

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Título: Nanocompósitos de polímeros condutores e nanotubos de carbono e sua aplicação em células solares orgânicas.

Aluno: Bruno Stelutti Lomba

Orientadora: Prof.^a Dra. Ana Flávia Nogueira

Campinas
Fevereiro/2007

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

L838n	Lomba, Bruno Stelutti. Nanocompósitos de polímeros condutores e nanotubos de carbono e sua aplicação em células solares orgânicas. -- Campinas, SP: [s.n], 2007. Orientadora: Ana Flávia Nogueira. Mestrado- Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 1.Poli (3-octiltiofeno). 2. Nanotubo de carbono. 3. Célula solar orgânica. I. Nogueira, Ana Flávia. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.
-------	---

Título em inglês: Nanocomposites of conducting polymers and carbon nanotubes and their application in organic solar cells.

Palavras-chaves em inglês: Poly (3-octylthiophene), carbon nanotube, organic solar cells.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Titulação: Mestre em Química Inorgânica.

Banca examinadora: Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira (orientadora), Prof. Dr. Newton Cesário Fratesch (IFGW-Unicamp), Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli (IQ-UNicamp), Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota (IQ-Unicamp).

Data de defesa: 14/02/2007

**Dedico todo este trabalho
ao meu irmão Guilherme.**

Ando devagar porque já tive pressa
e levo esse sorriso porque já chorei demais
Hoje me sinto mais forte, mais feliz quem sabe
Só levo a certeza de que muito pouco eu sei, ou nada sei...

"Almir Sater e Renato Teixeira"

AGRADECIMENTOS...

Agradeço em primeiro lugar a Deus, que me deu saúde, vontade e perseverança pra nunca desistir, sempre me proporcionando muito mais do que mereço.

À meus pais Redemilson e Wanda e ao meu irmão Guilherme, pelo apoio, amor e carinho durante toda minha vida.

À Aline, que desde os tempos de Londrina, sempre me apoiou, acreditou e me incentivou durante muito tempo, muito obrigado.

Aos meus tios, meus primos, meus avós, que sempre me trataram bem.

À professora Dra. Ana Flávia Nogueira, pela orientação pelo projeto, discussões, e paciência durante esses dois anos.

Ao Dr. Mauro Alfredo Soto-Oviedo pelos ensinamentos e pela falta de paciência durante o princípio do mestrado.

A galera da república, P2, Renatão, Haroldão, Pedrão, PH, Marião e Pereira, por me agüentarem neste último ano sem brigar comigo.

Aos meus amigos de Londrina, João Victor, Dudu (Piu-Piu) e Alex (Arquivo).

Aos meus amigos de Guaraçaí, Thiagão, João Traque, Paulinho e Turco.

A professora Clascídia A. Furtado do CDTN/UFMG pelas amostras de nanotubo de carbono e pelas discussões.

A professora Paola Corio do Instituto de Química da USP e ao Rafael (velho amigo de Londrina) pelos espectros Raman.

Ao professor Ivo Alexandre Hümmelgen do Departamento de Física da UFPR e aos seus alunos Serbena e Rodolfo, pelo auxílio durante minha estadia em Curitiba.

Ao pessoal do laboratório, professor Marco-Aurelio De Paoli, professora Claudia Longo, Augusto, Mauro, Viviane, Nonô, Jilian, Liliane, Capi, Lucas, Joyce, Soraya, Máisa, Haroldão (de novo), Márcia, João, Daniel, Ana Carol, Bruno Ito, Julia, Bárbara, Edu, Léia, Simone e Noêmia, pelas sugestões e companhias durante esse tempo.

E a todos aqueles, que por um lapso de memória, vim a esquecer.

Muito Obrigado a todos.

Currículo

1. Dados pessoais

Nome: Bruno Stelutti Lomba
Data de nascimento: 13/01/1983
RG: 42793018-2
CPF: 312355058-39
e-mail: blomba@iqm.unicamp.br

2. Formação Acadêmica (Graduação e Pós-Graduação)

Graduação: Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR
Período: março de 2001 a dezembro de 2004.
Mestrado: Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP
Período: março de 2005 a fevereiro de 2007.

3. Produção científica

3.1. Iniciação científica

Projeto: Disponibilidade de metais em sedimento e a atividade antrópica na rede hidrográfica de Londrina-PR.

Instituição financiadora: Bolsa de programa institucional de iniciação científica da Universidade Estadual de Londrina, conforme edital CPG – 058/2002.

Orientadora: Profª Dra. Maria Josefa Santos Yabe, UEL, Londrina-PR.

Período: agosto de 2002 a julho de 2003.

Projeto: Modelagem de sistema de transporte de metais em sedimento de rio aplicando o método Monte Carlo.

Instituição financiadora: Bolsa de programa de Iniciação Científica da Universidade Estadual de Londrina (PROIC), modalidade P.I.B.I.C/Cnpq, conforme edital CPG – 046/2003.

Orientadora: Profª Dra. Maria Josefa Santos Yabe, UEL, Londrina-PR.

Período: agosto de 2003 a julho de 2004.

3.2. Resumo do trabalho científico apresentado em congresso

- Título: Modelagem de sistemas de transporte de metais em sedimentos de rio. Autores: João Victor Bueno Kozan, Bruno Stelutti Lomba e Maria Josefa dos Santos Yabe. Apresentação Oral, XIII Encontro Anual de Iniciação Científica – XIII EAIC. Londrina-PR, 29 de agosto a 1 de setembro de 2004.

- Título: Nanocompósitos baseados em derivados de politiofenos e nanotubos de carbono modificados: propriedades ópticas e eletroquímicas. Autores: Bruno Stelutti Lomba, Mauro-Alfredo Soto Oviedo, S. Tronto, M.S. Marchisini, Jose Mauricio Rosolen, Ana Flávia Nogueira. Apresentação em forma de painel, XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Londrina-PR, 04 de dezembro de 2005.

- Título: Estudo in situ das propriedades de filmes nanométricos de poli(3-octiltiofeno) por MCQ e RPS. Autores: Flávio Santos Damos, Bruno Stelutti Lomba, Ana Flávia Nogueira, Lauro Tatsuo Kubota. Apresentação em forma de painel, XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Londrina-PR, 04 de dezembro de 2005.

- Título: Organic Solar cells: novel materials towards efficient energy conversion devices. Autores: Jilian Nei Freitas, Viviane Carvalho Nogueira, Bruno Stelutti Lomba, Tiago Luis Garcia e Ana Flávia Nogueira. Apresentação em forma de painel, II SEMINATEC- Workshop on semiconductors and Micro & Nano Technology. Campinas, 9 de fevereiro de 2006.

- Título: Modificação estrutural de nanotubos de carbono de parede simples com derivado de tiofeno e sua aplicação em células solares orgânicas. Autores: Carlos Roque Duarte Correia, Mauro Alfredo Soto-Oviedo, Bruno Stelutti Lomba, Paulo Meira, Clascídia A. Furtado, Ana Flávia Nogueira. Apresentação em forma de painel, 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, 22 de maio de 2006.

- Título: Carbon nanotubes-polythiophenes photovoltaic devices with quite high open-circuit voltage. Autores: Rodolfo Luiz Patyk, Ivo Alexandre Hummelgen, Ana Flávia Nogueira, Bruno Stelutti Lomba, Clascídia Aparecida Furtado, Adelina Pinheiro Santos, Regina Maria Queiroz de Mello e Liliana Micaroni. Apresentação em forma de painel, V Encontro do SBPMat, Brazilian MRS Meeting 2006. Florianópolis, 12 de outubro de 2006.

- Participação no IX Encontro de Química da Região sul, realizado na Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR, de 07 a 09 de novembro de 2001.

- Participação na XVIII Semana da Química, promovida pelo Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina, realizada no período de 26 a 29 de novembro de 2002, com 38 (trinta e oito horas) de duração, obtendo (100%) de frequência.

- Participação na XIX Semana da Química, promovida pelo Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina, realizada no período de 7 a 10 de outubro de 2003, com 30 (trinta horas) de duração, obtendo (100%) de frequência.

- Participação na V Semana do meio ambiente: "O meio ambiente no cotidiano", promovida pelo Núcleo de estudos do meio ambiente do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina, realizada no período de 1 a 3 de junho de 2004, com 20 (vinte horas) de duração, na qualidade de integrante da comissão organizadora.

3.3 Publicação

3.3.1. Artigo publicado .

Título: Carbon nanotube-polybithiophene photovoltaic devices with high open-circuit voltage. Autores: Rodolfo L. Patyk, Bruno S. Lomba, Ana Flávia Nogueira, Clascídia A. Furtado, Adelina P. Santos, Regina M. Q. Mello, Liliana Micaroni e Ivo A. Hummelgen. ***Physica Status Solid***. Publicação online em 27 de outubro de 2006.

4. Outros

4.1. Monitorias:

- Monitoria acadêmica na disciplina 3QUI049 – Química Geral Experimental, ministrada pelo Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina-PR , UEL, no ano letivo de 2003.

- Monitoria acadêmica no Programa de Estágio Docência II (Apoio a docência) na disciplina de QI542 – Química Inorgânica Experimental II, ministrada pelo Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas-SP - UNICAMP, no período letivo do 1º Semestre de 2006.

Resumo

Título: “Nanocompósitos de polímeros condutores e nanotubos de carbono e sua aplicação em células solares orgânicas”

Autor: Bruno Stelutti Lomba

Orientador: Prof^a. Dra. Ana Flávia Nogueira

Palavras-chave: Poli(3-octiltiofeno); Nanotubo de carbono; Célula solar orgânica

Nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT) têm atraído grande interesse devido a sua aplicação em diversas áreas de pesquisa, incluindo novos materiais e dispositivos optoeletrônicos. Entretanto uma boa dispersão destes materiais é um fator necessário na obtenção de filmes homogêneos, com menor grau de agregação para se obter dispositivos com maior desempenho. Neste trabalho, foi realizada uma modificação química das extremidades e defeitos dos SWNT com grupos tiofenos com a finalidade de melhorar a interação do nanotubo de carbono com a matriz polimérica de poli(3-octiltiofeno) (POT). De fato, células solares com melhor desempenho foram obtidas. O SWNT modificado e seu compósito com POT foram caracterizados por espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia UV-VIS e voltametria cíclica. A melhor célula solar de heterojunção dispersa foi obtida usando 5 % m m⁻¹ de SWNT modificado (SWNT-TIOF), e apresentou potencial de circuito aberto (V_{oc}), fotocorrente (I_{sc}) e eficiência (η) de 0,75 V, 9,5 $\mu A\ cm^{-2}$ e 0,184 %, respectivamente. O uso de um derivado de indenofluoreno (DPIF) como camada transportadora de buraco no lugar do polietilenodioxítiofeno dopado com sulfato de poliestireno (PEDOT:PSS) também foi investigado. Os resultados iniciais indicam que o uso dessa camada pode ser uma tentativa interessante para melhorar o V_{oc} de células solares orgânicas.

Abstract

Title: "Nanocomposites of conducting polymers and carbon nanotubes and their application in organic solar cells"

Author: Bruno Stelutti Lomba

Adviser: Prof^a. Dra. Ana Flávia Nogueira

Key words: Poly(3-octylthiophene); Carbon nanotube; Organic solar cells

Single-wall carbon nanotubes (SWNT) have attracted great interest for applications in a variety of research areas, including electronics and functional materials. However, a good dispersion of these materials is a demanding factor in order to obtain more homogeneous and less bundled films for constructing devices. In this report we describe how a covalent modification with thiophene groups at the edges and defects of SWNT can improve interaction with a polymer matrix, resulting in solar cells with improved performance. The modified SWNT and its composite with poly(3-octylthiophene) were characterized by Raman, Infrared and UV-VIS spectroscopies and cyclic voltammetry. The best bulk heterojunction solar cell was obtained using 5 wt % of the modified carbon nanotube (SWNT-THIOP) and shows open circuit voltage (V_{oc}), photocurrent (I_{sc}) and efficiency (η) of 0.75 V, $9.5 \mu A cm^{-2}$, 0.184 %, respectively. The use of an idenofluorene derivative as a hole transport layer in replacement of the PEDOT:PSS was also investigated. The primary results indicate that the use of this layer can be an interesting approach to improve the open-circuit voltage in polymer/nanotube solar cells.

ABREVIATÖES

POT: Poli(3-octiltiofeno).

PEDOT:PSS: Poli(etilenodioxítiofeno) dopado com sulfato de poliestireno.

PHT: Poli(3-hexiltiofeno).

PT: Poli(alquiltiofenos).

PPV: Poli(*p*-fenileno vinileno).

PMMA: Polimetilmetacrilato.

NC: Nanotubo de carbono.

MWNT: Nanotubo de carbono de paredes múltiplas, do inglês *Multi-wall carbon nanotube*.

SWNT: Nanotubo de carbono de parede simples, do inglês *Single-wall carbon nanotube*.

SWNT-COOH: Nanotubos de carbono de parede simples modificados com grupos carboxílicos.

SWNT-TIOF: Nanotubo de carbono de parede simples modificados com grupos 2(2-tienil)etanol.

POT/SWNT: Compósitos de heterojunção dispersa de poli(3-octiltiofeno) e nanotubos de carbono de parede simples.

POT/SWNT-TIOF: Compósitos de heterojunção dispersa de poli(3-octiltiofeno) e nanotubos de carbono de paredes simples modificados com grupos 2(2-tieniletanol).

C₆₀: *Buckminsterfullereno*.

DPIF: Difenilindenofluoreno.

THF: Tetraidrofurano.

OLEDs: Diodos emissores de luz orgânicos.

OTFT: Transistores de filmes orgânicos finos

BV: Banda de valência.

BC: Banda de condução

HOMO: Orbital molecular ocupado de maior energia

LUMO: Orbital molecular desocupado de menor energia

***h*:** Constante de Planck

α : Coeficiente de absorção

B: Constante da equação de Tauc

v: Frequência do fóton

E_g: Energia do *gap* óptico

n: Transições eletrônicas possíveis de se ocorrer em um polímero

E_{ox}: Potencial de pico de oxidação do POT

E_{ox,in}: Potencial inicial de oxidação do POT com relação ao eletrodo de Ag/AgCl

E_{ph}: Potencial do eletrodo padrão de hidrogênio

E_{vac}: Potencial em relação ao vácuo

E_{Ag/AgCl}: Potencial do eletrodo de Ag/AgCl

E'_{ox,in}: Potencial inicial de oxidação do POT com relação ao vácuo

E_{HOMO}: Energia do orbital HOMO

E_{LUMO}: Energia do orbital LUMO

EA: Afinidade eletrônica

IP: Potencial de ionização

UV-VIS: Ultravioleta-visível

IV: Infravermelho

VC: Voltametria cíclica

DRX: Difração de raios X

CPG: Cromatografia por permeação em gel

FTIR: Infravermelho com transformada de Fourier

λ_{max}: Comprimento de onda de máxima absorção.

λ: Comprimento de onda.

ITO: Óxido de estanho dopado com Índio.

Θ: Ângulo de incidência dos raios-X na amostra.

d: Distância interlamelar

AM 1.5: Air mass 1.5.

φ: Ângulo de helicidade

n, m: Índices de Hamada

C: Vetor quiral

a₁ e a₂: Vetores unitários da rede hexagonal

RBM: Modo de respiração radial.

ω_{RBM}: Frequência do modo de respiração radial

E_{LASER}: Energia de excitação do laser

dt: Diâmetro do nanotubo de carbono

M: Multímetro

R: Resistor

V: Voltímetro

V_{oc}: Potencial de circuito aberto

I_{sc}: Corrente de curto-circuito

FF: Fator de preenchimento

P_{in}: Potência incidente

V_{mpp}: Potencial no ponto de poder máximo da curva I x V

I_{mpp}: Corrente no ponto de poder máximo da curva I x V

P_{max}: Potência máxima da curva I x V

I_{ph}: Fotocorrente

R_s: Resistência em série

R_{sh}: Resistência *shunt*

U: Potencial aplicado pelo dispositivo

MIM: Metal-isolante-metal

η: eficiência do dispositivo fotovoltaico

Φ: Função trabalho

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Comparação de escalas: a partir de um objeto com dimensões em centímetro (cm) até uma molécula com dimensões em nanômetro (nm).	2
Figura 2: Estrutura molecular dos polímeros condutores intrínsecos mais estudados.	5
Figura 3: Estrutura de bandas para o <i>trans</i> -poliacetileno, evidenciando as formas solitônicas: (a) carregada positivamente, (b) neutra e (c) carregada negativamente.	6
Figura 4: Modelo de bandas para um polímero condutor, evidenciando a formação de níveis de energia dentro do <i>band-gap</i> : (a) pólarons e (b) bipólarons.	8
Figura 5: Ilustração da formação de um estado pólaron, associada a uma distorção do retículo (estrutura quinóide) em uma molécula de polipirrol.	8
Figura 6: Ilustração da formação de um estado bipólaron, associada a uma distorção do retículo em uma molécula de polipirrol.	9
Figura 7: Evolução da estrutura de bandas dos polímeros condutores de acordo com o grau de dopagem: (a) não dopado (b) baixo grau de dopagem, formação de pólarons, (c) grau moderado de dopagem, formação de bipólarons e (d) alto grau de dopagem, formação de bandas bipolarônicas.	10
Figura 8: Estrutura do poli(3-octiltiofeno), POT, indicando a posição dos átomos de carbono α e β .	12
Figura 9: (a) Hibridização sp^3 de um átomo de carbono e (b) hibridização sp^2 em outro átomo de carbono, ilustrando o orbital p vazio disponível para formação de ligações do tipo π . Um nanotubo de carbono perfeito apresenta somente átomos de carbono sp^2 em sua estrutura.	13
Figura 10: (a) Nanotubo de carbono de parede simples, SWNT, (b) agregado de nanotubos de carbono de parede simples e (c) Nanotubo de carbono de parede múltiplas, MWNT.	14
Figura 11: Diagrama de formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite, explicitando o vetor quiral C a partir dos índices de Hamada (n, m).	15
Figura 12: Geometrias de SWNT perfeitos: (a) <i>armchair</i> , (b) <i>zig-zag</i> e (c) <i>quiral</i> .	16

Figura 13: Alguns exemplos de semicondutores orgânicos no seu estado reduzido (não dopado) utilizados na confecção de células solares orgânicas.	18
Figura 14: (a) Esquema de uma célula solar orgânica de dupla junção e (b) esquema de uma célula solar orgânica de heterojunção dispersa formada por um sistema de rede interpenetrante. Em ambos os casos a interface é formada entre um material doador e receptor de elétrons ($\circ$ = buraco ; $\bullet$ = elétron).	21
Figura 15: Esquema experimental da polimerização química do 3-Octiltiofeno.	25
Figura 16: Esquema da reação de modificação estrutural dos SWNT com grupos tiofênicos, identificando os produtos obtidos em cada etapa.	27
Figura 17: Estrutura tipo sanduíche dos dispositivos fotovoltaicos.	30
Figura 18: Esquema instrumental utilizado na obtenção das curvas $I \times V$ dos dispositivos fotovoltaicos. O voltímetro V aplica a varredura de potencial à célula solar, o pólo positivo (cátodo) é conectado ao ITO enquanto o pólo negativo (ânodo) é conectado ao eletrodo metálico (no caso alumínio) quando o dispositivo está em polarização direta, o multímetro M mede a diferença de potencial entre as extremidades do resistor R , onde através da relação Potencial = Resistência $\times$ Corrente, é medida a corrente que passa no dispositivo.	32
Figura 19: Curva $I \times V$ de uma célula solar orgânica (linha traceja: dispositivo no escuro, linha preenchida: dispositivo sob iluminação). (a) refere-se a corrente de curto-circuito I_{sc} , (b) é o potencial de circuito aberto V_{oc} , (c) refere-se ao dispositivo em polarização reversa e (d) ao dispositivo em polarização direta.	33
Figura 20: Difratoograma de raios X do POT sintetizado quimicamente.	34
Figura 21: Estruturas (a) bicamadas e (b) intercamadas da cadeia polimérica de POT, como esquematizado por Qiao e col.	35
Figura 22: Espectros IV do filme de poli(3-octiltiofeno), (a) na faixa de 3200 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} e (b) na faixa de 1700 cm^{-1} a 600 cm^{-1} .	36
Figura 23: Espectro Raman do POT puro ($\lambda = 632\text{ nm}$).	38
Figura 24: Espectros UV-VIS do filme de POT depositado em um substrato de quartzo e da solução de POT em clorofórmio.	39
Figura 25: Espectro de luminescência do POT. A amostra foi	

excitada em 508 nm.	40
Figura 26: Voltamograma cíclico do POT puro; obtidos em uma velocidade de 30 mV s^{-1} em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_{12})\text{NBF}_4$ em acetonitrila.	41
Figura 27: Espectro UV-VIS do POT, plotado como $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$. O intercepto da curva de absorção no eixo x fornece um valor aproximado para o <i>gap</i> óptico do polímero.	42
Figura 28: Voltamograma cíclico do POT, ilustrando o potencial inicial de oxidação ($E_{\text{ox,in}}$).	43
Figura 29: Diagrama de níveis de energia do POT obtido experimentalmente.	45
Figura 30: Espectros na região do infravermelho dos nanotubos de carbono em KBr (a) SWNT, (b) SWNT-TIOF.	46
Figura 31: Espectro Raman de um SWNT sem modificações estruturais em sua superfície, esse espectro foi obtido a partir de uma amostra de SWNT puro sem modificações estruturais.	47
Figura 32: Ilustração do modo vibracional da banda RBM em um nanotubo de carbono de parede simples.	48
Figura 33: Modo de vibração tangencial (Banda G). As vibrações dos átomos de carbono são no plano da grafite.	49
Figura 34: Espectros Raman dos SWNT, SWNT-COOH e SWNT-TIOF obtidos com uma fonte de He-Ne ($E_{\text{laser}} = 1,96 \text{ eV}$).	51
Figura 35: Bandas RBM dos SWNT, SWNT-COOH e SWNT-TIOF obtidos com uma fonte de He-Ne ($E_{\text{laser}} = 1,96 \text{ eV}$).	52
Figura 36: Espectros de absorção no UV-VIS para os nanocompósitos POT/SWNT, POT/SWNT-TIOF e para o POT puro, obtidos na forma de filme.	53
Figura 37: Espectros de absorção no UV-VIS plotados na forma de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para os nanocompósitos POT/SWNT, POT/SWNT-TIOF e para o POT puro.	54
Figura 38: Espectros de luminescência do POT, POT/SWNT e POT/SWNT-TIOF, obtidos em 508 nm.	55
Figura 39: Voltamogramas cíclicos do POT; POT/SWNT e POT/SWNT-TIOF, obtidos em uma velocidade de 30 mV s^{-1} em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_{12})\text{NBF}_4$ em acetonitrila.	56

Figura 40: Circuito equivalente de uma célula solar orgânica.	58
Figura 41: Curvas I x V do dispositivo de única camada formado pelo POT no escuro e sob iluminação.	59
Figura 42: Curvas I x V no escuro e sob irradiação para os dispositivos de heterojunção dispersa (a) POT/ 5% SWNT-TIOF e (b) POT/ 5% SWNT.	59
Figura 43: Esquema do diagrama de energia do dispositivo de heterojunção dispersa POT/SWNT. Os valores das funções trabalhos dos contatos, foram retirados da referência ¹⁰⁶ , enquanto que os valores de energia dos orbitais LUMO e HOMO do POT foram calculados previamente.	60
Figura 44: (A) formação de caminhos contínuos de nanotubos de carbono no interior da heterojunção, (B) formação de agregados de nanotubos de carbono no interior da heterojunção, que agem como armadilhas de éxcitons fotogerados.	63
Figura 45: Curvas I x V dos dispositivos fotovoltaicos obtidos com variação na concentração de SWNT-TIOF na matriz de POT.	65
Figura 46: Molécula de DPIF.	66
Figura 47: Curvas I x V dos dispositivos (a) ITO/PEDOT:PSS/ POT /Al e ITO/DPIF/ POT /Al e (b) ITO/PEDOT:PSS/ POT-5% SWNT-TIOF/Al e ITO/DPIF/ POT-5% SWNT-TIOF/Al.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Atribuição das bandas de absorção na região do Infravermelho (IV) do POT.	37
Tabela 2: Valores dos picos de oxidação das amostras obtidas de acordo com os voltamogramas cíclicos da Figura 38.	57
Tabela 3: Valores de V_{oc} , I_{sc} e η , para os dispositivos fotovoltaicos com diferentes concentrações de SWNT-TIOF presente na matriz polimérica.	65
Tabela 4: I_{sc} , V_{oc} e eficiência dos dispositivos fotovoltaicos com diferentes camadas transportadoras de buraco.	68

ÍNDICE

1. Introdução	1
1.1 Nanocompósitos	1
1.2 Polímeros condutores	4
1.3 Nanotubos de carbono	13
1.4 Células solares	17
2. Objetivos	24
3. Parte Experimental	25
3.1 Sínteses	25
3.1.1 Síntese química do poli(3-octiltiofeno)	25
3.1.2 Síntese do SWNT e modificação com grupos COOH	25
3.1.3 Modificação dos SWNT-COOH com 2(2-tienil)etanol	26
3.2 Preparação dos filmes	27
3.2.1 Preparação dos filmes monocamada de POT	28
3.2.2 Preparação dos filmes de heterojunção dispersa de POT/SWNT e POT/SWNT-TIOF	28
3.3 Caracterização	28
3.3.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)	28
3.3.2 Espectroscopia Raman	29
3.3.3 Espectroscopia de absorção no UV-VIS	29
3.3.4 Espectroscopia de luminescência	29
3.3.5 Voltametria cíclica	29
3.3.6 Cromatografia por permeação em gel (CPG)	30
3.3.7 Difração de raio-X (DRX)	30
3.3.8 Dispositivos fotovoltaicos	30
4. Resultados e Discussão	34
4.1 Caracterização do poli(3-octiltiofeno) (POT)	34
4.1.1 Cromatografia por permeação em gel (CPG)	34
4.1.2 Difração de raio-X (DRX)	34
4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	35
4.1.4 Espectroscopia Raman	37
4.1.5 Espectroscopia de absorção no UV-VIS	38
4.1.6 Espectroscopia de luminescência	39
4.1.7 Voltametria Cíclica	40
4.1.8 Determinação do diagrama de energia do POT	41

4.2 Caracterização da modificação do SWNT com grupos tiofênicos	45
4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	45
4.2.2 Espectroscopia Raman	47
4.3 Caracterização dos nanocompósitos POT/SWNT e POT/SWNT-TIOF	52
4.3.1 Espectroscopia de absorção no UV-VIS	52
4.3.2 Espectroscopia de luminescência	54
4.3.3 Voltametria Cíclica	55
4.4 Dispositivos fotovoltaicos	57
4.4.1 Análise dos dispositivos fotovoltaicos baseados em POT e em nanocompósitos de POT/SWNT e POT/SWNT-TIOF	57
4.4.2 Estudo da influência da camada transportadora de elétrons sobre os parâmetros fotovoltaicos da célula solar	66
5. Conclusões	70
6. Perspectivas futuras	71
7. Referências bibliográficas	73

1-INTRODUÇÃO

1.1 Nanocompósitos

A nanotecnologia tem despertado muito interesse nas comunidades científicas, e ao longo das últimas décadas um grande esforço vem sendo realizado com objetivo de atingir o tão desejado controle a nível atômico e molecular sobre os processos de fabricação e montagem de dispositivos eletrônicos e biomiméticos.¹

A nanotecnologia pode ser entendida como sendo o termo utilizado para descrever a criação, manipulação e exploração de materiais em escala nanométrica. Para compreendê-la é necessário o entendimento da escala em que atua; um nanômetro (abreviado como nm): um metro dividido por um bilhão, ou seja, 1 nm é igual a 10^{-9} m. Para se ter um parâmetro de comparação, o diâmetro de um fio de cabelo humano é 100.000 vezes maior que um nanômetro. Apresentada como uma das áreas mais promissoras deste século, a nanotecnologia confirma esta percepção pelo número de publicações de alcance internacional.² A Figura 1 mostra a comparação de escalas, a partir de um objeto com dimensões em centímetro (cm) até uma molécula com dimensões em nanômetro (nm).

