



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

Dissertação de Mestrado

**Estudos fotofísicos e fotovoltaicos de sistemas polímero-fulereno
e nanopartículas de CdSe**

João Paulo de Carvalho Alves

Orientadora: Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira

Co-orientadora: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars

Campinas, 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

AL87e Alves, João Paulo de Carvalho.
Estudos fotofísicos e fotovoltaicos de sistemas
polímero-fulereno e nanopartículas de CdSe / João Paulo
de Carvalho Alves. – Campinas, SP: [s.n], 2011.

Orientador: Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira.
Coorientador: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars.

Mestrado - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Fotofísica de polímeros. 2. Nanopartículas de
CdSe. 3. Células solares. I. Nogueira, Ana Flávia.
II. Atvars, Teresa Dib Zambon. III. Universidade Estadual
de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Título em inglês: Photophysical and photovoltaic studies of polymer-fullerene systems
with CdSe nanoparticles

Palavras-chaves em inglês: Photophysics of polymers, CdSe nanoparticles, Solar cells

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira (orientadora), Profa. Dra.
Lucimara Stolz Roman (DF-UFPR), Prof. Dr. Rene Alfonso Nome Silva (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 27/07/2011

Agradecimentos

A Deus, por estar todos os dias em minha vida, ajudando-me a vencer as dificuldades e cuidando de minha família.

À minha mãe Terezinha, ao meu pai Desico e à minha irmã Ana Paula por todo amor, carinho e compreensão sempre.

À Profa. Ana Flávia Nogueira, pela orientação, compreensão e apoio durante todo o mestrado.

À Profa. Teresa Atvars pelas inúmeras colaborações neste trabalho através de discussões sempre tão proveitosas.

À Jilian Nei de Freitas pelo companheirismo, pelas idéias e sugestões que muito contribuíram para esse trabalho.

Ao Flávio, principalmente pela amizade e apoio, possibilitando que as dificuldades se tornassem menores.

À Profa. Leni C. Akcelrud, por fornecer o polímero PFT utilizado nesse trabalho.

À Profa. Mônica A. Cotta pela utilização do microscópio de força atômica.

Ao Prof. Marcelo Ganzarolli por permitir o uso do microscópio óptico.

A todos os colegas do Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar (LNES) e do Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem (LPCR), integrantes e ex-membros, Aline, Caio, Cristina, Fábio, Filipe, Giovanni, Hugo, Ivo, João Eduardo, Joyce, Léa, Luiz Carlos, Marcelo, Mayara, Thaís, Vanessa.

A todos os meus amigos, especialmente Andréia, Claudimar, Danúbia, Denise, Flávia, Karina, Maiara, Manu, Raisa, Raquel, Rodrigo e Rosângela.

Ao CNPq pela bolsa de estudos e auxílios concedidos.

A todos que, direta ou indiretamente, participaram da realização desse trabalho.

Currículo

Dados Pessoais

Nome: João Paulo de Carvalho Alves

Nascimento: 23/06/1984 - Lavras/MG - Brasil

Formação Acadêmica

2005 – 2009 Graduação em Química: Licenciatura Plena. Universidade Federal de Lavras, UFLA, Lavras, Brasil.

Trabalhos apresentados em congresso

1. J. P. C. Alves, J. N. de Freitas, T. D. Z. Atvars, A. F. Nogueira, “Células solares híbridas contendo polímero-fulereno e nanopartículas de CdSe”, 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis-SC, 23-26 de maio de 2011.
2. J. P. C. Alves, J. N. de Freitas, T. D. Z. Atvars, A. F. Nogueira, “The effects of CdSe nanoparticles addition into polymer-fullerene system”, Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica, Nazaré Paulista-SP, 17-20 de abril de 2011.
3. A. F. Nogueira, F. S. Freitas, J. N. de Freitas, J. P. C. Alves, “Incorporation of inorganic nanoparticles in polymer-fullerene solar cells”, Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica, Nazaré Paulista-SP, 17-20 de abril de 2011.
4. A. F. Nogueira, F. S. Freitas, J. N. de Freitas, J. P. C. Alves, “Incorporation of inorganic nanoparticles in polymer-fullerene solar cells”, 3rd international Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics, Valencia, Espanha, 15-18 de maio de 2011.

Publicações

1. J. P. C. Alves, J. N. de Freitas, L. C. P. Almeida, T. D. Z. Atvars, A. F. Nogueira.
“Photophysical and photovoltaic properties of a polymer-fullerene system with CdSe nanoparticles”, submetido.

Resumo

Células solares orgânicas apresentam-se como uma alternativa promissora para conversão de energia solar. Muitos desses dispositivos são produzidos pela mistura de um polímero condutor e um derivado fulereno. O polímero condutor atua como absorvedor de luz, doador de elétrons e transportador de buracos, enquanto o fulereno atua como transportador e aceitador de elétrons. Esses dispositivos destacam-se pela possibilidade de deposição em substratos flexíveis, transparência, diversidade em cores e uso de materiais recicláveis, além do baixo custo. No entanto, células solares orgânicas apresentam baixa mobilidade de carga e absorção em pequena faixa espectral da energia solar quando comparadas aos dispositivos fotovoltaicos baseados em semicondutores inorgânicos. A adição de CdSe ao sistema P3HT/PCBM promoveu o decréscimo na eficiência e fotocorrente dos dispositivos. Esses resultados são diferentes dos observados para o sistema PFT/PCBM, previamente reportado. A diferença observada para os dispositivos com os polímeros P3HT e PFT foram associados com as diferentes interações polímero-nanopartícula, como evidenciado pelas medidas de absorção e emissão e pelos espectros de RMN. A elevada concentração de tiofeno no P3HT pode contribuir fortemente na formação de um complexo entre polímero e CdSe e na desativação do processo de transferência de elétrons entre polímero e PCBM. Para investigar um possível efeito de morfologia pela introdução de CdSe ao sistema P3HT/PCBM, foram obtidas imagens de microscopia de força atômica e microscopia óptica. Há um aumento da rugosidade e tamanho de grãos do sistema com o acréscimo de nanopartículas de CdSe, que pode inibir o processo de separação de cargas e de formação de redes de percolação.

Abstract

Organic solar cells are presented as a promising alternative for solar energy conversion. Many of these devices are produced by mixing a conductive polymer and a fullerene derivative. The conducting polymer acts as a light absorber, electron donor and hole transporter, while the fullerene acts as acceptor and electron shuttle. These devices call attention due to the possibility to produce flexible solar cells with high transparency and different colors, allied to the use of recyclable materials and low cost. However, organic solar cells have lower charge mobility and narrower spectral range absorption of solar energy compared to inorganic-based photovoltaic devices. The addition of CdSe to the P3HT/PCBM system promoted the decrease in efficiency and photocurrent of the devices. These results are different from those observed for the PFT/PCBM system, previously reported. The difference observed for the devices with P3HT and PFT was associated with different polymer-nanoparticle interactions, as evidenced by absorption and emission measurements. The high concentration of thiophene in P3HT contributes in the formation of a complex between polymer-CdSe and the deactivation of the electron transfer process between the polymer and PCBM. To investigate the possible contribution of a morphological effect induced by CdSe in P3HT/PCBM system, Atomic Force Microscopy (AFM) images were obtained. There is an increase of roughness and grain size of the system with the addition of CdSe nanoparticles, which can inhibit the charge separation process and formation of percolation networks.

Índice

Lista de Tabelas	x
Lista de Figuras.....	xi
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	xiii
I. Introdução	1
I.1. Introdução geral	2
I.2. Células solares orgânicas	4
I.3. Células solares híbridas	9
II. Objetivos	12
III. Parte Experimental.....	14
III.1. Materiais	15
III.2. Preparação de soluções para estudos fotofísicos.....	16
III.3. Preparação de soluções para obtenção de filmes	16
III.4. Preparação dos substratos para a deposição de filmes.....	16
III.5. Preparação de filmes e dispositivos fotovoltaicos	17
III.6. Espectroscopia de absorção e emissão.....	18
III.7. Estudos morfológicos	18
III.8. Ressonância magnética nuclear de fósforo (^{31}P RMN).....	19
IV. Resultados e discussão	20
IV.1. Propriedades fotovoltaicas	21
IV.2. Caracterização fotofísica em solução	24
IV. 3. Caracterização fotofísica de filmes	32
IV.4. Caracterização morfológica	34
IV.5. Ressonância magnética nuclear de fósforo (^{31}P RMN)	38
V. Conclusões e perspectivas	41
VI. Referências.....	44

Lista de Tabelas

Tabela 1. Parâmetros fotovoltaicos obtidos para células solares com P3HT, PCBM e/ou CdSe (iluminado sob 41 mW cm^{-2}) e PFT, PCBM e/ou CdSe (iluminado sob 100 mW cm^{-2}). São apresentados os valores médios e desvios de três células solares distintas..... 22

Tabela 2. Parâmetros fotovoltaicos obtidos para células solares com P3HT, PCBM e/ou CdSe (iluminado sob 41 mW cm^{-2}) com tratamento térmico (110°C , 10 min). São apresentados os valores médios e desvios de três células solares distintas. 24

Tabela 3. Variação do valor do máximo de absorção do P3HT em função das diferentes relações PCBM:CdSe nos filmes híbridos..... 33

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de células solares orgânicas de (a) dupla junção e de (b) heterojunção dispersa.....	8
Figura 2. Estrutura do P3HT, PFT, PCBM e imagens de HRTEM das nanopartículas de CdSe (com diâmetro preferencial de 4nm) recobertas por TOPO utilizadas nesse trabalho.....	15
Figura 3. Esquema da montagem e caracterização fotovoltáica do dispositivo de heterojunção dispersa.....	18
Figura 4. Características J-V para células solares constituídas por P3HT, PCBM e/ou CdSe, com diferentes razões PCBM:CdSe (área ativa $\sim 0.1 \text{ cm}^2$; irradiação 41 mW cm^{-2}). Razão PCBM:CdSe : (—) 1:0, ($\square$) 0.75:0.25, (*) 1:1, (Δ) 0.25:0.75 e ($\bullet$) 0:1.....	21
Figura 5. Espectros de absorção de soluções de P3HT com a adição de (a) CdSe e (b) PCBM; e PFT com a adição de (c) CdSe e (d) PCBM.....	25
Figura 6. Esquema das diferentes interações dos polímeros P3HT e PFT com as nanopartículas de CdSe.....	26
Figura 7. Espectros de emissão de soluções de P3HT($\lambda_{exc}=450 \text{ nm}$) com a adição de (a) CdSe e (b) PCBM; e PFT($\lambda_{exc}=460 \text{ nm}$) com a adição de (c) CdSe e (d) PCBM.....	27
Figura 8. Supressão da emissão de soluções de P3HT ($\lambda_{exc}=450 \text{ nm}$) com a adição de (a) PCBM e (b) CdSe; e PFT($\lambda_{exc}=460 \text{ nm}$) com a adição de (c) PCBM e (d) CdSe.....	28

Figura 9. Espectros de (a) absorção e (c) emissão ($\lambda_{exc}=450$ nm) de soluções de P3HT+PCBM com a adição de CdSe ; e espectros de (b) absorção e (d) emissão ($\lambda_{exc}=450$ nm) de soluções de P3HT+CdSe com a adição de PCBM.....	30
Figura 10. Espectros de (a) absorção e (c) emissão ($\lambda_{exc}=460$ nm) de soluções de PFT+PCBM com a adição de CdSe ; e espectros de (b) absorção e (d) emissão ($\lambda_{exc}=460$ nm) de soluções de PFT+CdSe com a adição de PCBM.	31
Figura 11. Espectros de absorção de filmes híbridos contendo 50% em massa de P3HT e diferentes razões PCBM:CdSe.	32
Figura 12. Espectros de absorção de filmes híbridos contendo 50% em massa de P3HT e diferentes razões PCBM:CdSe com aquecimento (110°C, 10 min). ...	34
Figura 13. Imagem dos filmes de P3HT com PCBM e/ou CdSe depositados sobre ITO/PEDOT:PSS. As figuras à esquerda apresentam área de varredura de 2,5 μ m x 2,5 μ m e as figuras à direita, 1 μ m x 1 μ m.	35
Figura 14. Imagens de microscopia óptica obtidas com aumentos de 40000 vezes, para os filmes P3HT com PCBM e/ou CdSe.	37
Figura 15. ^{31}P RMN (400 MHz) demonstrando o deslocamento químico para o fósforo presente no TOPO, que recobre as nanopartículas de CdSe, para as dispersões de (a) CdSe e da (b) mistura CdSe-P3HT (b), em CDCl_3	39

Lista de Abreviaturas e Símbolos

AFM (*Atomic Force Microscopy*) - Microscopia de força atômica
FF (*Fill Factor*) - preenchimento
HOMO (*High Occupied Molecular Orbital*) - Orbital molecular ocupado de maior energia
HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) - Microscopia eletrônica de alta resolução
IEA (*International Energy Agency*) – Agência Internacional de Energia
ITO (*Indium Tin Oxide*) - Óxido de índio dopado com estanho
IPCE - *incident photon-to-current efficiency*
Jsc (*Short Circuit Current*) - Corrente de curto circuito
J-V - Curva corrente-potencial
Ksv - Constante de Stern-Volmer
P3HT - Poli(3-hexiltiofeno)
PCBM - 1-(3-metoxycarbonil)-propil-1-1-fenil (6,6)metanofulereno
PEDOT:PSS - Poli(3,4-etilenodioxítiofeno): poliestireno sulfonado
PFT - Poli(9,9-*n*-dihexil-2,7-fluorenilenovinileno-alt-2,5-tiofenilenovinileno)
RMN – Ressonância magnética nuclear
PPV - Poli(p-fenileno-vinileno)
THF- tetraidrofurano
TOP (*trioctylphosphine*) - trioctilfosfina
TOPO (*trioctylphosphine oxide*) - óxido de trioctilfosfina
Voc (*Open Circuit Voltage*) - Potencial de circuito aberto
 λ_{exc} - Comprimento de onda de excitação
 $\lambda_{máx}$ - Comprimento de onda de absorção máxima
 η - eficiência

I. Introdução

I.1. Introdução geral

A produção de energia está diretamente relacionada ao desenvolvimento, fator primordial objetivado por todas as economias. Assim, os combustíveis fósseis e a eletricidade constituem a base para o desenvolvimento tecnológico e para o atendimento das necessidades humanas.

