



Instituto de Química

Área de Concentração: Físico-Química

Dissertação de Mestrado

Células solares baseadas em nanotubos de  
carbono modificado e nanopartículas de  
ouro

Giovanni de Lima Cabral Conturbia

ORIENTADORA

Prof.<sup>a</sup> Dra. Ana Flávia Nogueira

Março / 2009

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

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C768c | <p>Conturbia, Giovanni de Lima Cabral.<br/>Células solares baseadas em nanotubos de carbono modificado e nanopartículas de ouro / Giovanni de Lima Cabral Conturbia. -- Campinas, SP: [s.n], 2009.</p> <p>Orientadora: Ana Flávia Nogueira.</p> <p>Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Células solares. 2. Nanotubos de carbono. 3. Nanopartículas metálicas. I. Nogueira, Ana Flávia. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p> |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

**Título em inglês:** Solar cells based on modified carbon nanotubes and gold nanoparticles

**Palavras-chaves em inglês:** Solar cells , Carbon nanotubes, Metallic nanoparticles

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Mestre em Química na área de Físico-Química

**Banca examinadora:** Ana Flávia Nogueira (orientadora), Lauro Tatsuo Kubota (IQ-UNICAMP), Paola Corio (IQ-USP)

**Data de defesa:** 02/03/2009

Dedico esta Dissertação a minha mãe  
Maria de Fátima de Lima Cabral Conturbia

“A Inteligência é o farol que ilumina meu caminho, porém não me faz caminhar. O que me faz caminhar é a força de vontade.” (Sócrates)

“Seja como a água que abre caminho através das fendas. Não se oponha aos obstáculos, contorne-os.” (Bruce Lee).



## Agradecimentos

Sou profundamente grato a minha Mãe, Maria de Fátima de Lima Cabral Conturbia e ao meu pai Mário Conturbia (em memória), por terem me concebido.

Agradeço afavelmente a minha mãe pelo grande amor e pela ternura que sente por mim.

Agradeço também as minhas queridas irmãs, Gisele e Soraya, por elas serem o meu maior vínculo com meu passado e que no futuro nunca me “deixarão na mão”.

Gostaria de expressar minha gratidão para com minha Orientadora, que mesmo em momentos tensos, se manteve serena comigo.

Meus agradecimentos peculiares são destinados a Maíra Martins de Souza Godoy Simões, por ter estado comigo em fases importantes desta saga. Amo muito você Má.

Eu também gostaria de agradecer a Antonio Augusto de Godoy Von Zuben (mas conhecido por Totó), por me ajudar em partes experimentais de montagem de dispositivo e mais do que isso, pela forte amizade que se desenvolveu ao longo desses anos.

Sou muito grato a Rita de Cássia (IFGW) pelas discussões realizadas em espectroscopia de fotoelétrons por raios-x.

A equipe do Laboratório de Nanotecnologia e Energia solar (LNES) e do Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem (LPCR)

Pela contribuição intelectual feita através de discussões acirradas e principalmente pela disponibilidade e disposição em trabalhar comigo. Ofereço meus leais agradecimentos a Jilian Freitas.

Agradeço fielmente aos antigos integrantes da republica Canil: Thiago Burgo e Wanderson Romão pela forte amizade existente entre nós.

Agradeço ao Mamuti, quero dizer, ao Gustavo Valente pela amizade e pelas conversas realizadas sobre diversos assuntos principalmente sobre Física.

Meus agradecimentos finais vão para todos que direto ou indiretamente contribuíram para a realização desta dissertação.

## Currículo

### 1. Dados pessoais

---

**Nome** Giovanni de Lima Cabral Conturbia

**Nome em** CONTURBIA, G. L. C.  
**citações**  
**bibliográficas**

**Sexo** Masculino

**Endereço** Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.  
**profissional** Cidade Universitária  
Distrito de barão  
13083-970 - Campinas, SP - Brasil  
Telefone: (19) 35213022 Ramal: 13022

### 2. Formação Acadêmica

---

**2003 - 2006** Graduação em Química. Universidade Federal do Espírito Santo, UFES, Brasil.  
*Título:* Síntese e Caracterização da polianilina dopada com HCl e iodo..  
*Orientador:* Eloi Alves da Silva Filho.

### 3. Produção científica

---

Resumo do trabalho científico apresentado em congresso

CONTURBIA, G. L. C. ; PEREIRA, J. R. P. ; LELIS, M. F. F. ; Freitas, M.B.J.G .  
Caracterização por DRX e espectroscopia Mossbauer de um solo argiloso e  
avaliação da sua capacidade de adsorção de metais. 2006. (Sociedade Brasileira  
de Química 29º Reunião anual).

CONTURBIA, G. L. C.; MACHADO, L. C. ; MARINS, A.A.L ; SILVA, D. M. ;  
XAVIER, R. S. ; SIQUEIRA, C. S. . Investigação termogravimétrica e  
espectroscópica do Complexo Difenil-4-Amina sulfonato de Ce (III). 2005.  
(Sociedade Brasileira de Química 28º Reunião anual.).

CONTURBIA, G. L. C. ; MARINS, A.A.L ; SILVA, D. M. ; SIQUEIRA, C. S. ;

XAVIER, R. S. ; MACHADO, L. C. . Condutividade dos complexos da Difenil-4-Amina Sulfonato: Efeito da relação Carga/Raio do Cátion e da Oxidação do do Ligante. 2005. (Sociedade Brasileira de Química 28º Reunião anual.).

CONTURBIA, G. L. C. ; Freitas, M.B.J.G ; LELIS, M. F. F. ; PEREIRA, J. R. P. Caracterização de um solo argiloso da Grande Vitória e estudo da capacidade máxima de adsorção de metais. 2005. (XIV ENCONTRO JACQUES DANON DE ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER).

Giovanni Conturbia, Gustavo Valente, Ryan C. White, Ana Flávia Nogueira. BULK HETEROJUNCTION SOLAR CELLS BASED ON CARBON NANOTUBES FUNCTIONALIZED WITH CYSTEAMINE AND POLY(3-HEXYLTHIOPHENE). 2008 (International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals)

### Publicação:

*“Single-Wall Carbon Nanotubes Chemically Modified with Cysteamine and Their Application in Polymer Solar Cells: Influence of the Chemical Modification on Device Performance”*

Aceito para publicação no periódico *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*.

## 4. Outros

---

Estágios: Realização de programa de estágio docente (PED-C) na UNICAMP durante o 1º semestre letivo de 2008, na disciplina de química inorgânica experimental (QI 542).

Cursos científicos: ESCOLA DE NANOTUBOS DE CARBONO: CIÊNCIA E APLICAÇÕES, De 27 a 29 de outubro de 2008, Universidade Federal de Minas Gerais- Departamento de Física, ICEx – UFMG, Belo Horizonte. Com carga horária de 20 horas

## Resumo

Células solares orgânicas têm despertado atenções devido ao baixo custo de produção e dos materiais utilizados, bem como devido à versatilidade química e de propriedades eletrônicas e ópticas dos semicondutores orgânicos. A eficiência atual atinge 5% ( $100 \text{ mWcm}^{-2}$ ). Nanotubos de carbono encontram suas aplicações nessas células ora como eletrodos transparentes ora como material receptor de elétrons. Nesse trabalho, foi realizada a modificação química de nanotubos de carbono de única camada com grupos tióis, visando a incorporação de nanopartículas metálicas ou semicondutoras. O material de partida, bem como os nanotubos modificados, foi caracterizado por Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Fotoelétron por Raios-X, Análise Térmica e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução. Foi necessário um pós-tratamento (térmico e lavagens com diversos solventes) para que pudéssemos obter nanotubos individuais e funcionalizados. O pós-tratamento também possibilitou um aumento na fotocorrente dos dispositivos em comparação com o dispositivo sem nanotubos de carbono. A incorporação de nanopartículas de ouro no sistema P3HT/fulereno acresceu a fotocorrente e o fator de preenchimento dos dispositivos. Estudos de caracterização através de difração de raios-X, espectroscopia UV-visível e microscopia de força atômica, indicam que esse aumento está relacionado a uma mudança na morfologia do sistema, aumentando a cristalinidade do polímero e também ao efeito plasmônico com a adição das nanopartículas. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão revelaram que as nanopartículas de ouro estão distribuídas tanto na fase polimérica quanto na fase contendo moléculas de fulereno.