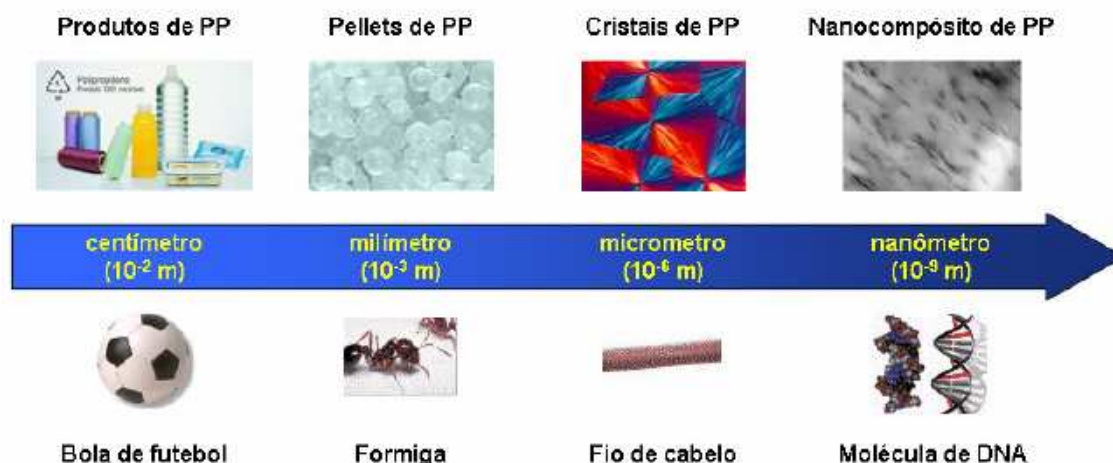


Figura 1: Comparação de escalas: a partir de um objeto com dimensões em centímetro (cm) até uma molécula com dimensões em nanômetro (nm).³

Dentre os materiais nanoestruturados têm-se as nanopartículas, nanocristais, nanofios, nanofitas, nanotubos e nanocompósitos. O grande diferencial destes materiais é potencializar as propriedades físicas e químicas dos produtos obtidos a partir do confinamento em escala nanométrica.

Os investimentos em nanotecnologia têm sido crescentes e atingiram, mundialmente, um valor de 6 bilhões de dólares em 2005. Estima-se que, de 2010 a 2015, o mercado mundial para materiais, produtos e processos industriais baseados em nanotecnologia será de 1 trilhão de dólares.⁴ Os Estados Unidos e o Japão são os países que apresentam os maiores investimentos neste setor. No Brasil, os investimentos em nanotecnologia, tanto da parte do governo quanto de empresas, ainda são muito baixos quando comparado aos países desenvolvidos. Os progressos neste ramo se concentram nos seguintes setores: eletrônica, ótica, comunicações, materiais, transporte aéreo e naval, biotecnologia, engenharia de produção e agronegócios.³

Devido a evolução da nanotecnologia, uma nova classe de materiais denominada de nanocompósitos vem sendo muito estudada durante os últimos 15 anos. Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes possui dimensões nanométricas, sendo que estas dimensões

nanométricas estão intimamente relacionadas com as propriedades dos nanocompósitos. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes atua como matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânico-inorgânica, inorgânico-orgânica ou ainda orgânico-orgânica.⁵ No presente trabalho é dado enfoque aos nanocompósitos de matriz polimérica de interface orgânico-orgânica (Polímero condutor/nanotubo de carbono). A incorporação de nanotubos de carbono (NC) em polímeros pode originar materiais com maior resistência mecânica⁶, maior estabilidade térmica⁷ ou com propriedades ópticas⁸ ou elétricas superiores.⁹

Recentemente, o interesse científico tem se direcionado em compósitos de polímeros conjugados eletronicamente ativos e nanotubos de carbono para aplicações na eletrônica molecular.¹⁰ Entre os dispositivos investigados, destacam-se as células fotovoltaicas, onde o NC age como coletor de elétrons¹¹, e os dispositivos eletroluminescentes, onde a presença de NC, disperso na matriz polimérica melhora o transporte de portadores pela camada ativa. Mais recentemente, compósitos NC/(Poli(etilenodioxítiofeno) dopado com sulfato de poli(estirenosulfato) (PEDOT:PSS) têm sido usados como camadas condutoras de buracos em diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs, do inglês *Organic light emitting diodes*) e dispositivos fotovoltaicos.¹²⁻¹⁴

Nesses casos a adição de NC promove uma grande melhora nas propriedades de geração e transporte de cargas.

1.2 Polímeros condutores

Inicialmente, os materiais poliméricos eram conhecidos como excelentes isolantes elétricos e térmicos, no entanto, estudos iniciados na década de 70 por Shirakawa e cols.^{15,16} comprovaram um comportamento diferente para estes materiais. O poliacetileno foi o primeiro polímero a apresentar um comportamento condutor no ano de 1977.¹⁵ Os pesquisadores observaram que, ao submeter o poliacetileno a vapores de iodo, sua condutividade poderia ser aumentada em até 10 ordens de grandeza. A partir dessa descoberta, um grande avanço tecnológico marcou definitivamente a área de pesquisa sobre polímeros intrinsecamente condutores.¹⁷

Devido as suas propriedades únicas, polímeros conjugados orgânicos têm sido o foco de diversos estudos teóricos e experimentais nos últimos anos. Esses materiais têm sido muito investigados como constituinte de OLEDs¹², sensores e biossensores¹⁸, dispositivos eletrocromicos¹⁹, músculos artificiais²⁰, baterias²¹, capacitores²² e células solares orgânicas.^{23,24}

Os polímeros condutores são constituídos de pequenas unidades (meros) ligadas entre si formando macromoléculas de alta massa molecular (*polímero*, do grego, muitas unidades). Estes polímeros condutores são constituídos de uma extensa rede de ligações simples e duplas alternadas²⁵ caracterizando um sistema π conjugado, passando de isolante a condutor através de processos de oxido-redução da cadeia polimérica (processo conhecido também como dopagem-desdopagem). Estes processos de oxidação-redução da cadeia polimérica induzem a transição do estado isolante/condutor, através do transporte de íons para o interior e para o exterior da matriz polimérica²⁶, como forma de compensar a carga positiva ou negativa oriunda da dopagem do polímero (estes íons são chamados de contra-íons). O termo dopagem é utilizado em analogia aos semicondutores inorgânicos cristalinos, porém, o que difere o processo de dopagem no caso dos polímeros é o fato de que as impurezas não são introduzidas diretamente na estrutura polimérica, mas sim nas vizinhanças, fazendo com que ocorra o surgimento de deformações e defeitos carregados e localizados que são responsáveis pelo aumento da condutividade do polímero. A

concentração de impurezas pode alcançar até 50% em massa, ao contrário dos semicondutores inorgânicos, onde a concentração de dopante atinge somente níveis de ppm.²⁷

Dentre as famílias mais estudadas dos polímeros intrinsecamente condutores, encontram-se o poliacetileno, a polianilina, o polipirrol e o politiofeno, cujas estruturas, na forma reduzida e não dopada são apresentadas na Figura 2.

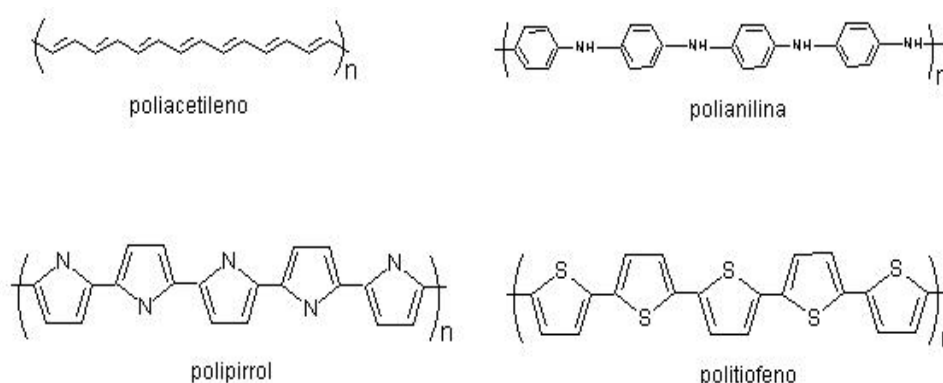


Figura 2: Estrutura molecular dos polímeros condutores intrínsecos mais estudados.

A condutividade elétrica dos polímeros condutores foi inicialmente explicada baseando-se no modelo de bandas semelhantes aos semicondutores inorgânicos. Em um polímero, como em um cristal, a interação da cela unitária com toda a vizinhança leva a formação de bandas eletrônicas.²⁸ Os níveis eletrônicos de maior energia ocupados constituem a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos de menor energia desocupados constituem a banda de condução (BC), sendo esses separados por uma faixa de energia proibida denominada de *band-gap*, cujo valor é o fator determinante nas propriedades intrínsecas do material.²⁹ Para o poliacetileno, a condutividade foi explicada assumindo-se que no processo de oxidação ocorreria a remoção dos elétrons do topo da banda de valência e em uma redução ocorreria a adição de elétrons na banda de condução, originando assim bandas semi-preenchidas, como nos materiais metálicos. Porém, este modelo de bandas unidimensionais não

explicava o fato da condutividade do poliacetileno, poli(*p*-fenileno) e do polipirrol não estar associada aos elétrons desemparelhados, mas sim a portadores de carga de spin zero.²⁸ Assim, um novo modelo foi proposto (modelo SSH), baseando-se na existência de defeitos estruturais na cadeia, originados durante a polimerização, com a formação de radicais não dopados. O defeito deslocalizado no *trans*-poliacetileno, denominado sóliton neutro, leva ao aparecimento de um nível eletrônico semipreenchido com um elétron no meio do *band-gap*. Através de processos de oxidação ou redução apresentados na Figura 3, é possível adicionar ou remover elétrons originando sólitons carregados com spin zero, constatando-se que a condução de elétrons envolve apenas bandas totalmente preenchidas no estado fundamental.³⁰

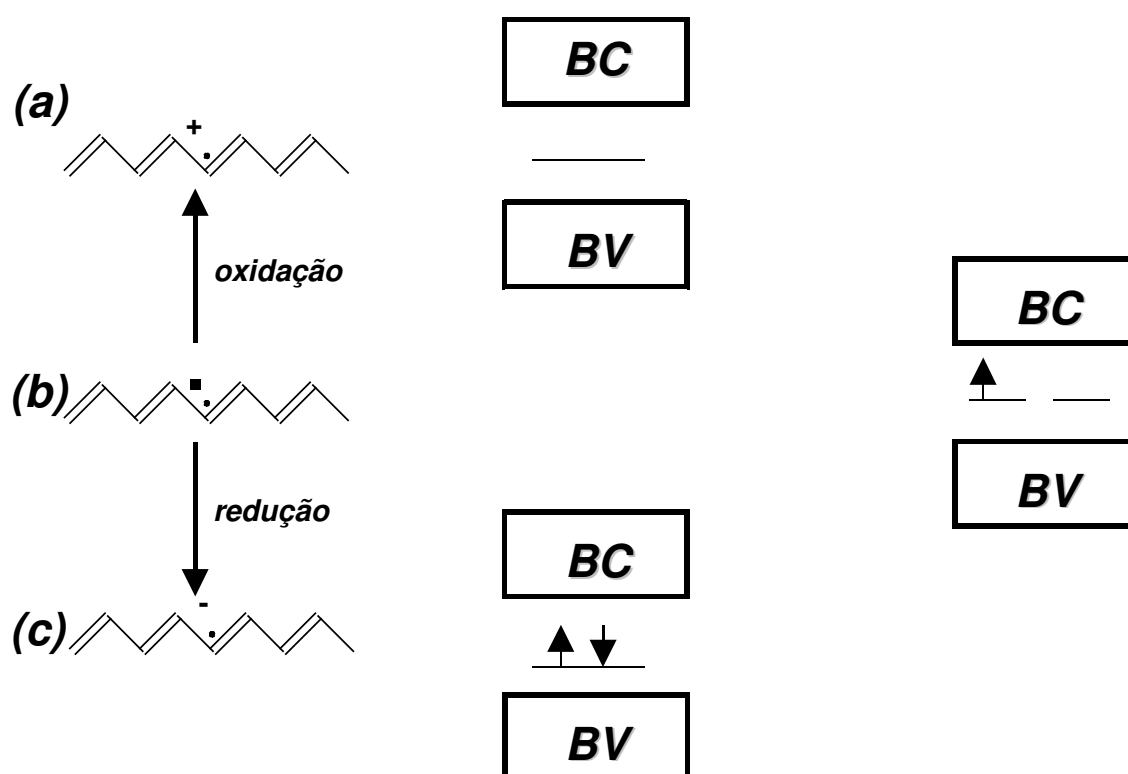


Figura 3: Estrutura de bandas para o *trans*-poliacetileno, evidenciando as formas solitônicas: (a) carregada positivamente, (b) neutra e (c) carregada negativamente.²⁸

No entanto, o modelo baseado em sólitons explica somente a condução em polímeros onde o estado fundamental é degenerado, como no caso do *trans*-poliacetileno. O modelo baseado em sólitons não explica o mecanismo de condução em outros polímeros, como os conhecidos polímeros heterocíclicos, cujos estados fundamentais não são degenerados, pois podem se apresentar na forma quinônica e semi-quinona.

O modelo mais aceito nesse caso utiliza alguns conceitos físicos que envolvem a formação de quase-partículas como pólarons e bipólarons, que originam níveis de energia entre a banda de condução e a banda de valência. Neste modelo, os pólarons e bipólarons estão livres para se movimentarem ao longo da cadeia polimérica, resultando na condutividade eletrônica.

Como exemplo, utilizaremos o polipirrol, um polímero de estado não degenerado bem conhecido. Durante o processo de oxidação, um elétron é removido do polímero condutor originando um buraco. Como consequência, ocorre a formação de um cátion radical, também chamado de pólaron. Em termos químicos, um pólaron é definido como um íon radical com carga unitária e spin igual a $1/2$ ao qual está associado uma distorção do retículo e a presença de estados localizados no *band-gap*, conforme apresentado na Figura 4.²⁶ A introdução de cargas positivas dá origem ao termo dopagem do tipo-*p* em analogia aos semicondutores inorgânicos. Na formação do pólaron, a banda de valência permanece cheia e a de condução vazia, não ocorrendo o aparecimento do caráter metálico, uma vez que, o nível parcialmente ocupado encontra-se no *band-gap*.²⁹ A Figura 5 ilustra a formação de um estado pólaron, associada a uma distorção do retículo (estrutura quinóide) em uma cadeia de polipirrol.

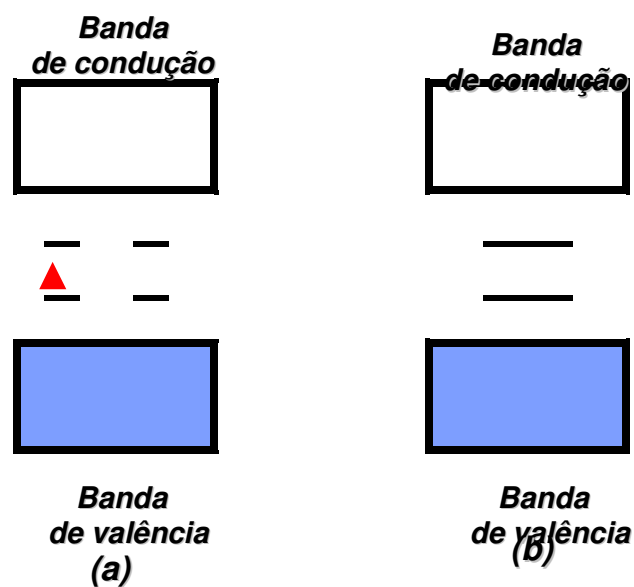


Figura 4: Modelo de bandas para um polímero condutor, evidenciando a formação de níveis de energia dentro do *band-gap*: (a) pólarons e (b) bipólarons.³¹

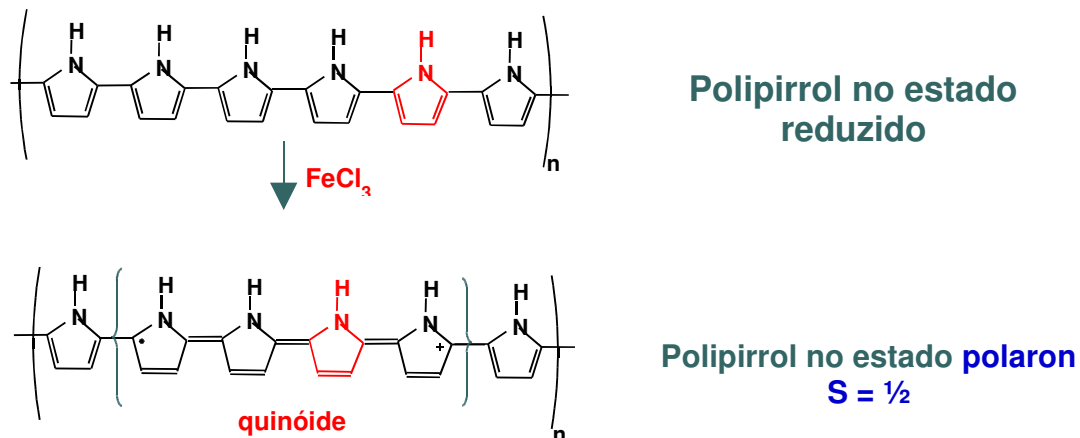


Figura 5: Ilustração da formação de um estado polaron, associada a uma distorção do retículo (estrutura quinóide) em uma cadeia de polipirrol.

Se o processo de oxidação continuar e um segundo elétron é retirado da cadeia, poderão ocorrer duas situações: ou o elétron é retirado da cadeia polimérica ocasionando a criação de mais um estado polarônico, ou o elétron é removido do estado pólaron já existente. Se o elétron é removido do estado polarônico já existente, ocorrerá a formação de um estado de bipólaron, que é definido como um par de cargas iguais, dicátion, com spin igual a zero, também associado a uma forte distorção da cadeia polimérica.²⁸ A formação de um bipólaron é favorecida comparada à formação de dois pólarons uma vez que o ganho de energia decorrente de duas cargas com o retículo é maior do que a repulsão coulômbica entre as cargas de mesmo sinal. A Figura 6 ilustra a formação de um estado bipólaron (BP), associada a uma distorção do retículo, no polipirrol.

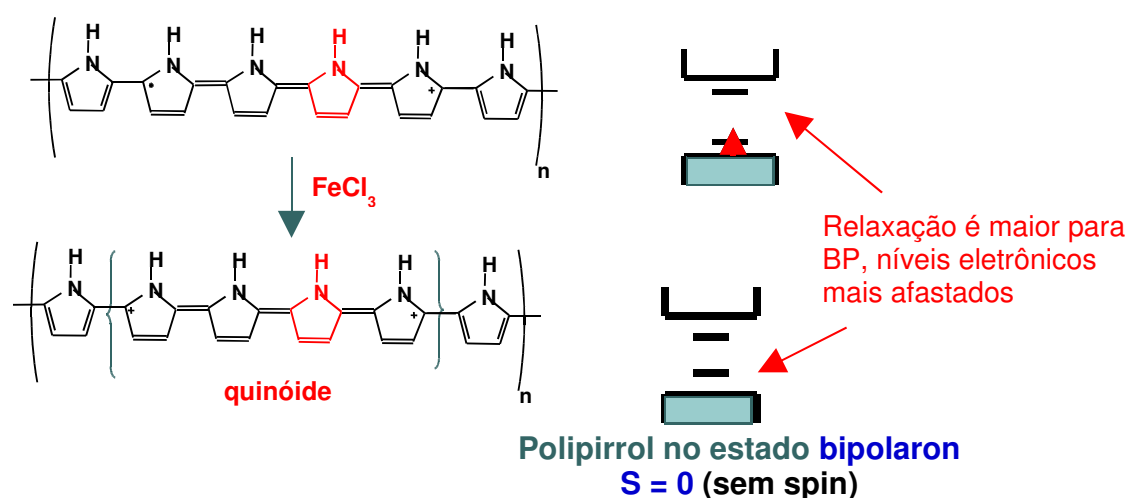


Figura 6: Ilustração da formação de um estado bipólaron, associada a uma distorção do retículo em uma cadeia de polipirrol.

Com a evolução do processo de oxidação, podem-se obter todos os estados possíveis de dopagem, com a formação de bandas bipolarônicas conforme apresentado na Figura 7.

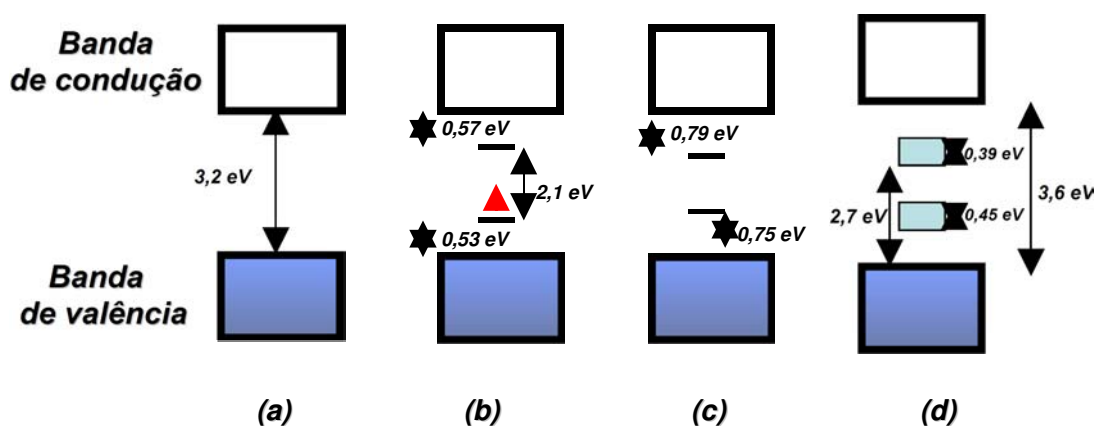


Figura 7: Evolução da estrutura de bandas dos polímeros condutores de acordo com o grau de dopagem: (a) não dopado (b) baixo grau de dopagem, formação de pólarons, (c) grau moderado de dopagem, formação de bipólarons e (d) alto grau de dopagem, formação de bandas bipolarônicas.³¹

Analogamente ao processo de oxidação, a redução de um polímero condutor (dopagem tipo *n*) leva a formação de cargas negativas conhecidas como pólarons e bipólarons negativos. Assim como na formação de pólarons/bipólarons positivos, esse processo de dopagem pode ter origem química ou eletroquímica.

Muitas aplicações envolvendo polímeros condutores têm sido desenvolvidas. No início, as propriedades elétricas do poliacetileno eram apenas uma visão exótica deste material, porém, passado o período de descoberta, a possibilidade de variar o comportamento desses materiais de isolante para condutor, e vice-versa (dopagem/desdopagem), variando suas propriedades em função da condutividade, absorção de luz e flexibilidade, abriram diversos campos de aplicação, fazendo desses materiais uma alternativa interessante para os materiais poliméricos tradicionais.³² Dentre as possibilidades de aplicação tecnológica dos polímeros condutores encontram-se: dispositivos eletrocromáticos³³, catodos para bateria³⁴, supercapacitores³⁵, sensores eletroquímicos³⁶, diodos, células solares³⁷, capacitores³⁸, membranas biomédicas³⁹ e janelas inteligentes.⁴⁰

Uma vez discutida a condutividade em polímeros condutores, é importante destacar que, a condutividade em um sólido é função de dois fatores principais: o número de portadores de cargas (elétrons e/ou buracos) e a mobilidade destes portadores na presença de um campo elétrico.

