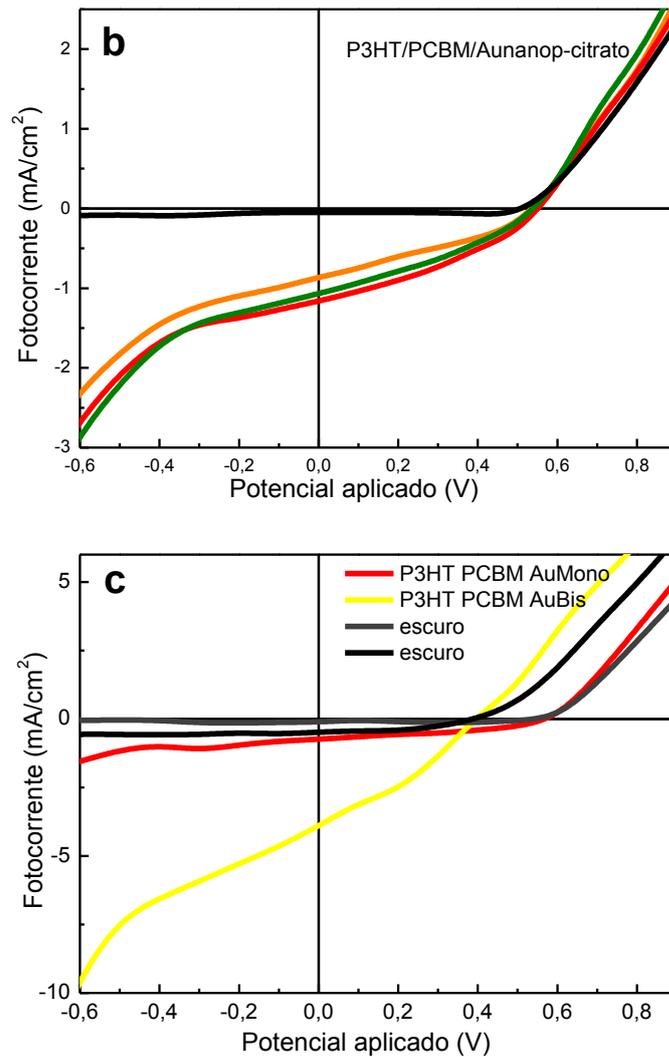


Figura 33. Curvas de corrente versus potencial dos dispositivos P3HT/PCBM (a) e P3HT/PCBM/Au citrato (b), P3HT/PCBM/Au mono, P3HT/PCBM/Au Bis (c), sob iluminação.

Através da análise das curvas dos dispositivos de P3HT/PCBM/Au (citrato, mono ou bis), é observado que o potencial de circuito aberto apresentou variações mais discretas (entre 0,40 e 0,58 V), contudo um grande aumento de corrente de curto circuito em relação ao dispositivo padrão é observado.<sup>83</sup> Os aumentos foram de cerca de 100% (para Au em citrato e Mono) e cerca de 900% (para Au em Bis) (Tabela 6). Embora este dispositivo tenha apresentado a maior resistência em série e a menor resistência em paralelo que reflete no menor fator de preenchimento entre os dispositivos, ele também apresentou a maior  $I_{sc}$ .

O dispositivo padrão foi o que apresentou a menor resistência em série e a maior resistência em paralelo, contudo devido a baixa fotocorrente não apresentou a melhor eficiência.

Tabela 6. Comparação entre a caracterização fotovoltaica de um dispositivo com e um sem material plasmônico.

	$I_{sc}$ (mA)	$V_{oc}$ (V)	FF(%)	$\eta$ (%)
<b>P3HT/PCBM</b>	0,39	0,52	39,0	0,08
<b>P3HT/PCBM/Au nanop citrato</b>	0,81	0,53	35,7	0,15
<b>P3HT/PCBM/Au nanop Mono</b>	0,74	0,58	37,2	0,16
<b>P3HT/PCBM/Au nanop Bis</b>	3,87	0,40	33,5	0,52

De acordo com os resultados o aumento de eficiência devido a presença de nanopartículas de ouro ocorre principalmente devido ao aumento da corrente de curto-circuito. Este resultado sugere fortemente que o número de pares elétron-buraco é muito maior devido à presença do efeito plasmônico.