## Abstract

Organic solar cells have attracted attention due to their low costs of production and materials used, as well as the chemical versatility and good electronic and optical properties of organic semiconductors. The current efficiency reaches 5% ( $100 \text{ mWcm}^{-2}$ ). Carbon nanotubes materials can be applied in these cells as both transparent electrode or as electron acceptor materials. In this work, the chemical modification of single wall carbon nanotubes was carried out attaching thiol groups, aiming the incorporation of semiconductor or metallic nanoparticles. The raw material and the modified nanotubes were characterized by Raman Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy, Thermal Analysis and High Resolution Transmission Electron Microscopy. A post-treatment (thermal and washing with different solvents) was necessary in order to obtain single functionalized nanotubes. The post-treatment also allowed an increase in the photocurrent of the devices compared to the device without carbon nanotubes. The incorporation of gold nanoparticles in the P3HT/fullerene system increased the photocurrent and the fill factor of the devices. X-Ray diffraction, UV-vis Spectroscopy and Atomic Force Microscopy studies reveal that such increase can be related to the plasmonic effect and also to a change in the morphology, increasing polymer crystallinity after incorporation of the gold nanoparticles. High resolution transmission microscopy images showed that the nanoparticles are distributed between both polymer and fullerene phase.

## Índice

|                                                                                            |       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| LISTA DE FIGURAS .....                                                                     | xiv   |
| LISTA DE TABELAS .....                                                                     | xviii |
| LISTA DE EQUAÇÕES .....                                                                    | xviii |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....                                                     | xix   |
| 1. Introdução .....                                                                        | 1     |
| 1.1. Panorama energético atual .....                                                       | 1     |
| 1.2. Mecanismo das células solares orgânicas .....                                         | 2     |
| 1.3. Células Solares Orgânicas .....                                                       | 7     |
| 1.4. Nanotubos de carbono .....                                                            | 11    |
| 1.5. Nanopartículas metálicas .....                                                        | 14    |
| 2. Objetivos .....                                                                         | 19    |
| 2.1. Nanotubos de carbono modificados com cisteamina .....                                 | 20    |
| 2.2. Introdução de nanopartículas de ouro no sistema<br>P3HT/PCBM .....                    | 20    |
| 3. Parte experimental .....                                                                | 21    |
| 3.1. Espectroscopia Ultravioleta-Visível .....                                             | 21    |
| 3.2. Espectroscopia Raman Ressonante .....                                                 | 21    |
| 3.3. Espectroscopia de fotoelétrons por Raios-X (XPS) .....                                | 21    |
| 3.4. Análise Térmica .....                                                                 | 22    |
| 3.5. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-<br>TEM) .....            | 22    |
| 3.6. Difração de Raios-X (DRX) .....                                                       | 22    |
| 3.7. Microscopia de Força Atômica (AFM) .....                                              | 22    |
| 3.8. Funcionalização de nanotubos de carbono de paredes<br>simples .....                   | 22    |
| 3.9. Preparação dos filmes, montagem e caracterização do<br>dispositivo fotovoltaico. .... | 24    |
| 3.10. Síntese de nanopartículas de ouro .....                                              | 25    |
| 3.11. Preparação dos filmes, montagem do dispositivo fotovoltaico<br>com Np-Au .....       | 26    |
| 4. Resultados e Discussão .....                                                            | 26    |
| 4.1. Espectroscopia Raman ressonante .....                                                 | 26    |
| 4.2. Espectroscopia de fotoelétrons por Raios-X (XPS) .....                                | 30    |
| 4.3. Análise térmica .....                                                                 | 33    |
| 4.4. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-<br>TEM) .....            | 37    |
| 4.5. Caracterização dos dispositivos fotovoltaicos .....                                   | 40    |

|                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.5.1. Polímero condutor e SWNT funcionalizado .....                                                      | 40 |
| 4.6. Caracterização das nanopartículas de ouro .....                                                      | 43 |
| 4.6.1. HR-TEM e Espectroscopia Uv-Vis .....                                                               | 43 |
| 4.7. Caracterização dos filmes de P3HT/PCBM/Np-Au .....                                                   | 44 |
| 4.7.1. Espectroscopia Uv-Vis .....                                                                        | 44 |
| 4.7.2. Difração de Raios-X e HR-TEM .....                                                                 | 46 |
| 4.7.3. Microscopia de força atômica (AFM): .....                                                          | 50 |
| 4.8. Caracterização dos dispositivos fotovoltaicos com os<br>compósitos P3HT/PCBM e P3HT/PCBM/Np-Au ..... | 54 |
| 5. Conclusões .....                                                                                       | 57 |
| 6. Perspectivas .....                                                                                     | 58 |
| 7. Referências Bibliográficas .....                                                                       | 59 |



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico esquemático ilustrando a diferença entre semicondutores orgânicos e inorgânicos (redesenhado de []). Os cálculos assumem que o par elétron-buraco fotogerado estão na posição de 0 nm. Em semicondutores convencionais, i.e. inorgânicos, são geradas cargas livres após a fotoexcitação, pois a função de onda estende-se além de  $R_b$ . Entretanto em semicondutores orgânicos temos um função de onda espacialmente restrita consequentemente um par elétron-buraco eletrostaticamente ligado. .... 4

Figura 2: Diagrama de níveis de energia para o sistema doador-aceptor. As diferenças entre afinidade eletrônica ( $\chi$ ) e potencial de ionização ( $I_p$ ) entre os dois materiais são cruciais para uma eficiente separação de cargas. Quando em contato, ou seja, na interface dos dois materiais, um éxciton no material doador (1) pode se dissociar em cargas livres pela transferência de elétron para o material acceptor (2) caso a diferença entre os orbitais LUMO dos materiais seja suficiente para exceder a energia de ligação coulombica do éxciton. Para os materiais usados nas células solares orgânicas a transferência de carga ocorre na ordem de fentosegundos, por exemplo, entre poli(3-hexiltiofeno) e o derivado do fulereno (PCBM). O estado de cargas separadas (3) é meta estável podendo sofrer recombinação, entretanto esse processo ocorre na ordem de milissegundos []. .... 5

Figura 3: Acima, doadores de elétrons, (a) RR-P3HT, poli(3-hexiltiofeno) régio regular, (b) PCPDTBT, poli[2, 6 - (4, 4 - bis - (2 - etilexil) - 4H - ciclopenta[2, 1- b; 3, 4 - b] ditiofeno)- *alt* - 4, 7 - (2, 1, 3 - benzotiadiazol). Abaixo, aceptores de elétrons, (c) SWNT, *single wall carbon nanotubes*, (d) PCBM, 1 - (3-metoxicarbonil)-propil-1-1-fenil-(6,6) C<sub>61</sub>. .... 6

Figura 4: Arquiteturas das células solares orgânicas: (a) heterojunção bicamada, (b) Heterojunção dispersa, (c) heterojunção ordenada [20]. .... 8