O que difere os polímeros condutores dos semicondutores inorgânicos é o número de portadores de carga e sua mobilidade. Enquanto nos semicondutores inorgânicos observa-se um número de portadores de carga da ordem de 10^{16} a 10^{20} portadores por cm^3 , nos polímeros condutores a quantidade de portadores é da ordem de 10^{21} a 10^{23} portadores por cm^3 . No entanto, a mobilidade dos portadores de carga nos materiais semicondutores inorgânicos é muito maior do que a encontrada nos polímeros condutores, principalmente devido ao grande número de defeitos estruturais, impurezas, presença de oxigênio e regiões amorfas encontrados em sua estrutura.²⁷

Polímeros condutores como os polialquiltiofenos (PT) são de interesse especial, devido à alta condutividade elétrica no estado dopado oxidado ou reduzido, facilidade de síntese, alta estabilidade e elevados valores de mobilidade de portadores de carga se comparado a outros polímeros condutores.⁴¹

As propriedades físicas dos PT são dependentes tanto de sua pureza, da massa molar, como da homogeneidade estrutural do próprio polímero (regioregularidade).⁴² Constituem uma classe de polímeros orgânicos conjugados com enorme potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos e luminescentes⁴³, por exibir uma série de propriedades eletrônicas e ópticas de interesse científico e tecnológico, tais como eletroluminescência⁴⁴, fotoluminescência⁴⁵, condutividade elétrica⁴⁶ e fotocondutividade.⁴⁷

Os monômeros de PT possuem como unidade central um anel tiofênico com um grupo alquil ligado na posição três do anel (Figura 8) e podem ser polimerizados via eletroquímica⁴⁸ ou via química (através da oxidação do monômero em presença de FeCl_3).⁴⁹ A modificação alquílica introduzida na posição 3 do anel tiofênico proporciona características singulares ao polímero, principalmente na melhora de sua solubilidade, fusibilidade e processabilidade, sem que a estabilidade e a condutividade elétrica sejam afetadas.⁴¹ A presença

desses grupos também contribui para uma diminuição do potencial de oxidação do polímero.

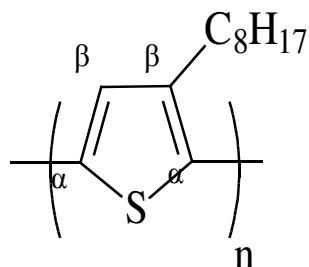


Figura 8: Estrutura do poli(3-octiltiofeno), POT, indicando a posição dos átomos de carbono α e β .

Além das células solares orgânicas e OLEDs, recentemente as propriedades eletrônicas dos polímeros condutores derivados de politiofenos têm sido utilizadas como sensores de gases e como janelas inteligentes.⁴⁰⁻⁵⁰ Em 2006, Chang e cols.⁵⁰ mostraram que um transistor de filme fino orgânico (OTFT, do inglês *Organic thin film transistor*) cuja camada ativa é baseada no polímero poli(3-hexiltiofeno) (PHT), apresenta variações de suas propriedades elétricas na presença de compostos orgânicos voláteis, possibilitando a determinação de quantidades próximas a 10 ppm de compostos orgânicos voláteis.

Também em 2006, Correa e cols.⁴⁰ mostraram que moléculas de azobenzeno ligadas a uma cadeia de politiofeno, apresenta transparência fotoinduzida quando excitadas com pulsos de laser de picossegundos (485 nm). Esta transparência fotoinduzida foi atribuída às moléculas de azobenzeno ligadas na cadeia polimérica que sofrem modificação estrutural no estado excitado aumentando assim a transmitância do filme.

Como dito anteriormente os polímeros derivados de tiofeno têm sido intensamente utilizados em células solares orgânicas, principalmente como matriz dispersora para nanotubos de carbono, derivados de fulereno e nanopartículas inorgânicas de CdSe⁵¹, CdS⁵² e CdTe⁵³. A seção 1.4 descreve detalhadamente os tipos de células solares envolvendo derivados de politiofeno.

1.3 Nanotubos de carbono

O átomo de carbono pode formar ligações químicas diferentes levando à formação de estruturas com propriedades distintas, como por exemplo, grafita e diamante. A diferença está na hibridização do átomo de carbono, sp^3 do diamante para sp^2 da grafite (Figura 9).

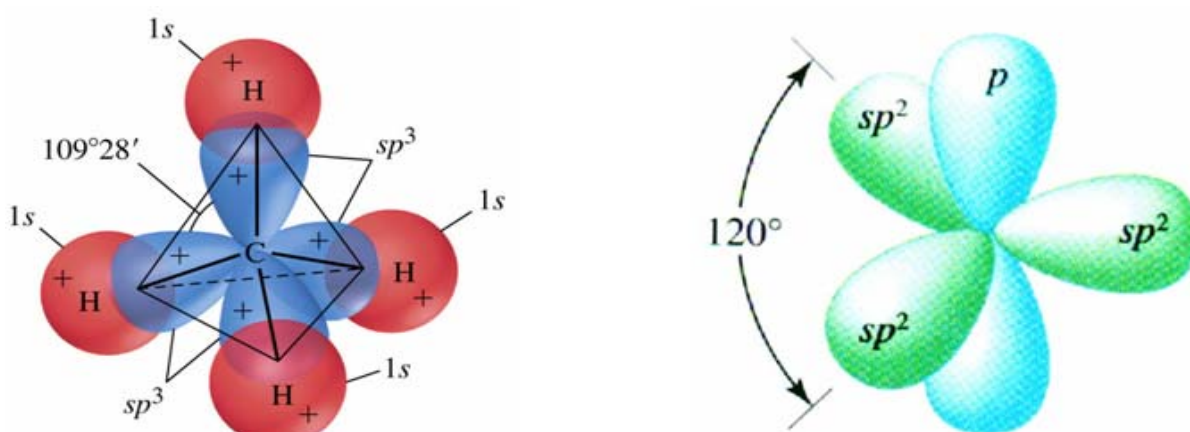


Figura 9: (a) Hibridização sp^3 de um átomo de carbono e (b) hibridização sp^2 em outro átomo de carbono, ilustrando o orbital p vazio disponível para formação de ligações do tipo π . Um nanotubo de carbono perfeito apresenta somente átomos de carbono sp^2 em sua estrutura.

Em 1991, Iijima observou que na presença de vapor de carbono a alta temperatura e atmosfera de hélio, ocorriam a formação de tubos de carbono, composto por folhas de grafites enroladas na forma de um cilindro e fechado em sua extremidade por domos com estrutura de pentágonos e hexágonos.⁵⁴ O descobrimento de nanotubos de carbono estimulou um grande número de pesquisas a respeito das propriedades e aplicações dessas estruturas cilíndricas de carbono. O material sintetizado por Iijima foi o nanotubo de carbono de paredes múltiplas, (MWNT, do inglês *Multi-wall carbon nanotube*).

Em termos físicos, um nanotubo de carbono pode ser descrito como um cilindro muito longo formado por uma folha de grafite enrolada - isto é, uma rede

de átomos de carbono sp^2 , dispostos em arranjos hexagonais - com diâmetros na ordem de nanômetros (nm) e comprimentos na ordem de micrometros (μm).

Do ponto de vista estrutural, há dois tipos de NC que podem apresentar alta perfeição.⁵⁵ Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT), os primeiros a serem descobertos, possuem estruturas próximas à fibra de grafite, porém com um grau muito maior de perfeição estrutural. Estes são formados por cilindros concêntricos com espaçamento entre suas camadas da mesma ordem do espaçamento encontrado na grafite (aproximadamente 0,34 nm) (Figura 10c).

A segunda variedade são os nanotubos de carbono de parede simples (SWNT, do inglês *Single-wall carbon nanotube*) considerados como uma única folha de grafite enrolada sobre um eixo cilíndrico. Estes apresentam boa uniformidade em relação ao diâmetro (0,7-2,0 nm), sendo também relativamente longos (alguns micrômetros). Esses nanotubos podem ser considerados como protótipos de fios quânticos unidimensionais (*1D quantum wires*) (Figura 10a).⁵⁶

Devido às forças intermoleculares de Van der Waals presente entre os nanotubos de carbono, estes são geralmente encontrados na forma de agregados (*bundle*) (Figura 10b).

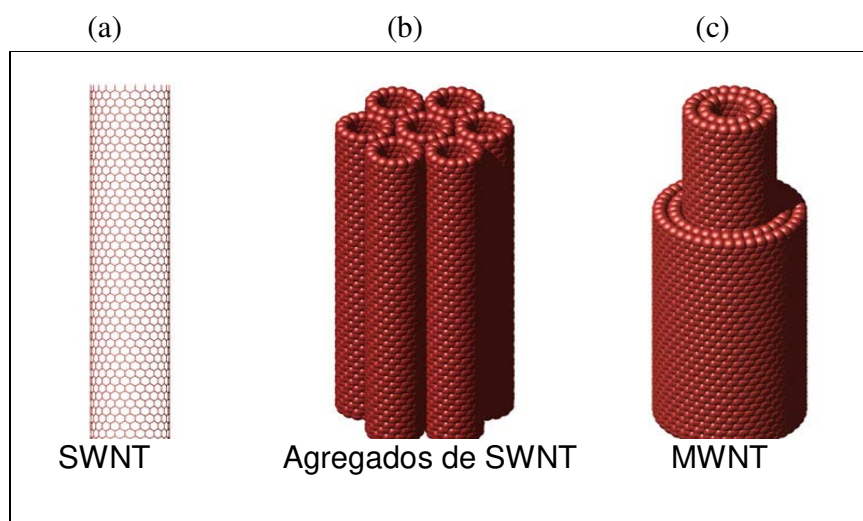


Figura 10: (a) Nanotubo de carbono de parede simples, SWNT, (b) agregados de nanotubos de carbono de parede simples e (c) Nanotubo de carbono de parede múltiplas, MWNT.

O processo de curvar uma folha de grafite, de maneira a originar um nanotubo, pode, a princípio, ser feita ao longo de diferentes direções, dando origem a estruturas com diferentes simetrias e diâmetros. A maioria das propriedades dos SWNT depende do seu diâmetro e ângulo quiral, também chamado de ângulo de helicidade φ . Estes dois parâmetros resultam dos chamados índices de Hamada (n, m).⁵⁷ O vetor $\mathbf{C}$ denominado vetor quiral define a posição relativa de dois sítios equivalentes definidos mediante dois números inteiros (n, m) e pelos vetores unitários da rede hexagonal $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ ($\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$) como na Figura 11.

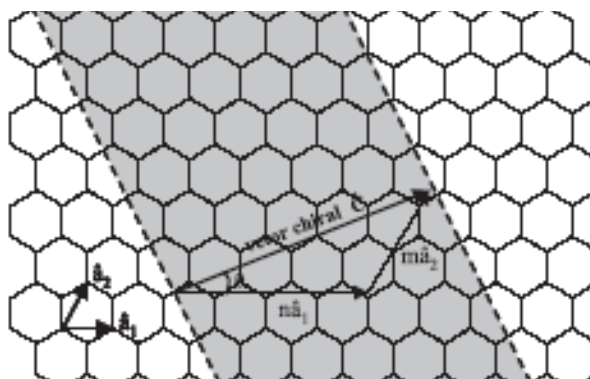


Figura 11: Diagrama de formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite, explicitando o vetor quiral $\mathbf{C}$ a partir dos índices de Hamada (n, m).

Dependendo dos valores relativos do par (n, m), os SWNT podem ter quiralidade *armchair* ($n = m$) ; *zig-zag* ($m = 0$) ou *quiral* ($n \neq m \neq 0$), e estão definidos pelo ângulo de helicidade φ . Se φ varia de 0 a 30° podem ser formados tubos partindo de *zig-zag* até *armchair* passando pelos tubos *quirais*. As três variedades de SWNT são ilustradas na Figura 12.

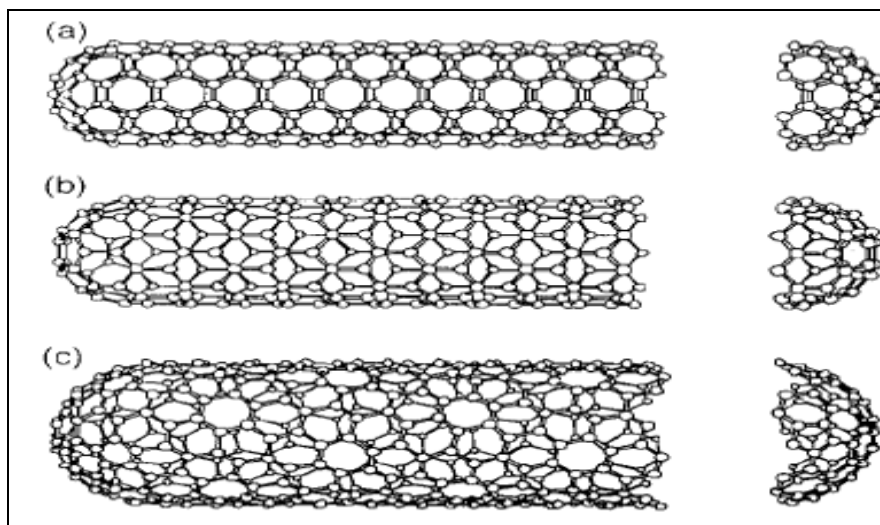


Figura 12: Geometrias de SWNT perfeitos: (a) *armchair*, (b) *zig-zag* e (c) *quiral*.

Em função dos índices de Hamada (n, m), um nanotubo é metálico quando $n-m$ é múltiplo de 3, em caso contrário é semicondutor. Todos nanotubos *armchair* são metálicos, enquanto os nanotubos *zig-zag* e *quiral* podem ser metálicos e/ou semicondutores.

Devido à suas excelentes propriedades mecânicas, ópticas e eletrônicas, os SWNT têm desempenhado um grande potencial para diversas aplicações, incluindo fios quânticos⁵⁶, díodos moleculares⁵⁸ e dispositivos nanoeletrônicos.⁵⁹

Em 2004 Barazzouk e cols.⁶⁰ mostraram que filmes de SWNT geram fotocorrente com uma eficiência de 0,15% quando irradiados pelo espectro visível, justificando a baixa eficiência do dispositivo devido a processos de recombinação de portadores de carga no SWNT.

Avouris e cols.⁶¹ monitoraram a luminescência de portadores de carga a partir de um transistor de efeito de campo de NC. Os buracos e elétrons injetados via circuito externo produziam emissão devido a recombinação elétron-buraco.

Recentemente Castrucci e cols.⁶² demonstraram que filmes de MWNT geram fotocorrente quando excitados no ultravioleta próximo e visível em uma célula eletroquímica. A corrente fotogerada depende do comprimento de excitação utilizado no experimento, assim como no caso do SWNT. Os autores conseguiram

obter uma eficiência de conversão de aproximadamente 7%, cerca de 50 vezes mais que no caso do SWNT.

Atualmente muitos pesquisadores têm discutido a compatibilidade química e a dispersão de SWNT visando o interesse no desenvolvimento de modificações em suas superfícies e extremidades.⁶³ É esperado que as modificações químicas nas paredes externas, internas e nas extremidades dos SWNT desempenhem papel fundamental nas propriedades mecânicas e opto-eletrônicas destes novos materiais e de seus compósitos.⁶⁴

1.4 Células solares orgânicas

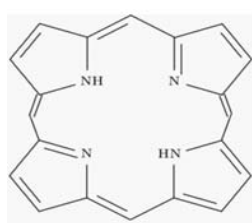
Atualmente células solares, dispositivos que em módulos e painéis convertem a energia solar em eletricidade, são constituídas de semicondutores inorgânicos como o silício mono ou policristalino, entretanto, esta tecnologia apresenta limitações devido ao alto custo de fabricação, que envolve temperaturas elevadas (400-1400 °C), vácuo e muitos processos litográficos. Além disso, esses dispositivos têm alcançado seu limite de eficiência teórica (η) de 30 % (em laboratório já foram produzidas células solares de silício monocristalino com 24,7% de eficiência).⁶⁵ Essas limitações abrem portas para novas tecnologias alternativas que utilizam materiais e técnicas de fabricação de baixo custo.

As células solares orgânicas são exemplos de sistemas que convertem a energia luminosa em eletricidade utilizando materiais mais baratos e baixo custo energético de produção. O estudo deste sistema também envolve diversas áreas como a de materiais, eletroquímica, físico-química, física de semicondutores, química de coordenação e química de superfície. Por se tratar de sistemas de tecnologia recente e de interesse estratégico, estes apresentam um potencial de pesquisa muito grande, uma vez que muitos processos cinéticos e de transporte ainda precisam ser compreendidos, novos materiais ainda precisam ser preparados e sua estabilidade comprovada.

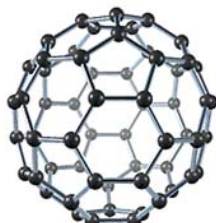
Nos últimos seis anos, observou-se um crescimento acentuado no desenvolvimento de células solares feitas a partir de materiais eletrônicos

orgânicos. Isto se deve em parte ao crescimento do mercado de energia renovável, principalmente a eólica e a fotovoltaica⁶⁶, e aos benefícios sócio-econômicos que podem ser trazidos com essa nova tecnologia.

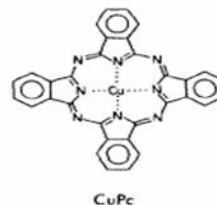
Entre os semicondutores orgânicos utilizados nestas células, podemos citar os oligômeros e polímeros intrinsecamente condutores, cristais líquidos, corantes e pigmentos orgânicos como perileno e seus derivados, moléculas macrocíclicas como porfirinas e ftalocianinas, compostos de carbono, como fulerenos e nanotubos de carbono entre muitos outros. A Figura 13 mostra alguns exemplos de semicondutores orgânicos aplicados nessa tecnologia.



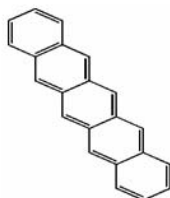
Porfirina



Fulerenos



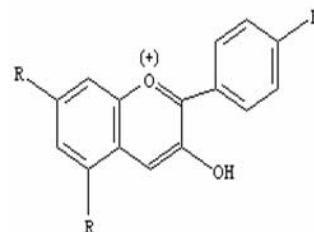
Ftalocianina de cobre



Pentaceno



Nanotubos de carbono



Corante derivado de flavonóide

Figura 13: Alguns exemplos de semicondutores orgânicos no seu estado reduzido (não dopado) utilizados na confecção de células solares orgânicas.

Todos estes compostos têm em comum uma estrutura eletrônica baseada em elétrons π conjugados. Estes elétrons apresentam todas as características eletrônicas essenciais dos semicondutores orgânicos: absorção e emissão de luz, geração e transporte de carga.

Em células solares orgânicas, a absorção de luz com energia igual ou superior ao *band gap* dos semicondutores orgânicos resulta na formação de éxcitons. Um éxciton em um semicondutor orgânico é considerado um par elétron-buraco ligado entre si através de interação coulômbica. Entretanto, devido à sua eletroneutralidade e sua alta “energia de ligação” (aproximadamente 100 meV) ele é melhor caracterizado como um estado excitado que apresenta mobilidade. Por isso essas células são também conhecidas como células solares excitônicas (*excitonic solar cells*).⁶⁷

Os éxcitons devem se dissociar em cargas livres de forma que possam ser transportados para os eletrodos. Entretanto, o comprimento de difusão dos éxcitons é da ordem de 10-20 nm. A dissociação ocorre eficientemente em interfaces entre metal-polímero (junção Schottky), interfaces entre materiais semicondutores com diferentes afinidades eletrônicas (comportamento tipo *p* ou tipo *n*), em sítios de dissociação (como impureza, ou pela presença de dioxigênio que age como receptor de elétrons), ou ainda em interfaces onde é estabelecido um campo elétrico externo. Assim, apenas os éxcitons gerados próximos a estas interfaces são dissociados e originam portadores de carga livres.⁶⁶

O transporte de carga em semicondutores orgânicos é feito através do mecanismo de *hopping*, que ocorre entre estados localizados da cadeia polimérica, representado por níveis de energia com profundidade variável, ao invés de uma banda contínua como ocorre em semicondutores inorgânicos. Este tipo de transporte confere baixa mobilidade de portadores de carga nos semicondutores orgânicos.⁶⁶

A primeira geração de células solares orgânicas foi baseada em uma simples camada de material orgânico intercalado entre dois eletrodos metálicos de diferentes funções trabalhos (Φ), a eficiência de conversão foi muito baixa (em torno de 10^{-2} a 10^{-3} %).⁶⁸ A próxima etapa foi a introdução de dispositivos formados por bicamadas de materiais com diferentes afinidades eletrônicas (*EA*) e potencial de ionização (*IP*) (Figura 14a). Valores de eficiência de 1% foram relatados por Tang em um dispositivo de bicamada constituído de um derivado de ftalocianina como semicondutor tipo-p e um derivado de perileno como semicondutor tipo-n.⁶⁹

O próximo grande avanço surgiu com a descoberta da transferência de elétrons a partir do estado excitado de um derivado de poli(p-fenileno-vinileno) (PPV) para uma molécula de *buckminsterfullereno* (C_{60}).⁷⁰ Na mesma época, observou-se um drástico aumento da fotocondutividade de polímeros condutores com a introdução de C_{60} na matriz polimérica.⁷¹

Porém foi com a introdução do conceito de heterojunção dispersa que essas células conseguiram atingir eficiências comparáveis as células de silício amorfo.⁷² Nesse tipo de dispositivo, os materiais doadores e receptores de elétrons formam uma rede interpenetrante em escala nanométrica (Figura 14b). Nesse tipo de estratégia a diferença entre as afinidades eletrônica dos materiais cria a força motriz na interface (campo elétrico), suficiente para separar os éxcitons fotogerados em ambas as partes. Assim, elétrons são aceitos pelo material com alta *EA* e buracos pelo material com baixo *IP*. Além disso, a mistura dos componentes em escala nanométrica, permite que a interface permaneça distribuída por todo o material, de modo que os éxcitons fotogerados logo encontrem uma interface e se dissociem antes de se recombinarem. As cargas separadas são transportadas através do semicondutor apropriado até os seus respectivos contatos elétricos (geralmente os elétrons são transportados até um eletrodo metálico como Al, Au ou Ni e os buracos são transportados até o eletrodo transparente, vidro recoberto com uma fina camada de óxido condutor, geralmente óxido de índio e estanho, ITO, do inglês *indium doped tin-oxide*).

Nas células solares de heterojunção dispersa entre polímeros condutores e derivados de fullereno, a transferência de carga fotoinduzida é irreversível e muito rápida (~45 fs) com uma eficiência que se aproxima de 100 %⁷³, enquanto que o processo de recombinação é lento (escala de μ s-ms).⁷⁴ Muitos grupos têm relatado células solares orgânicas com eficiência que atingem até 5 % empregando esse tipo de conceito.⁷⁵⁻⁷⁸ Porém muitos parâmetros ainda precisam ser melhorados para que se obtenha uma eficiência competitiva com a tecnologia atual. Um desses parâmetros consiste na otimização da morfologia do compósito e o emprego de novos materiais doadores e receptores de elétrons, com a finalidade de se obter uma melhora no transporte e mobilidade dos portadores de

carga. Nos materiais semicondutores orgânicos a mobilidade dos transportadores de carga é muito inferior se comparada aos semicondutores inorgânicos, como descrito anteriormente. Os trabalhos envolvendo as células solares com compósitos de PPV/C₆₀ mostram que a condutividade e a mobilidade da camada de C₆₀ são cruciais, o que causa limitações no transporte de corrente elétrica.⁷⁹ Um outro problema encontrado nas células de heterojunção dispersa está relacionado com a morfologia do compósito. Para que ocorra 100% de separação de carga, e que as mesmas sejam transportadas com o mínimo de perda até os respectivos eletrodos, é preciso que a interface entre os materiais esteja numa escala de 10 nm, sendo que ao mesmo tempo ocorra conectividade entre essa interface e os respectivos eletrodos.

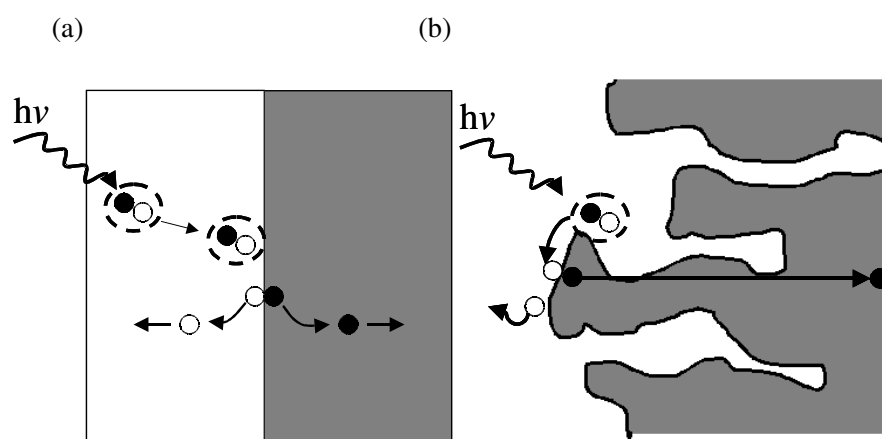


Figura 14: (a) Esquema de uma célula solar orgânica de dupla junção e (b) esquema de uma célula solar orgânica de heterojunção dispersa formada por um sistema de rede interpenetrante. Em ambos os casos a interface é formada entre um material doador e receptor de elétrons (○ = buraco ; ● = elétron).

Os nanotubos de carbono também têm sido empregados em dispositivos fotovoltaicos.^{10,80-83} Esta área de pesquisa é bastante interessante, porém tem sido muito pouco explorada. O efeito fotovoltaico pode melhorar significativamente com a introdução de nanotubos de carbono em matrizes de polímeros condutores.

Melhoras nas propriedades fotovoltaicas em comparação com as células orgânicas constituídas apenas pelo polímero condutor ocorrem devido à introdução de junções internas polímero/nanotubo de carbono dentro da matriz polimérica. O alto campo elétrico destas junções é capaz de separar o éxciton, enquanto o nanotubo de carbono age tanto como aceitador de elétrons, como também estabelece um caminho para que os mesmos atinjam o circuito externo.¹⁰

O primeiro relato da utilização de SWNT em células solares foi em 2001. Kymakis e Amaratunga¹⁰ mostraram que a interação dos SWNT com o polímero poli(3-octiltiofeno), POT, permitiu a separação de carga dos éxcitons foto gerados no polímero e o eficiente transporte de elétrons para o eletrodo através dos nanotubos de carbono. O dispositivo fotovoltaico apresentou um valor elevado de potencial de circuito aberto (V_{oc}) entre 0,7-0,9 V e um aumento na corrente de curto-circuito (I_{sc}) de duas ordens de magnitude se comparado ao dispositivo formado apenas com o material polimérico (POT). Mais recentemente, esse mesmo grupo obteve células solares orgânicas com SWNT mais eficientes, introduzindo uma etapa de tratamento térmico (*annealing*) pós-fabricação¹³, o que resultou na melhora da estrutura morfológica do polímero e também no transporte de portadores de carga pela matriz polimérica, levando a uma eficiência de 0,22%.