De acordo com a Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency*, IEA), a oferta mundial de energia em 2004 foi de aproximadamente 11 bilhões de toneladas equivalentes de petróleo, enquanto o consumo final mundial de energia foi de cerca de 7,6 bilhões de toneladas equivalentes de petróleo. Estima-se que a demanda projetada de energia no mundo aumente 1,7% ao ano até 2030, quando alcançará 15,3 bilhões de toneladas equivalentes de petróleo por ano.

A oferta mundial de energia (energia primária) está distribuída por fonte energética do seguinte modo: petróleo (34,3%), carvão mineral (25,1%), gás natural (20,9%), energias renováveis (10,6%), nuclear (6,5%), hidráulica (2,2%) e outras (0,4%). Já o consumo final é distribuído da seguinte maneira: derivados do petróleo (42,3%), eletricidade (16,2%), gás natural (16,0%), energias renováveis (13,7%), carvão mineral (8,4%) e outras (3,5%). O petróleo deverá permanecer como a principal fonte de energia mundial até que haja restrição de oferta, após atingir o pico de produção mundial. Quanto à energia elétrica, que corresponde a 16,2% do consumo mundial final de energia, contribuem para sua geração várias fontes de energias primárias, na seguinte proporção: 39,8% de carvão mineral; 19,6% de gás natural; 16,1% de energia hidráulica; 15,7% de energia nuclear; 6,7% de petróleo e 2,1% de outras fontes energéticas¹.

A escassez de recursos energéticos é um dos temas mais preocupantes nos dias de hoje e a substituição das energias poluentes por energias limpas e que causem menores danos ao ambiente é um dos focos da sustentabilidade no mundo.

O cenário contemporâneo caminha para países cada vez mais temerosos com os impactos negativos dos combustíveis fósseis sobre o clima. O desenvolvimento de tecnologias para utilização de energias renováveis e para o tratamento e utilização dos

resíduos é o grande desafio para as nações. De um lado, existe a pressão pelo aumento do desenvolvimento e, do outro, para que esse aumento não provoque a destruição do meio ambiente.

A maior parte da energia utilizada pelas residências brasileiras atualmente provém das hidrelétricas, aproximadamente 84%. Porém, nota-se que o aumento da participação de fontes renováveis na matriz energética nacional está ocorrendo de gradualmente, e que elas são de extrema importância tanto para a economia quanto para o ambiente. Desta forma, abre-se a possibilidade de um grande mercado a ser explorado ao passo que o sistema de geração atual aproxima-se de seu limite de produção, fato este agravado pela dificuldade de se obter licenças ambientais para a construção de novas usinas, uma vez que a construção dos reservatórios afeta os ecossistemas dos rios, além de suas estruturas serem grandes e de elevado custo².

Dessa forma, a energia solar apresenta-se como uma das soluções considerada ecologicamente viável, por ser uma energia renovável e que apresenta baixo impacto ambiental. Os grandes entraves para sua utilização são: altos custos das tecnologias existentes para a conversão de energia solar e ausência de uma política de incentivo adequada.

O Brasil possui uma grande vantagem na utilização desta fonte: sua posição geográfica. Estudos demonstram que o Brasil recebe, anualmente, uma quantidade de energia equivalente a 15 trilhões de MWh³. Isso é 50 mil vezes mais do que o consumo nacional de energia elétrica registrado no Brasil em 1999.

Atualmente, a maioria dos dispositivos fotovoltaicos disponíveis comercialmente é fabricada com silício cristalino. Rendimentos na eficiência de conversão superiores a 40% já foram reportados utilizando esse material⁴. No entanto, as células solares baseadas no silício cristalino apresentam um alto custo de produção, se tornando uma fonte de energia economicamente inviável em relação às fontes energéticas convencionais⁵.

Diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de tornar a energia solar competitiva com as tecnologias energéticas atuais. Exemplos de tecnologias nesse sentido são as células de TiO₂/corante e as células solares orgânicas^{5,15}.

I.2. Células solares orgânicas

As células solares orgânicas baseiam-se na utilização de um semicondutor orgânico que é responsável pela absorção de luz, geração, separação e transporte de cargas. Dentre os semicondutores orgânicos destacam-se polímeros condutores, fulerenos, nanotubos de carbono, porfirinas, entre outros.

Polímeros são moléculas orgânicas com estrutura de cadeias longas formadas pela repetição de unidade mais simples, conhecidas como monômeros. No passado, imaginava-se que os polímeros eram necessariamente isolantes. Isso começou a mudar em 1977 quando H. Shirakawa, A. J. Heeger e A. G. MacDiarmid descobriram que o poliacetileno dopado com iodo tornava-se condutor⁶. A partir daí, compostos orgânicos conjugados têm sido estudados e apresentam inúmeras aplicações optoeletrônicas.

Os polímeros condutores são constituídos de uma extensa rede em que há a alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono ao longo da cadeia. Processos de oxirredução, dopagem-desdopagem, da cadeia polimérica possibilitam que o polímero passe de isolante para condutor⁷. Isso ocorre pelo fato de que íons são transportados na matriz polimérica de modo a compensar cargas geradas na dopagem do polímero.

Uma explicação inicial para a condutividade elétrica dos polímeros condutores foi baseada no modelo de bandas, de modo análogo aos semicondutores inorgânicos. Nos polímeros condutores, a interação entre os orbitais π , fazem com que os elétrons fiquem totalmente deslocalizados na cadeia. Com isso, surge uma distribuição contínua de estados e o resultado da interação entre sistemas produz bandas contínuas. A diferença de energia entre os valores da banda de valência e a banda de condução fornece o valor de energia da banda proibida do material (*band gap*). Nesse sentido, os polímeros condutores são conhecidos como semicondutores orgânicos⁸.

Um dos polímeros condutores mais utilizados em células solares é o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), com estrutura regioregular. Esse polímero é considerado um eficiente transportador de buracos, já que apresenta elevada mobilidade de cargas

positivas^{9,10,15}. No entanto, para apresentar essa alta mobilidade de cargas, o P3HT deve apresentar elevado grau de pureza e regioregularidade.

Kroto *et al.*¹¹, em 1985, foram os primeiros a comprovar experimentalmente a existência do *buckminsterfullerene* C₆₀. Esta molécula, composta por 20 hexágonos e 12 pentágonos, assemelha-se com uma bola futebol e apresenta um diâmetro de aproximadamente 7 Å. Essa nova classe de compostos foi denominada de fulerenos em homenagem ao arquiteto B. Fuller, que utilizava formas geométricas semelhantes em seus projetos arquitetônicos. A descoberta dos fulerenos rendeu aos pesquisadores H. W. Kroto, R. F. Curl e R. E. Smalley o prêmio Nobel de Química em 1996.

Em 1990, Krätschmer *et al.*¹², desenvolveram um método de síntese no qual era possível a obtenção de moléculas de C₆₀ em quantidades macroscópicas. Esse fato proporcionou o desenvolvimento de inúmeros estudos baseados nas propriedades físico-químicas dessa “nova” forma alotrópica do carbono.

A molécula de C₆₀, embora rica em elétrons, apresenta elevada afinidade eletrônica, sendo capaz de receber reversivelmente até seis elétrons.

Um dos principais problemas relacionados à utilização da molécula de C₆₀ está relacionado à baixa solubilidade em inúmeros solventes. Nesse contexto, surgem algumas alternativas, tais como a funcionalização ou complexação de fulerenos, por exemplo.

A molécula de PCBM, 1-(3-metoxycarbonil)-propil-1-1-fenil (6,6)metanofulereo, é amplamente utilizada em dispositivos fotovoltaicos. Este derivado apresenta solubilidade em vários solventes e é um efetivo transportador de elétrons em células solares orgânicas.

Células solares orgânicas apresentam-se como uma alternativa promissora para conversão de energia solar a baixo custo^{13,14,15}. Muitos desses dispositivos são produzidos pela mistura de um polímero condutor e um derivado fulereo. O polímero condutor atua como absorvedor de luz, doador de elétrons e transportador de buracos, enquanto o fulereo atua como transportador e aceitador de elétrons^{16,17,18,19,20}.

O mecanismo de geração de cargas em células solares orgânicas difere consideravelmente das células fotovoltaicas baseadas em semicondutores inorgânicos. Nos semicondutores inorgânicos, após a absorção de luz com energia maior que a

diferença entre suas bandas de valência e condução, são formados pares elétron-buraco livres.

A absorção de luz maior que o *band gap* nos semicondutores orgânicos leva à formação de pares elétron-buraco coulombicamente ligados, conhecidos como éxcitons. Para formação de corrente elétrica, é necessário que ocorra a dissociação desses éxcitons em cargas livres, possibilitando que estas possam ser coletadas pelos eletrodos. A dissociação de éxcitons ocorre em regiões de elevado campo elétrico, encontradas, geralmente, em interfaces metal/semicondutor ou de materiais com diferentes afinidades eletrônicas²¹.

O éxciton formado nos semicondutores orgânicos apresenta elevada energia de ligação devido a sua baixa constante dielétrica e às interações fracas entre as cadeias poliméricas. Já nos semicondutores inorgânicos, a elevada constante dielétrica proporciona a geração de portadores de carga praticamente livres após a absorção de luz²².

Entre os semicondutores orgânicos, destacam-se os polímeros intrinsecamente condutores e oligômeros, corantes, porfirinas e ftalocianinas, compostos de carbono como fulerenos (C₆₀) e nanotubos de carbono, etc. Esses compostos apresentam estruturas baseadas em sistemas π conjugados, que apresentam todas as características eletrônicas essenciais dos materiais orgânicos: absorção e emissão de luz, geração e transporte de carga.

O comprimento de difusão do éxciton em polímeros conjugados é muito pequeno, aproximadamente 10 a 20 nm. Assim, apenas os éxcitons gerados nesses poucos nanômetros são dissociados. Com isso, surgiram estudos baseados no desenvolvimento de dispositivos de heterojunção dispersa, em que materiais de diferentes afinidades eletrônicas e potenciais de ionização são misturados de modo a formar uma rede interpenetrante²³.

O transporte de cargas em semicondutores orgânicos é realizado através de “saltos” entre estados localizados da cadeia polimérica originados pelos elétrons π , e não através do transporte em uma banda contínua, como acontece nos semicondutores inorgânicos. Devido a esse tipo de transporte, a mobilidade de cargas nos semicondutores orgânicos é baixa²⁴.

As primeiras células solares orgânicas baseavam-se na utilização de uma monocamada de um material orgânico entre dois eletrodos com diferentes funções trabalho. Esses dispositivos apresentavam eficiências que variavam entre 10^{-3} e $10^{-2}\%$ ²⁵. Em 1986, surgiram as primeiras células solares orgânicas em bicamadas. Essas células consistiam em camadas de materiais com diferentes afinidades eletrônicas e potenciais de ionização. Esse tipo de dispositivo apresentava baixa eficiência, em torno de 1%, utilizando-se uma ftalocianina e um derivado de perileno²⁶. Isso pode ser explicado pelo fato de que somente na interface entre os dois materiais é que ocorre a dissociação dos éxcitons. Com isso, os éxcitons gerados fora da interface rapidamente recombinam-se, diminuindo drasticamente a geração de carga.

Um fato primordial para o desenvolvimento de dispositivos com valores de eficiência mais elevados foi a descoberta da transferência fotoinduzida de elétrons de um derivado de poli(p-fenileno-vinileno) (PPV) para uma molécula de buckminsterfulereno C_{60} ²⁷. O processo de transferência eletrônica é muito rápido, na ordem de fentossegundos, enquanto o processo de recombinação de cargas é lento^{28,29}.

Posteriormente, descobriu-se que a eficiência dessas células poderia ser ampliada, em várias ordens de grandeza, pela simples mistura desses dois materiais. Surge assim, o conceito de heterojunção dispersa. Nesse tipo de dispositivo, há a formação de uma rede interpenetrante, em escala nanométrica, entre materiais doadores e receptores de elétrons. A diferença entre as afinidades eletrônicas dos materiais gera a força motriz necessária para que haja a separação dos éxcitons fotogerados. Com isso, o material com maior afinidade eletrônica recebe elétrons, enquanto os buracos são aceitos pelo material com baixo potencial de ionização. A mistura nanométrica entre os materiais também dificulta a recombinação dos éxcitons fotogerados, já que dessa forma há interfaces distribuídas por todo o material, permitindo que ocorra a dissociação antes de se recombinarem³⁰.

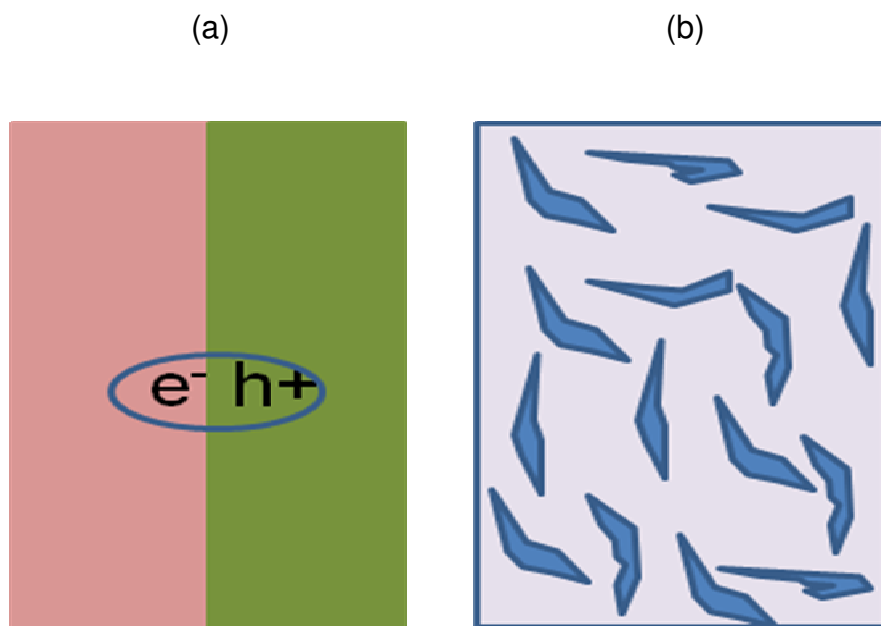


Figura 1. Esquema de células solares orgânicas de (a) dupla junção e de (b) heterojunção dispersa.