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 5 Representação ilustrativa de: (direita) nanotubos de carbono de parede simples (SWNT) e (esquerda) nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT) [].                                                                                                                                                                                                                              | 12 |
| Figura 6: Esquerda: (a e b) Micrografias eletrônicas de transmissão de nanoesferas e nanorods de Au. (c) nanoprismas de Ag. Direita: (d) fotografias de dispersões coloidais de ligas de AuAg com o aumento da concentração de Au, (e) Aumento do raio dos nanorods de Au, da esquerda para direita. (f) nanoprismas de prata com o aumento do tamanho dos lados da esquerda para direita []. | 15 |
| Figura 7: (Superior) Esquema ilustrativo de interação de uma radiação eletromagnética com uma nanoesfera metálica. Um dipolo é induzido, o qual oscila em fase com o campo elétrico da radiação incidente. (Inferior) Oscilações longitudinais e transversais em um <i>nanorod</i> metálico. [62]                                                                                             | 17 |
| Figura 8: Rota sintética utilizada para funcionalização dos SWNT com cisteamina.                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 23 |
| Figura 9: Esquema da montagem do dispositivo fotovoltaico orgânico de heterojunção dispersa. A camada ativa é composta pela mistura do P3HT e nanotubos de carbono e/ou nanopartículas metálicas e fulereno.                                                                                                                                                                                  | 25 |
| Figura 10: Ampliação do espectro Raman na região RBM. (a) amostra Nano-C, (b) Nano-P, (c) Nano-F e (d) amostra pós-Nano-F.                                                                                                                                                                                                                                                                    | 28 |
| Figura 11: Espectros Raman estendidos; (a) amostra Nano-C, (b) amostra Nano-P, (c) amostra Nano-F e (d) amostra pós-Nano-F.                                                                                                                                                                                                                                                                   | 29 |
| Figura 12: Espectros de XPS, C1s, das amostras; (a) Nano-P e (b) pós-Nano-F.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 31 |
| Figura 13: Espectro de XPS de S para amostra pós-Nano-F.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 32 |
| Figura 14: Curvas termogravimétricas para os nanotubos de carbono; (a) amostra Nano-C, (b) amostra Nano-P.                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 34 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 15: Curvas termogravimétricas dos SWNT funcionalizados com cisteamina; (a) antes e (b) após lavagem/tratamento térmico. ....                                                                                                                                               | 36 |
| Figura 16: Imagens de HR-TEM obtida para a amostra comercial (Nano-C). (a) baixa magnificação (b) alta magnificação, ao centro da imagem é possível ver os planos cristalinos do catalisador (FeCo). ....                                                                         | 38 |
| Figura 17: Imagens de HR-TEM do SWNT; (a) amostra Nano-P, (b) amostra Nano-F. ....                                                                                                                                                                                                | 39 |
| Figura 18: (a) Imagem HR-TEM do SWNT após tratamento térmico e lavagem (pós-Nano-F). ....                                                                                                                                                                                         | 40 |
| Figura 19: Curvas J-V dos dispositivos fotovoltaicos sob intensidade de luz de 60 mW/cm <sup>2</sup> . Os dispositivos apresentaram uma área ativa de 0,15 cm <sup>2</sup> . ....                                                                                                 | 42 |
| Figura 20: Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução. A barra de escala corresponde a 2 nm e o tamanho das partículas está distribuído entre 2 - 4 nm. ....                                                                                                         | 43 |
| Figura 21: Espectro Uv-Vis de um filme de nanopartículas metálicas depositadas sobre vidro. ....                                                                                                                                                                                  | 44 |
| Figura 22: Espectro Uv-Vis para filmes dos compósitos com e sem nanopartículas de ouro. ....                                                                                                                                                                                      | 45 |
| Figura 23: Difractogramas de raios-x: Em vermelho compósito com Np-Au; Em preto compósito sem Np-Au. No canto superior direito temos uma ampliação da reflexão a-(100). Os picos marcados em asterisco são reflexões sobrepostas de nanocristais de PCBM com o filme de ITO. .... | 46 |
| Figura 24: Possíveis orientações que podem ser assumidas pelas cadeias de poli(3-hexiltiofeno) em relação ao substrato. Da esquerda para direita temos as orientações a-(100), b-(010) e c-(001) respectivamente. ....                                                            | 47 |

Figura 25: Imagens de HR-TEM de domínios nanocristalinos de PCBM. Regiões assinaladas com os números 1, 2 e 3 tornam mais evidentes orientações assumidas pelos nanocristais. .... 49

Figura 26: Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução. No círculo branco tem-se um nanocristal de PCBM e as setas vermelhas mostram as nanopartículas de ouro. A seta vermelha no canto direito indica para Np-Au na matriz de P3HT enquanto as setas vermelhas que apontam para dentro do círculo, mostram Np-Au em domínios nanocristalinos de PCBM..... 50

Figura 27: Topografia obtida no modo não contato; (a) Compósito P3HT/PCBM; (b) Compósito P3HT/PCBM/Np-Au..... 51

Figura 28: Topografia obtida no modo fase: (a) compósito P3HT/PCBM, as setas vermelhas apontam para os agregados de P3HT (fase amorfa) e o retângulo azul mostra estruturas fibrilares (cristalitos); (b) Compósito P3HT/PCBM/Np-Au, os círculos vermelhos indicam possivelmente nanocristais de PCBM enquanto que os retângulos azuis mostram estruturas cristalinas de P3HT..... 53

Figura 29: Diagrama de energia para o dispositivo contendo nanopartículas de ouro. Após a incidência do fóton, é gerado um par elétron-buraco que se dissocia em portadores livres. O fulereno atua como acceptor de elétrons deixando um polaron positivo (buraco) na cadeia do poli(3-hexiltiofeno). O polaron pode ser transferido para o PEDOT;PSS (não mostrado na figura), mas pode também ser transferido para a nanopartícula de ouro e através de mecanismo de *hopping* a carga positiva pode ser transferida para o anodo (ITO).  
..... 55

Figura 30: Curvas J-V dos dispositivos fotovoltaicos sob intensidade de luz de 60 mW/cm<sup>2</sup>. Área ativa do dispositivo foi de 0,15 cm<sup>2</sup>. .... 56

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Razão $I_D/I_G$ obtido através dos espectros Raman. ....                                                                                 | 30 |
| Tabela 2: Análise elementar dos SWNT obtidas através da análise de XPS.....                                                                        | 33 |
| Tabela 3: Parâmetros fotovoltaicos obtidos através das curvas J-V para os dispositivos montados com nanotubos funcionalizados com cisteamina. .... | 41 |
| Tabela 4: Parâmetros fotovoltaicos obtidos através da curva J-V para os dispositivos montados com e sem nanopartículas de Au.....                  | 56 |

## LISTA DE EQUAÇÕES

|                 |    |
|-----------------|----|
| Equação 1 ..... | 3  |
| Equação 2 ..... | 16 |
| Equação 3 ..... | 16 |
| Equação 4 ..... | 16 |
| Equação 5 ..... | 27 |
| Equação 6 ..... | 33 |
| Equação 7 ..... | 47 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