Landi e cols.⁸⁰ também obtiveram valores elevados de potencial de circuito aberto (0,98V) fazendo uso de um dispositivo fotovoltaico de POT com 0,1% de SWNT.

Em 2004, Bhattacharyya e cols.⁸⁴ estudaram as propriedades fotovoltaicas de células solares orgânicas baseadas em POT e SWNT funcionalizado com corante N-(1-pirenil) maleimida. A eficiência do dispositivo aumentou com a introdução do corante ao SWNT, observando-se um aumento de uma ordem de grandeza na corrente de curto-circuito. A presença do corante aumenta a faixa de absorção da camada ativa na região do visível, além de proporcionar uma melhora no transporte de buracos e elétrons na célula solar. Acredita-se que a transferência de buracos na interface corante / POT seja favorecida, assim como a transferência de elétrons na interface corante / SWNT também seja favorecida,

sendo ambos os fatores, responsáveis pelo aumento da corrente de curto-circuito da célula solar.

Mais recentemente Pradhan e cols.²⁴ e Patyk e cols.⁸⁵ demonstraram melhoras nos parâmetros fotovoltaicos de células solares orgânicas com a introdução de nanotubos de carbono modificados em sua superfície com grupos funcionais. Acredita-se que a modificação nas paredes dos nanotubos de carbono promove uma melhor interação polímero-nanotubo de carbono através da melhora na dispersão do nanotubo de carbono na matriz polimérica. Assim espera-se uma melhor homogeneidade e amplificação da interface NC/polímero capaz de separar o éxciton fotogerado e consequentemente gerar uma maior quantidade de portadores de carga.

Guldi e cols. têm investigado as propriedades de separação de carga fotoinduzida entre vários cromóforos orgânicos ligados ou não a superfície do SWNT através de técnicas de espectroscopia de fluorescência, espectroscopia UV-VIS e espectroscopia de absorção transiente.⁸⁶⁻⁸⁹ Um exemplo é o sistema composto de SWNT/porfirinas polimerizáveis sobre uma superfície de PMMA (polimetilmetacrilato).⁸⁶ A porfirina apresenta diversas atividades multifuncionais, agindo como cromóforo e doador de elétrons no estado excitado, além de interagir com a superfície do SWNT. O mesmo grupo tem investigado as propriedades fotovoltaicas de moléculas de pireno adsorvidas sobre a superfície de SWNT.⁸⁷ Similarmente às porfirinas, o pireno se comporta como um excelente doador de elétrons no estado fotoexcitado.

2- OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho é desenvolver células solares orgânicas de heterojunção dispersa empregando nanotubos de carbono quimicamente modificados como transportadores de elétrons e polímeros condutores como transportadores de buraco (ou doadores de elétrons). A funcionalização química tem o objetivo de melhorar a interação do polímero condutor e nanotubo de carbono, diminuindo a agregação de nanotubos de carbono e conseqüentemente melhorando as propriedades de geração e transporte de carga dentro da célula.

O presente trabalho tem como objetivos específicos:

- síntese química e caracterização do poli(3-octiltiofeno).
- modificação de SWNT através da introdução de um derivado de tiofeno em sua estrutura a partir de uma reação de esterificação, com a finalidade de aumentar a compatibilidade entre o SWNT e o polímero condutor.
- preparação e caracterização de compósitos de poli(3-octiltiofeno) com SWNT e SWNT modificado através de técnicas espectroscópicas e eletroquímicas.
- caracterização das células solares orgânicas de heterojunção dispersa formada com os compósitos descritos acima.

3-PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Sínteses

3.1.1 Síntese química do poli(3-octiltiofeno)

Uma dispersão $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ do agente oxidante FeCl_3 (Acros®) em clorofórmio (Synth p. a., destilado e seco previamente) foi agitada por 30 min. em um balão de três bocas, posteriormente, o monômero 3-octiltiofeno (Aldrich, utilizado sem prévia modificação) foi adicionado lentamente até atingir a concentração final de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A reação de polimerização foi realizada a temperatura ambiente por 24 horas, em atmosfera inerte de argônio e sob agitação. Finalmente, o polímero foi recuperado por precipitação em metanol (Synth), lavado e seco sob vácuo. O polímero foi caracterizado pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-VIS), espectroscopia Raman, espectroscopia de luminescência, voltametria cíclica (VC), difração de raios X (DRX) e cromatografia por permeação em gel (CPG). A Figura 15 mostra um esquema experimental da polimerização do 3-octiltiofeno.

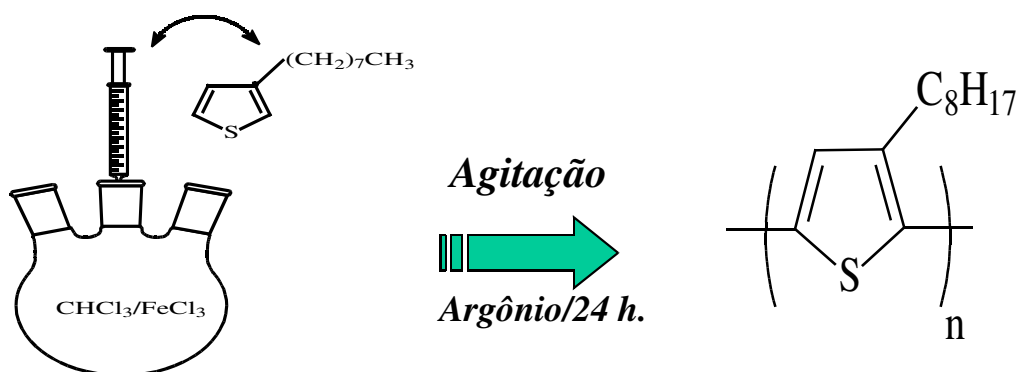


Figura 15: Esquema experimental da polimerização química do 3-Octiltiofeno.

3.1.2 Síntese do SWNT e modificação com grupos carboxílicos

Esta etapa do trabalho foi realizada pela professora Clascídia A. Furtado do CDTN-Belo Horizonte.

Os SWNTs foram sintetizados pelo método arco-voltaico usando para isso um eletrodo de carbono carregado com aproximadamente 4% de Ni-Y. As amostras foram primeiramente purificadas por oxidação ao ar a 350°C, para remoção do carbono amorfo, em seguida, as amostras foram colocadas em refluxo em solução 3 mol L⁻¹ de HNO₃ por 8 h visando remover as partículas metálicas remanescentes do processo sintético. A quantidade de SWNT e de partículas metálicas residuais foram estimadas por análises termogravimétricas em 70 e 10% respectivamente. Durante o protocolo de purificação, a etapa de refluxo em ácido nítrico acaba inserindo grupos carboxílicos nas extremidades e defeitos ao longo da superfície dos SWNT devido a sua forte ação oxidante.⁹⁰

Esses nanotubos de carbono serão designados como SWNT-COOH.

3.1.3 Modificação dos SWNT-COOH com 2(2-tienil)etanol

Essa parte experimental do trabalho teve a colaboração do Prof. Carlos Roque D. Correa do IQ-Unicamp.

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 15 mg de SWNT pós-purificação e 3 mL de SOCl₂ (Synth p. a.), a suspensão foi mantida sob refluxo e agitação a temperatura de 80°C por 24 h.

Em seguida, todo o SOCl₂ foi rotoevaporado do meio reacional. Finalmente adicionou-se 2 mL de 2(2-tienil)etanol (Aldrich), e o sistema permaneceu em refluxo a 80°C por mais 72 h.

A Figura 16 mostra o esquema da reação e os produtos formados em cada etapa.

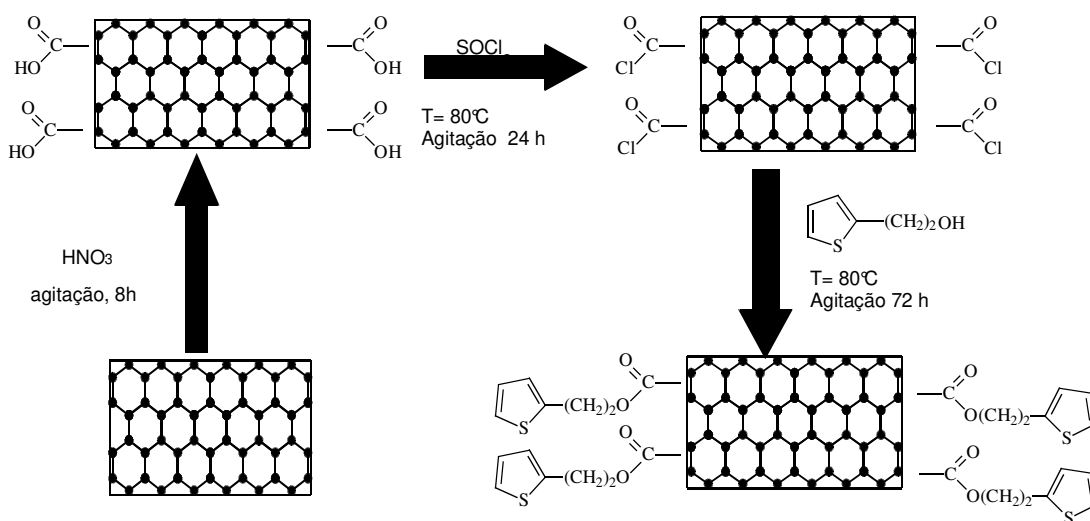


Figura 16: Esquema da reação de modificação estrutural dos SWNT com grupos tiofênicos, identificando os produtos obtidos em cada etapa.

Após o término da reação, a suspensão de nanotubos de carbono de paredes simples modificados com o grupo 2(2-tienil)etanol (SWNT-TIOF) foi filtrada em uma placa sinterizada acoplada a vácuo e o material lavado com água para remoção do excesso de 2(2-tienil)etanol. Todo o SWNT-TIOF foi seco em uma estufa á vácuo até a obtenção de massa constante.

3.2 Preparação dos filmes

Para as análises de espectroscopia de absorção UV-VIS, espectroscopia de luminescência, espectroscopia Raman e voltametria cíclica foram confeccionados filmes de POT e de seus respectivos nanocompósitos: POT/SWNT e POT/SWNT-TIOF.

Para as técnicas espectroscópicas de absorção UV-VIS, Raman e luminescência, o substrato utilizado para deposição de filme foi uma pequena placa de quartzo e para a técnica eletroquímica de voltametria cíclica utilizou-se vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO)(delta Technologies Rs $\sim 8\text{-}12 \Omega^2$).

3.2.1 Preparação dos filmes de POT

Para formação do filme de POT preparou-se uma solução 10 mg mL⁻¹ em tolueno (Synth p.a utilizado sem prévia purificação), com posterior agitação de 24 h. Em seguida o filme foi depositado através da técnica de spin-coating (Headway Research Inc) utilizando-se para isso uma velocidade de rotação de 800 rpm por 40 segundos. A espessura média dos filmes de POT foi de aproximadamente 120 nm.

3.2.2 Preparação dos filmes de heterojunção dispersa de POT/SWNT e POT/SWNT-TIOF

Para a formação dos filmes de nanocompósitos foram preparadas dispersões de SWNT e SWNT-TIOF em tolueno na presença de um agente dispersante polimérico (POLYVELL) 1 % m m⁻¹ relativo à massa do polímero. A presença do agente dispersante polimérico promove uma melhor dispersão da suspensão de NC no solvente. Estas dispersões foram colocadas em banho de ultrassom por 2 h. Posteriormente, foi adicionado o POT a cada solução, de tal forma que a concentração final de NC fosse de 5 % m m⁻¹ relativo à massa de POT e a concentração final da solução fosse de 10 mg de POT por mL de tolueno. Estas soluções também foram mantidas sob agitação por 24 h. Em seguida os filmes foram depositados pela técnica de *spin-coating* (Headway Research Inc) (800 rpm por 40 segundos). A espessura média dos filmes de heterojunção dispersa foi de 120 nm.

3.3 Caracterização

3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Os espectros IV dos nanotubos de carbono com e sem modificação e do polímero puro foram obtidos em um espectrofotômetro Nicolet FTIR 520. Para a obtenção dos espectros de SWNTs, uma pequena quantidade de amostra foi dispersa em KBr, a mistura foi então prensada na forma de pastilha. O espectro do

polímero foi obtido a partir de um filme do mesmo depositado sobre uma pequena placa de quartzo.

3.3.2 Espectroscopia Raman

As análises Raman do polímero e dos nanotubos de carbono foram realizadas no Instituto de Química – USP, São Paulo, sob orientação da Prof^a Paola Corio. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Renishaw Ramascope com detetor CCD, equipado com um microscópio Olympus BTH2 com objetiva de aumento de 80 vezes. As amostras foram irradiadas com laser de He-Ne (632,8 nm).

3.3.3 Espectroscopia de absorção no UV-VIS

Os espectros na região UV-VIS foram obtidos em um espectrofotômetro Hewlett Packard 8453 interfaceado a um computador.

3.3.4 Espectroscopia de luminescência

Os espectros de luminescência foram obtidos irradiando-se os filmes de POT e seus nanocompósitos, depositados previamente sobre um substrato de quartzo, no máximo de absorção ($\lambda = 508$ nm) do polímero. Os espectros foram obtidos em um espectrofluorímetro PCTM Photon Counting Spectrofluorometer da ISS INC a temperatura ambiente.

3.3.5 Voltametria cíclica

As voltametrias cíclicas foram realizadas em uma célula eletroquímica de três eletrodos conectados a um potenciostato Eco Chemie Autolab PGSTAT10 interfaceado a um computador. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de Ag/AgCl (KCl, sat) (Metrohm), fio de platina como contra-eletrodo e uma solução 0,1 mol L⁻¹ de (C₄H₁₂)₄NBF₄ (Acros) como eletrólito suporte. Como eletrodo de trabalho empregou-se filmes de 1 cm² de POT; POT/SWNT e POT/SWNT-TIOF depositados sobre o ITO. Os potenciais variaram de 0,5 V a 1,3 V em relação ao eletrodo de Ag/AgCl, a velocidade de varredura foi de 30 mV s⁻¹.

3.3.6 Cromatografia por permeação em gel (CPG)

A massa molar do POT foi determinada através da técnica de cromatografia por permeação em gel (CPG). O eluente utilizado foi o tetraidrofurano (THF, Synth P.A.), a uma taxa de fluxo de 1 mL min^{-1} .

3.3.7 Difração de raio X (DRX)

O difratograma de raios X do POT foi obtido utilizando-se um espectrômetro Shimadzu XRD 6000, com irradiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$), potencial de 40 kV e corrente de 30 mA, com varredura de 2θ de 5 a 50° a $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$.

3.3.8 Dispositivos fotovoltaicos

A montagem e a análise dos dispositivos fotovoltaicos foram realizadas no laboratório do Prof. Ivo A. Hümmelgen do Instituto de Física - UFPR, Curitiba-PR. Os dispositivos fotovoltaicos foram confeccionados na configuração “sanduíche” conforme mostra a Figura 17.

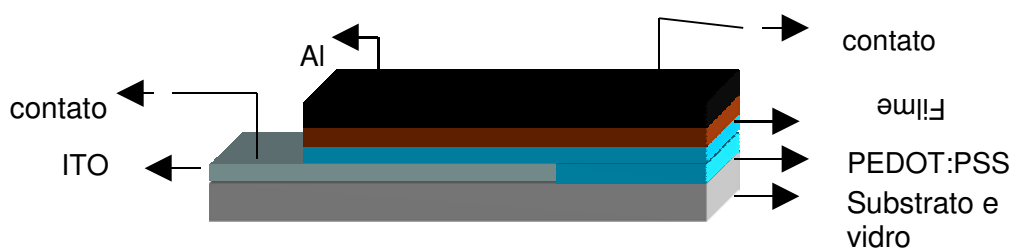


Figura 17: Estrutura tipo sanduíche dos dispositivos fotovoltaicos.

Em um substrato de ITO (uma pequena camada lateral de ITO foi retirada para que fosse evitado o curto-circuito entre o eletrodo de alumínio e o próprio ITO), uma camada de aproximadamente 100 nm de PEDOT:PSS foi depositada por *spin-coating* (60 segundos a 1500 rpm). O substrato recoberto com PEDOT:PSS foi mantido em uma estufa a vácuo a 65°C por 2 h, para que toda a umidade presente no filme de PEDOT:PSS fosse removida. Sobre essa camada depositou-se a camada ativa (polímero ou nanocompósitos POT/SWNT e

POT/SWNT-TIOF de aproximadamente 150 nm de espessura), também por *spin-coating* (4 segundos a 400 rpm e 60 segundos a 800 rpm). Para a deposição da camada ativa utilizou-se uma solução de 10 mg de POT ou de nanocompósito por mL de tolueno.

Em seguida, foi termicamente evaporada (pressão inferior a 10^{-6} bar) uma camada de Al de 60 nm (evaporadora Gera Mecânica Ltda). Foram colados dois contatos de ouro ao dispositivo, um sobre a superfície do ITO e o outro sobre a superfície do alumínio para a realização das medidas elétricas. Os dispositivos foram mantidos em uma *glove box* preenchida com nitrogênio até a etapa de análise, para que se evitasse o contato da camada ativa com a umidade do ar. A área ativa dos dispositivos foi de $2 \times 5 \text{ mm}^2$.

Os dispositivos foram caracterizados no escuro e sob condições de iluminação (iluminação nominal com filtro AM 1.5) com potência de 11 W m^{-2} . A potência da fonte foi medida utilizando-se um fotodetector calibrado OSD5-5T. Um voltímetro HP 4140B foi utilizado para dirigir o dispositivo, enquanto um multímetro HP 3458 A monitorou a corrente que passava através dele como indica a Figura 18.

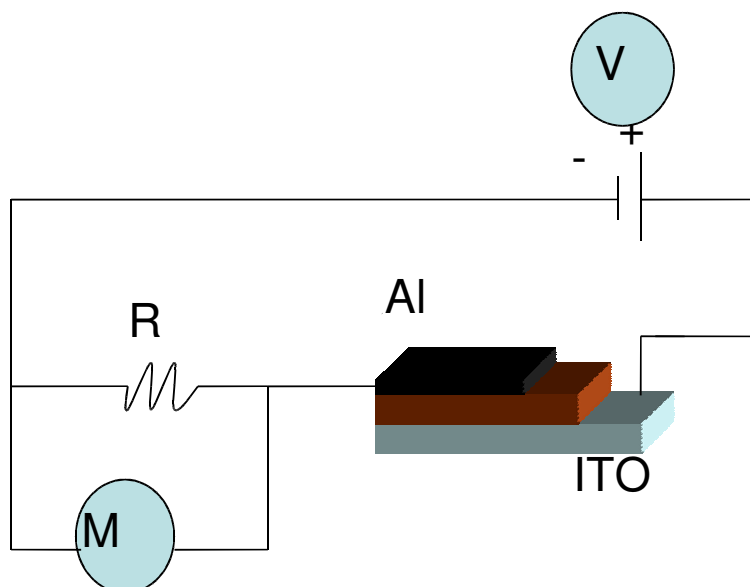


Figura 18: Esquema instrumental utilizado na obtenção das curvas $I \times V$ dos dispositivos fotovoltaicos. O voltímetro V aplica a varredura de potencial à célula solar, o pólo positivo (cátodo) é conectado ao ITO enquanto o pólo negativo (ânodo) é conectado ao eletrodo metálico (no caso alumínio) quando o dispositivo está em polarização direta, o multímetro M mede a diferença de potencial entre as extremidades do resistor R, onde através da relação Potencial = Resistência x Corrente, é medida a corrente que passa no dispositivo.

A eficiência global de conversão de energia em um dispositivo fotovoltaico é dada pela equação (1):

$$\eta = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}} \quad (1)$$

Onde V_{oc} (V), I_{sc} ($A \cdot m^{-2}$), FF e P_{in} ($W \cdot m^{-2}$) são respectivamente: potencial de circuito aberto, corrente de curto circuito, fator de preenchimento e potência

incidente. O fator de preenchimento é dado pela equação (2) e pode ser considerado como a potência máxima que pode ser gerada pelo dispositivo com relação à potência máxima teórica do dispositivo.

$$FF = \frac{V_{mpp} \cdot I_{mpp}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (2)$$

Onde V_{mpp} e I_{mpp} são o potencial e a corrente no ponto de poder máximo da curva $I \times V$ no quarto quadrante.⁹¹ A Figura 19 mostra uma curva $I \times V$ típica de uma célula solar orgânica ilustrando os parâmetros V_{oc} , V_{mpp} , I_{sc} , I_{mpp} , e FF .

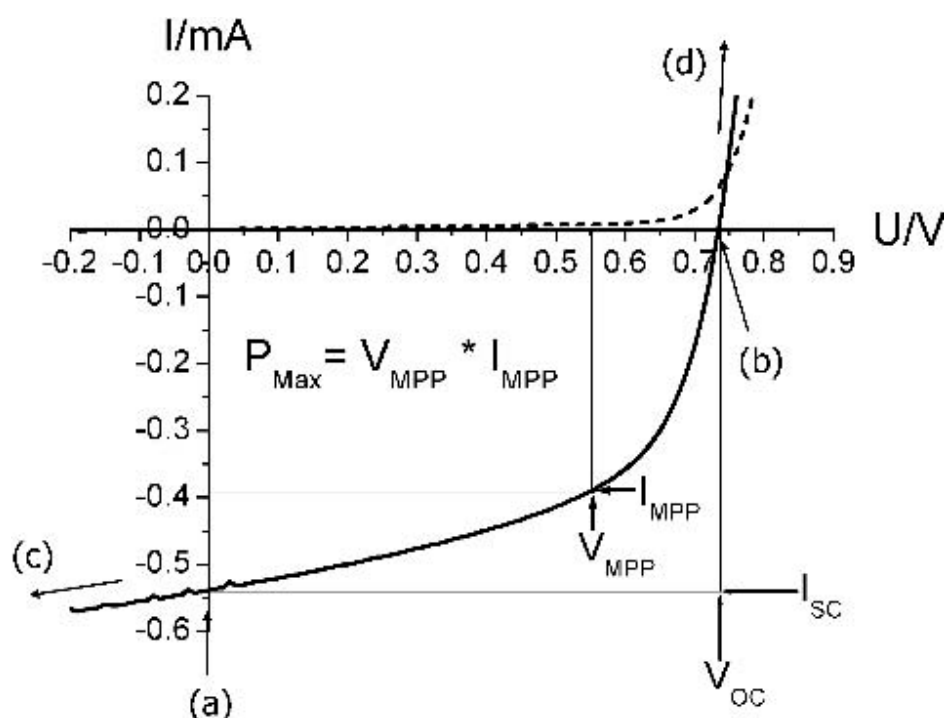


Figura 19: Curva $I \times V$ de uma célula solar orgânica (linha tracejada: dispositivo no escuro, linha preenchida: dispositivo sob iluminação). (a) refere-se a corrente de curto-circuito I_{sc} , (b) é o potencial de circuito aberto V_{oc} , (c) refere-se ao dispositivo em polarização reversa e (d) ao dispositivo em polarização direta.⁹¹

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do poli(3-octiltiofeno), POT

4.1.1 Cromatografia por permeação em gel (CPG)

O POT apresentou uma massa molar média próxima de 32200 g mol^{-1} , com aproximadamente 170 monômeros por cadeia polimérica e com polidispersividade de 1,57.

O valor da massa molar do polímero está próximo do reportado por Qiao e cols. utilizando-se o mesmo método de síntese.⁴¹

4.1.2 Difração de raio X (DRX)

A Figura 20 mostra o difratograma de raios X a temperatura ambiente do POT. O polímero apresenta um pico de difração em $2\theta = 5^\circ$ referente ao plano (100), característico da distância interlamelar (ou intercadeia). O difratograma também mostra picos referentes a outras reflexões em $2\theta = 8, 14$ e 20 referente aos planos (200), (300) e (010) respectivamente. Estes resultados estão de acordo com o obtido por Qiao et al⁴¹, que sugere que o POT sintetizado por via química é um polímero semi-cristalino.

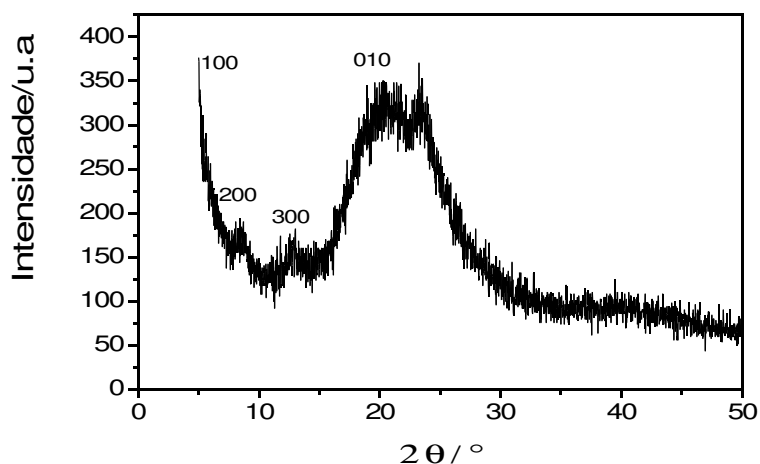


Figura 20: Difratograma de raios X do POT sintetizado quimicamente.

O polímero apresenta estruturas lamelares com planos paralelos formados pela cadeia principal tiofênica, e com as cadeias laterais, compostas pelo grupo octil agindo como espaçadores interlamelares. Os picos de difração característicos de baixo ângulo são geralmente indexados como $(h\ 0\ 0)$ onde $(h= 1, 2, 3...)$ e os valores d interlamelares implicam no espaço entre as cadeias poliméricas adjacentes. Além disso, o aparecimento de demais ordens de difração indica a coexistência de estruturas bicamada e interdigitadas⁴¹ como mostrado na Figura 21.