Embora tenha sido observado um aumento da eficiência devido a presença de nanopartículas metálicas, os dispositivos ainda apresentam baixa eficiência. Nós sugerimos que esta baixa eficiência está relacionada a um pobre transporte dos portadores de carga nos materiais e na transferência de carga para o eletrodo coletor. Em um dispositivo ideal, do ponto de vista de transporte de cargas, não existe nenhuma perda de eficiência devido à resistência. Contudo em dispositivos reais, os portadores de carga experimentam uma resistência ao seu movimento de um ponto a outro. Estas resistências são chamadas de resistência em série e em paralelo. Em uma célula solar ideal, a resistência em paralelo seria infinita, desta forma não haveria outro caminho para elétron, senão através do dispositivo. Enquanto a resistência em série seria zero. Através da análise da Figura 33, podemos observar que existe uma queda na linha horizontal que descreve o potencial, esse comportamento é um indicativo de diminuição da resistência em paralelo.

Ainda, a linha vertical que descreve a corrente esta inclinada em direção a maiores potenciais, isso é um indicativo de aumento da resistência em série.

### 5.10.2 Medidas de IPCE

As medidas de IPCE foram realizadas da mesma maneira que as de corrente versus potencial, porém o dispositivo é iluminado com luz aproximadamente monocromática, com o objetivo de se observar a eficiência de geração de fotocorrente em diferentes regiões do espectro. A Figura 34a apresenta o IPCE do P3HT/PCBM, P3HT/PCBM/Au citrato, P3HT/PCBM/Au mono e P3HT/PCBM/Au bis. Podemos observar que todos os dispositivos apresentam geração de fotocorrente em uma larga região do visível e que todos são bastante semelhantes entre si, além de serem bastante semelhantes com o espectro de absorção da camada ativa, por isso, fez-se necessário deconvoluir cada um dos espectros, para analisar os fenômenos que ocorrem durante a exposição à luz.

As Figuras 34b, 34c, 34d e 34e mostram os gráficos de IPCE deconvoluídos. Os picos I, que representa a região de absorção com máximo em cerca de 420 nm e III que representa a região de absorção com máximo em cerca de 610 nm permanecem praticamente inalterados em todos dispositivos. Contudo a intensidade do pico II, que coincide com o máximo de absorção do P3HT e com o máximo de absorção das nanopartículas de ouro, aumenta significativamente nos dispositivos contendo nanopartículas de ouro.<sup>83</sup>