Os dispositivos baseados no conceito de heterojunção dispersa podem ter sua eficiência limitada pela formação de domínios isolados, que ocorrem devido à rápida secagem da solução do compósito. O processo cinético de segregação de fases que ocorre na formação do filme pode produzir domínios que atuam como armadilhas para os portadores de carga, impedindo a coleta pelos eletrodos³¹.

Uma alternativa para atenuar esse problema seria a estruturação de componentes verticalmente alinhados, por meio de *rods*, *tetrapods* ou poros com diâmetros menores que o comprimento de difusão do éxciton³².

Atualmente, o melhor resultado de eficiência para células solares orgânicas é de 8,3%, obtido pela Konarka Technologies, Inc.^{33,34}. Esses dispositivos destacam-se pela possibilidade de deposição em substratos flexíveis, transparência, diversidade em cores e uso de materiais recicláveis, além do baixo custo^{35,36,37}.

No entanto, há alguns fatores que limitam a eficiência das células solares orgânicas, tais como³²:

- Baixa absorção de luz pela camada ativa na região acima de 500 nm.
- Expressiva recombinação de elétrons e buraco, pela formação de domínios isolados.

- Baixa mobilidade de cargas devido à estrutura desordenada dos semicondutores orgânicos, os transportes de cargas são realizados através de saltos entre estados localizados.
- Dificuldade de controle da camada ativa.

I.3. Células solares híbridas

Inúmeros são os trabalhos relacionados à utilização de nanopartículas nas mais diversas aplicações. Um dos aspectos interessantes das nanopartículas relaciona-se ao fato de que suas propriedades ópticas são altamente dependentes do tamanho e forma dos cristais. O ouro, em filmes finos, reflete a cor azul. Essa coloração pode mudar gradativamente até atingir o vermelho, conforme o tamanho das nanopartículas é reduzido³⁸.

Com isso, surge a possibilidade de se obter nanopartículas com propriedades desejadas de acordo com a aplicação. Com a redução do tamanho da nanopartícula, ocorre o aumento da energia do *band gap* e, conseqüentemente, o espectro de absorção desloca-se para menores comprimentos de onda³⁹.

Algumas das propriedades das nanopartículas inorgânicas que são afetadas pelo tamanho são: absorção, emissão, propriedades mecânicas, catalíticas e magnéticas, entre outras.

A formação de um éxciton em uma nanopartícula semicondutora esférica, que apresenta diâmetro igual ou menor que o raio de separação do éxciton, leva ao aprisionamento do par elétron-buraco no interior da nanopartícula. Atribui-se a essa nanopartícula o termo “*quantum dot*”, e é considerada uma estrutura do tipo 0D, já que o éxciton não possui mobilidade⁴⁰.

As nanopartículas podem apresentar ainda estruturas do tipo 1D, 2D e 3D, em função do grau de liberdade do éxciton formado. Assim, as nanopartículas podem se apresentar na forma de cilindros, fios, fibras, discos, tetrapods, etc.

Devido às limitações apresentadas pelas células solares orgânicas, diversos estudos têm sido realizados, principalmente, com o objetivo de aumentar a absorção de luz da camada ativa e melhorar o transporte de cargas. Nesse sentido, células solares

híbridas, baseadas na utilização de nanopartículas inorgânicas, apresentam-se como alternativas de grande interesse.

Zhou *et al.* utilizaram P3HT em associação com nanopartículas esféricas de CdSe (5,5 nm) e obtiveram dispositivos com até 2% de eficiência. Os resultados foram atribuídos ao fato de que a remoção de estabilizantes das nanopartículas melhora o processo de transferência de elétrons do P3HT para o CdSe e também o transporte de cargas entre as nanopartículas⁴¹.

Sun *et al.*⁴² reportaram dispositivos baseados na mistura entre o P3HT e *tetrapods* de CdSe que apresentaram eficiência de 2,8%. O melhor transporte de elétrons, perpendicularmente ao plano do filme, por esse tipo de estrutura seria responsável por esse desempenho.

Em outro trabalho, foram utilizadas nanoestruturas de CdSe (*tetrapods*) e um polímero de baixo *band gap* (PCPDTBT), obtendo-se dispositivos com eficiências de 3,2%, maior valor obtido para esse tipo de célula solar. Os dispositivos foram mantidos em uma câmara seca, em atmosfera de N₂, e após 3 meses ainda exibiam eficiências de aproximadamente 3%. Os bons resultados são atribuídos à característica de absorção do polímero e à contribuição dos *tetrapods* de CdSe no transporte de cargas⁴³.

O interesse na utilização de nanoestruturas, tais como *nanorods*, *nanowires*, *tetrapods*, etc., advém da possibilidade de obtenção de configurações em que há uma maior absorção de luz e transporte de cargas. Filmes finos podem ser produzidos com nanoestruturas verticalmente alinhadas, apresentando grande área superficial entre os materiais doadores e receptores, com um eficiente transporte de elétrons⁴⁴. O transporte direcional aos eletrodos, perpendicular ao plano do filme, possibilita uma maior eficiência no transporte de cargas, suprimindo os processos de recombinação.

A obtenção de filmes nanoestruturados a partir da decomposição de compostos organometálicos tem sido estudada. Células solares “invertidas” baseadas em camadas ativas de compósitos formados por polímeros e nanopartículas inorgânicas, P3HT e CdS, têm apresentado bons resultados, atingindo eficiências que excedem 2%^{45,46}.

Apesar dos resultados positivos quanto à utilização de nanopartículas inorgânicas em células solares poliméricas, há poucos trabalhos que investigam os

efeitos da incorporação de nanopartículas em sistemas polímero-fulereno. Kim e Carrol⁴⁷ observaram um aumento de 50 a 70% na eficiência de células solares, compostas pelo poli(3-octiltiofeno) (P3OT) e buckminsterfullerene (C_{60}), após a adição de nanopartículas de Ag e Au. Topp *et al.*⁴⁸ reportaram que a adição de nanopartículas de Au à camada ativa de dispositivos baseados na mistura P3HT/PCBM promovem uma redução na eficiência destes dispositivos, que foi atribuída à baixa mobilidade de buracos devido à desordem da fase polimérica.

Recentemente, o grupo do Professor A. J. Heeger observou o incremento nos valores de fotocorrente (J_{sc}) e IPCE (*incident photon-to-current efficiency*) na inserção de nanopartículas de ouro (70 nm) em células solares baseadas na mistura polímero-fulereno. A melhora no desempenho dos dispositivos foi atribuída ao aumento da absorção de luz pela camada ativa, devido ao espalhamento de luz proporcionado por essas “grandes” nanopartículas de ouro⁴⁹.

de Freitas *et al.*⁵⁰ investigaram células solares híbridas baseadas em um sistema ternário composto pelo polímero poli(9,9-*n*-dihexil-2,7-fluorenilenovinileno-alt-2,5-tiofenilenovinileno) (PFT), PCBM e nanopartículas de CdSe. Os melhores resultados de eficiência e fotocorrente foram encontrados para o sistema em que a quantidade de polímero PFT foi mantida em 20% (em massa) e a relação entre CdSe e PCBM era de 1:1 (em massa). A melhora nos resultados foi atribuída ao aumento de absorção de luz após a adição das nanopartículas associada com uma nanomorfologia mais adequada da camada ativa.

Neste trabalho, os efeitos da adição de nanopartículas de CdSe ao sistema P3HT/PCBM são avaliados. Os resultados são discutidos e comparados ao sistema PFT/PCBM/CdSe previamente estudado⁵⁰.

II. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi a realização de estudos fotofísicos de sistemas polímero-fulereno e nanopartículas de CdSe e o desenvolvimento de células solares baseadas nesses sistemas.

Os objetivos específicos foram então divididos em:

- Estudos fotofísicos em solução e em filmes de sistemas envolvendo o polímero P3HT, o derivado de fullereno PCBM e nanopartículas de CdSe.
- Estudos fotofísicos em solução de sistemas envolvendo o polímero PFT, o derivado de fullereno PCBM e nanopartículas de CdSe.
- Montagem e caracterização de células baseadas na mistura P3HT, PCBM e CdSe.
- Correlacionar os dados obtidos com os dados previamente reportados para células solares híbridas compostas pelo sistema PFT/PCBM/CdSe.

III. Parte Experimental

III.1. Materiais

Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e 1-(3-metoxicarbonil)-propil-1-1-fenil (6,6)metanofulereño (PCBM) foram adquiridos da Rieke Metals e Nano-C Inc., respectivamente. Estes materiais foram utilizados sem nenhuma purificação prévia. As nanopartículas de CdSe⁵⁰ e o polímero poli(9,9-*n*-dihexil-2,7-fluorenilenovinileno-alt-2,5-tiofenilenovinileno) (PFT)¹⁹ utilizados neste trabalho foram cedidos pela Dra. Jilian N. de Freitas e pelo grupo da Profa. Leni C. Akcelrud, respectivamente. A Figura abaixo mostra suas estruturas, bem como imagens da amostra de CdSe.

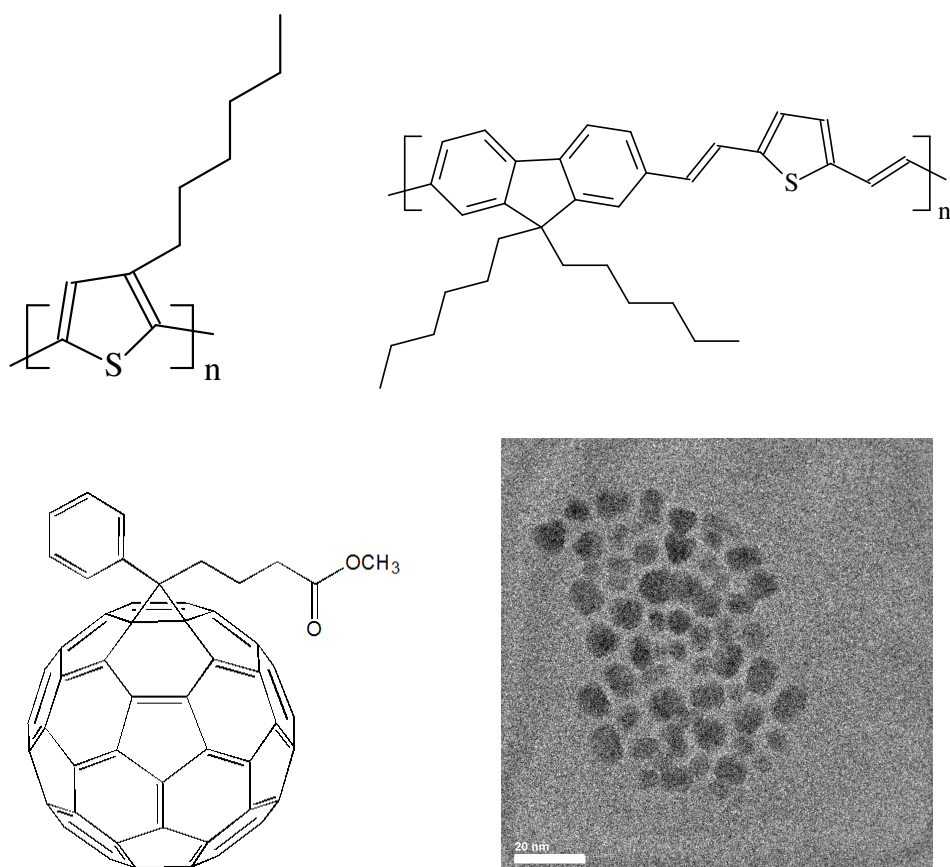


Figura 2. Estrutura do P3HT, PFT, PCBM e imagens de HRTEM das nanopartículas de CdSe (com diâmetro preferencial de 4nm) recobertas por TOPO utilizadas nesse trabalho.

III.2. Preparação de soluções para estudos fotofísicos

Para a realização de estudos fotofísicos, soluções de P3HT e PFT ($0,025 \text{ mg mL}^{-1}$) foram preparadas dissolvendo-se estes polímeros em clorobenzeno sob agitação por 24h. PCBM foi dissolvido em clorobenzeno resultando em soluções de 1 mg mL^{-1} . Nanopartículas de CdSe foram dispersas em clorobenzeno na concentração de 1 mg mL^{-1} .

III.3. Preparação de soluções para obtenção de filmes

Foram preparadas soluções, em clorobenzeno, contendo uma quantidade fixa de P3HT (8 mg mL^{-1}) e 50% em massa de PCBM e/ou CdSe, em que a razão PCBM:CdSe foi variada. Filmes destes nanocompósitos, sem e com tratamento (110°C , 10min) foram preparados por spin-coating (1500 rpm, 60s).

III.4. Preparação dos substratos para a deposição de filmes

Os substratos condutores (ITO, óxido de índio dopado com estanho) foram cortados nas dimensões de $2,5 \times 1,5 \text{ cm}$. Foi então realizado o processo de *etching* químico de uma das partes do substrato para a remoção da parte condutora para que não ocorresse curto-circuito quando se depositasse o outro contato que é o alumínio metálico.

O *etching* químico foi realizado a partir da adição de uma suspensão em água de zinco metálico sobre a parte do vidro a ser corroído, com auxílio de um pincel. A parte do substrato que não sofreu a corrosão foi protegida com esmalte comum. O substrato foi então mergulhado em uma solução HCl/H₂O 50% (v/v) e depois lavado com água destilada. Os substratos foram então limpos com água e detergente, acetona, isopropanol, etanol e água deionizada sempre com o uso do banho de ultrassom.

III.5. Preparação de filmes e dispositivos fotovoltaicos

Uma solução de poli(3,4-etilenodioxitiofeno): poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS) em água (Aldrich) foi filtrada e depositada sobre os substratos condutores através da técnica de *spin-coating*. As condições de deposição foram de 1500 rpm durante 60 s a temperatura ambiente. A camada de PEDOT:PSS tem com finalidade ajustar a função trabalho do ITO e melhorar o contato ôhmico diminuindo a resistência da passagem de carga (nesse caso, buracos).

O filme de PEDOT:PSS é então removido da parte onde se realizou o *etching* químico, e os substratos são colocados em uma chapa de aquecimento, a 150 °C por 10 min, para remoção de água.