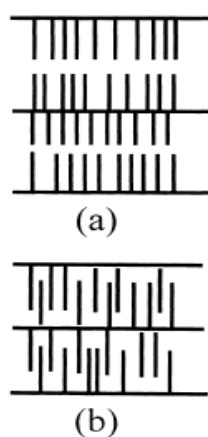


Figura 21: Estruturas (a) bicamadas e (b) intercamadas da cadeia polimérica de POT, como esquematizado por Qiao e col.⁴¹

4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A formação do POT também foi observada pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho (IV). A Figura 22 mostra os espectros infravermelhos do POT nas regiões de 3200 a 2000 cm^{-1} e de 1700 a 600 cm^{-1} .

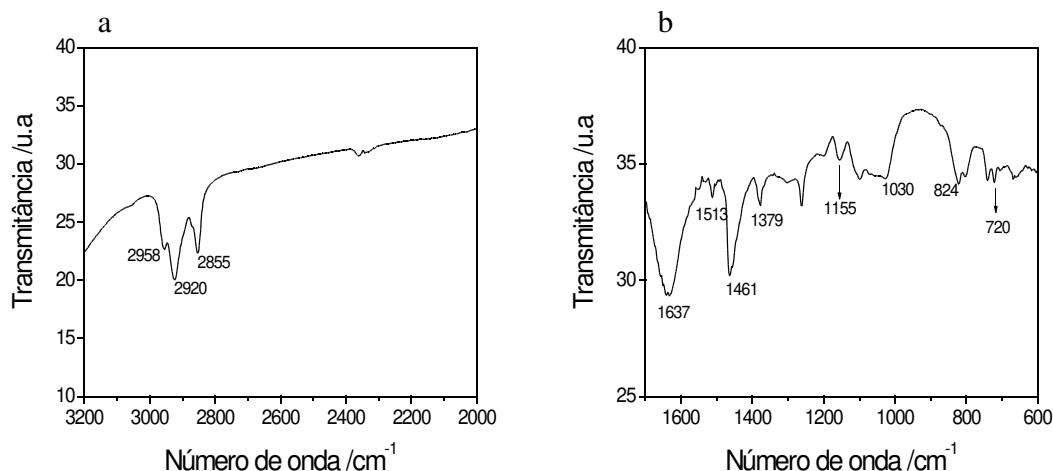


Figura 22: Espectros IV do filme de poli(3-octiltiofeno), (a) na faixa de 3200 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} e (b) na faixa de 1700 cm^{-1} a 600 cm^{-1} .

Há varias bandas que indicam a presença do grupo alquil na posição três do anel tiofênico. As bandas de absorção em 2920 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} correspondem respectivamente aos estiramentos das ligações $-\text{CH}_2-$ do grupo octil. O ombro que aparece centrado em 2958 cm^{-1} é responsável pelo estiramento da ligação $-\text{CH}_3$. As bandas centradas em 1461 e 1379 cm^{-1} são atribuídas aos modos vibracionais de deformação das ligações $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$, respectivamente. Outro indício da presença do grupo alquil ligado ao anel tiofênico são as presenças das bandas em 720 e 1155 cm^{-1} , responsáveis respectivamente pelo modo de vibração *rocking* no plano e fora do plano das ligações $-(\text{CH}_2)_n-$.

As demais bandas mostradas são responsáveis por modos de vibração do anel tiofênico. A banda em 1637 cm^{-1} mostra o estiramento da ligação $\text{C}(\alpha)=\text{C}(\beta)$ do anel tiofênico. A banda em 1513 cm^{-1} revela o estiramento $\text{H}-\text{C}(\beta)-\text{C}(\beta)$ do anel tiofênico. As bandas em 824 e 1030 cm^{-1} mostram, respectivamente, os estiramento no plano e fora do plano da ligação $\text{C}(\beta)-\text{H}$ do anel tiofênico.⁴¹

Segundo Nicho e cols.⁹², a substituição alquílica na posição 3 do anel tiofênico e as ligações entre os anéis nas posições 2 e 5 (polimerização) leva a ausência de uma banda forte e larga na região entre 800 e 690 cm^{-1} , responsável

pelo movimento de estiramento assimétrico da ligação *cis* HC=CH do anel. Logo sua ausência comprova a formação do polímero.

A Tabela 1 mostra os valores de número de onda das principais bandas do poli(3-octiltiofeno) e os modos vibracionais atribuídos a cada uma delas.

Tabela 1: Atribuição das bandas de absorção na região do Infravermelho (IV) do POT.

<i>Bandas de absorção (cm⁻¹)</i>	<i>Modos vibracionais</i>
2958	Estiramento da ligação –CH ₃ .
2920 e 2855	Estiramento das ligações –CH ₂ -.
1637	Estiramento da ligação C(α)=C(β) do anel tiofênico.
1513	Estiramento da ligação H-C(β) do anel tiofênico.
1461	Modo vibracional de deformação da ligação –CH ₂ -.
1379	Modo vibracional de deformação da ligação –CH ₃ .
1195	Modo de vibração de rocking fora do plano da ligação(–CH ₂ -) _n .
1030	Estiramento fora do plano do H-C(β) do anel tiofênico
824	Estiramento no plano do H-C(β) do anel tiofênico.
720	Modo de vibração de rocking no plano da ligação(–CH ₂ -) _n .

4.1.4 Espectroscopia Raman

Pode-se observar que o espectro Raman do POT apresenta forte influência da luminescência do polímero (elevação da linha base do espectro, o que acaba mascarando alguns picos), devido ao comprimento de onda de excitação utilizado no experimento, de 632 nm (linha vermelha). Mesmo assim, pôde-se observar a presença de picos característicos do anel tiofênico (Figura 23).

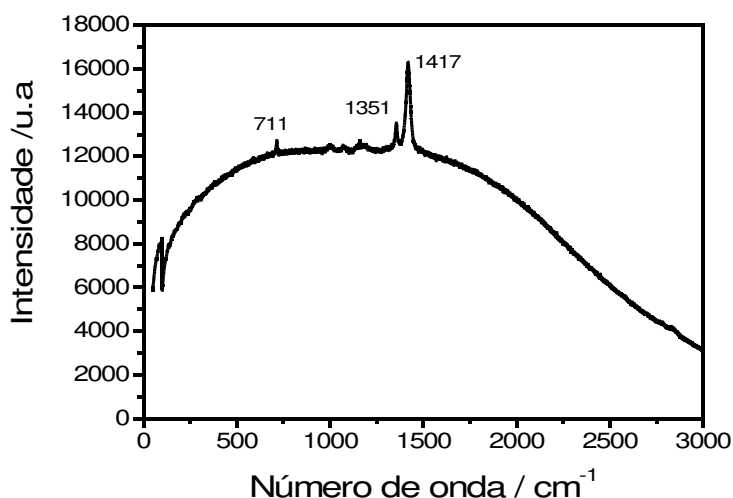


Figura 23: Espectro Raman do POT puro ($\lambda = 632$ nm).

O pico centrado em 1417 cm^{-1} é responsável pelo estiramento simétrico da ligação C(α)-C(β) do anel tiofênico. O pico em 1351 cm^{-1} mostra o estiramento C(β)-C(β) do anel aromático, enquanto que o pico em 711 cm^{-1} é responsável pelo estiramento das ligações C-S-C.⁹³

4.1.5 Espectroscopia de absorção no UV-VIS

O espectro UV-VIS é sensível ao comprimento de conjugação do polímero, sendo que o comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}) pode ser correlacionado com a energia de transição eletrônica do polímero, e conseqüentemente com seu *band gap* (HOMO-LUMO).⁴¹

A Figura 24 mostra os espectros de absorção UV-VIS do filme e da solução de POT. O comprimento de onda de máxima absorção do POT em solução é 438 nm enquanto que em filme é 506 nm. O deslocamento do λ_{max} para a região do infravermelho (solução $\rightarrow$ filme) ocorre devido a uma maior ordenação das cadeias poliméricas quando no estado sólido. Esse maior ordenamento aumenta o comprimento de conjugação do polímero, promovendo o deslocamento do comprimento de máxima absorção para a região de menor energia.⁹⁴

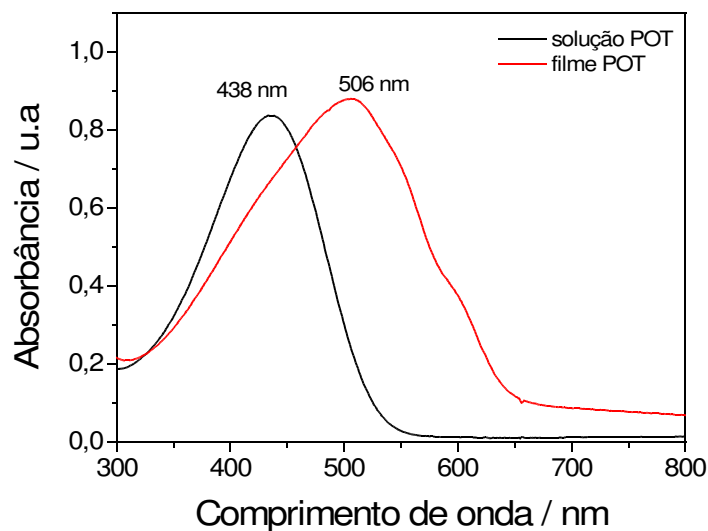


Figura 24: Espectros UV-VIS do filme de POT depositado em um substrato de quartzo e da solução de POT em clorofórmio.

4.1.6 Espectroscopia de luminescência

O espectro de luminescência do POT está mostrado na Figura 25. O filme de POT foi excitado no comprimento de onda de máxima absorção do polímero ($\lambda_{\text{max}} = 508 \text{ nm}$).

A amostra apresentou luminescência com máximo em 667 nm e um pequeno ombro em 706 nm. A presença desses dois picos de luminescência pode estar relacionada à presença de empacotamentos diferentes de polímero no filme, como mostrado no estudo de difração de raios X.

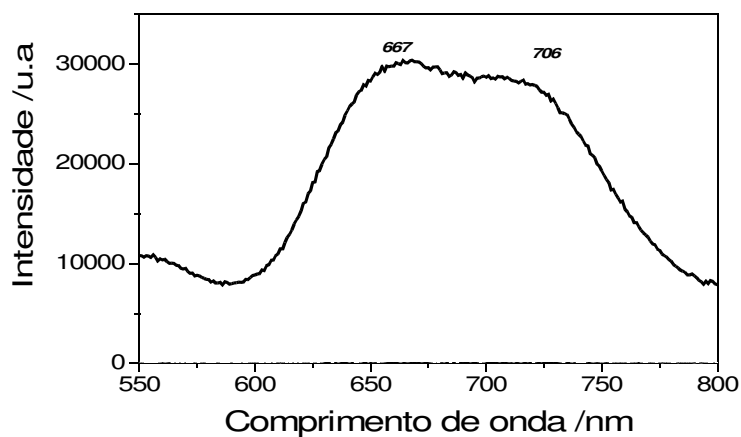


Figura 25: Espectro de luminescência do POT. A amostra foi excitada em 508 nm.

4.1.7 Voltametria cíclica

Através do estudo de voltametria cíclica pode-se determinar que a oxidação do POT inicia-se por volta de 0,8 V, sendo que o potencial de pico de oxidação do POT puro foi de aproximadamente 1,19 V.

Através do voltamograma cíclico do POT (Figura 26), pode-se verificar que o processo de oxidação/redução das cadeias poliméricas é um processo irreversível, com elevada corrente capacitiva.

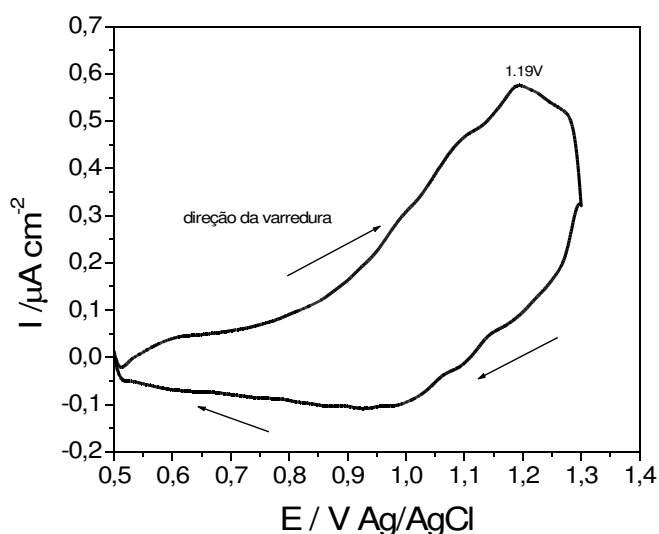


Figura 26: Voltamograma cíclico do POT puro; obtidos em uma velocidade de 30 mV s^{-1} em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_{12})\text{NBF}_4$ em acetonitrila.

4.1.8 Determinação do diagrama de energia do POT

Em um polímero condutor, o *gap* óptico pode ser definido como o intervalo de energia mínima necessário para excitar um elétron do orbital HOMO para o orbital LUMO do polímero.

O *gap* óptico foi calculado a partir da equação de Tauc (3).⁹⁵

$$\alpha = B \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (3)$$

Onde, α é o coeficiente de absorção, B é uma constante, h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, E_g é o *gap* óptico e n é o número de possíveis transições eletrônicas que podem ocorrer no polímero. No caso do politiofeno e seus derivados $n=1/2$ como mostra a referência 96.⁹⁶

A equação de Tauc foi rearranjada da seguinte forma (4).

$$(\alpha h\nu)^2 = B (h\nu - E_g) \quad (4)$$

Essa equação é similar a uma equação do primeiro grau (5):

$$Y = ma + b \quad (5)$$

Dessa forma, quando $(\alpha h\nu)^2$ for igual a zero, $h\nu = E_g$, logo a energia do *gap* óptico será o intercepto da extrapolação da curva de absorção plotada como $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ no eixo das abscissas (Figura 27).

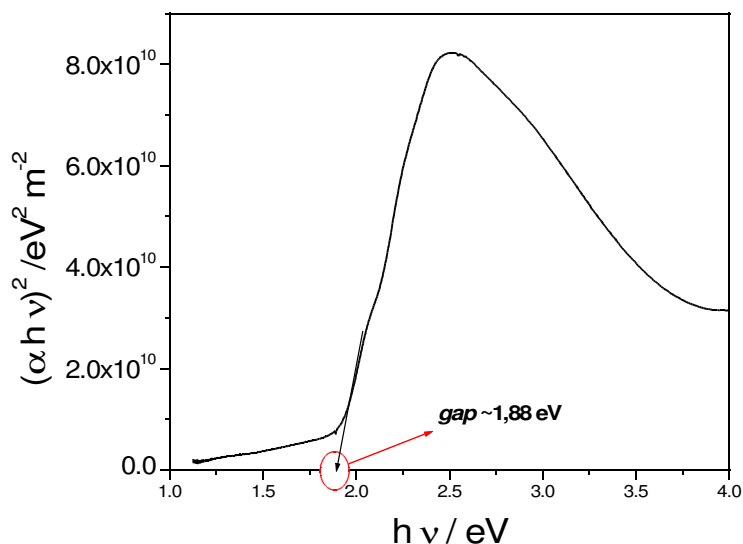


Figura 27: Espectro UV-VIS do POT, plotado como $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$. O intercepto da curva de absorção no eixo x fornece um valor aproximado para o *gap* óptico do polímero.

A energia do *gap* óptico encontrada para o POT neste trabalho é bem próxima da obtida por Nicho e cols.⁹² igual a 1,88 eV.

A energia do orbital HOMO do POT foi determinada a partir do voltamograma cíclico de um filme do polímero puro.

Para a determinação da energia do orbital HOMO do POT, determinou-se inicialmente o potencial inicial de oxidação ($E_{ox,in}$) do POT com relação ao eletrodo de Ag/AgCl através da intersecção de duas retas tangentes (a imprecisão desta medida é grande, por isso a intersecção entre as duas retas tangentes é um valor aproximado), que foram traçadas no início da corrente de oxidação (corrente anódica) do polímero e na corrente de fundo anterior à oxidação do polímero. A Figura 28 mostra o $E_{ox,in}$ do POT.

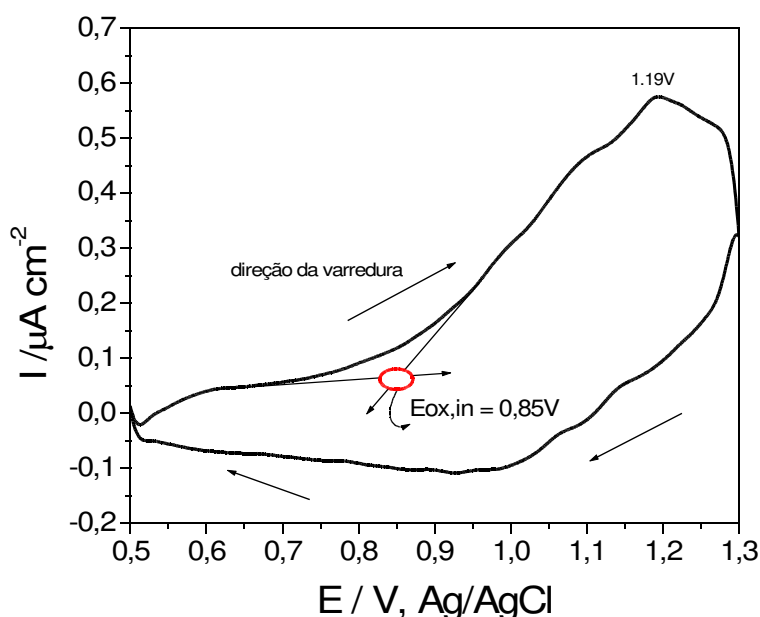


Figura 28: Voltamograma cíclico do POT, ilustrando o potencial inicial de oxidação ($E_{\text{ox,in}}$).

Para que fosse possível estimar a energia do orbital HOMO do polímero, foi necessário calcular o $E_{\text{ox,in}}$ em relação ao vácuo, já que a energia do orbital HOMO é definida com relação ao vácuo.

Desde modo, primeiramente obteve-se o $E_{\text{ox,in}}$ em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, e a partir daí, calculou-se o $E_{\text{ox,in}}$ com relação ao vácuo.

O valor correspondente do potencial do eletrodo padrão de hidrogênio com relação ao vácuo é dado pela seguinte relação (6).⁹⁷

$$E_{\text{ph}} = E_{\text{vac}} + 4,6 \quad (6)$$

Onde, E_{ph} refere-se ao potencial do eletrodo de hidrogênio e E_{vac} refere-se ao potencial em relação ao vácuo.

Sabe-se que o eletrodo padrão de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), varia seu potencial ($E_{\text{Ag/AgCl}}$), com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio da seguinte maneira (7).⁹⁸

$$E_{\text{Ag/AgCl}} \sim (E_{\text{ph}} - 0,2) \quad (7)$$

Sendo assim o eletrodo padrão de Ag/AgCl variará seu potencial com relação ao vácuo de acordo com a seguinte equação (8):

$$E_{\text{Ag/AgCl}} \sim (E_{\text{vac}} + 4,4) \quad (8)$$

Desta maneira, sabendo-se o valor do potencial inicial de oxidação do polímero com relação ao eletrodo de Ag/AgCl, pode-se determinar o valor do potencial inicial de oxidação do polímero com relação ao vácuo ($E'_{\text{ox,in}}$) pela equação (9):

$$E'_{\text{ox,in}} = E_{\text{ox,in}} + E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{ox,in}} + E_{\text{vac}} + 4,4 \quad (9)$$

Assumindo-se que o $E_{\text{vac}} = 0$, a energia do orbital HOMO é dado por (10):

$$E_{\text{HOMO}} = E'_{\text{ox,in}} \cdot e \quad (10)$$

Onde e é a carga elementar do elétron, igual a $1,602 \cdot 10^{-9}$ C.

Logo a energia do orbital HOMO do POT é igual a 5,25 eV.

Como a diferença de energia entre os orbitais LUMO e HOMO é igual ao *gap* óptico do POT (11),

$$E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} = E_g \quad (11)$$

A energia do orbital LUMO pode ser calculada por (12):

$$E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} - E_g \quad (12)$$

Logo, a energia do orbital LUMO do POT é igual a 3,37 eV.

Sendo assim, pode-se construir o diagrama de níveis de energia do poli(3-octiltiofeno) ilustrado na Figura 29.

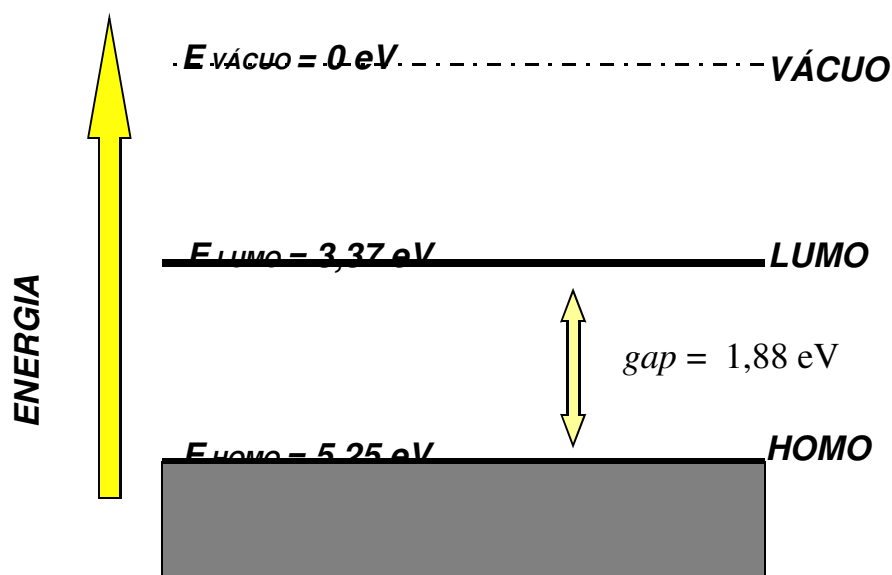


Figura 29: Diagrama de níveis de energia do POT obtido experimentalmente.

4.2 Caracterização da modificação do SWNT com grupos tiofênicos

4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A presença de modificações químicas nos SWNT é facilmente observada através dos espectros IV (Figura 30).

A ausência de modificação no SWNT dá origem a um espectro infravermelho com bandas características de uma folha de grafite. A banda em 1633 cm^{-1} é responsável pelo modo de vibração da ligação C=C, característico das folhas de grafite que compõe os nanotubos de carbono. Esta banda também se encontra no espectro infravermelho do SWNT-TIOF.

A introdução dos grupos carboxílicos no SWNT é evidenciada pela presença de uma pequena banda em 1709 cm^{-1} , responsável pelo estiramento da ligação C=O do grupo carboxílico. A pequena intensidade desta banda reflete o

baixo grau de modificação da superfície do nanotubo de carbono relativo ao seu comprimento.

O processo de esterificação dos grupos carboxílicos ligados ao nanotubos de carbono pode ser evidenciado pelo aparecimento de bandas características de estiramento do anel tiofeno. A banda em 1485 cm^{-1} revela o estiramento assimétrico da ligação $\text{H-C}(\beta)=\text{C}(\beta)$ do anel tiofênico e a banda em 798 cm^{-1} mostra o estiramento fora do plano da ligação $\text{C}(\beta)\text{-H}$ do grupo tiofênico. O grupo substituinte 2(2-tieniletanol) não apresenta nenhuma ligação de grupos funcionais na posição 3 e 4 do anel tiofênico (a não ser a presença do hidrogênio), dessa forma ocorre o aparecimento de uma banda forte e larga próxima a 688 cm^{-1} responsável pelo estiramento assimétrico da ligação $\text{cis HC}(\beta)=\text{C}(\beta)\text{H}$, banda esta que está ausente no espectro infravermelho do poli(3-octiltiofeno).

Todos os espectros de infravermelho apresentaram um pico intenso entre 1200 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , este pico pode ser atribuído a ligações C-O de contaminantes contidas nos nanotubos de carbono, provenientes do seu processo de síntese.⁹⁰ Estes nanotubos apresentaram impurezas de lactonas e fenóis, que contém ligações C-O responsáveis pelo aparecimento desta banda.

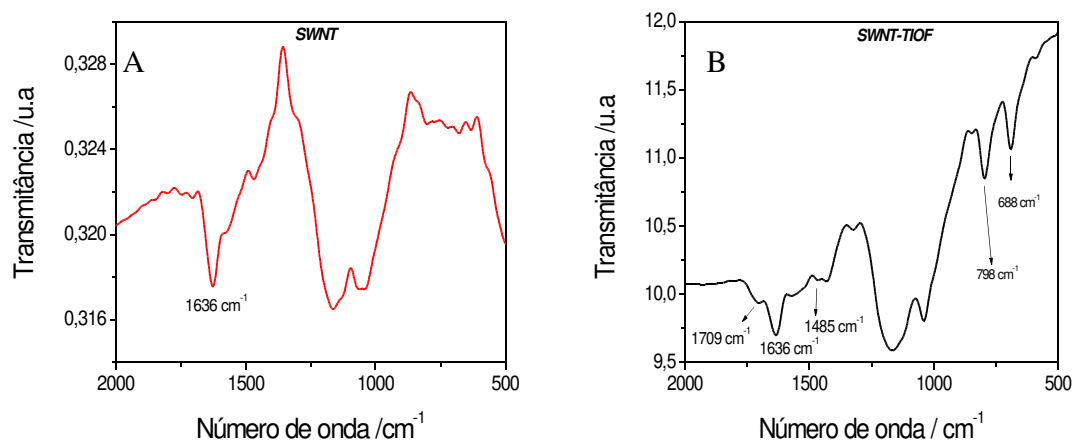


Figura 30: Espectros na região do infravermelho dos nanotubos de carbono em KBr (a) SWNT, (b) SWNT-TIOF.

4.2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma importante ferramenta na caracterização estrutural dos nanotubos de carbono, principalmente dos nanotubos de carbono de parede simples (SWNT). O espectro Raman de um SWNT sem modificações estruturais tem como principais bandas o Modo de Respiração Radial (RBM), em torno de 160 cm^{-1} (responsável pela estimativa do diâmetro do tubo), a Banda D próxima a 1300 cm^{-1} , relativa às falhas estruturais (desordem) presentes na superfície dos SWNT, o Modo Tangencial (Banda G, gráfica) em 1575 cm^{-1} , referente às ligações $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ do nanotubo de carbono e a Banda G' próxima a 2630 cm^{-1} (segundo harmônico da Banda D). Todas estas bandas estão ilustradas em um espectro Raman típico de um SWNT na Figura 31.