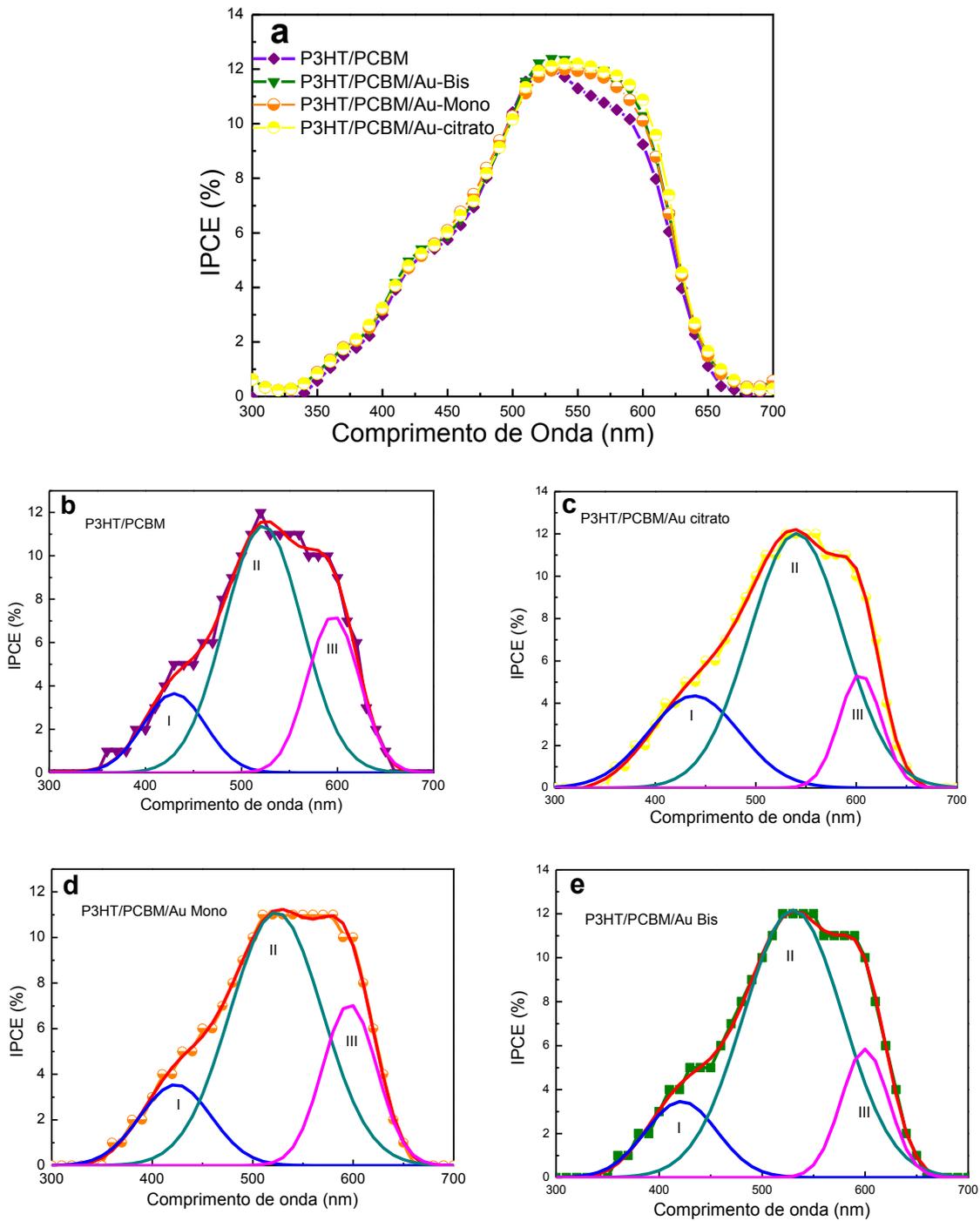


Figura 34. IPCE deconvoluido do P3HT/PCBM e P3HT/PCBM/Au citrato, P3HT/PCBM/Au mono, P3HT/PCBM/Au Bis.

Como podem ser observados, os dispositivos apresentam geração de fotocorrente com perfil espectral similar aos espectros de absorção do P3HT e do P3HT contendo nanopartículas de ouro.<sup>84,85,86</sup>

# Conclusões

## 6. CONCLUSÕES

Através do estudo realizado neste trabalho, se pode concluir que a compreensão do efeito do solvente, da temperatura e da pressão durante a solidificação do filme é muito importante para a obtenção de filmes de polímero conjugado com ótimas propriedades ópticas, estruturais e eletroquímicas. Foi observado que solvente com alta temperatura de ebulição (baixa pressão de vapor) resulta em filmes com maior cristalinidade e que a obtenção de filmes em alta temperatura e condições de baixa pressão proporciona um melhor empacotamento das cadeias poliméricas.

Com relação à presença das nanopartículas de ouro com absorção na mesma região espectral que a camada fotoativa, foi observada que o material plasmônico, afeta o comportamento óptico do filme, aumentando a absorção de luz pela camada ativa e ainda atuando no comportamento estrutural, diminuído a taxa de fotodegradação do P3HT. As nanopartículas de ouro também afetam o comportamento eletroquímico do polímero, resultando na formação de reações redox em potenciais não observados sem a presença das mesmas.