HOMO: *highest occupied molecular orbital*  
 LUMO: *lowest unoccupied molecular orbital*  
 $k_bT$ : energia térmica a 298 K  
 $\epsilon$ : constante dielétrica  
 $R_c$ : raio do potencial coulômbico  
 $R_b$ : raio de Bohr do portador de carga relevante  
 $e$ : carga do elétron  
 $\epsilon_0$ : permissividade no vácuo  
 $m_e$ : massa do elétron  
 $m_{eff}$ : massa efetiva do elétron no semicondutor  
 $\epsilon_r$ : constante dielétrica do semicondutor  
 $\chi$ : afinidade eletrônica  
 $I_p$ : potencial de ionização  
 PCBM: 1 - (3-metoxycarbonil)-propil-1-1-fenil-(6,6) C<sub>61</sub>  
 RR-P3HT: poli(3-hexiltiofeno) régie regular  
 SWNT: *single wall carbon nanotubes*  
 MWNT: *multi-wall carbon nanotubes*  
 NTC; nanotubos de carbono  
 $V_{oc}$ : potencial de circuito aberto  
 $I_{sc}$ : corrente de curto-circuito  
 ITO: óxido de estanho dopado com índio  
 PEDOT:PSS; Blenda entre poli(3,4etilenodioxioitiofeno) (PEDOT) e poliestireno sulfonado (PSS)  
 $\epsilon_p$ : constante dielétrica da nanopartícula metálica  
 $\epsilon_m$ : constante dielétrica do meio  
 $\alpha$ : polarizabilidade da partícula  
 $V$ : volume da partícula  
 Np-Au: nanopartícula de ouro  
 RBM: modo de respiração radial  
 DWNT: Double-wall carbon nanotubes  
 $\omega_{RBM}$ : frequência RBM  
 $d_T$  diâmetro do nanotubo de carbono  
*red-shift*: deslocamento espectral para menor energia  
*blue-shift*: deslocamento espectral para maior energia  
 $\mu$ : massa reduzida

## 1. Introdução

### 1.1. Panorama energético atual

Mais de 80% da energia utilizada pelo homem provém de recursos não renováveis tais como: petróleo, carvão e gás natural [1]. Esse consumo imódic de combustíveis fósseis, aliada a uma futura previsão de escassez de petróleo, levou nas últimas décadas ao desenvolvimento de tecnologias com a finalidade de diminuir a dependência desta matriz energética. Não obstante, essas fontes de energia são ambientalmente incorretas, já que, ao serem utilizadas levam a um aumento da concentração de poluentes na atmosfera, intensificando entre outros problemas ambientais, o aquecimento global.

No âmbito de obtenção de fontes renováveis e ambientalmente corretas surge como alternativa promissora o uso de energia obtida por meio da conversão fotovoltaica, isto é, a conversão de energia solar em eletricidade.

Em apenas uma hora o Sol fornece para atmosfera terrestre uma quantidade colossal de energia ( $493,2 \text{ MW/m}^2$ ), o que seria suficiente para suprir a demanda energética mundial por um ano! [2]. Isso mostra que, além de ser responsável pela manutenção da vida no planeta, o Sol constitui-se de uma fonte energética praticamente inesgotável.

No entanto, o que ainda é um percalço para um maior aproveitamento da energia solar é o custo das tecnologias existentes hoje. Atualmente, a maior parte das células solares que se encontram comercialmente disponíveis (~ 90% do mercado) são fabricadas com silício mono e policristalino. As células solares de silício monocristalino, em laboratório apresentam uma eficiência em torno de 25%. Entretanto a fabricação destas envolve processos a altas temperaturas, além de exigirem uma grande quantidade de silício extremamente puro, o que leva a uma produção de energia a um alto custo [3]. Além disso, existe um preço elevado para a instalação de módulos solares em residência, oscilando em torno de R\$ 75 mil para ~150 kWh instalado [2].

Para que a utilização de energia solar torne-se viável e competitiva com o mercado energético atual, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas nos principais laboratórios e centros de pesquisas do mundo, podemos citar as células de  $\text{TiO}_2$ /corante nanocristalino [4] e as células solares orgânicas ou plásticas [5].

Na acuidade das células solares orgânicas a nomenclatura “orgânica” designada para este tipo de dispositivo dimana do fato, destas células solares serem fabricadas utilizando semicondutores orgânicos em vez semicondutores inorgânicos.

Dentre uma ampla variedade existente de semicondutores orgânicos podemos destacar os polímeros condutores, porfirinas, ftalocianinas, fulerenos e nanotubos de carbono.

Os semicondutores orgânicos podem ser processados em solução e a temperatura ambiente. Dessa forma, o dispositivo fotovoltaico pode ser montado em grandes áreas e em substratos flexíveis, através das técnicas de *roll-to-roll* e *ink-jet* [6-8]. Por essas razões as células solares orgânicas apresentam uma grande perspectiva de competitividade com as células de silício. As células solares orgânicas atualmente possuem uma eficiência em laboratório de 5,6 % [9].

## 1.2. Mecanismo das células solares orgânicas

Através da absorção de um fóton pelo semicondutor orgânico ocorre a excitação de um elétron do orbital HOMO (*highest occupied molecular orbital*) para o orbital LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). Assim, origina-se um par elétron-buraco também conhecido como éxciton. Esse par elétron-buraco relaxa com energia de ligação em torno de 400 meV – 1,0 eV e está localizado em algumas unidades de repetição de um polímero ou confinado em uma macromolécula/nanopartícula, contrastando com os semicondutores inorgânicos em que a energia de ligação do éxciton é menor que  $k_bT$  ( $\sim 26$  meV) [10-12].

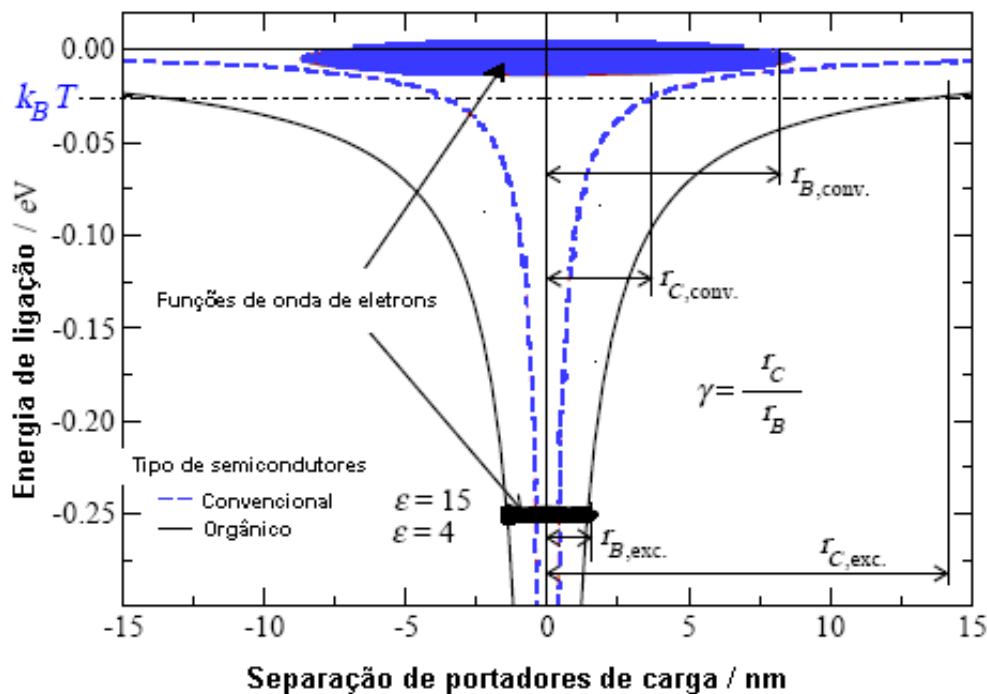


A energia de ligação do par elétron-buraco em semicondutores orgânicos é maior devido à baixa constante dielétrica ( $\epsilon \sim 3 - 4$ ) e a fraca interação (interações de *Van der Waals*) existente entre as cadeias poliméricas ou em macromoléculas que formam esses materiais. Característica oposta é observada para os semicondutores inorgânicos, tais como silício, onde existe uma forte interação interatômica (interação covalente) e um alto valor de constante dielétrica ( $\epsilon > 10$ ) o que leva a portadores de cargas praticamente livres e a absorção de um fóton [13].