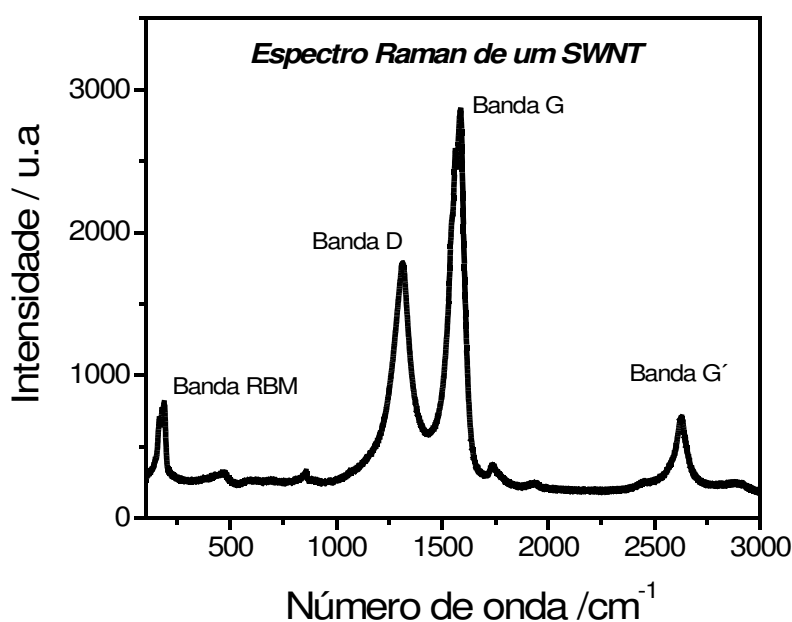


Figura 31: Espectro Raman de um SWNT sem modificações estruturais em sua superfície, esse espectro foi obtido no laboratório a partir de uma amostra de SWNT puro sem modificações estruturais.

O Modo de Respiração Radial corresponde ao movimento de respiração do nanotubo de carbono (estiramento das ligações no eixo perpendicular ao nanotubo de carbono), como mostrado na Figura 32. Esta banda é característica de nanotubos de carbono de parede simples.

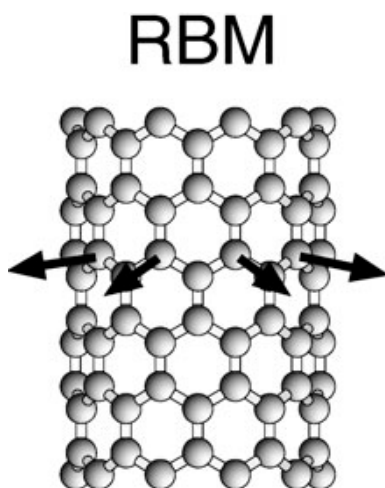


Figura 32: Ilustração do modo vibracional da banda RBM em um nanotubo de carbono de parede simples.

Esta banda fornece um método conveniente para a determinação do diâmetro do SWNT. A frequência, ω_{RBM} , apresenta uma dependência linear com o recíproco do diâmetro do nanotubo, d_t (como mostrado na equação 13), ou seja, o nanotubo de carbono (com um diâmetro característico) está em ressonância com o comprimento de onda de excitação utilizado.⁹⁹ Desde modo o aparecimento da banda RBM em um espectro Raman de SWNT depende somente de alguns nanotubos de carbono com um determinado diâmetro ressonante à energia do laser utilizado no experimento.

$$d_t = 223,75 / \omega_{\text{RBM}} \quad (13)$$

Os SWNTs estudados, que estão em ressonância com a fonte de laser de He-Ne de energia 1,96 eV (632 nm), apresentaram, em média, diâmetro de 1,40 nm.

Outra informação importante que pode ser obtida pela frequência da banda RBM é o caráter metálico ou semicondutor dos nanotubos de carbono na amostra. Maeda e cols.¹⁰⁰ quantificaram a presença de tubos metálico e semicondutores em uma amostra através da posição da banda RBM no espectro Raman do nanotubo de carbono. Quando a frequência da banda RBM está entre 160 e 200 cm^{-1} a amostra é rica em nanotubos semicondutores, e quando a frequência da banda RBM está entre 200 e 280 cm^{-1} a amostra é rica em nanotubos metálicos. Como a banda RBM para o SWNT sem modificação está situada em 150 cm^{-1} pode-se dizer que grande parte dos nanotubos de carbono da amostra, apresentam caráter semicondutor.

O modo tangencial (Banda G) também é de grande importância no espectro Raman de um nanotubo de carbono. Esta banda é responsável pelo modo de vibração no plano da grafite (Figura 33), como o estiramento das ligações C=C ocorre tanto perpendicularmente como axialmente ao eixo do nanotubo de carbono, esta banda se mostra desdobrada. Através da relação intensidade Banda G/intensidade Banda D pode-se estimar a ordem estrutural de um nanotubo de carbono de parede simples.

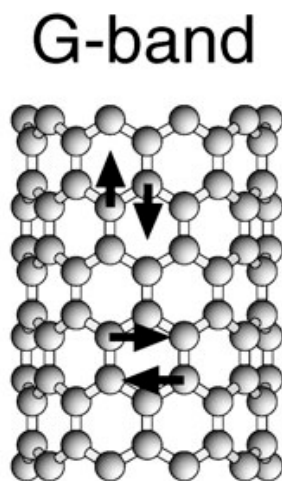


Figura 33: Modo de vibração tangencial (Banda G). As vibrações dos átomos de carbono são no plano da grafite.

A Figura 34 mostra os espectros Raman do SWNT, SWNT-COOH e do SWNT-TIOF.

A modificação do SWNT a partir da introdução de grupos carboxílicos (SWNT-COOH) proporciona pequenas mudanças no espectro Raman do SWNT. As bandas características do SWNT não sofrem nenhum efeito batocrômico ou hipsocrômico relevante. As únicas mudanças observadas são o efeito hipercrômico da Banda D com relação à Banda D do SWNT e o efeito hipocrômico do RBM. A introdução de grupos carboxílicos nos nanotubos de carbono causa uma quebra de simetria, acarretando em um aumento da desordem estrutural do nanotubo de carbono e conseqüentemente em um aumento da intensidade da Banda D relativa à Banda G¹⁰¹, esta desordem estrutural leva também a uma diminuição da intensidade do modo RBM, já que o movimento de pulsação responsável pelo aparecimento da banda RBM é inibido pela presença de grupos carboxílicos na superfície do nanotubo de carbono.

A esterificação dos grupos carboxílicos com 2(2-tienil)etanol, promove o ancoramento de derivados de tiofeno na superfície dos nanotubos de carbono. O aparecimento de uma banda em 1410 cm^{-1} , referente ao estiramento de deformação simétrica $\text{C}\alpha\text{-C}\beta$ do anel tiofênico do 2(2-tienil)etanol em meio ao espectro do nanotubo de carbono corrobora com o sucesso da modificação química. Outra mudança interessante é o alto efeito hipercrômico da Banda D do SWNT-TIOF com relação a Banda D do SWNT, indicando o aumento do grau de desordem após a modificação. A pequena elevação da linha base do espectro Raman do SWNT-TIOF em relação ao SWNT e SWNT-COOH indica que a amostra apresenta pequena luminescência, possivelmente devido a presença do derivado de tiofeno ligado ao nanotubo de carbono.

Com a introdução de grupos tiofênicos na superfície dos SWNTs, a frequência da Banda G teve um pequeno deslocamento para valores maiores de energia (de 1571 para 1583 cm^{-1}). Possivelmente, a introdução de grupos funcionais na superfície do SWNT leva a um aumento da constante de força das ligações $\text{C}=\text{C}$ do SWNT, desde modo a banda característica dessa vibração (no

caso a Banda G) sofre um pequeno deslocamento para região de maior energia.⁹⁰

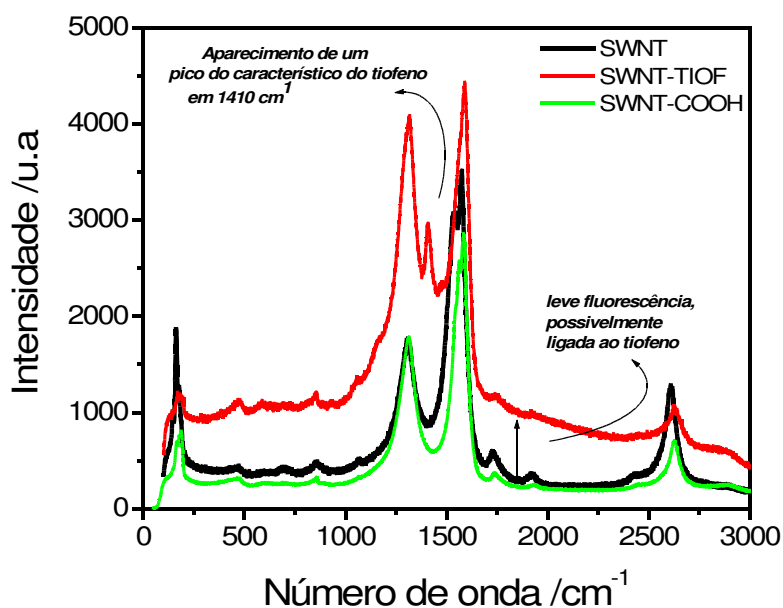


Figura 34: Espectros Raman dos SWNT, SWNT-COOH e SWNT-TIOF obtidos com uma fonte de He-Ne ($E_{\text{laser}} = 1,96 \text{ eV}$).

Com a introdução de grupos carboxílicos e grupos tiofênicos ligados à superfície do nanotubo de carbono, a banda RBM sofre um pequeno deslocamento para maiores valores de energia. Como discutido por Maeda e cols.¹⁰⁰ o deslocamento da banda RBM para maiores valores de energia é característicos de tubos metálicos, desde modo, o processo de modificação das paredes dos nanotubos de carbono sugere também um aumento no caráter metálico nos nanotubos (Figura 35).

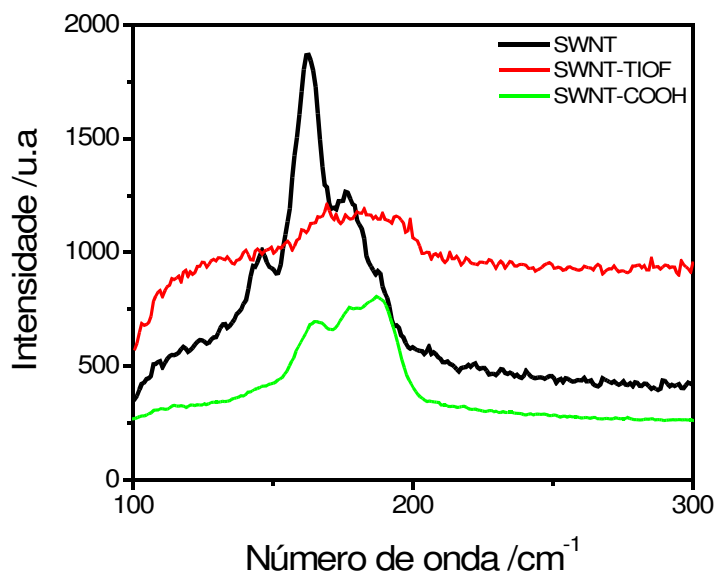


Figura 35: Bandas RBM dos SWNT, SWNT-COOH e SWNT-TIOF obtidos com uma fonte de He-Ne ($E_{\text{laser}} = 1,96 \text{ eV}$).

4.3 Caracterização dos nanocompósitos POT/SWNT e POT/SWNT-TIOF

4.3.1 Espectroscopia de absorção no UV-VIS

A Figura 36 mostra os espectros de absorção dos nanocompósitos POT/SWNT, POT/SWNT-TIOF em comparação com o espectro de absorção do POT puro.

Não foi observado nenhum deslocamento no comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}) do polímero devido a presença dos nanotubos de carbono. Os comprimentos de ondas máximos permaneceram entre 506 e 508 nm.¹¹ Esperava-se que com a introdução do NC na matriz polimérica pudessemos observar um deslocamento do λ_{max} .

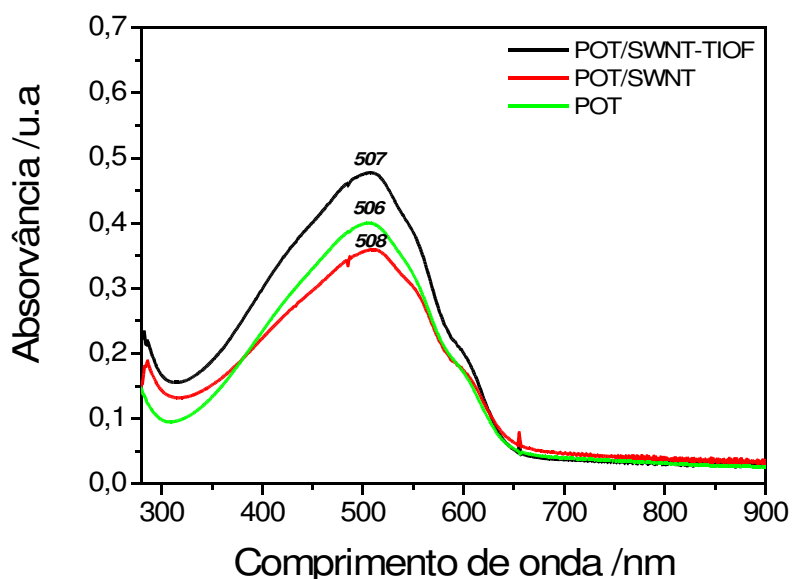


Figura 36: Espectros de absorção no UV-VIS para os nanocompósitos POT/SWNT, POT/SWNT-TIOF e para o POT puro, obtidos na forma de filme.

A Figura 37 mostra o espectro UV-VIS dos nanocompósitos POT/SWNT, POT/SWNT-TIOF e do POT puro plotados na forma de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (para a obtenção destes espectros foram feitos os mesmos tratamentos de dados realizados na seção 4.1.8). Através da Figura 37 pode-se observar que o *gap* óptico do polímero não sofreu nenhuma alteração com a introdução dos nanotubos de carbono. Esse resultado pode estar relacionado à baixa quantidade de NC (5 %) nas amostras ou agregação dos mesmos, ou ainda pela baixa interação polímero-NC no estado fundamental. Alguns autores^{10,102} propõem que os nanotubos de carbono apenas são envolvidos pelo polímero, não havendo nenhum tipo de interação entre ambos no estado fundamental.

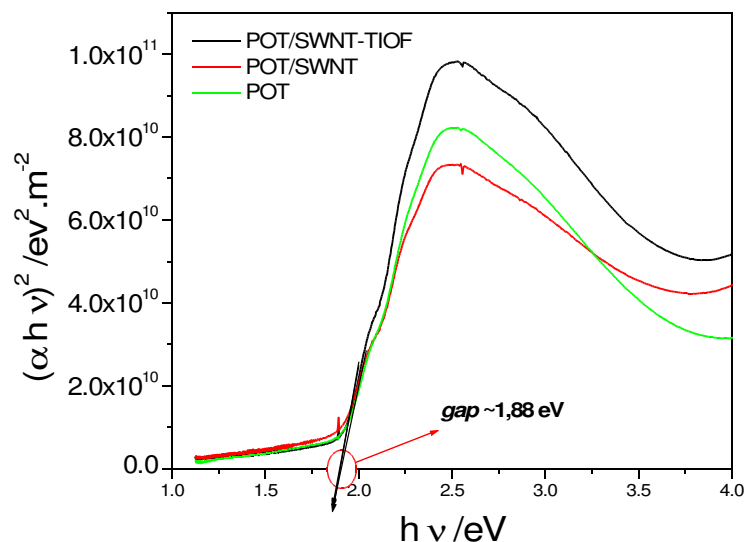


Figura 37: Espectros de absorção no UV-VIS plotados na forma de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para os nanocompósitos POT/SWNT, POT/SWNT-TIOF e para o POT puro.

4.3.2 Espectroscopia de luminescência

O espectro de luminescência do POT apresenta mudanças significativas com a introdução de nanotubos de carbono. Todos os nanocompósitos POT/nanotubos de carbono apresentam supressão de emissão de luminescência em relação ao polímero puro (Figura 38).

Acredita-se que os nanotubos de carbono na matriz polimérica podem estar atuando como supressores do estado singlete emissor do POT, possivelmente através de um processo de transferência de energia ou de elétrons do polímero para o nanotubo de carbono.¹⁰³ Esta observação é um indício da existência de uma interação entre os nanotubos de carbono e o polímero condutor no estado excitado.

O nanocompósito POT/SWNT apresentou um maior grau de supressão de luminescência em relação ao compósito POT/SWNT-TIOF (Figura 38), possivelmente a presença do grupo tiofeno ligado ao SWNT também age como um cromóforo emissor do nanotubo (SWNT-TIOF), contribuindo para a emissão do filme.

O aparecimento de um pico próximo a 570 nm nos espectros de luminescência dos nanocompósitos é atribuída, segundo Ago e cols¹⁰⁴, a alta reflectância dos nanotubos de carbono, que chega a 20 % na região do visível.

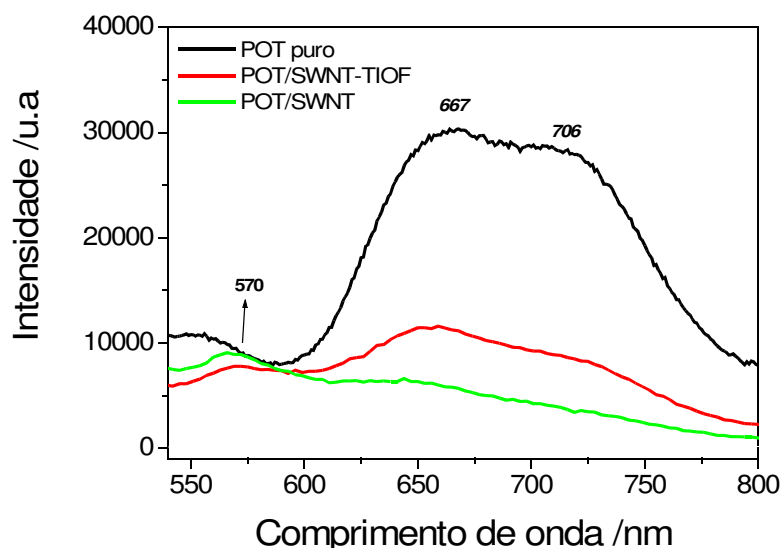


Figura 38: Espectros de luminescência dos filmes de POT, POT/SWNT e POT/SWNT-TIOF, as amostras foram excitadas em 508 nm.

4.3.3 Voltametria Cíclica

Os estudos de voltametria cíclica do polímero e de seus nanocompósitos tiveram como finalidade investigar detalhadamente a interação entre o polímero e o SWNT (modificado ou não). Em todos os casos, os processos de oxidação/redução da cadeia polimérica relativo a formação de pólarons/bipólarons são irreversíveis (Figura 39).

A adição de nanotubos de carbono na matriz polimérica facilita a oxidação do polímero, como pôde ser observado pelo deslocamento do pico de oxidação do POT (em torno de 1,2 V) para menores valores de potencial.

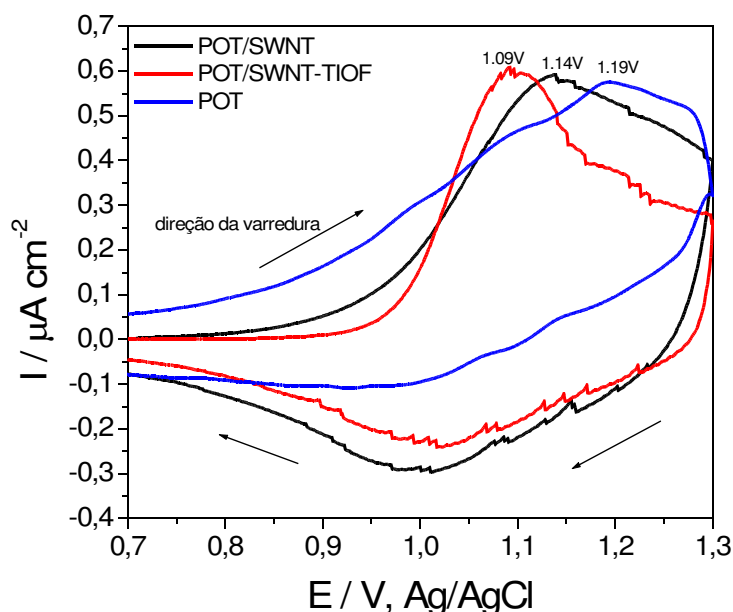


Figura 39: Voltamogramas cíclicos do POT; POT/SWNT e POT/SWNT-TIOF, obtidos em uma velocidade de 30 mV s^{-1} em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_{12})\text{NBF}_4$ em acetonitrila.

O nanocompósito POT/SWNT-TIOF mostrou uma diminuição mais acentuada do pico de oxidação ($E_{\text{ox}} = 1,09 \text{ V}$) em relação ao POT/SWNT ($E_{\text{ox}} = 1,14 \text{ V}$). Possivelmente a presença dos grupos tiofênicos ligados ao nanotubo de carbono proporciona uma melhor interação polímero $\leftrightarrow$ SWNT, facilitando assim a oxidação do polímero. Também foi possível observar uma melhora na reversibilidade e na definição dos picos de oxidação e redução quando os nanotubos de carbono são introduzidos na matriz polimérica. Observa-se também que a presença dos nanotubos de carbono melhora a transferência de carga entre o filme de POT e o eletrodo de ITO, diminuindo a corrente capacitiva do filme.

A Tabela 2 mostra os valores de potenciais de pico de oxidação para o POT, POT/SWNT e POT/SWNT-TIOF.

Tabela 2: Valores dos picos de oxidação das amostras obtidas de acordo com os voltamogramas cíclicos da Figura 38.

<i>Amostras</i>	<i>Pico de oxidação (V)</i>
POT	1,19
POT/SWNT	1,14
POT/SWNT-TIOF	1,09

Os nanocompósitos POT/SWNT e POT/SWNT-TIOF sofreram um aumento no potencial de oxidação inicial ($E_{ox,in}(POT/SWNT) = 0,94$ V e $E_{ox,in}(POT/SWNT-TIOF) = 0,97$ V). Como o *gap óptico* do polímero e dos nanocompósitos não sofreram modificações, a presença de nanotubos de carbono na matriz polimérica acaba diminuindo a energia do orbital HOMO e LUMO do polímero, sendo assim, os nanotubos de carbono podem estar agindo como receptores de elétrons, fato que corrobora com a diminuição dos níveis de energia HOMO e LUMO nos nanocompósitos.

4.4 Dispositivos Fotovoltaicos

4.4.1 Análise dos dispositivos fotovoltaicos baseados em POT e em nanocompósitos de POT/SWNT e POT/SWNT-TIOF

O circuito equivalente para uma célula solar orgânica é representado como ilustra a Figura 4091, onde I_{ph} , I , R_s , R_{sh} e U são respectivamente: fotocorrente, corrente aplicada pelo diodo, resistência em série, resistência *shunt* e potencial aplicado ao dispositivo.

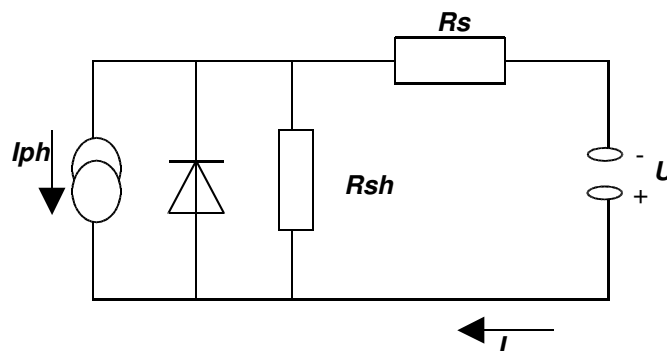


Figura 40: Circuito equivalente de uma célula solar orgânica.⁹¹

A resistência em série é uma contribuição de todas as resistências em série presentes no dispositivo, como resistência do transporte de portadores de carga pela camada do polímero, resistência de transferência de carga na interface e o transporte através dos contatos.

A resistência *shunt* esta relacionada com as perdas de corrente interna do dispositivo (corrente de escuro), dessa forma para que haja uma boa eficiência por parte da célula solar, esta resistência deve ser elevada.⁹¹

Todos dispositivos foram confeccionados na seguinte configuração ITO/ PEDOT:PSS/ POT ou nanocompósito/ Al.

A deposição da camada da blenda polimérica PEDOT:PSS sobre o substrato de ITO teve como finalidade a melhora da injeção de carga da camada ativa para o ITO.¹⁰⁵ O PEDOT:PSS possui elevada condutividade elétrica, $\sim 10 \text{ S cm}^{-1}$ e função trabalho maior que o ITO ¹⁴, propriedades que facilitam a transferência de buracos da camada fotoativa para o ITO.

A Figura 41 mostra a curva $I \times V$ do POT no escuro e quando em iluminação. Pode-se observar que na ausência de luz o dispositivo fotovoltaico não gera portadores de carga (a corrente de curto-circuito é nula), enquanto que na presença de luz o POT gera portadores de carga, chegando a uma pequena

eficiência de 0,022% ($V_{oc} = 0,14 \text{ V}$ e $I_{sc} = 6,3 \mu\text{A cm}^{-2}$). Desta forma comprova-se que na presença de luz o poli(3-octiltiofeno) forma portadores de carga.

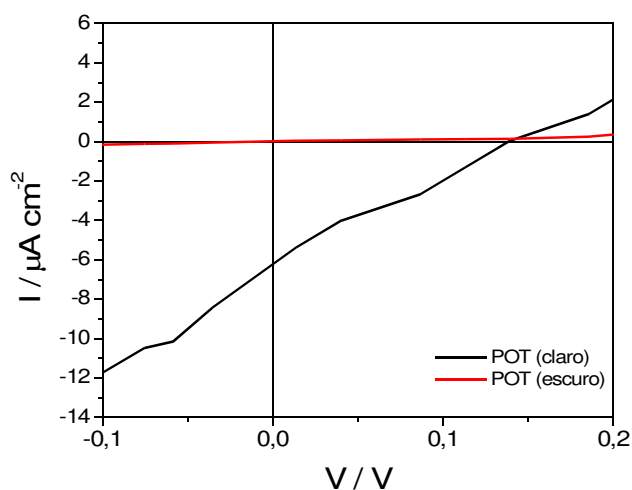


Figura 41: Curvas I x V do dispositivo de única camada formado pelo POT no escuro e sob iluminação.