Finalmente através dos dispositivos montados pode-se observar que nanopartículas metálicas não tem grande efeito sobre o potencial de circuito aberto dos dispositivos, contudo apresenta um grande efeito na corrente de curto-circuito e embora a presença das nanopartículas aumente a resistência em serie o ganho com fotocorrente resulta em um grande aumento da eficiência de geração de energia.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- <sup>1</sup> De Paoli, M. A.; Zoppi, R. A.; Aplicações tecnológicas de polímero intrinsecamente condutores perspectivas: atuais. *Quím.Nova*, **1993**, 16, 6, 560-569.
- <sup>2</sup> Shirakawa, H.; Louis, E.J.; Macdiarmid, A.G.; Chiang, C.K.; Heeger, A.J.; Synthesis of electrically conducting organic polymers – Halogen derivatives of polyacetylene. *Journal of the chemical society – chemical communications*, **1977**, 16, 578-580.
- <sup>3</sup> Bredas, J.L.; Street, G.B.; Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers. *Accounts of chemical research*, **1985**, 18, 10, 309-315.
- <sup>4</sup> De Paoli, M -A; Menescal, R.K.; Polímeros orgânicos sintéticos condutores de corrente elétrica: uma revisão. *Química Nova*, **1986**, 9, 133-140.
- <sup>5</sup> Brédas, J.L.; Scott, J.C.; Yakushi, K.; Street, G.B.; Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping. *Phys. Rev*, **1984**, 30, 1023.
- <sup>6</sup> Shirakawa, H.; Louis, E.J.; Macdiarmid, A.G.; Chiang, C.K.; Heeger, A.J.; Synthesis of electrically conducting organic polymers – Halogen derivatives of polyacetylene. *Journal of the chemical society – chemical communications*, **1977**, 16, 578-580.
- <sup>7</sup> Santos, M.J.L.; Propriedades fotoeletroquímicas de semicondutores orgânicos/inorgânicos nanoestruturados. *Dissertação de mestrado – UEM* **2003**.
- <sup>8</sup> Kumar, D.E.; Sharma, R.C.; Advances in conductive polymers. *European Polymer Journal*, **1998**, 34, 8, 1053-1060.

- 
- <sup>9</sup> Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices; Academic Press, San Diego, USA, **2001**, 10.
- <sup>10</sup> Borsenberger, P.M.; O'Regan, M.B.; The role of dipole moments on hole transport in triphenylamine doped poly(styrene). *Chem. Phys*, **1995**, 200, 257.
- <sup>11</sup> Michelson, R.A.; Stanbery, B.J.; Avery, J.E.; Chen, W.S.; Devaney, W.E.; Proc. 19 th IEEE PV Specialist Conf. New Orleans, PA, **1987**, 744.
- <sup>12</sup> Peter, L.M.; Photoelectrochemical properties of anodic  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  films. *J. Electroanal. Chem*, **1979**, 98, 49.
- <sup>13</sup> Fatas, E.; Duo, R.; Herrastic, P.; Argona, F.; Garcia-Camarero, E.; Electrochemical deposition of cds thin-films on Mo and Al substrates *J. Electrochem. Soc*, **1984**, 131, 2243.
- <sup>14</sup> Power, G.P.; Peggs, D.R.; Parker, A.J.; the cathodic formation of photoactive cadmium-sulfide films from thiosulfate solutions, *Electrochim. Acta*, **1981**, 26, 681.
- <sup>15</sup> Baranski, A.S.; Fawcett, W.R.; Mcdonald, A.C.; De Norbriga, R.N.; the structural characterization of cadmium-sulfide films grown by cathodic electrodeposition, *J. Electrochem. Soc*, **1981**, 128, 963.
- <sup>16</sup> Baranski, A.S.; Bennett, M.S.; Fawcett, W.R.; The physical properties of cds thin films electrodeposited from aqueous diethylene glycol solutions, *J. Appl. Phys*, **1983**, 54, 6390.
- <sup>17</sup> Mondon, F.; electrochemical deposition of cadmium-sulfide thin-films from organic solution .1. Sulfur reduction and cadmium-polysulfide complex-formation, *J. Electrochem. Soc*, **1985**, 132, 2, 319.