Posteriormente, iniciou-se a deposição das soluções, por *spin-coating*, contendo polímero, fulereno e nanopartículas de CdSe. As condições de deposição foram 1500 rpm por 60s, originando filmes com espessuras entre 100 e 150 nm..

Sobre a camada ativa depositada foi evaporado termicamente um filme de alumínio de aproximadamente 70 nm, em sistema de alto vácuo em uma Evaporadora térmica Gera Mecânica Fina. Um esquema do dispositivo é apresentado na Figura 2 e com a seguinte configuração: ITO/PEDOT:PSS/Camada ativa/Al, em que a camada ativa foi composta pelos sistemas P3HT/PCBM/CdSe. A área ativa dos dispositivos foi de aproximadamente 0,1 cm².

O contato metálico (Al, catodo) é então conectado ao pólo negativo e o contato de ITO (anodo) é conectado ao pólo positivo de um potenciostato. Curvas de corrente-potencial (J-V) foram medidas. Os dispositivos foram sempre irradiados através do contato de ITO.

As curvas J-V foram obtidas sob irradiação policromática em um simulador solar Oriel 150 W e um potenciostato Autolab PGSTAT 10 com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. As caracterizações foram feitas com irradiação de luz policromática com intensidade de 41 mW cm⁻².

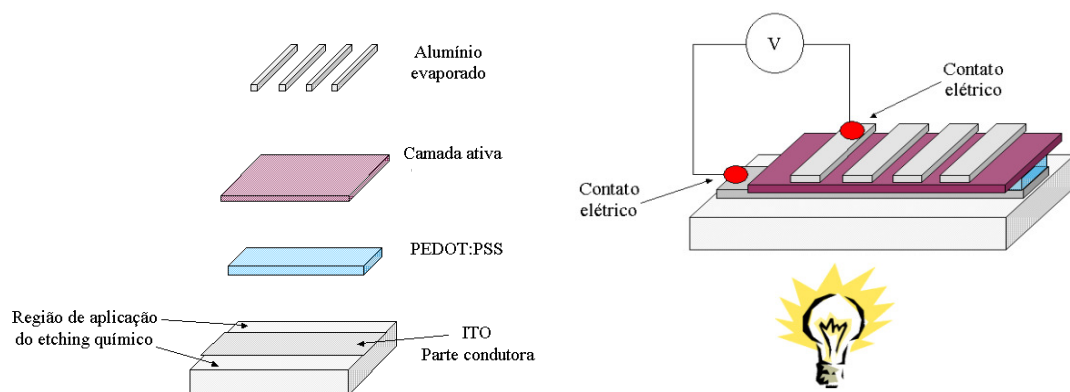


Figura 3. Esquema da montagem e caracterização fotovoltáica do dispositivo de heterojunção dispersa.

III.6. Espectroscopia de absorção e emissão

Espectros de absorção de filmes contendo uma quantidade fixa de P3HT e variadas relações PCBM:CdSe, depositados sobre substrato de ITO/PEDOT:PSS, foram obtidos com um espectrofotômetro HP 8452A Diode Array. Soluções de P3HT e PFT ($0,025 \text{ mg L}^{-1}$) em clorobenzeno foram colocadas em uma cubeta de quartzo e foram realizadas medidas de absorção e emissão, antes e após a adição de PCBM e/ou CdSe. As medidas de emissão foram obtidas com um espectrofluorímetro ISS Photon Counting.

Foram também avaliados sistemas ternários, em que a concentração de polímero e PCBM eram mantidas constantes e variadas as adições de CdSe. Posteriormente, foi realizado um experimento semelhante em que a concentração de polímero e CdSe eram mantidas constantes e adicionadas diversas alíquotas de PCBM.

III.7. Estudos morfológicos

A morfologia dos filmes, depositados em substratos de ITO/PEDOT:PSS, foi avaliada por um microscópio de força atômica (AFM) Agilent Pico Scan 5500 operando em modo contato.

III.8. Ressonância magnética nuclear de fósforo (^{31}P RMN)

As nanopartículas de CdSe, recobertas com óxido de trioctilfosfina (TOPO), foram analisadas por ressonância magnética nuclear de fósforo (^{31}P RMN), a partir de dispersões de CdSe e da mistura CdSe P3HT em clorofórmio deuterado. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Bruker operado a 400 MHz.

IV. Resultados e discussão

IV.1. Propriedades fotovoltaicas

Na Figura 4 são demonstrados os comportamentos das curvas J-V para dispositivos fotovoltaicos contendo P3HT/PCBM/CdSe, em que a quantidade de polímero foi mantida em 50% em massa e para os outros 50% foi variada a relação PCBM/CdSe. A Tabela 1 apresenta o desempenho desses dispositivos.

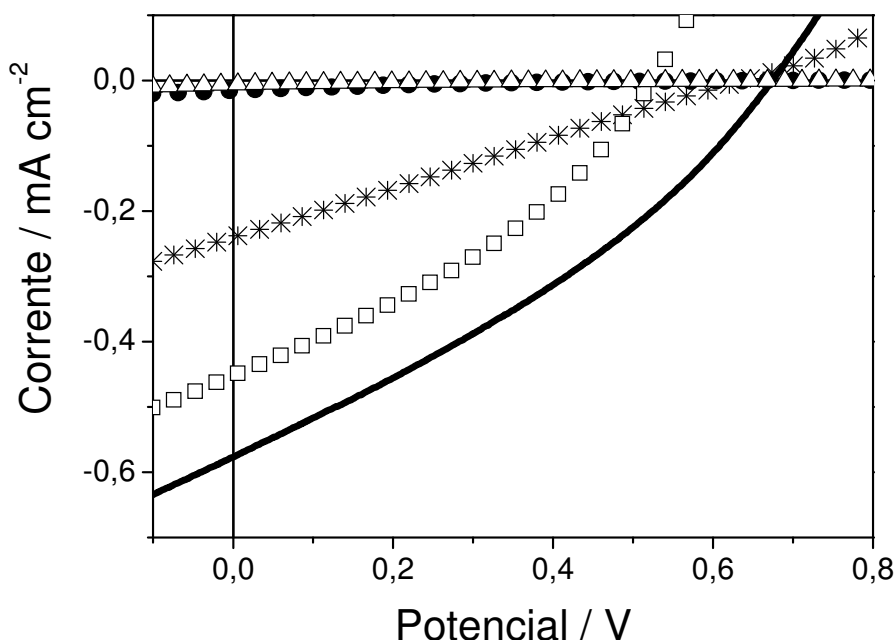


Figura 4. Características J-V para células solares constituídas por P3HT, PCBM e/ou CdSe, com diferentes razões PCBM:CdSe (área ativa $\sim 0.1 \text{ cm}^2$; irradiação 41 mW cm^{-2}). Razão PCBM:CdSe : (—) 1:0, ($\square$) 0.75:0.25, (*) 1:1, (Δ) 0.25:0.75 e ($\bullet$) 0:1.

Tabela 1. Parâmetros fotovoltaicos obtidos para células solares com P3HT, PCBM e/ou CdSe (iluminado sob 41 mW cm^{-2}) e PFT, PCBM e/ou CdSe (iluminado sob 100 mW cm^{-2}). São apresentados os valores médios e desvios de três células solares distintas.

PCBM:CdSe (% em massa)	$J_{sc} \text{ (mA cm}^{-2}\text{)}$	$V_{oc} \text{ (V)}$	FF	$\eta \text{ (%)}$
1:0	$0,54 \pm 0,03$	$0,64 \pm 0,06$	$0,32 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,04$
0,75:0,25	$0,47 \pm 0,06$	$0,51 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,02$
1:1	$0,22 \pm 0,04$	$0,61 \pm 0,06$	$0,25 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,03$
0,25:0,75	$0,005 \pm 0,002$	$0,61 \pm 0,12$	$0,14 \pm 0,03$	$0,001 \pm 0,001$
0:1	$0,008 \pm 0,002$	$0,59 \pm 0,07$	$0,15 \pm 0,02$	$0,002 \pm 0,001$

De modo geral, observa-se que a adição de CdSe ao sistema P3HT/PCBM promove a redução dos valores de fotocorrente (J_{sc}). Este fato não era esperado se comparado com o sistema com o PFT, onde foi observado que o aumento na concentração de CdSe possibilitou um aumento na absorção de luz.

Não é observada uma clara tendência nos valores de potencial de circuito aberto (V_{oc}) e dos fatores de preenchimento (FF). A primeira adição de CdSe proporciona a redução do V_{oc} e as adições seguintes levam ao aumento do V_{oc} .

Para o sistema PFT/PCBM, de Freitas *et al.*⁵⁰ observaram o aumento de J_{sc} e V_{oc} após a incorporação de certas quantidades de CdSe. Os melhores resultados de fotocorrente e eficiência foram obtidos para o sistema em que a quantidade de polímero foi mantida em 20%, em massa, e a relação PCBM/CdSe era de 1:1 em massa. A melhora na eficiência dos dispositivos foi associada ao aumento de absorção de luz pela camada ativa após a adição das nanopartículas e obtenção de uma nanomorfologia mais adequada, em que uma rede de percolação é mais facilmente atingida.

Comparando a tendência, há uma diferença clara no comportamento dos dispositivos quando o PFT é substituído pelo P3HT. No sistema P3HT/PCBM/CdSe, é possível que a redução nos valores de fotocorrente e eficiência em função da adição de CdSe possa estar associada à formação de um complexo P3HT–CdSe, como detalhado

nos estudos de absorção e emissão. No estado excitado, elétrons podem ser transferidos para o CdSe. Como as nanopartículas de CdSe não são boas transportadoras, os elétrons podem ser aprisionados em seus domínios, não sendo coletados pelos eletrodos.

Nessa perspectiva, somente o P3HT não complexado com o CdSe estaria livre para realizar uma transferência de elétrons efetiva com o PCBM, já que o CdSe atua como uma armadilha para grande parte dos elétrons provenientes do P3HT. No trabalho de Zhou *et al.*, células solares baseadas em uma camada ativa de P3HT em associação com nanopartículas esféricas de CdSe apresentaram eficiências de até 2%. Os resultados foram atribuídos ao fato de que a remoção de estabilizantes das nanopartículas melhora o processo de transferência de elétrons do P3HT para o CdSe e também o transporte de cargas entre as nanopartículas⁵¹. A remoção de estabilizantes da superfície das nanopartículas pode atuar na melhora do desempenho dos dispositivos. No entanto, esse processo reduz significativamente a capacidade de dispersão das nanopartículas em solventes orgânicos e pode ser prejudicial para a morfologia da camada ativa⁴⁵.

Como alternativa para melhorar o desempenho dos dispositivos contendo P3HT, investigou-se a aplicação de um tratamento térmico (*annealing*, 110°C, 10 min). Esse tipo de tratamento é usualmente empregado em células solares contendo P3HT e PCBM para aumentar a eficiência do dispositivo, pois permite uma reorganização dos domínios de polímero e fulereno na heterojunção dispersa, de forma a melhorar o transporte de cargas⁵².

O tratamento térmico dos filmes contendo a mistura do polímero P3HT, PCBM e CdSe, promoveu um aumento de J_{SC} e FF dos dispositivos em relação aos filmes sem aquecimento. No entanto, principalmente devido à redução em V_{OC} , segue-se a tendência de decréscimo na eficiência dos dispositivos e, em alguns casos, para valores inferiores aos apresentados pelos dispositivos sem tratamento térmico. Os parâmetros dos dispositivos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros fotovoltaicos obtidos para células solares com P3HT, PCBM e/ou CdSe (iluminado sob 41 mW cm^{-2}) com tratamento térmico (110°C , 10 min). São apresentados os valores médios e desvios de três células solares distintas.

PCBM:CdSe (% em massa)	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	η (%)
1:0	$0,78 \pm 0,17$	$0,32 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,01$
0.75:0.25	$0,68 \pm 0,06$	$0,35 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,02$
1:1	$0,29 \pm 0,05$	$0,43 \pm 0,00$	$0,32 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,02$
0.25:0.75	$0,004 \pm 0,001$	$0,22 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,01$	$0,001 \pm 0,000$
0:1	$0,008 \pm 0,003$	$0,73 \pm 0,19$	$0,17 \pm 0,02$	$0,006 \pm 0,004$

O tratamento térmico pode promover o fenômeno de separação de fases⁵² levando a formação de camadas de CdSe próximas aos eletrodos e contribuindo para a diminuição do desempenho dos dispositivos fotovoltaicos.

IV.2. Caracterização fotofísica em solução

Foram obtidos os espectros de absorção e emissão do polímero P3HT e PFT, em solução de clorobenzeno, antes e após a adição de diversas alíquotas de PCBM e CdSe (Figura 5). O polímero P3HT apresenta banda de absorção bem definida com máximo em torno de 450 nm e emissão máxima em 580 nm⁵⁴, correspondendo às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ ⁴⁸. Já o PFT apresenta absorção máxima em 460 nm¹⁹.