A Equação 1 tem sido usada categoricamente para diferenciar semicondutores inorgânicos de semicondutores orgânicos, onde é calculada uma razão entre o raio do potencial coulômbico ( $R_c$ ) em  $k_b T$  e o raio de Bohr do portador de carga relevante ( $R_b$ ).

$$\gamma = \left( \frac{R_c}{R_b} \right) \approx \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 k_b R_0 m_e} \right) \left( \frac{m_{eff}}{\epsilon_r^2 T} \right) \quad \text{Equação 1}$$

Onde  $e$  é a carga do elétron  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo  $R_0$  é o raio de Bohr para o átomo de hidrogênio,  $m_e$  é a massa do elétron,  $m_{eff}$  é a massa efetiva do elétron no semicondutor,  $k_b$  é a constante Boltzmann e  $\epsilon_r$  é constante dielétrica do semicondutor. Se  $\gamma > 1$  o comportamento excitônico é observado. Outro parâmetro que distingue os semicondutores orgânicos dos inorgânicos são as funções de onda de elétrons e buracos que são espacialmente restritas nos semicondutores orgânicos (Figura 1).

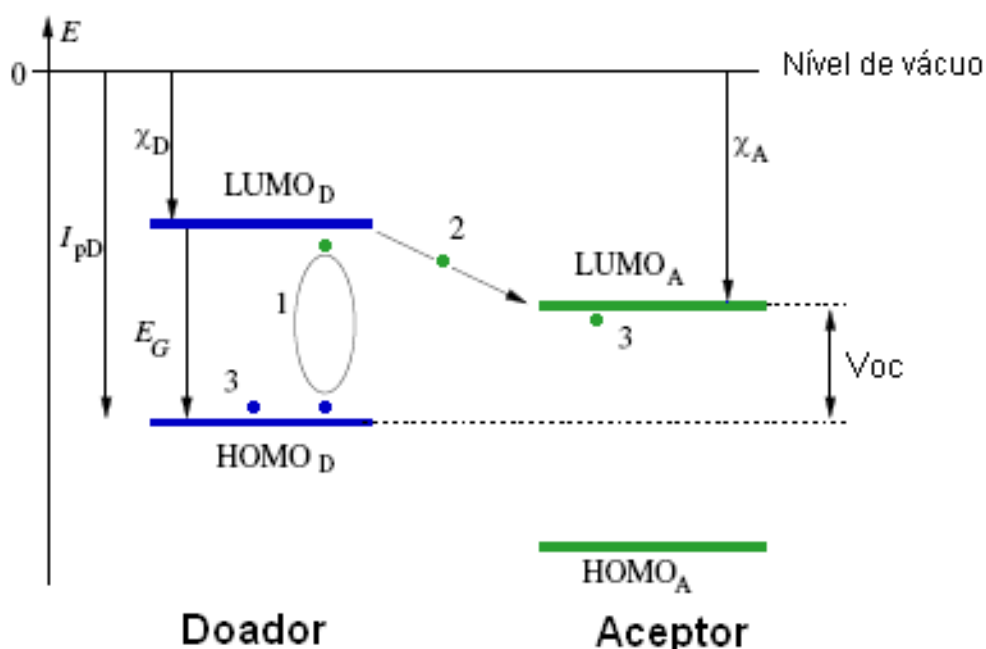


**Figura 1:** Gráfico esquemático ilustrando a diferença entre semicondutores orgânicos e inorgânicos (redesenhado de [14]). Os cálculos assumem que o par elétron-buraco fotogerado estão na posição de 0 nm. Em semicondutores convencionais, i.e. inorgânicos, são geradas cargas livres após a fotoexcitação, pois a função de onda estende-se além de  $R_b$ . Entretanto em semicondutores orgânicos temos um função de onda espacialmente restrita consequentemente um par elétron-buraco eletrostaticamente ligado.

Uma consequência imediata desta restrição é o forte acoplamento existente entre o éxciton e a rede cristalina do polímero [13].

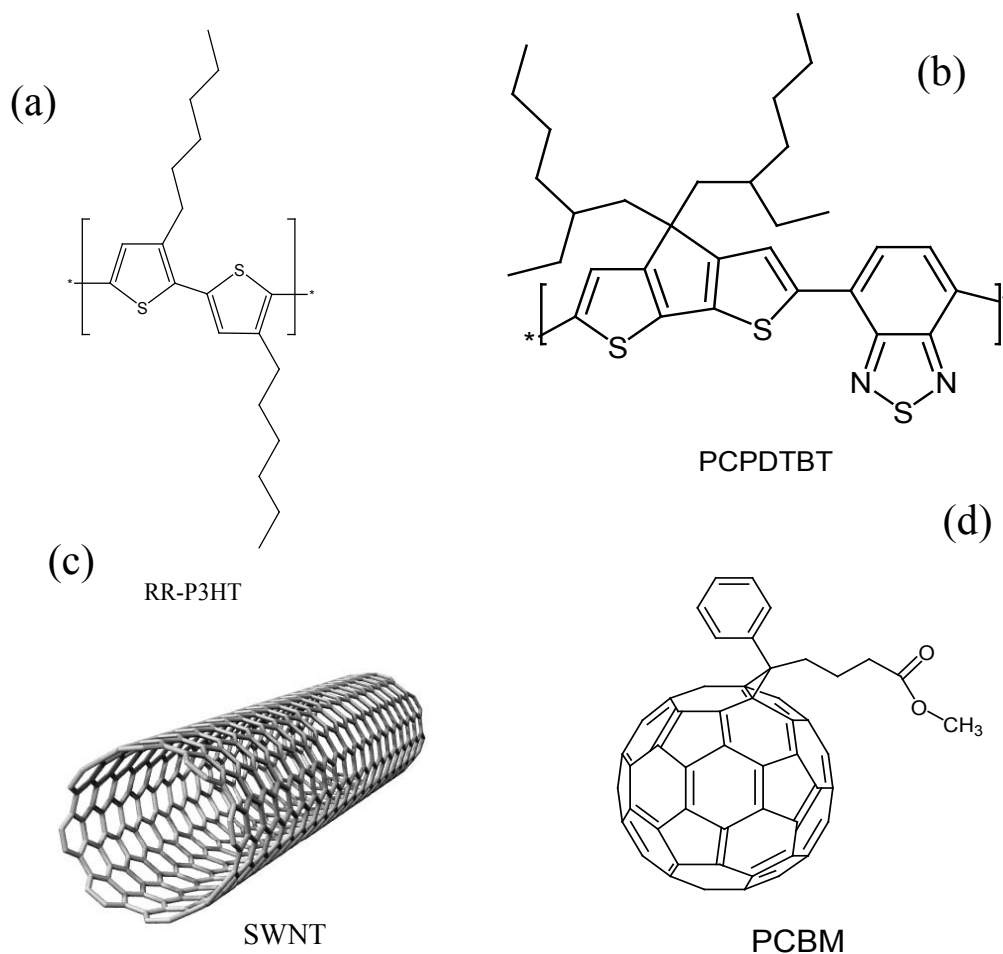
Após absorção do fóton o par elétron-buraco gerado precisa ser dissociado em cargas livres para originar a corrente elétrica. No entanto o éxciton no semiconductor orgânico decai com menos de 1  $\mu s$  emitindo um fóton (fotoluminescência) ou dissipando calor e devido a sua forte energia de ligação, uma separação espontânea de carga em portadores livres é energeticamente desfavorável à temperatura ambiente. No caso das células solares essa recombinação é indesejável e evitada através da introdução de um segundo material com uma maior afinidade eletrônica (aceptor de elétrons). Por

consequente uma heterojunção entre os dois materiais é formada. O éxciton, por ser eletricamente neutro, em primeira ordem não tem sua mobilidade afetada por campo elétrico externo, assim sendo move-se por difusão até a interface com o material aceptor. Então se a energia liberada pelo elétron, durante a transferência para o segundo material (maior afinidade eletrônica), exceder a energia de ligação coulômbica do éxciton então ocorrerá separação de cargas, deixando o buraco no material doador como mostrado na Figura 2.