- 
- <sup>18</sup> Badoz-Lambling, J.; Bonaterre, R.; Cauquiz, G.; Delamar, M.; Demange, G.; La reduction du soufre en milieu organique, *Electrochim. Acta*, **1976**, 21, 119.
- <sup>19</sup> Maronny, G.; fonctions thermodynamiques standards des ions sulfures et polysulfures en solution aqueuse .1. Etudes preliminaires, *J. Chem. Phys*, **1959**, 56, 140.
- <sup>20</sup> Spanggaard, H; Krebs, F. C.; A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2004**, 83, 2-3, 125-146.
- <sup>21</sup> Vallêra, A. M.; Meio século de história fotovoltaica. *Gazeta da Física*, **2006**, p. 10-16.
- <sup>22</sup> Kittel, C.; *Introdução a física do estado sólido*. 8. Ed. Rio de Janeiro: LTC, **2006**.
- <sup>23</sup> Smart, L.; Moore, E.; *Solid State Chemistry, an Introduction*. 2a edição. (Chapman & Hall, Londres, Inglaterra). **1995**.
- <sup>24</sup> Sariciftci, N.S.; Neugebauer, H.; Gunes, S.; Conjugated polymer-based organic solar cells, **2007**, 107, 4, 1324-1338.
- <sup>25</sup> Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F.; Semiconducting polymers (as donors) and buckminsterfullerene (as acceptor): photoinduced electron transfer and heterojunction devices. *Synthetic Metals*, **1993**, 59, 3, 333-352.
- <sup>26</sup> Yu, G.; Heeger, A.J.; Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions. *Journal of Applied Physics*, **1995**, 78, 7, 4510-4515.

- 
- <sup>27</sup> Nunzi, J.M.; Organic photovoltaic materials and devices. *Comptes Rendus Physique*, **2002**, 3, 4, 523-542.
- <sup>28</sup> Moliton, A.; Nunzi, J.M.; How to model the behavior of organic photovoltaic cells. *Polymer International*, **2006**, 55, 6, 583-600.
- <sup>29</sup> Li, G.; Shrotriva, V.; Huang, J.S.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y.; High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nature Materials*, **2005**, 4, 11, 864-868.
- <sup>30</sup> Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Carroll, D.L.; High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C-61 blends. *Applied Physics Letters*, **2005**, 87, 8.
- <sup>31</sup> Kelly, M. J.; Weisbuch, C.; *The Physics and Fabrication of Microstructures and Microdevices - Springer Proceedings in Physics*, **1986**, 13, 51-58.
- <sup>32</sup> Sariciftci, N.S.; Hoppe, H.; Organic solar cells: An overview. *Journal of Materials Research*, **2004**, 19, 7, 1924-1945.
- <sup>33</sup> Sambles, J.R.; Bradbery, G.W.; Yang, F.Z.; Optical-excitation of surface plasmons - an introduction. *Contemporary Physics*, **1991**, 32, 3, 173-183.
- <sup>34</sup> Pohl, D.W.; Near field optics and surface plasmon polariton. *Topics in Applied Physics*, **2001**, 81, 1-3.
- <sup>35</sup> Schaadt, D.M.; Feng, B.; Yu, E.T.; Enhanced semiconductor optical absorption via surface Plasmon excitation in metal nanoparticles. *Applied Physics Letters*, **2005**, 86, 6.
- <sup>36</sup> Lakowicz, J.R.; Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and Plasmon emission. *Analytical Biochemistry*, **2005**, 337, 2, 171-194.