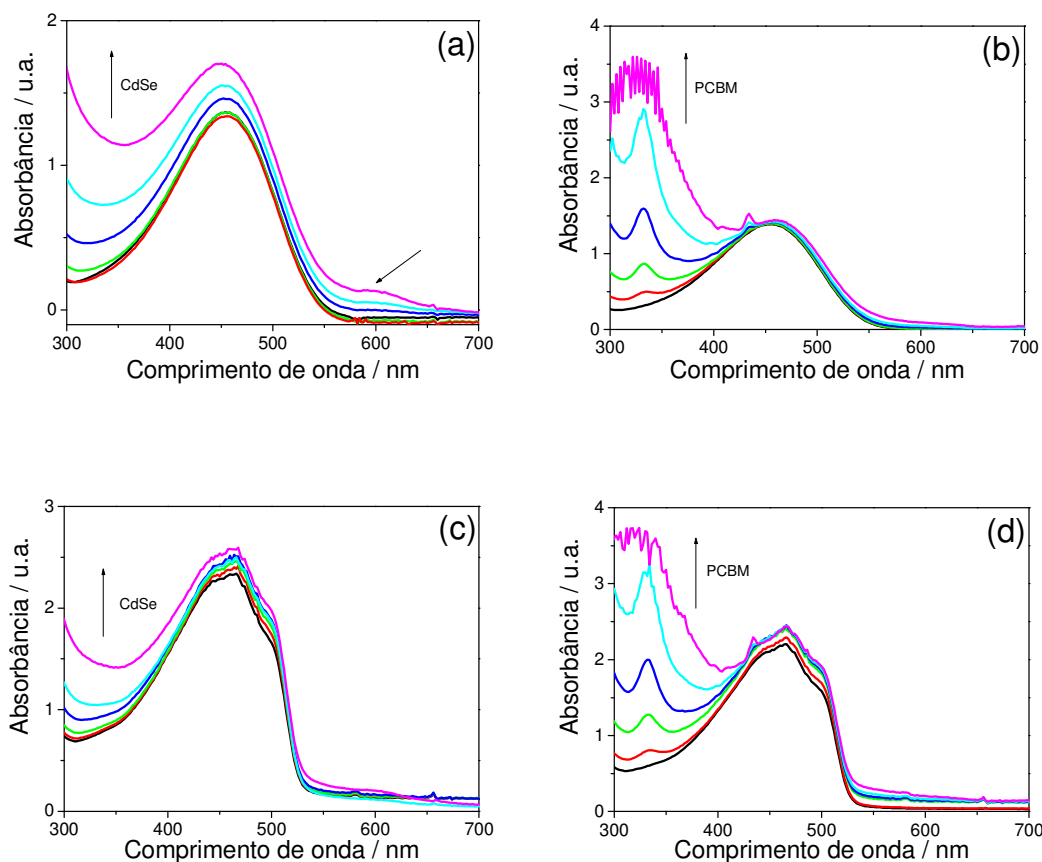


Figura 5. Espectros de absorção de soluções de P3HT com a adição de (a) CdSe e (b) PCBM; e PFT com a adição de (c) CdSe e (d) PCBM.

A adição de PCBM e nanopartículas de CdSe às soluções dos polímeros (P3HT e PFT) contribuem para o aumento da absorção de luz na região espectral abaixo de 400 nm. No entanto, os espectros de P3HT e PFT comportam-se diferentemente após as adições de CdSe. A adição de CdSe à solução de P3HT promove o aparecimento de uma banda em torno de 600 nm, banda que não é claramente observada nos ensaios envolvendo o PFT. Essa banda pode estar associada à formação de um complexo envolvendo o P3HT e o CdSe, que pode surgir através da interação entre átomos de enxofre do anel tiofênico do polímero e a superfície das nanopartículas⁵³.

Para o polímero PFT não é observada modificação significativa no comportamento do espectro na região de 600 nm após a adição das mesmas quantidades de CdSe utilizadas no experimento com o P3HT. Uma possível explicação

é que o P3HT apresenta um maior teor de anéis tiofênicos em relação ao PFT e isso possibilita que uma maior quantidade de átomos de enxofre interajam mais efetivamente com as nanopartículas de CdSe (Figura 6). Deve-se ressaltar que as nanopartículas de CdSe apresentam camadas de TOPO em sua superfície, sendo assim, acredita-se que a estereoquímica possua grande relevância na interação polímero-nanopartícula, privilegiando o P3HT.

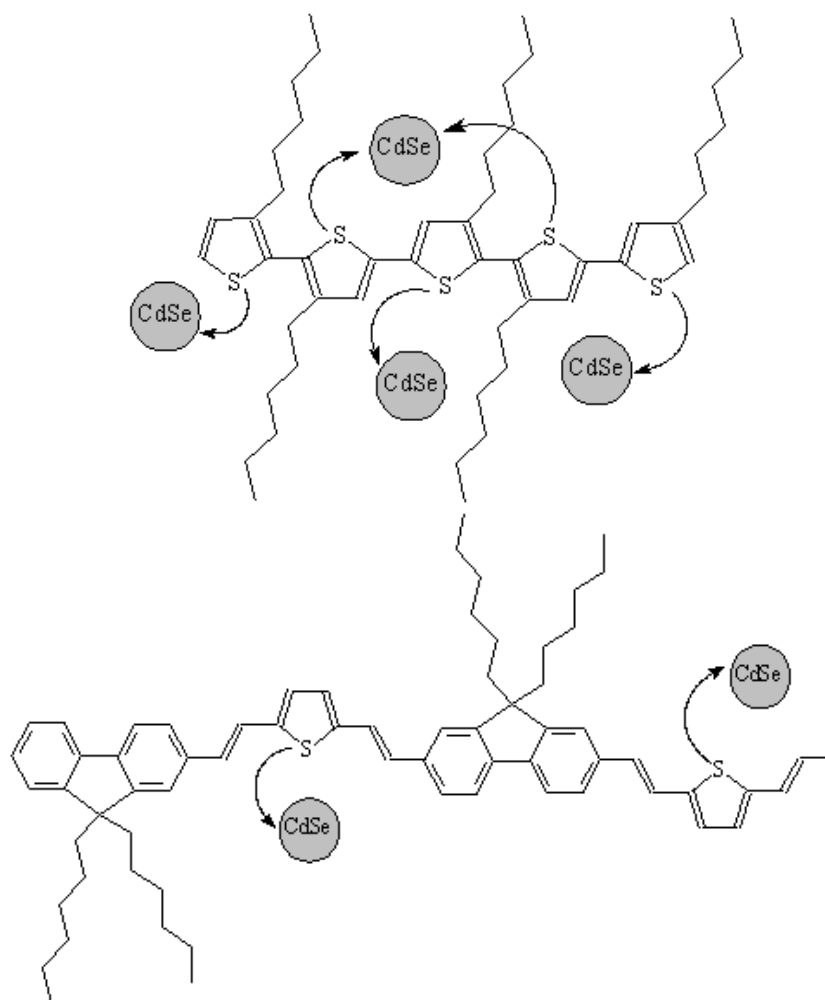


Figura 6. Esquema das diferentes interações dos polímeros P3HT e PFT com as nanopartículas de CdSe.

A supressão de emissão dos polímeros foi observada após a adição tanto da nanopartícula como do fulereno. Hu *et al.*⁵⁴ visualizaram a supressão da fluorescência do P3HT, em solução de THF, pelo PCBM. Esse fato foi atribuído a eficiente transferência de carga do P3HT para o PCBM, proporcionando um rápido decaimento não-radiativo do estado excitado. Em um trabalho de Tang *et al.*⁵⁵ foi identificada a redução na intensidade de fluorescência em função do acréscimo de CdSe, possivelmente, devido à atuação dos nanocristais como espécies aceitadoras de elétrons/buracos.

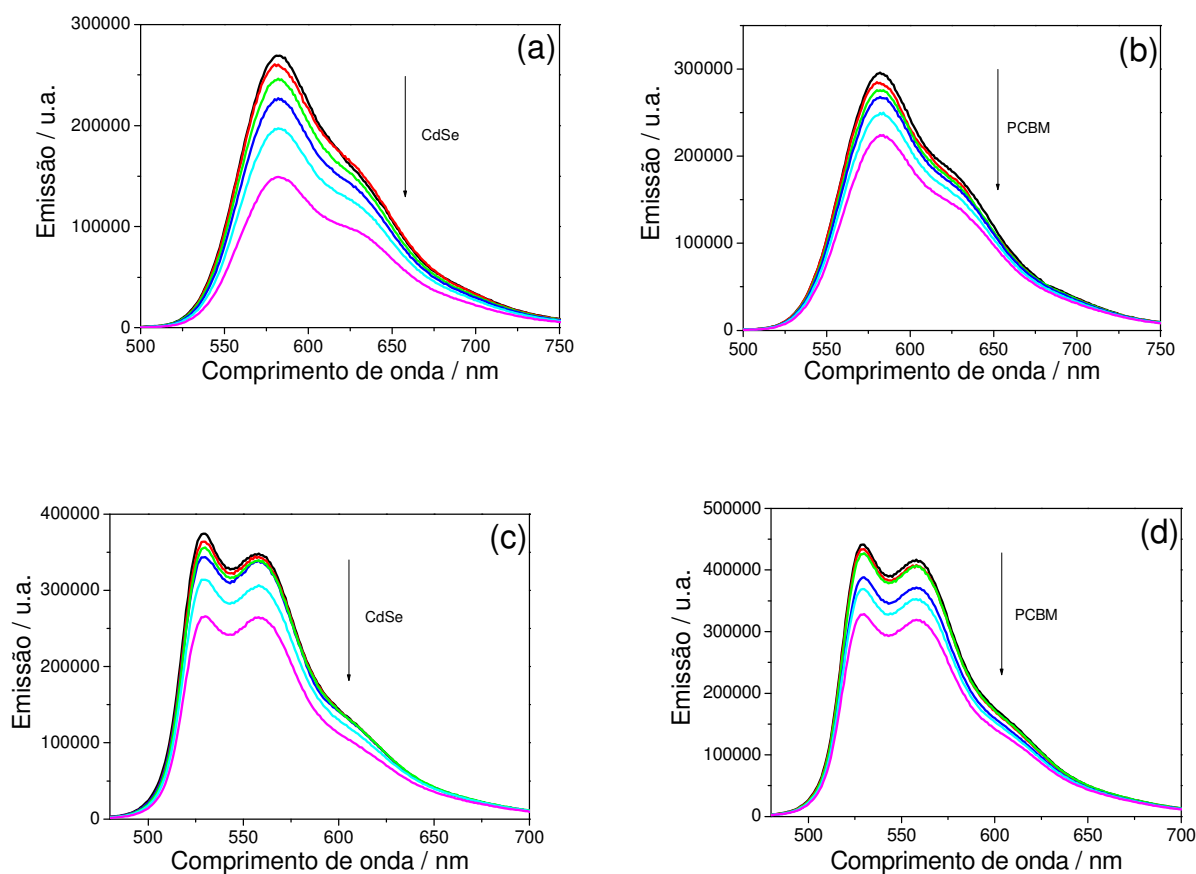


Figura 7. Espectros de emissão de soluções de P3HT($\lambda_{exc}=450$ nm) com a adição de (a) CdSe e (b) PCBM; e PFT($\lambda_{exc}=460$ nm) com a adição de (c) CdSe e (d) PCBM.

Com o objetivo de se determinar quantitativamente a supressão de fluorescência do polímero P3HT pela adição de PCBM e CdSe, foram calculadas as constantes de Stern-Volmer, K_{sv} , para esses dois agentes supressores. Para isso, utilizou-se a

equação 1, em que A_0 é a área subentendida pela curva de emissão do polímero sem a presença de agentes supressores, A_i é a área sob a curva após a adição de supressores e $[S]$ é a concentração do agente supressor⁵⁶.

$$A_0 / A_i = 1 + K_{sv} [S]$$

Equação 1

Com isso, através da obtenção de um gráfico A_0/A_i em função da concentração do agente supressor, pode-se determinar a constante K_{sv} , representada pelo coeficiente angular da reta. Os gráficos para as adições de PCBM e CdSe são apresentados na Figura 8.

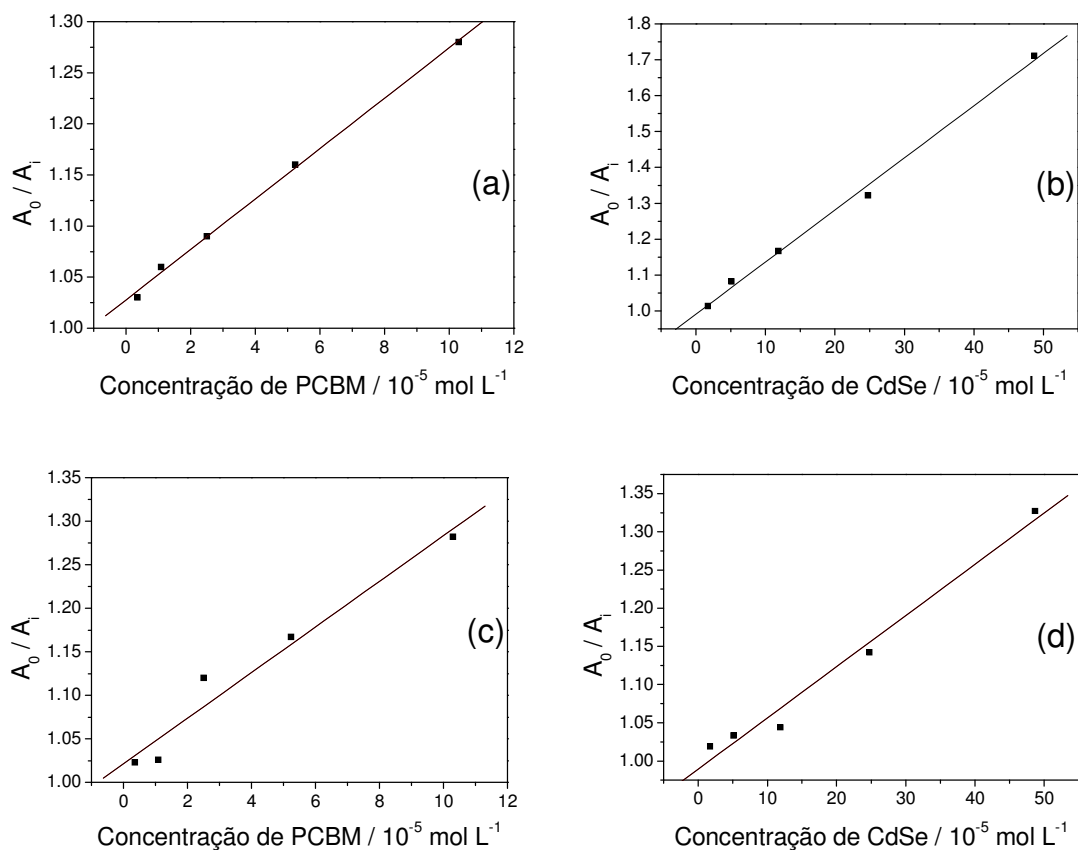


Figura 8. Supressão da emissão de soluções de P3HT ($\lambda_{exc}=450$ nm) com a adição de (a) PCBM e (b) CdSe; e PFT($\lambda_{exc}=460$ nm) com a adição de (c) PCBM e (d) CdSe.

Os valores de Ksv encontrados para as adições de PCBM e CdSe à solução do polímero P3HT foram, respectivamente, de 2458 e 1453 L mol⁻¹. A diferença encontrada nos valores demonstra que PCBM e CdSe apresentam distintas interações com o polímero, sendo que o PCBM atua como um melhor agente supressor em relação ao CdSe.