A Figura 42 mostra as curvas I x V (no escuro e sob irradiação) dos dispositivos de heterojunção dispersa POT/SWNT-TIOF (a) e POT/SWNT (b).

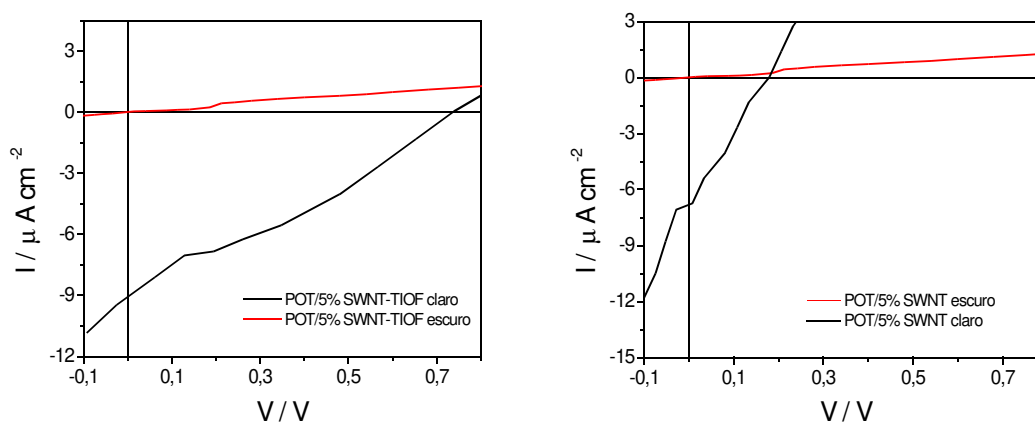


Figura 42: Curvas I x V no escuro e sob irradiação para os dispositivos de heterojunção dispersa (a) POT/ 5% SWNT-TIOF e (b) POT/ 5% SWNT,

Pelos valores de I_{sc} e V_{oc} , observa-se que a presença de nanotubos de carbono na matriz polimérica proporciona dispositivos fotovoltaicos de maior eficiência. A pequena melhora dos parâmetros fotovoltaicos (I_{sc} e V_{oc}) ao se introduzir SWNT sem modificação na matriz polimérica não está de acordo com o observado por Amaratunga e cols.¹¹, que observaram $V_{oc} > 0,7$ V. Isso pode estar relacionado aos diferentes tipos de SWNT utilizados aqui e no trabalho desse grupo. O tipo de síntese, os níveis de contaminantes e de carbono amorfo, o grau de agregação dos SWNT, todos esses fatores, que variam de amostra para amostra, podem originar dispositivos com resultados diferentes.

O diagrama de energia para uma célula fotovoltaica de heterojunção dispersa baseado no nanocompósito POT/ SWNT é mostrado abaixo (Figura 43).

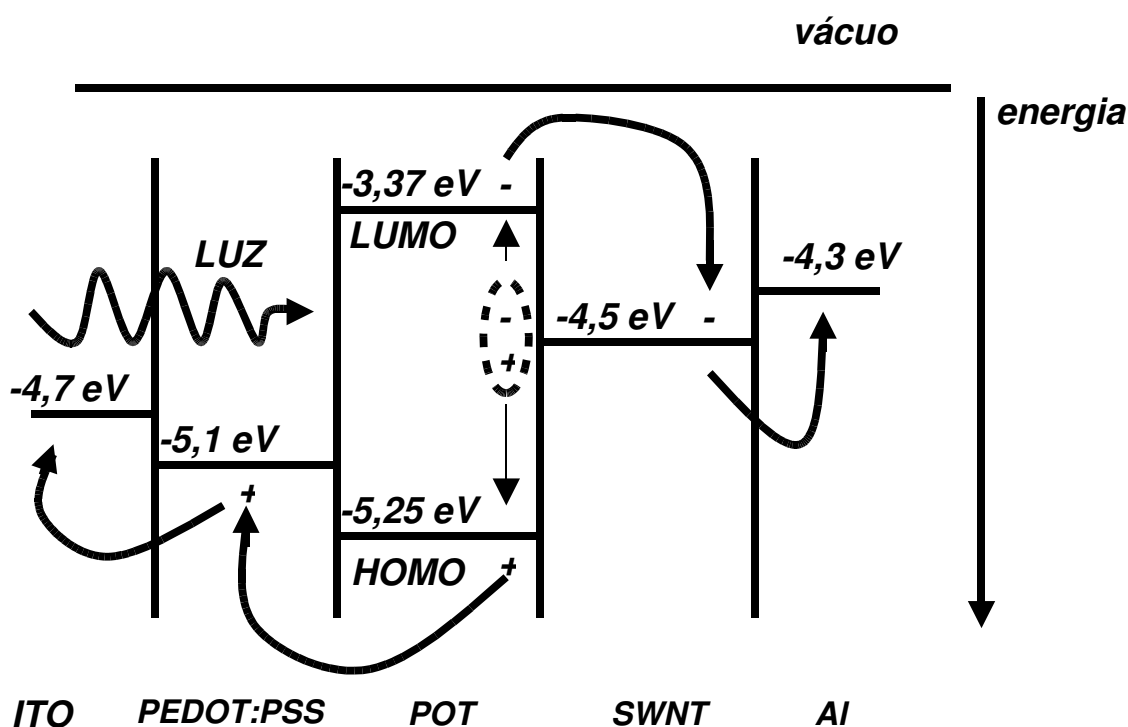


Figura 43: Esquema do diagrama de energia do dispositivo de heterojunção dispersa POT/SWNT. Os valores das funções trabalho dos contatos, foram retirados da referência¹⁰⁶, enquanto que os valores de energia dos orbitais LUMO e HOMO do POT foram calculados previamente.

Ao ser exposto à irradiação, o polímero gera o éxciton; este ao atingir o campo elétrico formado pela interface polímero/nanotubo de carbono se dissocia em portadores de carga; como o SWNT possui afinidade eletrônica maior que o polímero, o elétron formado pela dissociação do éxciton é transferido do LUMO do POT para o LUMO do SWNT (processo conhecido como transferência fotoinduzida de elétrons¹⁰⁷), onde através deste é levado até seu respectivo contato, no caso o Al, do mesmo modo, o buraco gerado pela dissociação do éxciton é transportado pela camada polimérica de POT até o contato de ITO. O éxciton pode também sofrer um processo de recombinação radiativa e não chegar a formar portadores de carga, fato que limita a eficiência global da célula.

A introdução do nanotubo de carbono permitiu que um maior número de éxcitons fosse dissociado, gerando um número maior de portadores de carga. Isso pode ser observado pelos valores superiores de I_{sc} e V_{oc} dos dispositivos de heterojunção dispersa com relação ao dispositivo contendo apenas POT. A introdução do SWNT-TIOF na matriz polimérica levou a um aumento de quatro vezes no V_{oc} do dispositivo ($V_{oc} = 0,14$ V do polímero puro para um $V_{oc} = 0,75$ V do nanocompósito POT/SWNT-TIOF), o mesmo também ocorreu com a I_{sc} ($I_{sc} = 6,5$ $\mu A\ cm^{-2}$ do polímero puro para um $I_{sc} = 9,5$ $\mu A\ cm^{-2}$ do nanocompósito POT/SWNT-TIOF).

A presença dos grupos tiofenos ancorados ao SWNT devem proporcionar uma melhor interação polímero-SWNT (fato que corrobora com os resultados de voltametria cíclica e luminescência). Esta maior interação pode estar facilitando a dispersão de nanotubos de carbono na matriz polimérica (dispersão essa relativa ao SWNT sem modificação), aumentando assim a área interfacial polímero/nanotubo de carbono e a probabilidade com que um éxciton fotogerado possa ser dissociado no campo elétrico interfacial, aumentando a corrente de curto circuito do dispositivo. Conseqüente a este aumento, também ocorre um aumento do V_{oc} do dispositivo, já que será necessário atingir um maior potencial para que ocorra o balanceamento entre a corrente elétrica fotogerada e a corrente aplicada pelo diodo, como discutido por Ramsdale et al.¹⁰⁸

Portanto, esta notável melhora no desempenho dos dispositivos pode ser atribuída a melhor separação e transporte de portadores de carga proporcionada pela introdução de nanotubos de carbono na matriz polimérica.

As células solares de POT/SWNT-TIOF mostram valores de V_{oc} , que não podem ser explicados pelo modelo MIM (do inglês *metal-insulator-metal*) proposto por Parker¹⁰⁹ para diodos emissores de luz de camada simples. Neste modelo, assume-se que o polímero tem uma quantidade negligenciável de portadores de carga e, portanto, pode ser visto como um isolante. Consequentemente, o limite máximo de V_{oc} pode ser estimado a partir da diferença das funções trabalhos (Φ) dos eletrodos empregados no dispositivo. A partir do $\Phi_{ITO} = 4,7$ eV e $\Phi_{Al} = 4,3$ eV calculou-se um valor máximo de $V_{oc} = 0,4$ V, que é um valor bem abaixo do obtido para o nanocompósito POT/5% SWNT-TIOF.

Kymakis e cols. estudaram o efeito da diferença das funções trabalhos entre dois eletrodos ($\Phi_{ITO} - \Phi_{METAL}$) no potencial de circuito aberto nos dispositivos baseados em POT/SWNT.⁸² A variação do V_{oc} para os diferentes eletrodos metálicos empregados foi de apenas 0,1 V (entre 0,65 e 0,75 V). Esses autores propõem que a origem do valor limite de V_{oc} para dispositivos baseados em heterojunção dispersa como no caso do POT/SWNT-TIOF, depende da diferença entre o nível HOMO do POT (5,25 eV) e o nível LUMO dos nanotubos de carbono (4,5eV), assumindo que esses sejam metálicos.⁸² O valor de $V_{oc} = 0,75$ V encontrado para os dispositivos ITO/PEDOT:PSS/POT-SWNT-TIOF/Al estão bem próximos destas condições.

Embora as células POT/SWNT-TIOF apresentem um potencial de circuito aberto razoável (V_{oc} próximo a 0,8 V), sua fotocorrente é muito baixa, devido, principalmente, a baixa mobilidade de buracos na matriz polimérica (10^{-4} a 10^{-6} cm² V⁻¹ s⁻¹)⁸² e a processos de recombinação devido a distribuição ao acaso de nanotubos de carbono na matriz polimérica.

Vários fatores morfológicos podem estar limitando um aumento da corrente de curto circuito no dispositivo. A morfologia ideal é aquela onde a interface polímero/nanotubo de carbono, em escala nanométrica, esteja distribuída igualmente por todo o dispositivo e ainda, que permita a percolação de elétrons e

buracos até os eletrodos. Assim o éxciton fotogerado no polímero é prontamente dissociado e o elétron é transportado pelo SWNT sem perda até os contatos (Figura 44 processo A).

O que provavelmente está ocorrendo nas camadas de heterojunção polímero/nanotubo de carbono é o domínio de agregados de nanotubos de carbono no interior da camada de heterojunção, que agem como armadilhas de éxcitons. Devido ao campo elétrico na interface nanotubo de carbono/polímero, estes agregados conseguem dissociar os éxcitons formados próximo a sua interface, mas não conseguem transportar o elétron até o eletrodo metálico, justamente por não possuir um caminho de percolação até a superfície do eletrodo metálico (como mostrado no processo B da Figura 44), logo esse elétron se recombinará com uma carga positiva, limitando a fotocorrente da célula.

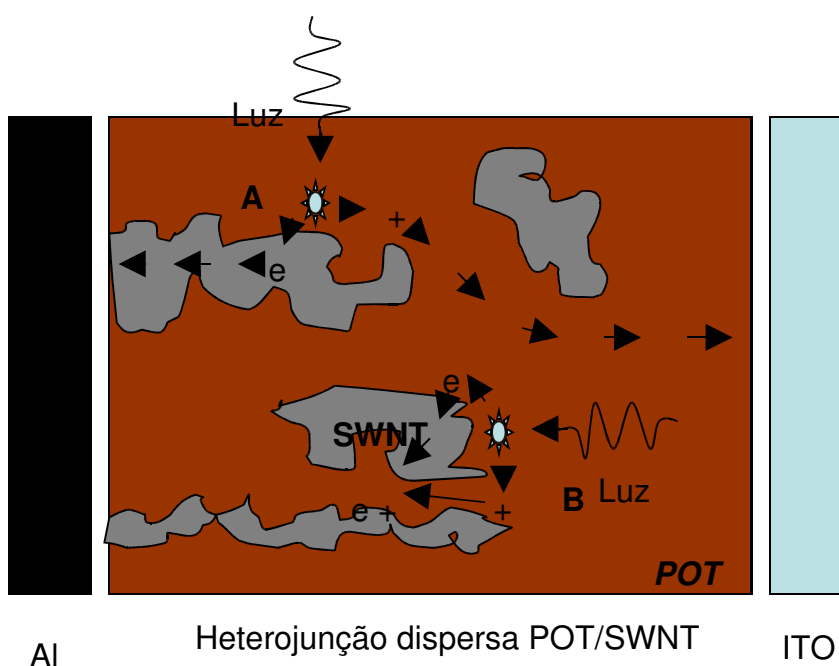


Figura 44: (A) formação de caminhos contínuos de nanotubos de carbono no interior da heterojunção, (B) formação de agregados de nanotubos de carbono no interior da heterojunção, que agem como armadilhas de éxcitons fotogerados.

Portanto uma melhora da nanomorfologia da rede interpenetrante POT/SWNT, provavelmente proporcionará sensíveis melhoras na corrente de curto circuito do dispositivo.

Os dispositivos ITO/PEDOT:PSS/POT/ 5% SWNT/Al e ITO/PEDOT:PSS/POT/5% SWNT-TIOF/ Al apresentaram eficiência de 0,032 % e 0,184 % respectivamente. A eficiência do dispositivo de heterojunção POT/ 5% SWNT-TIOF é duas vezes maior que a mostrada por Kymakis et al¹¹ para os mesmos tipos de dispositivos.

Visando o estudo do efeito da concentração de SWNT-TIOF nas propriedades fotovoltaicas do nanocompósito POT/SWNT-TIOF, foram feitos diversos dispositivos POT/SWNT-TIOF com variação da concentração de SWNT-TIOF. As concentrações utilizadas foram de 1, 3, 5 e 7% m m⁻¹ (nanotubo de carbono:POT).

As curvas I x V sob irradiação para os dispositivos estão ilustradas na Figura 45. O melhor desempenho foi observado para o dispositivo contendo 5% de SWNT-TIOF.

O aumento da concentração de SWNT-TIOF no interior da matriz polimérica leva a um aumento da interface POT/SWNT-TIOF, assim a probabilidade de um éxciton fotogerado encontrar uma dessas interfaces e se dissociar em portadores de carga é grande, fato este observado pelo comportamento crescente de I_{sc} quando se aumenta a concentração de SWNT-TIOF de 1% a 5% na matriz de POT.

O dispositivo com 7% de SWNT-TIOF mostrou uma diminuição do potencial de circuito aberto e, conseqüentemente, de sua eficiência com relação ao dispositivo com 5% de SWNT-TIOF. Sabe-se que os SWNT consistem de uma mistura de nanotubos metálicos e semicondutores. A presença dos SWNT metálicos é indesejável, pois esses centros podem gerar curtos-circuitos na célula. Logo, ao aumentar a concentração de SWNT, aumentam-se também os centros de curtos-circuitos na célula, desde modo, além do elétron fotogerado pela dissociação do éxciton na interface polímero/SWNT (que origina a fotocorrente),

existem também uma corrente (oposta e interna) de elétrons sendo transportados de um eletrodo a outro por esses nanotubos.

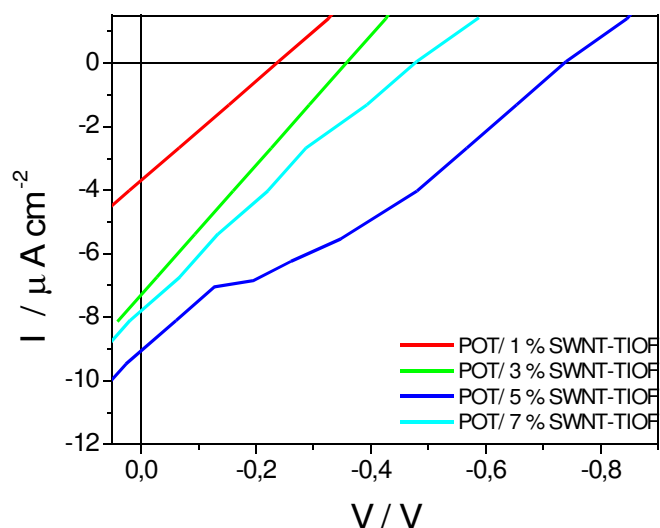


Figura 45: Curvas $I \times V$ dos dispositivos fotovoltaicos obtidos com variação na concentração de SWNT-TIOF na matriz de POT.

O potencial de circuito aberto V_{oc} , a corrente de curto-circuito I_{sc} e a eficiência global da célula η , apresentaram o mesmo comportamento para as diversas concentrações de SWNT-TIOF estudadas. Todos os parâmetros tiveram seus valores máximos para o nanocompósito contendo 5% de SWNT-TIOF (Tabela 3).

Tabela 3: Valores de V_{oc} , I_{sc} e η , para os dispositivos fotovoltaicos com diferentes concentrações de SWNT-TIOF presente na matriz polimérica.

	V_{oc} (Volts)	I_{sc} ($\mu A\ cm^{-2}$)	η (%)
POT/1%SWNT-TIOF	0,24	3,8	0,019
POT/3%SWNT-TIOF	0,36	7,3	0,062
POT/5%SWNT-TIOF	0,75	9,2	0,184
POT/7%SWNT-TIOF	0,48	7,9	0,085

4.4.2 Estudo da influência da camada transportadora de elétrons sobre os parâmetros fotovoltaicos da célula solar

Com o objetivo de estudar o comportamento da camada transportadora de buracos sobre a eficiência do dispositivo fotovoltaico, foram confeccionados dispositivos onde a camada de PEDOT:PSS foi substituída por uma fina camada de 20 nm de espessura de DPIF (difetil-indenofluoreno) (Figura 46). A camada de DPIF foi evaporada sobre a superfície do ITO em um procedimento idêntico ao da evaporação do eletrodo de alumínio.

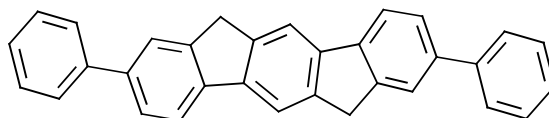


Figura 46: Estrutura da molécula de DPF.

Recentemente a molécula de difetil-indenofluoreno (DPF) tem sido muito empregada em transistores como transportadoras de buracos.¹¹⁰ A estrutura destes compostos derivados de indenofluoreno é rígida, planar e conjugada, formando filmes finos e compactos, podendo também ser aplicados como transportadores de buracos em células solares orgânicas e diodos emissores de luz.

A Figura 47 mostra a comparação das curvas $I \times V$ dos dispositivos (a) ITO/PEDOT:PSS/ POT /Al e ITO/DPF/ POT /Al e (b) ITO/PEDOT:PSS/ POT-5% SWNT-TIOF/Al e ITO/DPF/ POT-5% SWNT-TIOF/Al.

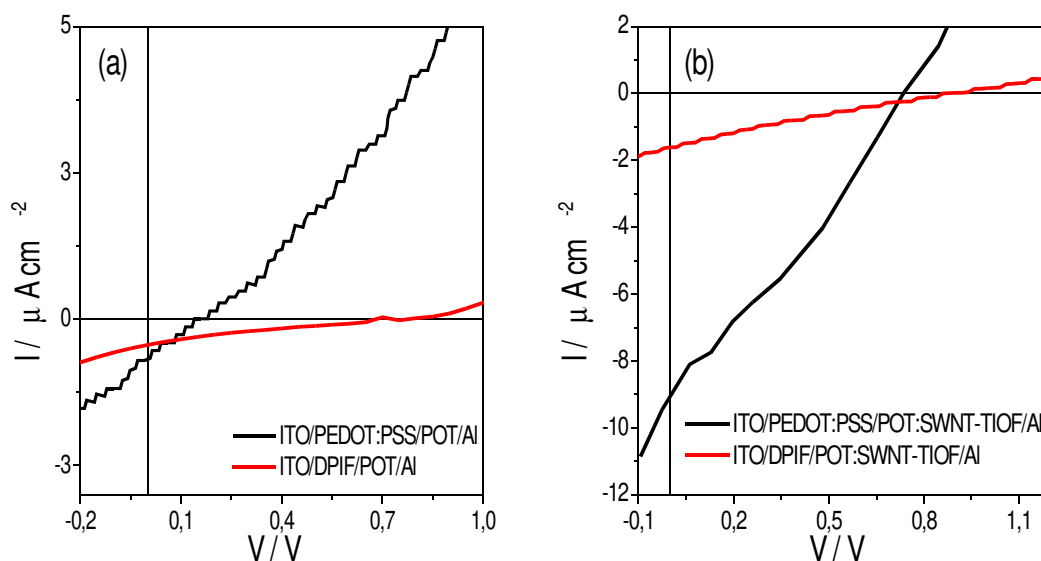


Figura 47: Curvas $I \times V$ dos dispositivos (a) ITO/PEDOT:PSS/ POT /Al e ITO/DPIF/ POT /Al e (b) ITO/PEDOT:PSS/ POT-5% SWNT-TIOF/Al e ITO/DPIF/ POT-5% SWNT-TIOF/Al.

Nos dispositivos montados somente com o polímero puro, a presença da camada de DPIF originou valores maiores de V_{oc} (0,78 V em comparação com 0,14 V para a camada de PEDOT:PSS). Acredita-se que o POT puro possa estar se polarizando na superfície do DPIF, originando valores elevados de potencial de circuito aberto. Na presença da camada de PEDOT:PSS, esta polarização não ocorre e o V_{oc} do dispositivo se torna mais baixo. Outra explicação é o fato do DPIF formar filmes finos e compactos, característica que eleva a resistência *shunt* da célula solar e evita perdas de corrente de escuro no dispositivo, contribuindo assim para a elevação do V_{oc} .

A presença de SWNT-TIOF na matriz polimérica aumenta o V_{oc} dos dispositivos em ambos os casos. Como visto anteriormente, propõe-se que a interface SWNT-TIOF/POT age como um centro dissociador de éxcitons (devido ao elevado campo elétrico formado nessa interface), elevando assim, tanto a corrente de curto circuito como o V_{oc} do dispositivo.

A presença da camada de DPIF na célula solar de heterojunção dispersa de SWNT-TIOF/POT origina dois efeitos opostos. Sua presença eleva o V_{oc} do dispositivo, pois atua na diminuição da corrente de escuro (corrente de perda ou recombinação). Isso reflete também no aumento da resistência *shunt*. Por outro lado, a introdução da camada de DPIF diminui muito a corrente de curto-circuito, devido ao aumento da resistência em série da célula (resistência à passagem de corrente pelo circuito). Já o dispositivo contendo PEDOT:PSS possui um menor valor de V_{oc} e um maior valor de I_{sc} com relação ao dispositivo com DPIF. O efeito da camada da blenda polimérica é o inverso: o PEDOT:PSS não consegue evitar a passagem da corrente de escuro como faz o DPIF, daí seu menor V_{oc} . Entretanto, sua resistência à passagem direta de corrente é menor, o que origina valores maiores de I_{sc} .

O Tabela 4 compara todos os valores de I_{sc} , V_{oc} e a eficiência (η) dos dispositivos estudados.

Tabela 4: I_{sc} , V_{oc} e eficiência dos dispositivos fotovoltaicos com diferentes camadas transportadoras de buraco.

dispositivo	V_{oc} (V)	I_{sc} ($\mu A cm^{-2}$)	η (%)
DPIF/POT	0,85	0,44	0,009
DPIF/POT:SWNT-TIOF	0,92	1,6	0,036
PEDOT:PSS/POT	0,18	0,75	0,003
PEDOT:PSS/POT:SWNT-TIOF	0,75	9,2	0,184

O aumento do V_{oc} de 0,75V para 0,92 V na substituição da camada de PEDOT:PSS por DPIF contradiz a proposta de Kymakis para a origem do limite de V_{oc} para as células de heterojunção POT/SWNT.⁸² Nossos resultados indicam que V_{oc} não é apenas a diferença do HOMO do polímero e LUMO do nanotubo de carbono, mas parece estar sendo afetado pela presença do DPIF, ou seja, a função trabalho do eletrodo, agora ITO-DPIF é importante. Pretende-se investigar

com maiores detalhes esse efeito durante o doutorado utilizando outros tipos de transportadores de buraco além do DPIF.

5. CONCLUSÕES

Na primeira etapa do trabalho, foi possível preparar e caracterizar o derivado de politiofeno, o poli(3-octiltiofeno) obtido por síntese química, bem como a preparação e caracterização de seus nanocompósitos com nanotubo de carbono de parede simples.

Também foram realizadas com sucesso modificações estruturais no SWNT, com a introdução de grupos carboxílicos e tiofênicos, visando aumentar a dispersão do NC e a interação SWNT-polímero.

A interação do polímero com o SWNT, modificado ou não, foi demonstrada por várias técnicas espectroscópicas e eletroquímicas.

O desempenho dos dispositivos fotovoltaicos de heterojunção dispersa com o SWNT modificado com grupos tiofeno ($\eta = 0,184\%$) foi superior ao desempenho dos dispositivos formados apenas por POT puro ($\eta = 0,022\%$) e SWNT sem modificação ($\eta = 0,032\%$).