- 
- <sup>37</sup> Min, Q.; Santos, M. J. L.; Giroto, E.M.; Brolo, A.G.; Gordon, R.; Localized Raman enhancement from a Double-hole nanostructure in a metal film. *Journal of Physical Chemistry*, **2008**, 112, 39, 15098-15101.
- <sup>38</sup> Rand, B.P.; Peumans, P.; Forrest, S.R.; Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters. *Journal of Applied Physics*, **2004**, 96, 12, 7519-7526.
- <sup>39</sup> Sabat, R.G; Santos, M.J.L.; Rochon, P.; Surface plasmon-induced band gap in the photocurrent response of organic solar cells. *International Journal of Photoenergy*. **2010**.
- <sup>40</sup> Tvingstedt, K; Persson, N.K.; Inganäs, O.; Rahachou, A.; Zozoulenko, I. V.; Surface plasmon increase absorption in polymer photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, **2007**, 91, 11.
- <sup>41</sup> Schaadt, D.M.; Feng, B.; Yu, E.T.; Enhanced semiconductor optical absorption via surface Plasmon excitation in metal nanoparticles. *Applied Physics Letters*, **2005**, 86, 6.
- <sup>42</sup> Nogueira, A.F.; *Células Solares de "Grätzel" com Eletrólito Polimérico*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas, **2001**.
- <sup>43</sup> William Shockley and Hans J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells", *Journal of Applied Physics*, Volume 32, pp. 510-519 (1961)
- <sup>44</sup> Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J.; A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of The Faraday Society*, **1951**, 11, 55-75.

- 
- <sup>45</sup> Pivrikas, Almantas; Relation Between Nanomorphology and Performance of Polymer-Based Solar Cells; *Solar Cells – New Aspects and Solutions*, Ed. InTech, **2011**.
- <sup>46</sup> Moores, A.; Goettmann, F.; The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications *New J. Chem.*, **2006**, 30, 1121–1132.
- <sup>47</sup> Mulvaney, P.; Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles, *Langmuir* **1996**, 12, 788-800
- <sup>48</sup> Brinkmann, M.; Rannou, P.; Molecular Weight Dependence of Chain Packing and Semicrystalline Structure in Oriented Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Revealed by High-Resolution Transmission Electron Microscopy, *Macromolecules*, **2009**, 42, 1115–1130.
- <sup>49</sup> Zen, A.; Saphiannikova, M.; Neher, D.; Grenzer, J.; Grigorian, S.; Pietsch, U.; Asawapirom, U.; Scherf, U.; Lieberwirth, I.; Wegner, G.; Effect of Molecular Weight on the Structure and Crystallinity of Poly(3-hexylthiophene), *Macromolecules*, **2006**, 39, 2162–2171.
- <sup>50</sup> Joshi, S.; Grigorian, S.; Pietsch, U.; Pingel, P.; Zen, A.; Neher, D.; Scherf, U.; Thickness Dependence of the Crystalline Structure and Hole Mobility in Thin Films of Low Molecular Weight Poly(3-hexylthiophene), *Macromolecules*, **2008**, 41, 6800–6808.
- <sup>51</sup> Joshi, S.; Grigorian, S.; Pietsch, U.; X-ray structural and crystallinity studies of low and high molecular weight poly(3-hexylthiophene), *Phys. Status Solidi A*, **2008**, 205 (3), 488–496.

- 
- <sup>52</sup> Pascui, O.F.; Lohwasser, R.; Sommer, M.; Thelakkat, M.; Thurn-Albrecht, T.; Saalw€achter, K.; High Crystallinity and Nature of Crystal–Crystal Phase Transformations in Regioregular Poly(3-hexylthiophene), *Macromolecules*, **2010**, 43, 9401–9410.
- <sup>53</sup> Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M.; Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers, *Nature*, **1999**, 401, 685–688.
- <sup>54</sup> Yusli, M.N.; Way Yun, T.; Sulaiman, K.; Solvent effect on the thinfilm formation of polymeric solar cells, *Materials Letters*, 63, **2009**, 2691–2694.
- <sup>55</sup> Kim, Y.S.; Lee, Y.; Kim, J.K.; Seo, E-O.; Lee, E-W.; Lee, W.; Han, S-H., Lee; Effect of solvents on the performance and morphology of polymer photovoltaic devices. *Current Applied Physics*, 10, **2010**, 985–989.
- <sup>56</sup> Erb, T.; Zhokhavets, U.; Gobsch, G.; Raleva, S.; Stühn, B.; Schilinsky, P.; Waldauf, C.; Brabec, C. J.; Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, **2005**, 15, 7, 1193–1196.
- <sup>57</sup> Brown, P.J.; Thomas, D.C.; Kohler, A.; Wilson, J.S.; Kim, J.S.; Ramsalale, C.M.; Sirringhaus, H.; Friend, R.H.; Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene), *Phys. Rev. B—Condens Matter, Mater. Phys.* **2003**, 67.
- <sup>58</sup> Li, L. G.; Lu, G. H.; He, X.; Improving performance of polymer photovoltaic devices using an annealing-free approach *via* construction of ordered aggregates in solution, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1984.