O mesmo procedimento foi adotado para se verificar a supressão de fluorescência do polímero PFT. Os valores das constantes de Stern-Volmer determinados para as adições de PCBM e CdSe, nesse sistema, foram de 2622 e 665 L mol⁻¹, respectivamente.

Os valores obtidos para o CdSe atuando como agente supressor da emissão dos polímeros P3HT e PFT diferem consideravelmente. Essa diferença pode relacionar-se com as distintas intensidades de interação entre as nanopartículas e os polímeros. A maior interação do P3HT com o CdSe, devido ao maior teor de unidades tiofeno nesse material pode esclarecer a discrepância entre os dados encontrados.

Os estudos de absorção e emissão indicam uma clara modificação no comportamento dos polímeros PFT e P3HT, em solução após a adição de CdSe.

Observa-se também que os gráficos de Stern-Volmer para o P3HT apresentam maior linearidade em relação ao PFT. As diferentes formas com que os polímeros se apresentam em solução podem estar relacionadas a esses desvios. Espera-se que o P3HT apresente uma distribuição mais homogênea, já que possui unidades tiofeno ligadas entre si, enquanto o PFT apresenta uma distribuição mais heterogênea pelo fato de que há alternância de unidades tiofeno e fluoreno em sua estrutura.

Com o objetivo de se avaliar o comportamento das constantes de Stern-Volmer no sistema P3HT/PCBM/CdSe foram preparadas soluções com quantidades fixas do P3HT e do PCBM e foram realizadas diversas adições de CdSe. Procedimento semelhante foi realizado para soluções com quantidades fixas de P3HT e CdSe e variadas as adições de PCBM (Figura 9). De modo análogo, foram avaliados os sistemas PFT/PCBM/CdSe em solução (Figura 10).

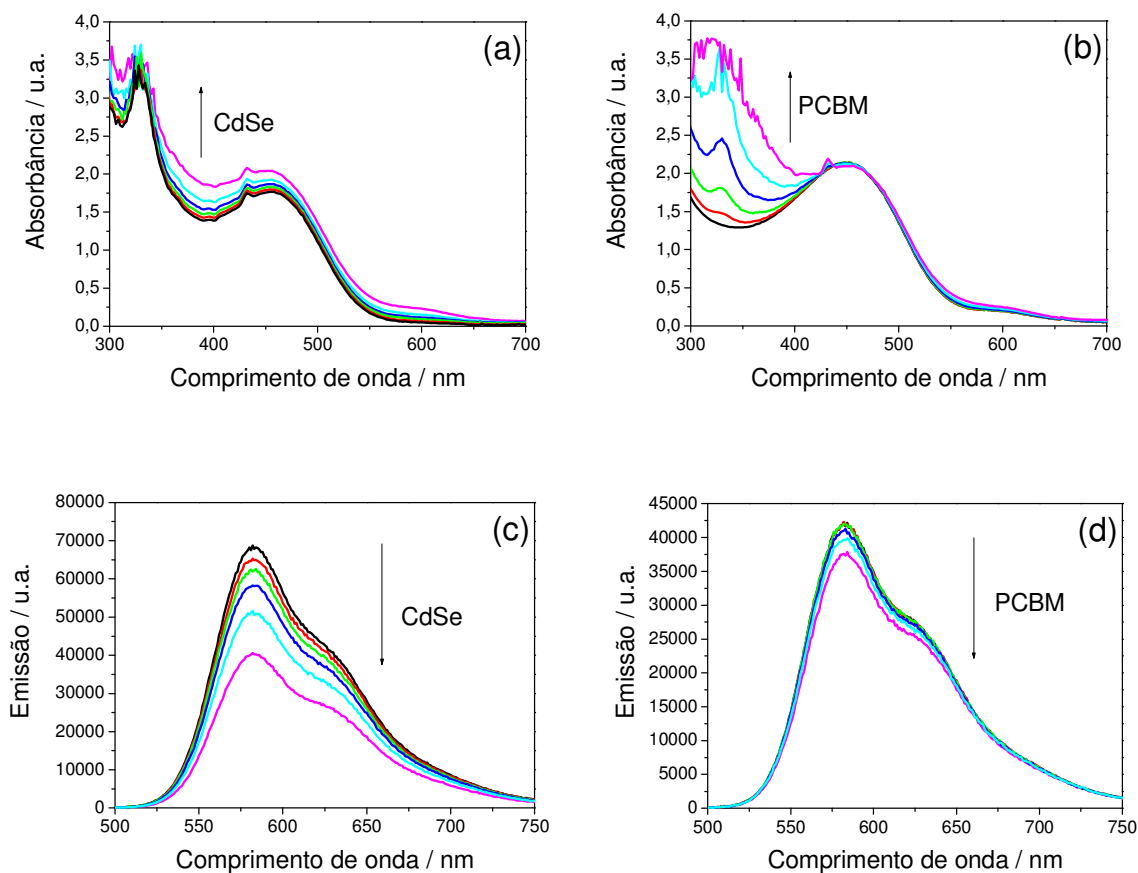


Figura 9. Espectros de (a) absorção e (c) emissão ($\lambda_{exc}=450$ nm) de soluções de P3HT+PCBM com a adição de CdSe ; e espectros de (b) absorção e (d) emissão ($\lambda_{exc}=450$ nm) de soluções de P3HT+CdSe com a adição de PCBM.

O valor da constante Ksv encontrado para a adição de PCBM à solução de P3HT+CdSe foi de 1040 L mol^{-1} . Este valor difere consideravelmente daquele encontrado para as adições de PCBM à solução de P3HT puro (2458 L mol^{-1}).

Para as adições de CdSe à solução de P3HT+PCBM, o valor de Ksv foi de 1341 L mol^{-1} . Este valor não apresenta diferença significativa em relação ao apresentado pelas adições de CdSe ao P3HT puro.

Os resultados apresentados indicam que há uma competição entre o PCBM e CdSe na supressão da emissão do polímero. Enquanto o PCBM tem sua capacidade de supressão fortemente afetada no sistema ternário, o CdSe apresenta um comportamento de supressão similar ao demonstrado na solução de P3HT puro. Isso

implica na preferência do CdSe na interação com o polímero no sistema P3HT/PCBM/CdSe em solução.

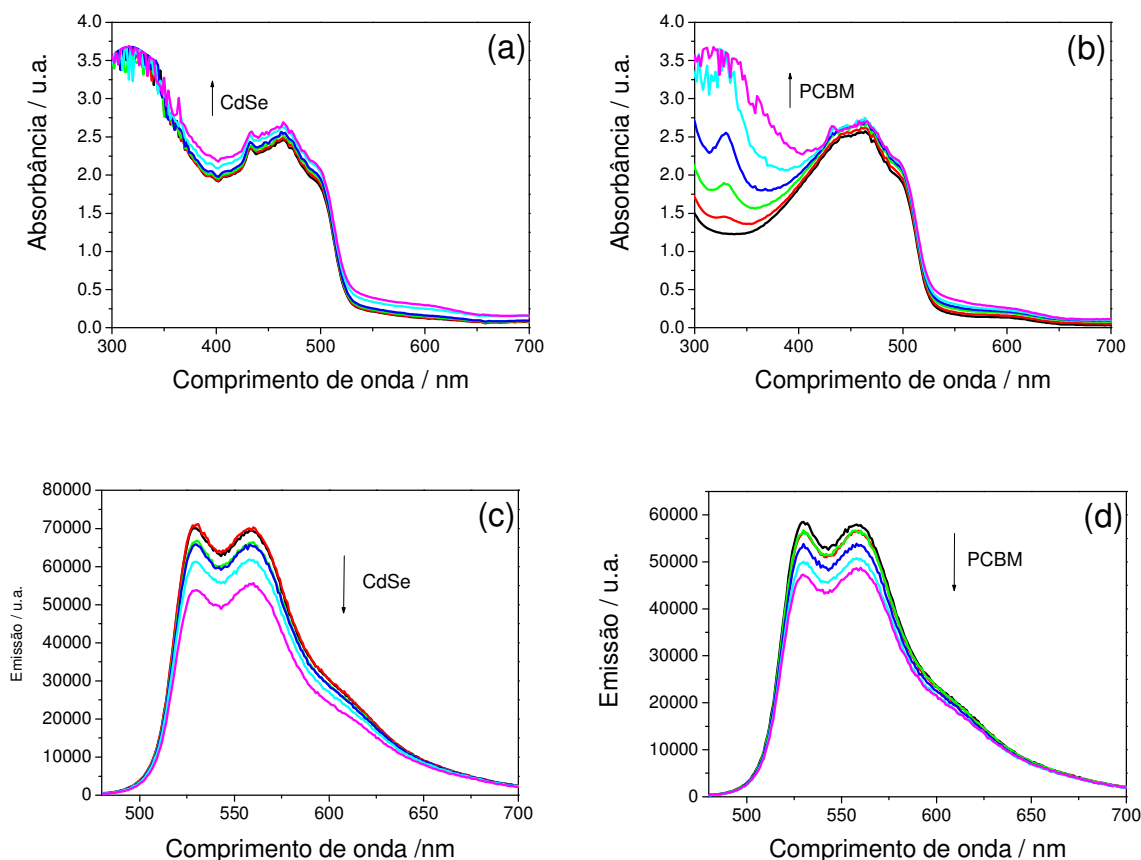


Figura 10. Espectros de (a) absorção e (c) emissão ($\lambda_{exc}=460$ nm) de soluções de PFT+PCBM com a adição de CdSe ; e espectros de (b) absorção e (d) emissão ($\lambda_{exc}=460$ nm) de soluções de PFT+CdSe com a adição de PCBM.

A adição de PCBM à solução contendo PFT+CdSe resultou em uma constante K_{sv} de 1648 L mol^{-1} e para a adição de CdSe à solução de PFT+PCBM o valor de K_{sv} foi de 573 L mol^{-1} . Assim como para o sistema P3HT/PCBM/CdSe, há uma competição entre PCBM e CdSe pela supressão do PFT. No entanto, a redução no valor de K_{sv} para o PCBM, como agente supressor, não é tão brusca como a observada no sistema P3HT/PCBM/CdSe. Isso demonstra que no sistema PFT/PCBM/CdSe, não há prioridade do CdSe na supressão do PFT, como acontece quando o polímero utilizado é o P3HT.

Esses dados corroboram com a diferença de comportamento apresentado por P3HT e PFT na interação com o CdSe.

IV. 3. Caracterização fotofísica de filmes

Os espectros de absorção para os filmes constituídos pelo sistema ternário P3HT/PCBM/CdSe, com diversas razões PCBM/CdSe são apresentados na Figura 11.

Os espectros dos filmes, que contêm P3HT e PCBM, apresentam bandas com máximos de absorção em, aproximadamente, 340 nm, correspondente a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da molécula de PCBM, e 500 nm, para as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ das cadeias de P3HT^{48,57}. A absorção das nanopartículas de CdSe não é observada pelo fato de que polímeros conjugados, como o P3HT, apresentam elevados coeficientes de absorvidade molar, muito superiores aos apresentados por semicondutores inorgânicos²⁴.

Além da banda de absorção com máximo em 500 nm, são observados dois ombros em aproximadamente, 550 e 600 nm. Esses ombros são resultado de acoplamentos vibrônicos e indicam o estabelecimento de um maior ordenamento das cadeias do P3HT, através de suas interações do tipo empilhamento $\pi \cdots \pi$ ⁴⁸.

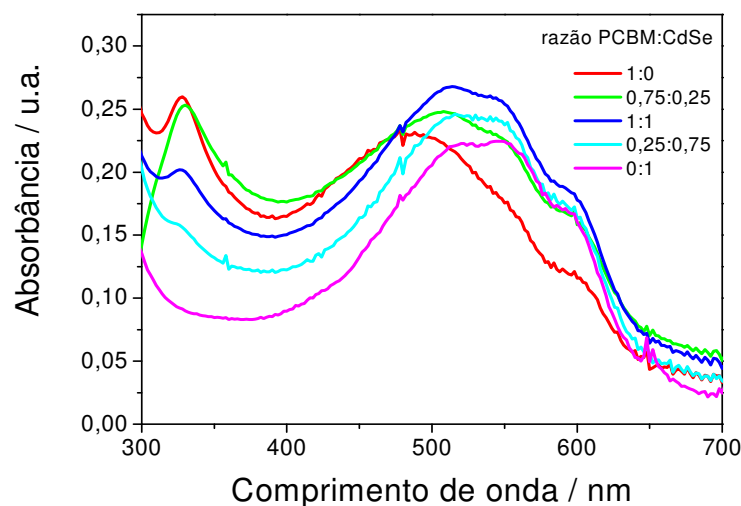


Figura 11. Espectros de absorção de filmes híbridos contendo 50% em massa de P3HT e diferentes razões PCBM:CdSe.

A adição de CdSe ao sistema P3HT/PCBM promove um deslocamento do espectro para maiores comprimentos de onda. Na Tabela 3 são descritos os valores de máximo de absorção de polímero P3HT nas diferentes razões PCBM/CdSe utilizadas. O deslocamento para uma região espectral de menor energia é indicativo de que as cadeias de P3HT se tornaram mais planas. Isso faz com que a extensão da conjugação efetiva seja ampliada, devido à maximização da sobreposição dos orbitais π ⁵⁸.

Tabela 3. Variação do valor do máximo de absorção do P3HT em função das diferentes relações PCBM:CdSe nos filmes híbridos.

PCBM/CdSe	$\lambda_{\text{máx}}$ Absorção (nm)
1:0	488
0,75:0,25	508
1:1	514
0,25:0,50	518
0:1	520

Na Figura 12 são apresentados os espectros dos filmes de P3HT com diversas razões PCBM:CdSe que foram submetidos a um tratamento térmico (110°C, 10 min).

Em comparação a Figura 11, o aquecimento dos filmes promove uma maior estruturação de bandas de absorção e os ombros relativos aos acoplamentos vibrônicos tornam-se mais distinguíveis. Ocorre um deslocamento do máximo de absorção, para maiores comprimentos de onda, do filme que contém apenas o P3HT e o PCBM. Para os filmes que apresentam CdSe não há variações significativas no máximos de absorção do polímero.