**Figura 2:** Diagrama de níveis de energia para o sistema doador-aceptor. As diferenças entre afinidade eletrônica ( $\chi$ ) e potencial de ionização ( $I_p$ ) entre os dois materiais são cruciais para uma eficiente separação de cargas. Quando em contato, ou seja, na interface dos dois materiais, um éxciton no material doador (1) pode se dissociar em cargas livres pela transferência de elétron para o material aceptor (2) caso a diferença entre os orbitais LUMO dos materiais seja suficiente para exceder a energia de ligação coulômbica do éxciton. Para os materiais usados nas células solares orgânicas a transferência de carga ocorre na ordem de fentosegundos, por exemplo, entre poli(3-hexiltiofeno) e o derivado do fulereno (PCBM). O estado de cargas separadas (3) é meta estável podendo sofrer recombinação, entretanto esse processo ocorre na ordem de milisegundos [15].

Na Figura 3 está ilustrada os principais materiais usados como doadores e aceptores de elétrons em células solares orgânicas



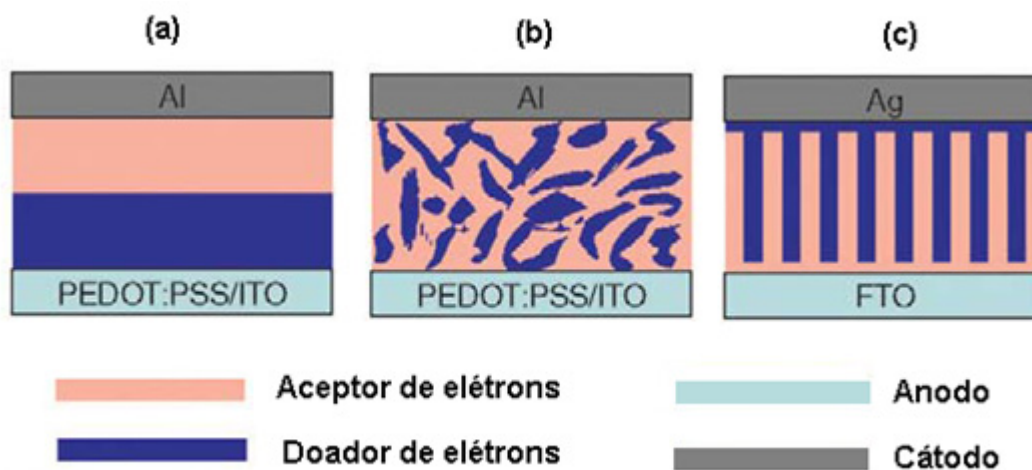
**Figura 3:** Acima, doadores de elétrons, (a) RR-P3HT, poli(3-hexiltiofeno) régio regular, (b) PCPDTBT, poli[2, 6 - (4, 4 - bis - (2 - etilexil) - 4H - ciclopenta[2, 1- b; 3, 4 - b] ditiofeno)- *alt* - 4, 7 - (2, 1, 3 - benzotiadiazol). Abaixo, aceptores de elétrons, (c) SWNT, *single wall carbon nanotubes*, (d) PCBM, 1 - (3-metoxicarbonil)-propil-1-1-fenil-(6,6) C<sub>61</sub>.

### 1.3. Células Solares Orgânicas

As primeiras células solares orgânicas de dupla junção surgiram em 1986 com o trabalho de Tang. [16] Esses dispositivos consistiam de bicamadas de moléculas de baixa massa molar, depositadas umas sobre as outras. Cada camada era então formada por um material com diferente afinidade eletrônica ( $\chi$ ) e potencial de ionização ( $I_p$ ) (nesse caso uma ftalocianina de cobre e um derivado de perileno) (Figura 4a). Este tipo de dispositivo apresentava baixa eficiência ( $\sim 1\%$ ), pois somente na interface entre os dois materiais é que ocorre a dissociação de éxcitons, sendo que aqueles gerados fora da interface se recombinam rapidamente.

Em 1992, a descoberta da transferência fotoinduzida de elétrons entre o polímero poli[2-metoxi,5-(3',7'-dimetil-octiloxi)]-p-fenileno-vinileno (MDMO-PPV) e o fulereno modificado 1-(3-metoxycarbonil)-propil-1-1-fenil-(6,6) $C_{61}$  (PCBM) foi um marco no desenvolvimento de células solares orgânicas com uma boa eficiência de conversão de energia [17] e de custo bastante reduzido. A transferência de elétrons entre esses materiais é irreversível e muito rápida ( $\sim 45$  fs) com um rendimento quântico que se aproxima de 100 %, enquanto que o processo de recombinação de carga é muito lento ( $\mu s$ -ms) [15,18] e não compete efetivamente com o processo de transporte. Este dispositivo é chamado por heterojunção bicamada.

Três anos após a descoberta da transferência de elétrons entre o MDMO-PPV e PCBM, Yu e cols. mostraram que a eficiência dessas células poderia ser aumentada em várias ordens de magnitude pela simples mistura em escala nanométrica desses dois materiais [19]. Este novo tipo de dispositivo é conhecido como uma célula de heterojunção dispersa (ou sistema de rede interpenetrante). A Figura 4 ilustra as arquiteturas mais utilizadas na fabricação do dispositivo fotovoltaico [20].



**Figura 4:** Arquiteturas das células solares orgânicas: (a) heterojunção bicamada, (b) Heterojunção dispersa, (c) heterojunção ordenada [20].

A eficiência de um dispositivo de heterojunção bicamada é limitada pelo comprimento de difusão do éxciton, isto é, o comprimento que se difunde o éxciton antes de sofrer recombinação, sendo que este varia entre 3 – 10 nm na maioria dos semicondutores orgânicos. Se o éxciton formado estiver a uma distância do material receptor maior que seu comprimento de difusão, certamente irá se recombinar. O volume ativo deste tipo de célula solar é limitado a uma fina região próxima da interface, o qual não é adequado para absorver o fluxo da radiação solar. Em ordem, para superar esta limitação pesquisadores tem usados materiais nanoestruturados que apresentam tamanhos de domínios da ordem de duas vezes o comprimento de difusão do éxciton [21,22].

A heterojunção dispersa (Figura 4(b)), por sua vez, se mostra muito adequada para células solares orgânicas, uma vez que, todos os éxcitons formados estão próximos das interfaces com material receptor. A heterojunção dispersa é obtida pela mistura do material doador e aceitador no mesmo solvente.

O ponto crucial nessas células solares de heterojunção consiste em obter uma dispersão dos materiais em escala nanométrica para que após a

dissociação dos éxcitons, os portadores de cargas possam alcançar os eletrodos e serem extraídos. [17, 20]

Considerando o compósito RR-P3HT/PCBM, sabe-se que sua morfologia é extremamente dependente das condições de deposição do filme. Diminuindo a taxa de evaporação do solvente, por exemplo, substituindo clorobenzeno por 1,2 diclorobenzeno tem-se um aumento na eficiência de conversão fotovoltaica. Isso ocorre devido ao aumento do grau de cristalinidade da fase de RR-P3HT, ocasionando um aumento da mobilidade de buracos [23,24].