Apesar dos dispositivos contendo SWNT possuírem valores elevados de V_{oc} (0,75 V), os mesmos ainda não conseguem competir com os dispositivos contendo C_{60} , que já possuem eficiências acima de 4,4 %.⁷⁸ Acredita-se que o desempenho das células solares polímero/nanotubo sejam limitadas pela presença de nanotubos metálicos na mistura¹¹¹ e pela agregação dos mesmos na matriz polimérica. Dessa forma, o emprego de amostras de SWNT enriquecidas em nanotubos semicondutores e uma melhora significativa na morfologia do compósito podem vir a proporcionar dispositivos mais eficientes.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Uma análise criteriosa dos resultados obtidos durante os dois anos de mestrado mostrou que vários fatores influenciam a eficiência das células solares orgânicas de heterojunção dispersa entre um polímero condutor e nanotubos de carbono. Esses fatores precisam ser melhor estudados e aprimorados para que possam ser obtidos dispositivos mais eficientes e estáveis.

Um desses parâmetros é melhorar a morfologia da camada ativa. O alinhamento de nanotubos de carbono sobre a superfície do eletrodo metálico, além de promover um aumento da área interfacial nanotubo de carbono/polímero condutor - fato que seria responsável por um aumento no número de éxcitons dissociados no interior da camada ativa - também evitaria o problema de agregação dos nanotubos, dando origem a uma interface melhor distribuída por todo o material. A modificação química de nanotubos de carbono mostrou ser uma estratégia interessante para melhorar a dispersão desses materiais e deve receber mais atenção nas próximas etapas. A utilização de outros solventes orgânicos na preparação da dispersão de nanotubos de carbono e posterior *annealing* dos filmes formados também são alternativas promissoras.

Como descrito recentemente na literatura, filmes de MWNT apresentam maior fotocorrente entre os nanotubos de carbono estudados quando excitados sob luz solar. A confecção de camadas ativas de polímero condutor e MWNT modificados ou não seria uma alternativa promissora para a melhora dos parâmetros fotovoltaicos das células solares orgânicas de heterojunção dispersa.

Observou-se que a partir de certa quantidade de nanotubos de carbono, a porção metálica desses materiais presente na camada ativa tende a diminuir a eficiência da célula solar devido à formação de novos caminhos de percolação, originando curtos-circuitos nas células. A separação física entre nanotubos metálicos e semicondutores bem como a comparação do efeito fotovoltaico produzido por esses materiais se faz necessário para se avaliar melhor o papel do comportamento eletrônico nos processos de geração e transporte de carga. Uma alternativa interessante seria a pré-purificação de nanotubos de carbono

semicondutores através de interações específicas entre SWNT semicondutores e porfirinas.

Outro parâmetro que merece estudos mais detalhados é a influência da camada transportadora de buracos nos valores de fotocorrente e potencial de circuito-aberto.

Todas estas perspectivas serão investigadas com maiores detalhes durante o programa de doutorado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- VALENTINI, L., ARMENTANO, I., BIAGIOTTI, J., MARIGO, A., SANTUCCI, S., e KENNY, J.M., A.C. conductivity of conjugated polymer onto self-assembled aligned carbon nanotubes. **Diamond and related materials** v.13 p.250-255, 2004.
- ² 1011 citações no site www.webofscience.com, acessado em 26/02/2007 utilizando a palavra-chave *nanotechnology*.
- ³ Suzano Petroquímica, Disponível em: <http://www.suzanopetroquimica.com.br/navitacontent/dbfiles/ADAFFA61-E66C-FCD5-E304F60BA6DDC0F2.arquivo.pdf?F79B3724-B097-D8C1-1179A31D978AC433>. Acesso em 10/01/2007.
- ⁴ Ministério da Ciência e Tecnologia. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/Temas/Nano/default.asp> Acesso em 14/12/2005.
- ⁵ ESTEVES, A. A. C., TIMMONS, A. B. e TRINDADE, T., Nanocompósitos de Matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova** v. 7 n. 5 p. 798-806, 2004.
- ⁶ MAUNE, H., e BOCKRATH, M., Elastomeric carbon nanotube circuits for local strain sensing. **Applied Physics Letters** v.89, p.173131, 2006.
- ⁷ LI, J., TONG, L., FANG, Z., GU, A., e XU, Z., Thermal degradation behavior of multi-walled carbon nanotubes/polyamide 6 composites. **Polymer Degradation and Stability** v.91, p.2046, 2006.
- ⁸ HASOBE, T., FUKUZUMI, S., e KAMAT, P. V., Ordered assembly of protonated porphyrin driven by single-wall carbon nanotube. J- and H-aggregates to nanorods. **Journal of American Chemical Society** v.127, p.11884, 2005.
- ⁹ CAMPIDELLI, S., SOOAMBAR, C., DIZ, E. L., EHLLI, C., GULDI, D. M., e PRATO, M., Dendrimer-functionalized single-wall carbon nanotubes: synthesis, characterization and photoinduced electron transfer. **Journal of the American Chemical Society** v.128(38), p.12544, 2006.
- ¹⁰ AGO, H., PETRITSCH, K., SHAFFER M.S.P., et al. Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic device. **Advanced Materials**. V. 11, p. 1281-1285, 1999.
- ¹¹ KYMAKIS, E., e AMARATUNGA, G.A.J. Single-wall nanotube/conjugated polymer photovoltaic device. **Applied Physics Letters**. V.80, p.112. 2002.
- ¹² FOURNET, P., COLEMAN, J.N. e LAHR, B., Enhanced brightness in organic light-emitting diodes using a carbon nanotube composite as an electron transport layer. **Journal Applied Physics** v.90 p. 969, 2001.
- ¹⁵ SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., MACDIARMID, A. G., CHIANG, C. K., HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers- halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**. p.16, p. 578-580, 1977.
- ¹⁶ FILHO, R.C.R. Nobel 2000. Polímeros condutores: Descoberta e Aplicações. **Química Nova na Escola**. v.12, p.11-14, 2000.
- ¹⁷ BÄUERLE, P. Intrinsically Conducting Polymers – Quo Vadis?. **Advanced Materials**. v. 5(12). p.879-886, 1993.
- ¹⁸ LEE, J-W., SERNA, F., e SCHMIDT, C. E. Carboxy-endcapped conductive polypyrrole: Biomimetic conducting polymer for cells scaffolds and electrodes. **Langmuir**, v.22, p.9816-9819, 2006.
- ¹⁹ TARKUC, S., SAHMETLIOGLU, E., TANYELI, C., AKHMEDOV, I. M., TOPPARE, L. A soluble conducting polymer: 1-phenyl-2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole and its electrochromic application. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 5412-5419, 2006.
- ²⁰ OTERO, T. F., e BROSCART, M. Polypyrrole artificial muscles: a new rhombic element. Construction an electrochemomechanical characterization. **Journal of applied electrochemistry**. v. 36, p.205-214, 2006.

- ²¹ CROCE, F., SACCHETTI, S., e SCROSATI, B. Advanced, lithium batteries based on high-performance composite polymers electrolytes. **Journal of Power Sources**. v.162, p.685-689, 2006.
- ²² TRIPHATI, S. K., KUMAR, A., e HASHMI, S. A. Electrochemical redox supercapacitors using PVdF-HFP based gel electrolytes and polypyrrole as conducting polymer electrode. **Solid States Ionics**. v. 177, p.2979-2985, 2006.
- ²³ KOETSE, M. M., SWEELSEN, J., HOEKERD, K. T., SCHOO, H. F. M., VEENSTRA, S. C., KROON, J. M., YANG, X., e LOOS, J., Efficient polymer:polymer bulk heterojunction solar cells. **Applied Physics Letters** v.88, p.083504, 2006.
- ²⁴ PRADHAN, B., BATABYAL, S. K., e PAL, A. J., Functionalized carbon nanotubes in donor/acceptor-type photovoltaic devices. **Applied Physics Letters** v. 88, p.093106, 2006.
- ²⁵ DE PAOLI, M. A. Plásticos inteligentes. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**. Edição Especial, maio, 2001.
- ²⁶ DE PAOLI, M. A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores. **Química Nova**. v. 23(3), p.358-368, 1999.
- ²⁷ MAIA, D.J., DE PAOLI, M. A., ALVES, O. L., ZARBIN, A.J.G., e NEVES, S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**. v. 23, p. 205-213, 2000.
- ²⁸ BRÉDAS, J.L., e STREET, G.B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**. V. 18, p.390-315, 1987.
- ²⁹ FAEZ, R., REIS, C., FREITAS, P. S., KOSIMA, K., RUGGERI, G., e DE PAOLI, M. A. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**. v.11, p.13-18, 2000.
- ³⁰ ZOPPI, R. A., e DE PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: Perspectivas atuais. **Química Nova**. v.16(23), p.560-569, 1993.
- ³¹ BENEDETTI, J. E. **Desenvolvimento de compósitos visando aplicação em supercapacitores**. Tese de Mestrado, Itatiba, SP, Universidade São Francisco, USF, 2006.
- ³² SCHULTZE, J. W., e KURABULUT, H. Application Potential of Conducting Polymers. **Electrochimica Acta**. V.50, p.1739-1745, 2005.
- ³³ NEVES, S., e FONSECA, C. P. Determination on fractal dimension of polyaniline composites by SAXS and electrochemical techniques. **Electrochemistry Communications**. V.3, p.36-43, 2001.
- ³⁴ GURUNATHAN, K., AMALNERKAR, D.P., e TRIVED, D. C. Synthesis and characterization of conducting polymer composite (Pan/TiO₂) for cathode material in rechargeable battery. **Material Letters**. V.50, p.1642-1648, 2003.
- ³⁵ SONG, J. Y., WANG, Y. Y., WAN, C. C. Review of Gel-type Polymer Electrolytes for Lithium-ion Batteries. **Journal of Power Sources**. v.77, p.183-197, 1999.
- ³⁶ CHEN, J. H., HUANG, Z. P., YANG, S. X., LI, W. Z., WEN, J. G., e REN, Z. F. Electrochemical synthesis of polypyrrole films over each of well-aligned carbon nanotubes. **Synthetic Metals**. V.125, p.289-294, 2002.
- ³⁷ AL-IBRAHIM, M., ROTH, H.K., SCHROEDNER, M., KONKIN, A., ZHOKHAVETS, U., GOBSCH, G., CHARFF, P., e SENSFUSS, S. The influence of the optoelectronic properties of poly(3-alkylthiophenes) on the device parameters in flexible polymer solar cells. **Organic Electronics**. v. 6, p.65-77, 2005.
- ³⁸ LI, J., GENG, Y. H., WANG, L. X., JING, X. B., e WANG, F. S., Polyaniline electrolytic capacitor. **Synthetic Metals**. V.110, p. 105-113, 2000.
- ³⁹ GIACOMINI, M. T., TICIANELLI, E. A. Influência da acidez do meio sobre a síntese e o comportamento redox do polipirrol. **Química Nova**. v.22(5), p.639-644, 1999.
- ⁴⁰ CORREA, D. S., GONÇALVES, V. C. BALOGH, D. T., MENDONÇA, C. R. e DE BONI, L. Induced transparency in polythiophene bearing azobenzene moieties. **Polymer**. v.47, p. 7436-7440, 2006.

- ⁴¹ QIAO, X., WANG, X., e MO, Z., The effects of different alkyl substitution on the structures and properties of poly(3-alkylthiophenes). **Synthetic Metals** v.118, p.89, 2001.
- ⁴² KANIOWSKI, T., LUZNY, W., NIZIOL, S., SANETRA, J., e TRZNADEL, M., X-ray diffraction and optical studies of fractionalized regioregular poly(3-hexylthiophene). **Synthetic Metals**, v.92, p.7-12, 1998.
- ⁴³ RAUGH, D. R., WANG, F., REYNOLDS, J., e Meeker, D. L. High coloration efficiency electrochromics and their application to multi-color devices. **Electrochimica Acta** v.46, p.13 2001.
- ⁴⁴ JIN, H. B., YOO, U. B., KANG, Y. S., GAL, S. Y., e MOON, K. D. Synthesis and electro-optical properties of polythiophene derivatives for electroluminescence display. **Optical Materials** v.21, p.1 2001.
- ⁴⁵ IRAQI, A., CLARK, D., JONES, R., e KRIER, A., Synthesis, characterization and study of photoluminescent properties of head-to-tail poly(3-pentoxothiophene), poly(3-cyclohexylthiophene) and mixed alkoxy/cyclohexyl 3-substitued polythiophene **Synthetic Metals**. v.102, p.1, 1999.
- ⁴⁶ RONALD, L., MELINE, B., RAMESH, K., e WEI, K., Poly(3-alkylthiophenes) optimizing conductivity as a function of regioregularity: dopant and casting solvent. **Synthetic Metals**. v.101, p.1, 1999.
- ⁴⁷ KOMONOV, A., SCHAUMBURG, K., e MONAKHOV, V., Photovoltage and photoconductivity in Si/organic film/metal structures with filmes made of poly(3-alkylthiophenes) molecules and polycyclic conjugated molecules. **Synthetic Metals**. v.105 , p.1 1999.
- ⁴⁸ ERRIEN, N., FROYER, G., LOUARN, G., e RETHO, P. Electrochemical growth of poly(3-dodecylthiophene) into porous silicon layer. **Synthetic Metals** v.150, p.255, 2005.
- ⁴⁹ NIEMI, V.M., KNUTTILIA, P., OSTERHOLM, J-E., e KORVOLA, J., Polymerization of 3-alkylthiophene with FeCl₃. **Polymer reports**, v.33, n.7 p.1559-1562, 1992.
- ⁵⁰ CHANG, J. B., LIU, V., e SUBRAMANIAN, V. Printable polythiophene gás sensor array for low-cost electronic noses. **Journal of Applied Physics**. v.100, p. 014506. 2006.
- ⁵¹ LIANG, Z., DZIENIS K. L., XU, J., e WANG, Q. Covalent layer-by-layer assembly of conjugated polymer and CdSe nanoparticles: multilayer structure and photovoltaic properties. **Advanced Functional Materials**. v. 16, p. 542-548, 2006.
- ⁵² BHATTACHARYA, S., MALIK, S., NANDI, A. K., e GHOSH, A. Transport properties of CdS nanowire embedded poly(3-hexyl thiophene) nanocomposite. **The Journal of Chemical Physics**. v. 125, p. 174717, 2006.
- ⁵³ TIWARI, A. N., ROMEO, A., BAETZNER, D., e ZOGG, H. Flexible CdTe solar cells on polymer films. **Progress in Photovoltaics: Research e Applications**. v.9, p.211-215, 2001.
- ⁵⁴ IJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v.354, p.56, 1991.
- ⁵⁵ PIEDIGROSSO, P., KONYA, Z., COLOMER, J-F., FONSECA, A., VAN TENDELLO, G., e NAGY, J.B, Production of differently shaped multi-waal carbon nanotubes using various cobalt supported catalyst. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v.2, p. 163, 2000.
- ⁵⁶ LI, W.Z., XIE, S.S., QIAN, L. X., CHANG, B. H., ZOU, B.S., ZHOU, W.Y., ZHAO, R.A., e WANG, G., Large-escale synthesis of aligned carbon nanotubes. **Science**. V.274, p.1701, 1996.
- ⁵⁷ CHIU, C.W., CHIU, Y.H., e SHYU, F.L. Temperature-dependent carrier dynamics in metallic carbon nanotubes **Physics Letters**. V. 346, p.347-354 2005.
- ⁵⁸ CHEN, C.F., TSAI, C.L., Modification of new carbon based nano-materials for field emission devices. **Iece Transactions On Eletronics** v.5. p. 803-810.
- ⁵⁹ BASKARAN, D., MAYS, J.W. e BRATCHER, M.S., Polymer-grafted multiwalled carbon nanotubes through surface initiated polymerization. **Angewanted Chemie-international**

edition. V.43, p. 2138-2142, 2004.

- ⁶⁰ BARAZZOUK, S., HOTCHANDANI, S., VINODGOPAL, K., e KAMAT, P. V. Single-wall carbon nanotube films for photocurrent generation. A prompt response to visible-light irradiation. **Journal Physics Chemical B**. v. 108, p. 17015-17018, 2004.
- ⁶¹ FREITAG, M., PEREIBENOS, V., CHEN, J., STEIN, A., TSANG, J. C., MISEVICH, J.A., MARTEL, R., e AVOURIS, P. Hot carrier electroluminescence from a single-wall nanotube. **Nano Letters**. v.4 (6), p.1063-1066, 2004.
- ⁶² CASTRUCCI, P., TOMBOLINI, F., SCARSELLI, M., SPEISER, E., DEL GOBBO, S., DIOCIAIUTI, M., GATTO, E., e VENANZI, M. Large photocurrent generation in multiwall carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**. v. 89, p.253107, 2006.
- ⁶³ CHEN, J., HAMON, M.A., HU, H., CHEN, Y., RAO, A.M, EKLUND, P.C. e HADDON, R.C., Solution properties of single-walled carbon nanotubes. **Science**. V.282, p.95-98, 1998.
- ⁶⁴ HERBST, M. H., ROCCO, A. M. e MACEDO, M.I.F. tecnologia de nanotubos de carbono: tendências de uma área multidisciplinar. **Química Nova**. V.27, n.6 p.986-992, 2004.
- ⁶⁵ <http://fisica.fc.ul.pt/~quantum/números/1/3.htm> acessado em 07/12/2006.
- ⁶⁶ NELSON, J., Organic photovoltaic films. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 6, p. 87-95, 2002.
- ⁶⁷ GREGG, B. A., Excitonic solar cells. **Journal Physics Chemical B** v.107, p.4688, 2003.
- ⁶⁸ GOSH, A. K., e FENG, T., Merocyanine organic solar cells. **Journal Applied Physics**. V. 49, p.5982. 1978.
- ⁶⁹ TANG, C. W., Two layer organic photovoltaic cells. **Applied Physics Letters**. V.48 , p.183, 1986.
- ⁷⁰ SARICIFTCI, N. S., SMILOWITZ, L., HEEGER, A. J., e WUDL, F., Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. **Science**. V. 258, p.1474. 1992.
- ⁷¹ LEE, C. H., YU, G., MOSES, D., PAKBAZ, K., ZHANG, C., SARICIFTCI, N. S., HEEGER, A. J., e WUDL, F. Sensitization of the photoconductivity of conducting polymers by C60: photoinduced electron transfer. **Physics Review B**. V. 48, p. 15425, 1993.
- ⁷² YU, G., GAO, J., HUMMELEN, J. C., WUDL, F., e HEEGER, A. J., Polymer photovoltaic cells: enhanced efficient via a network of internal donor:acceptor heterojunctions. **Science**. V. 270, p.1789, 1995.
- ⁷³ BRABEC, C. J., SARICIFTCI, N. S., HUMMELEN, J. C., Plastic solar cells, **Advanced Functional Materials** v.11, p.15 2001.
- ⁷⁴ NOGUEIRA, A. F., MONTANARI, I., NELSON, J., DURRANT, J. R., WINDER, C., SARICIFTCI, N. S., BRABEC, C., Charge recombination in conjugated polymer/fullerene blended films studied by transient absorption spectroscopy. **Journal Physics Chemical B**. v. 107, p. 1567.2003.
- ⁷⁵ SHAHEEN, S. E., BRABEC, C. J., SARICIFTCI, N. S., PADINGER, F., FROMHERZ, T., e HUMMELEN, J. C. 2,5% efficient organic plastic solar cells. **Applied Physics Letters**. V. 78, P. 841. 2001.
- ⁷⁹ INGANAS, O., ROMAN, L. S., ZHANG, F., JOHANSSON, D. M., ANDERSSON, M. R., HUMMELEN, J. C., Recent progress in thin film organic photodiodes **Synthetic metals**. v.121, p.1525 2001.
- ⁸⁰ LANDI, B. J., RAFFAELLE, R. P., CASTRO, S. L., e BAILEY S. G., Single-wall carbon nanotube-polymer solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. V. 13, p.165-177, 2005.
- ⁸⁴ BHATTACHARYYA, S., KYMAKIS, E. e AMARATUNGA, G. A. J., Photovoltaic properties of dye functionalized single-wall carbon nanotube/conjugated polymer device.

Chemical Materials. v.16, p.4819-4823, 2004.

- ⁸⁵ PATYK, R. L., LOMBA, B. S. NOGUEIRA, A. F., FURTADO, C. A., SANTOS, A. D., MELLO, R. M. Q., MICARONI, L., e HUMMELGEN, I. A. Carbon nanotube-polybithiophene photovoltaic devices with open-circuit voltage. **Physics State Solidi**, no prelo.
- ⁸⁶ GULDI, D. M., TAIEB, H., AMINUR RAHMAN, G. M., TAGMARTARCHIS, N., PRATO, M., Novel photoactive single-walled carbon nanotube-porphyrin polymer wraps: efficient and long lived intracomplex charge separation. **Advanced Materials.** v. 17, n. 7, p. 871, 2005.
- ⁹⁰ KIM, U. J., FURTADO, C. A., LIU, X. M., CHEN, G., and EKLUND, P. C., Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-wall carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society** v.127, p.15437 2005.
- ⁹¹ HOPPE, H and SARICIFTCI, N. S., Organic solar cells: An overview. **Journal Materials Research** v.19, n. 7, p.1924, 2004.
- ⁹² NICHOL, M. E., HU, H., LÓPEZ-MATA, C., e ESCALANTE, J., Synthesis of derivatives of polythiophene and their application in na electrochromic device. **Solar Energy Materials & Solar Cells.** V.82, p. 105, 2004.
- ⁹³ LOUARN, G., TRZNADEL, ., BUISSON, J. P., LASKA, J., PRON, A., LAPKOWSKI, M., e LEFRANT, S. Raman spectroscopic studies of regioregular Poly(3-alkylthiophenes). **Journal Physics Chemical** v.100, p.12532, 1996.
- ⁹⁴ SINGH, R., KUMAR, J., SINGH, R. V., KAUR, A., SOOD, K. N., e RASTOGI, R. C., Effect of thermal annealing on surface morphology and physical properties of poly(3-octylthiophene) films. **Polymer** v.46, p.9126, 2005.
- ⁹⁵ PAL, M., HIROTA, K., SAKATA, H. Electrical and optical properties of as-deposited V_2O_5 - TeO_2 amorphous films and their annealing effect. **Physica Status Solidi A: Applied Research** v. 196, p.396, 2003.
- ⁹⁶ MUSA, I., e ECCLESTON, W. Determination of the optical constants of thin films of regioregular poly(3-alkylthiophene) on transparent substrates. **Synthetic Metals** v.97, p.69, 1998.
- ⁹⁷ BARD, A. J., e FAULKNER, L. R. Electrochemical methods – Fundamentals and applications, Wiley, New York, p.634, 1980.
- ⁹⁸ MICARONI, L., NART, F. C. e HUMMELGEN, I. A. Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers. **Journal of Solid State Electrochemical.** V.7, p.55, 2002.
- ⁹⁹ SOUZA, A.G., JORIO, A., SAMSONIDZE, G.G., DRESELHAUS, G.M. and DRESSELHAUS, M.S. Raman spectroscopy for probing chemically/physically induced phenomena in carbon nanotubes. **Nanotechnology**, v.14, n.10, p.1130-1135, 2003.
- ¹⁰⁰ MAEDA, Y., KIMURA, S-I., KANDA, M., HIRASHIMA, Y., HASEGAWA, T., WAKAHARA, T., LIAN, Y., NAKAHODO, T., TSUCHIYA, T., AKASAKA, T., LU, J., ZHANG, X., GAO, Z., YU, Y., NAGASE, S., KAZAOUI, S., MINAMI, N., SHIMIZU, T., TOKUMOTO, H., e SAITO, R. Large-scale of metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society** v.127, p.10287, 2005.
- ¹⁰¹ SOUZA, A.G., JORIO, A., SAITO, R., DRESELHAUS, G.M. and DRESSELHAUS, M.S. Single nanotube Raman spectroscopy. **Account Chemical Research** v.35, p.1070-1078, 2002.
- ¹⁰² BAVASTRELLO, V., CARRARA, S., KUMAR RAM, M., and NICOLINI, C., Optical and Electrochemical properties of Poly(o-toluidine) Multiwalled carbon nanotubes composite Langmuir-Schaefer films. **Langmuir** V.20 P. 969-973, 2004.
- ¹⁰³ CHIRVASE, D., CHIGUVARE, Z. KNIPPER, M., PARISI, J., DYAKONOV, V. and HUMMELEN, J.C. Temperature dependent characteristics of poly(3-hexylthiophene)-fullerene based heterojunction organic solar cells. **Journal of Applied Physics** v.93, n.6 p.3326, 2003.

- ¹⁰⁴ AGO, H., PETRITSCH, K., SHAFFER, M. S. P., WINDLE, A. L., e FRIEND, R. H., Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices. **Advanced Materials**. v. 11, p. 1281. 1999.
- ¹⁰⁵ BROEN, T. M., KIM, J. S., FRIEND, R. H., CACIALLI, F., DAIK, R., and FEAST, W. J., Built-in field electctoabsorption spectroscopy of poly(ethylene dioxythiophene) hole-injection layer. **Applied Physics Letters** v.75, p.1679, 1999.
- ¹⁰⁶ KYMAKIS. E., ALEXANDROU, I., and AMARATUNGA, G. A. J., High open-circuit voltage photovoltaic devices from carbon-nanotube-polymer composites. **Journal of Physics Letters** v. 93, p. 1764, 2003.
- ¹⁰⁷ AGO, H., SHAFFER, M. S. P., GINGER, D. S., WINDLE, A. H., and FRIEND, R. H., Eletronic interaction between photoexcited poly(p-phenylene vinylene) and carbon nanotubes. **Physical Review B**. v.61, p.2286, 2000.
- ¹⁰⁸ RAMSDALE, C. M., BARKER, J. A., ARIAS, A. C., MAcKENZIE, J. D., FRIEND R. H., and GREENHAM, N. C., The origin of the circuit voltage in polyfluorene based photovoltaic devices. **Journal Applied Physics**. V. 92, p. 4266, 2002.
- ¹⁰⁹ PARKER, I. D., Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes. **Journal Applied Physics** v. 75, p.1656. 1994.
- ¹¹⁰ SERBENA, J. P. M., HUMMELGEN, I. A., HADIZAD, T., and WANG, Z. Y., Hybrid permeable-base transistor based on an indenofluorene derivative. **Small** v.2, p. 372, 2006.
- ¹¹¹ KYMAKIS, E., ALEXANDROU, I., and AMARATUNGA G. A. J., Single-walled carbon nanotube-polymer composites: electrical, optical and structural investigation. **Synthetic Metals** v.127, p.59. 2005.