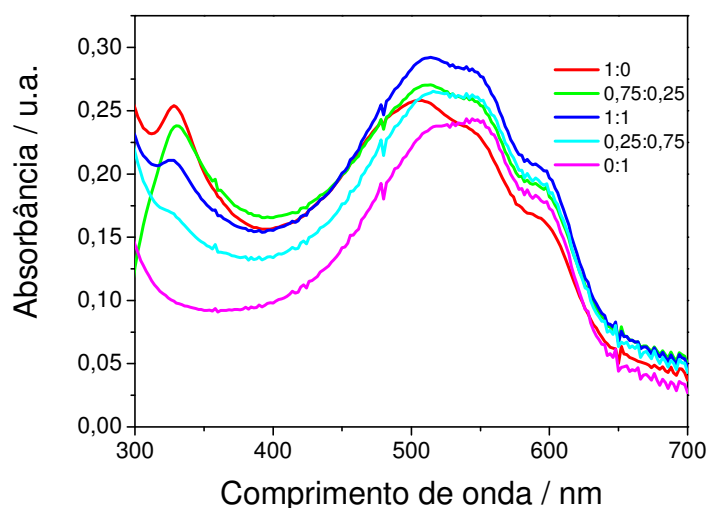


Figura 12. Espectros de absorção de filmes híbridos contendo 50% em massa de P3HT e diferentes razões PCBM:CdSe com aquecimento (110°C, 10 min).

O deslocamento do máximo de absorção para o filme P3HT-PCBM pode ser atribuído ao aumento das interações entre as cadeias poliméricas do P3HT proporcionado pelo aquecimento dos filmes. A maior interação entre as cadeias do P3HT possibilitam um maior número de elétrons π deslocalizados e um menor *band gap* entre os orbitais π e π^* , resultando em um deslocamento no espectro⁵⁹.

IV.4. Caracterização morfológica

Para investigar a possível contribuição do efeito de morfologia induzido pelo CdSe no sistema P3HT/PCBM, foram obtidas imagens de microscopia de força atômica para os filmes obtidos. Esses filmes são depositados sobre os substratos de ITO/PEDOT:PSS na mesma arquitetura dos dispositivos fotovoltaicos. As imagens de AFM demonstram que a morfologia do compósito P3HT/PCBM apresenta baixa rugosidade e uma dispersão homogênea. A inserção de nanopartículas de CdSe provoca modificações significativas na morfologia dos filmes. Com o aumento da quantidade de nanopartículas ocorre o aumento na rugosidade dos filmes e perda da uniformidade inicial (Figura 13).

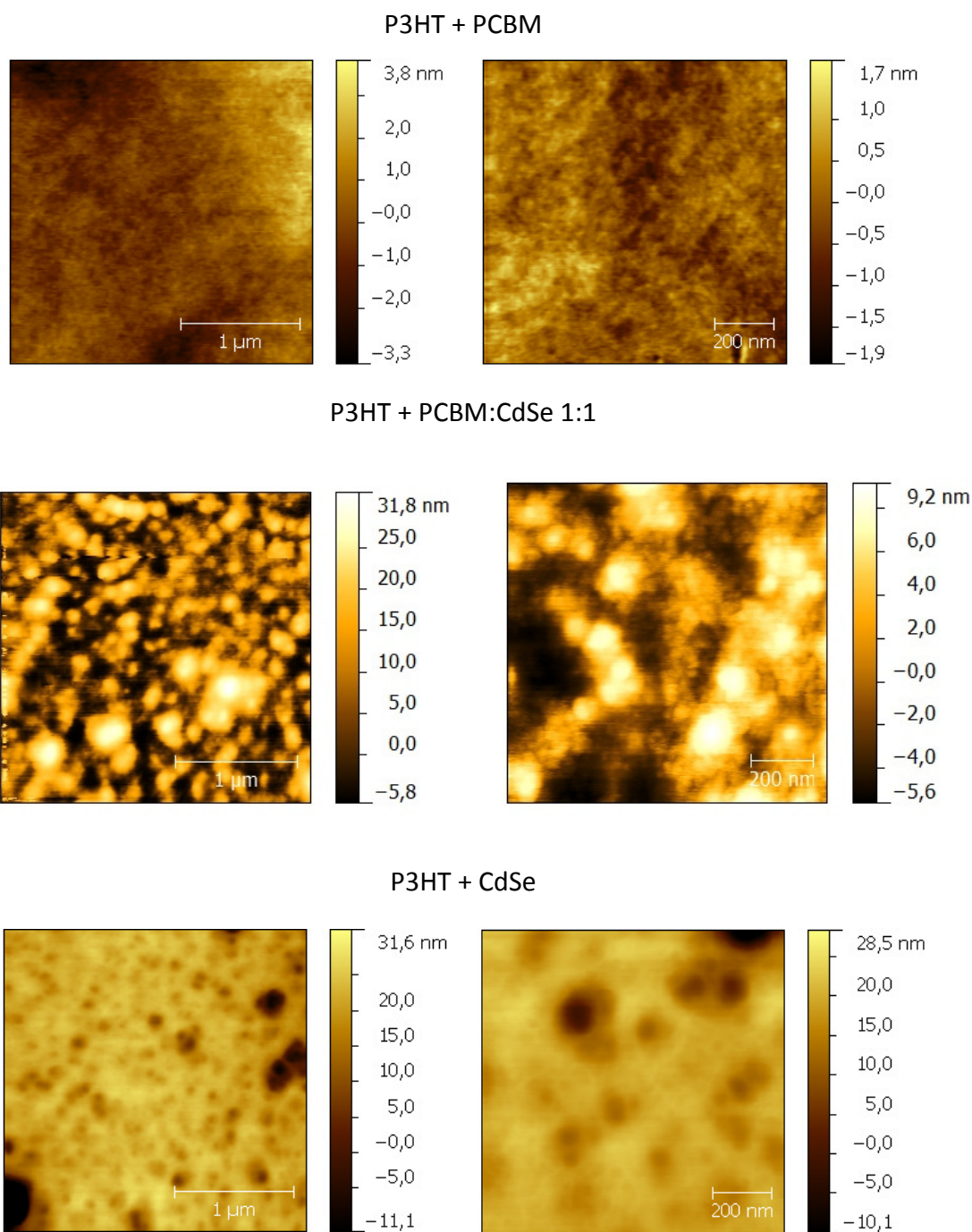


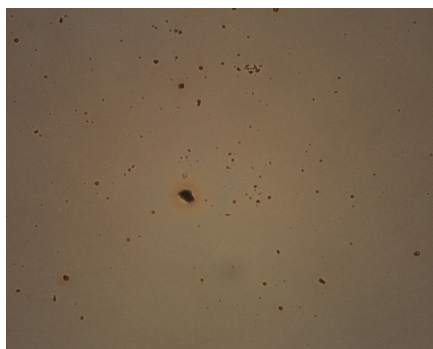
Figura 13. Imagem dos filmes de P3HT com PCBM e/ou CdSe depositados sobre ITO/PEDOT:PSS. As figuras à esquerda apresentam área de varredura de $2,5\mu\text{m} \times 2,5\mu\text{m}$ e as figuras à direita, $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$.

A morfologia dos filmes P3HT/PCBM difere significativamente da apresentada pelos filmes P3HT/PCBM/CdSe e P3HT/CdSe. Na adição de CdSe, observa-se que o

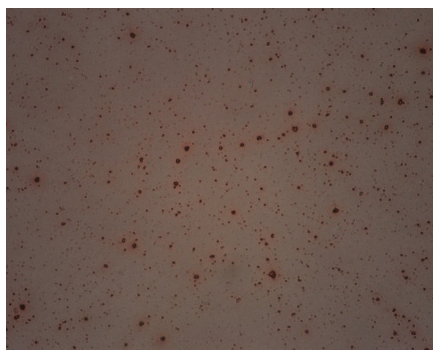
tamanho de grão aumenta para os sistemas P3HT/PCBM/CdSe e P3HT/CdSe. Sabe-se que o tamanho e a distribuição de grãos influenciam fortemente no desempenho de dispositivos fotovoltaicos⁵⁵. Há várias razões para essa influência, mas duas delas apresentam grande relevância. O elevado tamanho de grãos, no caminho de difusão dos éxcitons, inibe a separação de cargas, um importante requerimento para o bom desempenho do dispositivo^{60,61}. Sobre essa condição, o caminho não radioativo para a desativação do éxciton será mais rápido do que o processo de transferência de cargas e, portanto a energia absorvida não é convertida em corrente. Em outra perspectiva, a distribuição heterogênea de grãos largamente espaçados inibe a formação de redes de percolação requeridas para o transporte de cargas e a recombinação do éxciton ocorre antes do transporte de cargas. Ambos os processos podem contribuir na diminuição do desempenho do dispositivo. O estudo de supressão, por processos de transferência de cargas, em solução demonstrou que o CdSe é um supressor mais eficiente do que o PCBM no sistema ternário. Portanto, os éxcitons formados ao redor dos grãos de CdSe serão suprimidos de maneira eficiente pelo processo de transferência de elétrons para o CdSe e a recombinação será o processo preferencial. Os éxcitons formados na proximidade do PCBM podem se dissociar e serem transportados se estiverem em conexão com algum canal de percolação entre os dois eletrodos.

Foram também obtidas imagens de microscopia óptica dos filmes contendo o P3HT e diferentes quantidades de PCBM e/ou CdSe, como demonstrado na Figura 14.

P3HT+PCBM



P3HT+PCBM:CdSe 1:1



P3HT+CdSe

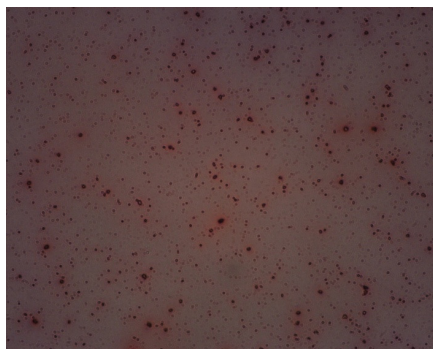


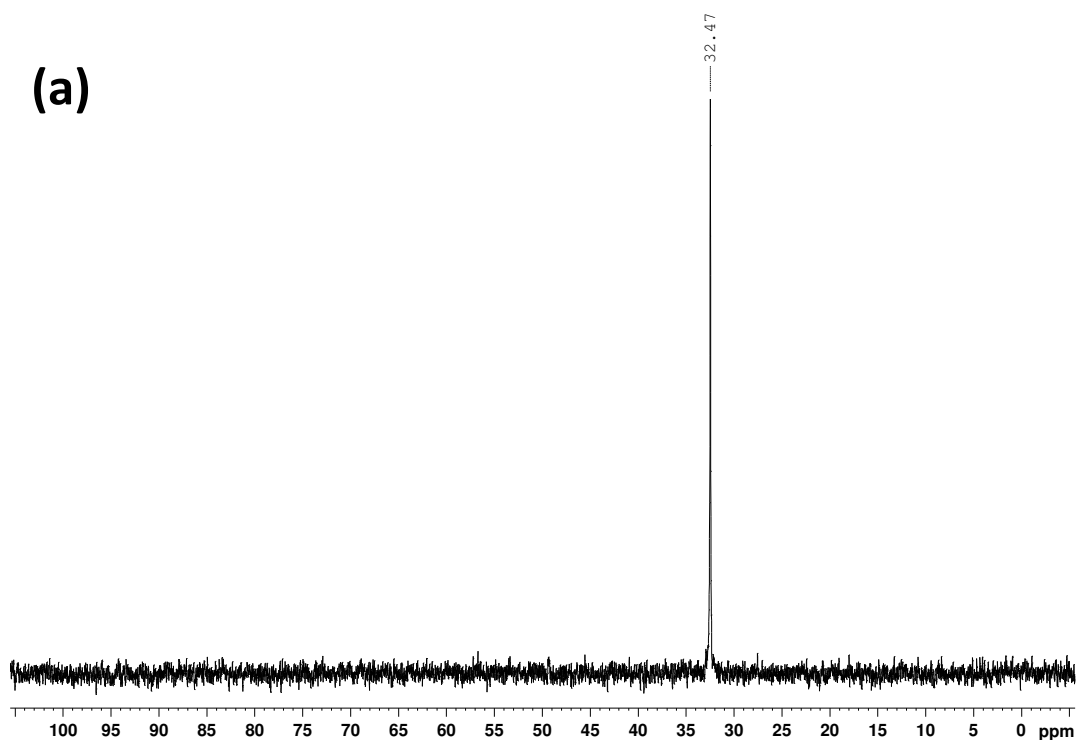
Figura 14. Imagens de microscopia óptica obtidas com aumentos de 40000 vezes, para os filmes P3HT com PCBM e/ou CdSe.

Para todos os filmes, observa-se a presença de inúmeros pontos pretos, sendo que, assim como nas imagens de AFM, há uma similaridade entre os filmes baseados no sistema ternário e na mistura P3HT/CdSe. A formação de aglomerados indica uma elevada separação de fases, que resulta da baixa solubilidade de algum dos

componentes no solvente utilizado. O aumento da separação de fases e consequente formação de aglomerados contribuem para a diminuição de eficiência do dispositivo⁶².

IV.5. Ressonância magnética nuclear de fósforo (^{31}P RMN)

Para se avaliar a existência de interações entre o polímero P3HT e as nanopartículas de CdSe foram obtidos os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de soluções de CdSe e da mistura CdSe-P3HT, em clorofórmio deuterado (CDCl_3). Como as nanopartículas são recobertas por óxido de trioctilfosfina (TOPO), optou-se por utilizar RMN de ^{31}P , de modo que a análise fosse simplificada. Os espectros de ^{31}P RMN são apresentados na Figura 15.