A eficiência dos dispositivos de heterojunção dispersa eventualmente será limitada pela formação de domínios isolados que são formados pela secagem rápida da solução do compósito. Um exemplário disso é que, variações de comprimento de cadeia lateral do polímero, quantidades de materiais e escolha de solvente podem levar a uma vasta diferença de morfologia, a qual tem implicações diretas na dissociação de éxcitons. A cinética de segregação de fases durante a formação do filme é um processo complicado que pode produzir domínios isolados que atuam como “armadilhas” para os portadores de cargas impedindo de serem extraídos pelos eletrodos [25].

Estruturando um dos componentes verticalmente alinhados, por meio de *rods* ou poros com diâmetros menores que o comprimento de difusão do éxciton deve minimizar o problema descrito anteriormente. É preciso ainda alcançar rendimentos mensuráveis em células solares orgânicas contendo aceptores e receptores orgânicos alinhados. Contudo, trocando um desordenando acceptor de elétrons por um ordenando óxido nanoestruturado demonstra ser uma rota viável [20].

Óxidos nanoestruturados podem ser fabricados por diversas técnicas com um controle preciso da nanoestrutura. *Templates* de titânia têm sido obtidos com poros de comprimento de difusão do éxciton, permitindo assim a completa dissociação do par elétron-buraco, bem como a coleta dos portadores de cargas [26,27].

Existe um interesse atrativo em  $\text{TiO}_2$  nanoestruturado para desenvolver células fotovoltaicas orgânicas mais eficientes. A nanoestrutura da Figura 4(c) é considerada ideal, pois possui poros ordenados e espessura adequada para

absorver mais luz do sol. O raio dos poros deve ser um pouco menor que o comprimento de difusão do éxciton para que se maximize a dissociação do par-élétron buraco e a espessura da nanoestrutura deve estar compreendida entre 300 – 500 nm para que o polímero infiltrado possa absorver mais luz do sol [20].

Atualmente, o dispositivo mais eficiente utilizando nanoestruturas ordenadas alcançou 0,4% de eficiência [28] a qual é significativamente menor que os dispositivos fotovoltaicos de heterojunção dispersa, o que mostra que ainda existem muitos aspectos a serem desenvolvidos para se obter células solares nanoestruturadas mais eficientes.

No passado era difícil fabricar nanoestruturas com diâmetros de poros com 10 nm. Todavia, existem hoje muitas metodologias promissoras para desenvolver mesoestruturas ordenadas, *Verbi gratia*; nanoestruturas embutidas [29], nanotubos [30], *nanowire* [31] que podem ser aplicadas em células solares [29,30].

Podemos resumir os principais fatores que atualmente limitam a eficiência das células solares orgânicas plásticas e destacar os caminhos que estão sendo investigados para superar essas limitações [20]:

- Baixa absorção de luz pela camada ativa acima de 500 nm. Nas células solares que utilizam o rr-P3HT, seu alto valor de *gap* (1,9 eV) limita a fotocorrente em  $\sim 15 \text{ mA cm}^{-2}$ . A síntese de copolímeros com grupos doadores e receptores (*push-pull*) e polímeros com baixo *gap* (*low band gap polymers*) está prevalecendo. Adição de um terceiro componente com espectro complementar pode auxiliar numa maior captação de luz;
- A recombinação entre elétrons e buracos logo após terem sido separados ainda é expressiva (infelizmente a heterojunção facilita essa recombinação). O uso de estruturas ordenadas e o aumento da mobilidade dos portadores são alternativas que podem auxiliar na diminuição da recombinação;
- Mobilidade de carga da camada ativa seja de elétrons ou buracos. Os semicondutores orgânicos apresentam uma baixa mobilidade de carga justamente pela sua estrutura desordenada. *Nanowires*, nanotubos e *nanorods* de semicondutores inorgânicos e nanotubos de carbono apresentam excelentes



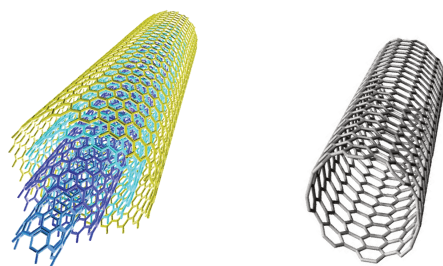
propriedades de transporte vetorial de elétrons e a cada dia se vez mais potencial para essas nanoestruturas. A dopagem desses semicondutores pode ajudar ainda mais;

- A nanomorfologia da camada ativa. Dificilmente uma separação de fase na escala de nanômetros entre doadores e receptores de elétrons é atingida. Diferentes solventes, tempo e velocidade de deposição etc. são fatores difíceis de controlar. A automontagem surge como uma alternativa que pode garantir um maior controle da morfologia.

#### 1.4. Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NTC) foram descobertos em 1991 por Sumio Iijima [32], e em termos físicos, podem ser descritos como um cilindro muito longo formado por uma folha de grafite – isto é, uma rede de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  – enrolada, com diâmetro externo tipicamente da ordem de nanômetros e comprimento da ordem de micrometros. Os NTC podem ser divididos em duas categorias como mostrado na Figura 5: (direita) nanotubos de carbono de parede simples (SWNT, *single-wall carbon nanotube*), constituídos por apenas uma camada cilíndrica de grafite, apresentam boa uniformidade em diâmetros (entre 0,7 e 2,0 nm) e são relativamente longos (alguns  $\mu m$ ), e (direita) nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT, *multi-wall carbon nanotube*), constituídos de vários cilindros concêntricos de grafite, espaçados de 0,34-0,36 nm um do outro.

Os SWNT podem apresentar comportamento metálico ou semicondutor, dependendo do diâmetro do tubo e de sua quiralidade. A maneira como a folha de grafite é enrolada, influencia diretamente a posição das bandas de valência e condução das nanoestruturas [33-35]. Já o MWNT é predominantemente metálico e por isso muito utilizado em nanocompósitos com polímeros comerciais para obtenção de materiais com elevada condutividade elétrica [36].



**Figura 5** Representação ilustrativa de: (direita) nanotubos de carbono de parede simples (SWNT) e (esquerda) nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT) [37].

Recentemente, os nanotubos de carbono têm sido integrados em aplicações fotovoltaicas. Particularmente devido as suas propriedades físicas [38] e químicas em geral [39]. Essas propriedades incluem alta condutividade que se compara a condutividade do cobre que excede a de muitos polímeros condutores por várias ordens de grandeza [40] e também suas notáveis propriedades mecânicas [41], térmicas e resistência ambiental [42].

Os compósitos que utilizam uma mistura do poli(3-hexiltiofeno), um polímero cuja mobilidade de buracos é alta. NTC tornam-se alternativas promissoras como filme ativo em células solares orgânicas. Isso se deve, principalmente, a formação de filmes com baixo limite de percolação, uma vez que os NTC apresentam uma elevada razão de aspecto (razão comprimento/diâmetro). Além disso, a elevada condutividade elétrica atingida por esses materiais promove um aumento significativo do transporte eletrônico a baixas concentrações ( $< 1\%$ ) [43]. Dessa forma, a utilização de compósitos baseados em NTC aplicados a dispositivos fotovoltaicos apresenta-se como uma área de pesquisa bastante interessante, porém ainda muito pouco explorada.

O primeiro trabalho descrito na literatura foi o de Kymakis e cols., onde esse grupo demonstrou que a interação de SWNT com o poli(3-octiltiofeno), permitiu a separação de carga dos excitons fotogerados no polímero e um

transporte de elétrons eficiente para o eletrodo através dos nanotubos. O dispositivo fotovoltaico apresentou um elevado valor de potencial de circuito aberto ( $V_{OC}$ )  $\sim 0,75$  V e um aumento de duas ordens de magnitude na corrente de curto-circuito ( $I_{SC}$ ) se comparado ao diodo formado apenas com o material polimérico [43, 44].