- 
- <sup>59</sup> Wu, A. P.T.; Ren, G.; Mezzenga, F.S.R.; Jenekhe, S.A.; Poly(3-hexylthiophene)-*b*-poly(3-cyclohexylthiophene): Synthesis, microphase separation, thin film transistors, and photovoltaic applications, *J. of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2009**, 48.
- <sup>60</sup> Pankaj, S.; Hempel, E.; Beiner, M.; Side-Chain Dynamics and Crystallization in a Series of Regiorandom Poly(3-alkylthiophenes), *Macromolecules*, **2009**, 42, 716–724.
- <sup>61</sup> Malik, S.; Nandi, A. K. J.; Crystallization mechanism of regioregular poly(3-alkyl thiophene)s (pages 2073–2085), *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2002**, 40, 2037–2085.
- <sup>62</sup> Michaels, A. M.; Nirmal, M.; Brus, L. E.; Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Individual Rhodamine 6G Molecules on Large Ag Nanocrystals *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9932-9939
- <sup>63</sup> Garcia-Vidal, F. J.; Pendry, J. B. Collective Theory for Surface Enhanced Raman Scattering *Physical Review Letters* 11 (**1996**)
- <sup>64</sup> Wang, X.; Ru, J.; Ochiai, S.; Yamada, Y.; Uchida, Y.; Furuhashi, H; Mizutani, T.; Thickness dependence of third-harmonic generation from self-assembled regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films on quartz glasses with different surfaces. *Journal of nonlinear optical physics & materials*, **2008**, 17, 4, 451–463
- <sup>65</sup> Kanai, K.; Miyazaki, T.; Suzuki, H.; Inaba, M.; Ouchi, Y.; Seki, K.; Effect of annealing on the electronic structure of poly(3-hexylthiophene) thin film. *J Phys. Chem.*, **2010**, 12, 273–282.
- <sup>66</sup> Derbal-Habak, H.; Bergeret, C.; Cousseau, J.; Nunzi, J.M.; Improving the current density  $J_{sc}$  of organic solar cells P3HT:PCBM by structuring the

- 
- photoactive layer with functionalized SWCNTs. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2011**, 95, S53–S56.
- <sup>67</sup> Vanlaeke, P.; Vanhoyland, G.; Aernouts, T.; Cheyons, D.; Deibel, C.; Manca, J.; Heremans, P.; Poortmans, J.; Polythiophene based bulk heterojunction solar cells: Morphology and its implications. *Thin Solid Films*, **2006**, 511 – 512, 358 – 361.
- <sup>68</sup> Xue, B.; Vaughan, B.; Poh, C.H.; Burke, K.B.; Thomsen, L.; Stapleton, A.; Zhou, X.; Bryant, G.W.; Belcher, W.; Dastoor, P.C.; Vertical Stratification and Interfacial Structure in P3HT:PCBM Organic Solar Cells. *J. Phys. Chem.*, **2010**, 114, 15797–15805.
- <sup>69</sup> Baeka, W.H.; Yoon, T.S.; Lee, H.H.; Kim, Y.S.; Composition-dependent phase separation of P3HT:PCBM composites for high performance organic solar cells. *Organic Electronics*, **2010**, 11, 2010, 933–937.
- <sup>70</sup> Duong, D.T.; Toney, M.F.; Salleo, A.; Role of confinement and aggregation in charge transport in semicrystalline polythiophene thin films. *Physical Review*, **2012**, B86, 205205.
- <sup>71</sup> Chen, Y.; Gu, S.; Nie, C-G.; Jiang, Z-Y.; Xie, Z-X.; Lin, C-J.; Shape controlled growth of gold nanoparticles by a solution synthesis, *Chem. Commun.*, 2005, 4181–4183.
- <sup>72</sup> Fong, T. S.; Rafie, M.; Ahmad, R. B.; Synthesis and Characterization of Gold-Titanium-Mesoporous Silica Nanomaterials, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (**2012**) 4716 – 4726.
- <sup>73</sup> Manceau, M.; Rivaton, A.; Gardette, J.L.; Guillerez, S.; Lemaître, N.; The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered; *Polymer Degradation and Stability*, **2009**, 94, 898–907.