(b)

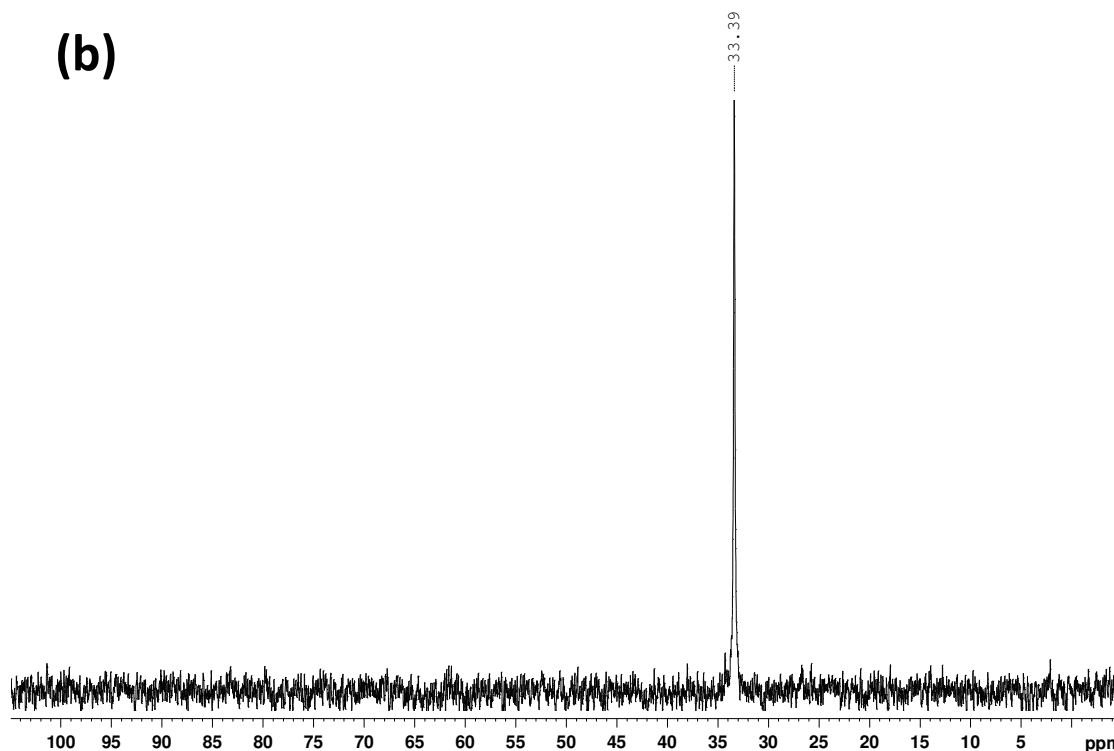


Figura 15. ^{31}P RMN (400 MHz) demonstrando o deslocamento químico para o fósforo presente no TOPO, que recobre as nanopartículas de CdSe, para as dispersões de (a) CdSe e da (b) mistura CdSe-P3HT (b), em CDCl_3 .

No espectro obtido para a solução de CdSe, observa-se um singlete em 32,47 ppm devido ao ^{31}P presente na estrutura do TOPO, que recobre as nanopartículas. Quando o polímero P3HT é adicionado ao sistema, ocorre um deslocamento químico para regiões de maior deslocamento químico (33,39 ppm). Kriz *et al*⁶³ observaram a modificação dos valores de deslocamento químico do TOPO, em função da adição de prótons hidratados. A formação de um complexo entre o TOPO e os prótons hidratados remove densidade eletrônica do fósforo, elevando os valores de deslocamento químico.

O deslocamento no espectro de aproximadamente 1 ppm pode estar relacionado à interação polímero-nanopartícula. Ocorre um efeito de desblindagem dos átomos de P em função da presença do P3HT. Uma explicação para tal deslocamento pode associar-se ao fato de que a aproximação do polímero na superfície da nanopartícula modifica o ambiente químico em que o P se apresenta⁶⁴. Quando o polímero se aproxima da nanopartícula, pode ocorrer a repulsão devido a fatores estéricos, já que há uma “disputa” espacial por grupos volumosos, e também há repulsão eletrônica, pelo

fato de que ocorre a aproximação de grupos com elevada densidade eletrônica. Com isso, é promovido um processo de desproteção dos átomos de P presentes no TOPO.

Esses resultados também podem ser um indicativo de formação de um complexo entre polímero e nanopartícula de CdSe, no qual os átomos de fósforo são afetados pela aproximação das cadeias poliméricas do P3HT na superfície das nanopartículas.

V. Conclusões e perspectivas

Neste trabalho, sistemas híbridos baseados na mistura polímero-fulereno e nanopartículas de CdSe foram avaliados e aplicados em células solares. A adição de CdSe ao sistema P3HT/PCBM promoveu um decréscimo na eficiência e fotocorrente dos dispositivos. Esses resultados são diferentes dos observados para o sistema PFT/PCBM. A diferença observada para os dispositivos com os polímeros P3HT e PFT foram associados com as diferentes interações polímero-nanopartícula, como evidenciado pelas medidas de absorção e emissão. A elevada concentração de tiofeno no P3HT pode contribuir fortemente na formação de um complexo entre polímero e CdSe e na desativação do processo de transferência de elétrons entre polímero e PCBM.

Neste tipo de complexo, elétrons podem transferidos do P3HT para o CdSe no estado excitado e como as nanopartículas de CdSe recobertas com TOPO não são boas condutoras, os elétrons não são coletados pelos eletrodos. Essa é uma possível explicação para a diferença observada quando o polímero PFT é utilizado. Como esse polímero apresenta alternância de unidades fluoreno e tiofeno, a possibilidade de formação de um complexo com o CdSe é reduzida. Com isso, nos dispositivos baseados no sistema PFT/PCBM/CdSe, polímero e nanopartículas estão mais disponíveis para interagir com o PCBM, que é responsável pelo transporte de elétrons. Já para os dispositivos P3HT/PCBM/CdSe, a principal interação ocorre entre polímero e nanopartícula, de modo que o PCBM fica isolado, não efetuando um transporte eficiente de elétrons.

Os resultados ressaltaram que um melhor desempenho dos dispositivos fotovoltaico está diretamente relacionado com as características dos materiais doadores e receptores de elétrons. Assim, a possibilidade de se obter novos polímeros, com baixos valores de *band gap*, e novos materiais receptores que realizem um eficiente transporte de cargas torna-se de grande interesse.

A utilização de nanopartículas inorgânicas livres de agentes estabilizantes é uma alternativa que parece bastante promissora. Processos de obtenção de nanopartículas *in situ* podem minimizar o problema de perda de solubilidade com a remoção dos estabilizantes e também possibilitar o crescimento de estruturas organizadas. A

utilização de compostos organometálicos, como precursores para a obtenção de nanopartículas, pode auxiliar nesse processo. A escolha de compostos que possam ser decompostos termicamente, com a liberação de subprodutos voláteis, torna-se de grande importância. Outros materiais também podem ser utilizados, tais como óxidos de metais de interesse.

Células solares nanoestruturadas têm sido estudadas com o objetivo de se obter configurações que permitam um aumento na absorção de luz e/ou mobilidade de cargas. Nesse sentido, novas pesquisas relacionadas à utilização de nanoestruturas que proporcionem um transporte efetivo de cargas até os eletrodos, de modo a minimizar as perdas por recombinação, devem ser realizadas.

VI. Referências

-
- ¹ <<http://www.iea.org/>> acessado em 22/12/2010
- ² <http://www.bbc.co.uk/portuguese/ciencia/020814_energia1ae.shtml> acessado em 06/06/2011
- ³ <http://www.conpet.gov.br/noticias/noticia.php?id_noticia=487&segmento=> acessado em 22/12/2010
- ⁴ <www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=01015070726> acessado em 16/02/2011
- ⁵ M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 2009, **17**, 85.
- ⁶ H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 578.
- ⁷ M. A. De Paoli. *Química Nova*, 1999, **23**, 358.
- ⁸ 4. R. Faez, C. Reis, P. S. Freitas, K. Kosima, G. Ruggeri, M. A. De Paoli. *Química Nova na Escola*, 2000, **11**, 13.
- ⁹ H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend. *Science*, 1998, **280**, 1741.
- ¹⁰ R. Valaski, C. D. Canestraro, L. Micaroni, R. M. Q. Mello, L. S. Roman. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2007, **91**, 684.
- ¹¹ H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. F. Smalley. *Nature*, 1985, **31**, 162.
- ¹² W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman. *Nature*, 1990, **347**, 354.
- ¹³ G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger. *Science*, 1995, **270**, 1789.
- ¹⁴ W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 1617.
- ¹⁵ G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec. *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 1323.
- ¹⁶ N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl. *Science*, 1992, **258**, 1474.
- ¹⁷ H. Spanggaard, F. C. Krebs. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2004, **83**, 125.
- ¹⁸ H. Hoppe, N. S. Sariciftci. *J. Mater. Res.*, 2004, **19**, 1924.
- ¹⁹ J. N. de Freitas, A. Pivrikas, B. F. Nowacki, L. C. Akcelrud, N. S. Sariciftci, A. F. Nogueira. *Synth. Met.*, 2010, **160**, 1654.
- ²⁰ C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen. *Adv. Funct. Mater.*, 2001, **11**, 15.
- ²¹ M. G. Harrison, J. Grüner, G. C. W. Spencer, *Phys. Rev. B*, 1997, **55**, 7831.
- ²² B. A. Gregg, S. G. Chen, R. A. Cormier. *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4586.

-
- ²³ J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia. R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature*, 1995, **376**, 498.
- ²⁴ J. Nelson. *Materials Today*, 2002, **5**, 20.
- ²⁵ A. K. GOSH, T. FENG. *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**, 5982.
- ²⁶ C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**, 183.
- ²⁷ N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl. *Science*, 1992, **258**, 1474.
- ²⁸ A. F. Nogueira, I. Montanari, J. Nelson, J. R. Durrant, C. Winder, N. S. Sariciftci. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 1567.
- ²⁹ C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. Silvestri, S. Luzatti, J. C. Hummelen, N. S. Sariciftci. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **340**, 232.
- ³⁰ G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger. *Science*, 1995, **270**, 1789.
- ³¹ X. Yang, J. Loos, *Macromolecules*, 2007, **40**, 1353.
- ³² A. C. Mayer, S. R. Scully, B. E. Hardin, M. W. Rowell, M. D. McGehee. *Materials Today*, 2007, **10**, 28.
- ³³ <<http://www.konarka.com>> acessado em 23/06/2011.
- ³⁴ M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 2011, **19**, 84.
- ³⁵ S. Sun, Z. Fan, Y. Wang, J. Haliburton. *J. Mat. Sci.*, 2005, **40**, 1429.
- ³⁶ K. M. Coakley, M. D. McGrehee. *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4533.
- ³⁷ F. M. Nodari, M. Koehler, M. G. E. da Luz, L. S. Roman. *Microelectronics Journal*, 2005, **36**, 995.
- ³⁸ L.M. Liz-Marzán. *Materialstoday*, 2004, **7**, 26.
- ³⁹ S. P. Gubin, N. A. Kataeva, G. B. Khomutov. *Russian Chem. Bull.*, 2005, **54**, 827.
- ⁴⁰ G. D. Scholes, G. Rumbles. *Nature Materials*, 2006, **5**, 683.
- ⁴¹ Y. Zhou, F. S. Riehle, Y. Yuan, H. F. Schleiermacher, M. Niggemann, G. A. Urban, M. Krüger. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**, 013304.
- ⁴² B. Sun, H. J. Snaith, A. S. Dhoot, S. Westenhoff, N. C. Greenham. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**, 014914.
- ⁴³ S. Dayal, N. Kopidakis, D. Olson, D. S. Ginley, G. Rumbles. *Nano Lett.*, 2010, **10**, 239.
- ⁴⁴ I. Gonzáles-Valls, M. Lira-Cantu. *Energy Environ. Sci.*, 2009, **2**, 19.

-
- ⁴⁵ H. C. Leventis, S. P. King, A. Sudlow, M. S. Hill, K. C. Molloy, S. A. Haque, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 1253.
- ⁴⁶ S. Dowland, T. Lutz, A. Ward, S. P. King, A. Sudlow, M. S. Hill, K. C. Molloy, S. A. Haque. *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 2739.
- ⁴⁷ K. Kim, D. L. Carroll. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 203113.
- ⁴⁸ K. Topp, H. Borchert, F. Johnrn, A. V. Tunc, M. Knipper, E. von Hauff, J. Parisi, K. Al-Shamery. *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 3981.
- ⁴⁹ D. H. Wang, D. Y. Kim, K. W. Choi, J. H. Seo, S. H. Im, J. H. Park, O. O. Park, A. J. Heeger. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 5519.
- ⁵⁰ J. N. de Freitas, I. R. Grova, L. C. Akcelrud, E. Arici, N. S. Sariciftci, A. F. Nogueira. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 4845.
- ⁵¹ Y. Zhou, F. S. Riehle, Y. Yuan, H. F. Schleiermacher, M. Niggemann, G. A. Urban, M. Krüger. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**, 013304.
- ⁵² D. E. Motaung, G. F. Malgas, C. J. Arendse, S. E. Mavundla, C. J. Oliphant, D. Knoesen. *J. Mater. Sci.*, 2009, **44**, 3193.
- ⁵³ D. Verma, V. Dutta. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2009, **1**, 023107.
- ⁵⁴ Z. Hu, D. Tenery, M. S. Bonner, A. J. Gesquiere. *Journal of Luminescence*, 2010, **130**, 771.
- ⁵⁵ A. Tang, F. Teng, H. Jin, Y. Gao, Y. Hou, C. Liang, Y. Wang. *Materials Letters*, 2007, **61**, 2178.
- ⁵⁶ J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, 2a Ed., Kluwer Academics & Plenum Publishers, Nova Iorque, 1999.
- ⁵⁷ D. Chirvase, J. Parisi, J. C. Hummelen, V. Dyakonov. *Nanotechnology*, 2004, **15**, 1317.
- ⁵⁸ I. W. Hwang, S. Cho, J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, A. J. Heeger. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**, 033706.
- ⁵⁹ G. Li, V. Shrotraya, Y. Yao, Y. Yang. *J. Appl. Phys*, 2005, **98**, 43704.
- ⁶⁰ S. Wu, J. Li, Q. Tai, F. Yan. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 21873.
- ⁶¹ H. Hoppe, N. S. Sariciftci. *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 45.
- ⁶² P. A. Troshin, H. Hoppe, J. Henz, M. Egginger, J. Y. Mayorova, A. E. Goryachev, A. S. Peregudov, R. N. Lyubovskaya, G. Gobsch, N. S. Sariciftci, V. E. Razumov. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 779.

⁶³ J. Kriz, J. Dybal, E. Marklik, J. Budka, P. Vanura. *J. Phys. Chem. A*, 2009, **133**, 5896.

⁶⁴ R. M. Silverstein. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos,.7^a Ed., Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2006.