- 
- <sup>74</sup> Chang, YC.; Su, WF.; Wang, L.; Influence of photo-induced degradation on the optoelectronic properties of regioregular poly(3-hexylthiophene). *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2008**, 92, 761–765.
- <sup>75</sup> Abdou, Mohamed S. A.; Holdcroft, Steven; Mechanisms of Photodegradation of Poly(3-alkylthiophenes) in Solution. *Macromolecules*, **1993**, 26, 2954-2962.
- <sup>76</sup> Griffini, G.; Turri, S.; Levi, M.; Degradation and stabilization of Poly(3-hexylthiophene) thin films for photovoltaic applications; *Polym. Bull.* **2011**, 66, 211–222.
- <sup>77</sup> Ljungqvist, N.; Hjertberg, T.; Oxidative Degradation of Poly(3-octylthiophene); *Macromolecules*, **1995**, 28, 5993-5999.
- <sup>78</sup> Cardona, C.M.; Li, W.; Kaifer, A.E.; Stockdale, D.; Bazan, G.C.; Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2367–2371.
- <sup>79</sup> Cardona, C.M.; Li, w.; Keifer, A.E.; Stockdale, D.; Bazan G.C.; Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2367-2371.
- <sup>80</sup> Antoniadis, H.; Hsieh, B. R.; Abkowitz, M. A.; Jenekhe, S. A.; Stolka, M.; Photovoltaic and photoconductive properties of aluminum/poly(p-phenylene vinylene) interfaces. *Synthetic Metals*, **1994**, 62, 3, 265-271.
- <sup>81</sup> Kaneto, K.; Takashima, W.; Fabrication and characteristics of Schottky diodes based on regioregular poly(3-hexylthiophene)/Al junction. *Current Applied Physics*, **2001**, 1, 4-5, 355-361.

---

<sup>82</sup> Irwin, M.D.; Buchholz, D.B.; Hains, A.W.; Chang, R.P.H.; Marks, T.J.; p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells; Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of América, **2008**, 105, 8, 2783-2787.

<sup>83</sup> Wu, J.L.; Chen, F.C.; Hsiao, Y.S.; Chien, F.C.; Chen, P.; Kuo, C.H.; Huang, M.C.; Hsu, C.S.; Surface Plasmonic Effects of Metallic Nanoparticles on the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells, American Chemical Society Nano, **2011**, 5, 2, 959–967.

<sup>84</sup> Wang, H; Tian, W.J.; Charge carrier photogeneration in conjugated polymer PhPPV/R6G composite system; Chinese Science Bulletin, **2005**, 50, 18, 1991-1994.

<sup>85</sup> Xue, L.; Li, Y.; Dong, F.; Tian, W.; Donor–acceptor alternating copolymers as donor materials for bulk-heterojunction solar cells: effects of molecular structure on film morphology and device performance, Nanotechnology, **2010**, 21, 155201.

<sup>86</sup> Li, H.; Schirra, L.K.; Shim, J.; Cheun, H.; Kippelen, B.; Monti, O.L.A.; Bredas, J.L.; Zinc Oxide as a Model Transparent Conducting Oxide: A Theoretical and Experimental Study of the Impact of Hydroxylation, Vacancies, Interstitials, and Extrinsic Doping on the Electronic Properties of the Polar ZnO (0002) Surface, Chemistry of. Materials, **2012**, 24, 3044–3055.