No ano de 2007 Chaudhary *et al.* reportaram uma expressiva eficiência de conversão fotovoltaica de 4,9%, obtida em um dispositivo do tipo ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al, ao realizar a deposição de um filme SWNT entre o ITO e o PEDOT :PSS ou entre PEDOT e a camada ativa (P3HT:PCBM). Neste trabalho a deposição dos SWNT foi feita através da técnica de *dip-coating* a partir de uma solução hidrofílica na superfície de ITO previamente tratada com plasma de argônio [45].

Estudos feitos por Berson *et al.* mostraram que a incorporação de SWNT e MWNT em dispositivos fotovoltaicos utilizando P3HT levaram a um aumento na fotocorrente por um fator de dois. Tal dispositivo apresentou uma densidade de corrente de  $9 \text{ mA/cm}^2$  e uma eficiência em torno de 2% [46].

Investigações hodiernas realizadas por Wu *et al.* concluíram que incorporação de MWNT na matriz de P3HT, induziu a um maior ordenamento das cadeias poliméricas de poli(3-hexiltiofeno) levando a um aumento de 29% na eficiência na conversão energética em relação ao dispositivo sem MWNT [47].

Um estudo realizado por Nogueira e cols. demonstraram a potencialidade da modificação química de NTC na melhora da eficiência em células solares orgânicas. Nesse trabalho os nanotubos de carbono de parede simples foram funcionalizados com grupos tiofênicos. Uma consequência imediata da funcionalização dos SWNT foi a maior dispersão dos nanotubos de carbono na matriz polimérica, levando um aumento da dissociação de éxcitons e no transporte de carga [48].

Vários grupos de pesquisa têm realizado um estudo sistemático de propriedades de transferência de carga envolvendo materiais híbridos contendo SWNT e semicondutores orgânicos através do uso da técnica de absorção

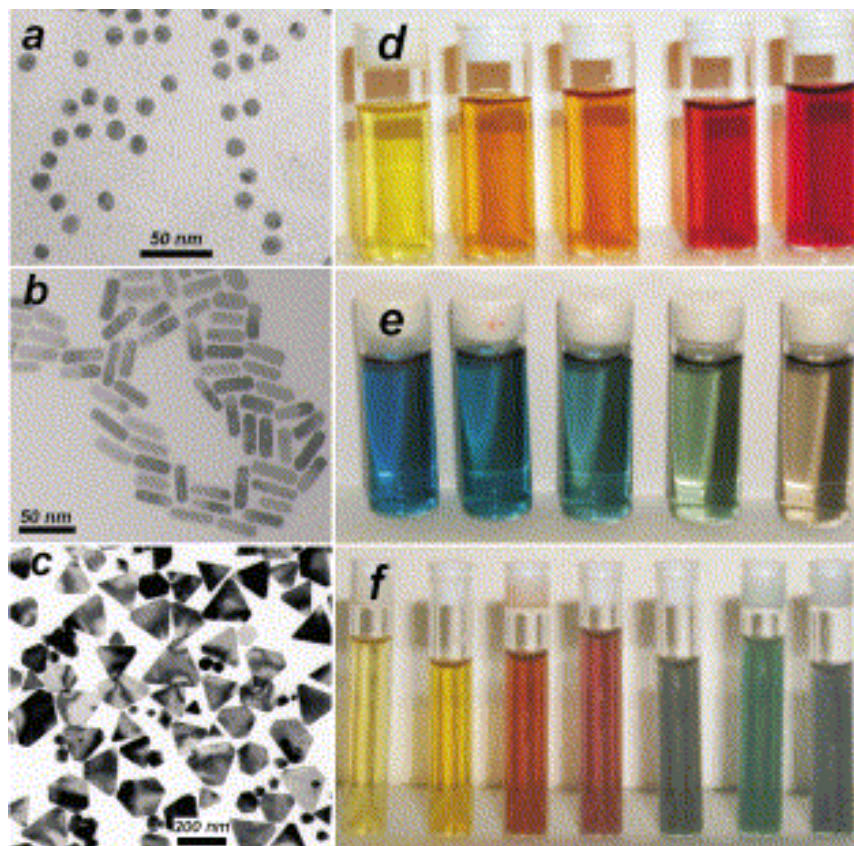
transiente. Esta técnica permite estudar cinética de transferência de carga entre materiais doadores e aceptores na escala de micro e milisegundos [49- 55].

Nanotubos de carbono também têm sido incorporados em anodos de células solares orgânicas como ótimos eletrodos transparentes e flexíveis. Em particular estudos teóricos e experimentais têm estabelecido que a função trabalho de uma rede de SWNT está em torno de 4,9 eV, o que mostra que os nanotubos de carbono também podem ser usados na extração de buracos [56]. Sua alta transparência em uma larga faixa do espectro UV-Vis aliada a condutividade é outro benefício. Filmes de SWNT em contraste com o ITO são muito flexíveis não se quebram após solicitação mecânica. De fato filmes de SWNT em poli(etileno tereftalato) (PET) não se rompem quando dobrados enquanto os filmes de ITO em PET se rompem tornando-se isolantes [57].

Novos resultados confirmam a versatilidade de filmes transparentes de SWNT atuando como anodo transparente em células solares orgânicas apresentando eficiências entre 1 e 2,5% quando comparados com dispositivos fabricados com ITO [58].

### 1.5. Nanopartículas metálicas

Alguns grupos de pesquisa têm se dedicado ao estudo de nanopartículas metálicas e sua incorporação em dispositivos fotovoltaicos [59-61]. O aspecto mais interessante de nanopartículas metálicas é que suas propriedades ópticas dependem fortemente do tamanho e do formato. Uma barra de ouro, por exemplo, reflete em uma coloração amarelo brilhante, mas um filme fino de ouro transmite uma cor azul. Essa cor azul característica muda gradativamente para laranja, passando por tons de púrpura até atingir o vermelho quando o tamanho da partícula é reduzido para valores menores que 3 nm. A Figura 6 mostra a dependência das propriedades ópticas em função do tamanho e do formato de nanopartículas de Ag e Au.



**Figura 6:** Esquerda: (a e b) Micrografias eletrônicas de transmissão de nanoesferas e nanorods de Au. (c) nanoprismas de Ag. Direita: (d) fotografias de dispersões coloidais de ligas de AuAg com o aumento da concentração de Au, (e) Aumento do raio dos nanorods de Au, da esquerda para direita. (f) nanoprismas de prata com o aumento do tamanho dos lados da esquerda para direita [62].

Estes efeitos resultam de mudanças nas chamadas ressonância de plasmons de superfície, que pode ser definido como ondas eletromagnéticas longitudinais que se propagam ao longo da superfície condutora do metal. Essas ondas eletromagnéticas são aprisionadas na superfície devido a forte interação com as cargas livres do metal condutor, tais ondas aprisionadas são chamadas de ondas evanescentes [63, 64].

Nanopartículas metálicas são fortes espalhadoras de luz em comprimentos de onda próximos a ressonância de plasmons. Para partículas com diâmetros bem abaixo do comprimento de luz, o modelo de dipolo pontual descreve bem a absorção e espalhamento de luz. Secção de corte (C) de espalhamento e de absorção são dados pelas equações 2, 3 e 4 [65].

$$C_{\text{absorção}} = \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}[\alpha] \quad \text{Equação 2}$$

$$C_{\text{espalhamento}} = \frac{1}{6\pi} \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 |\alpha|^2 \quad \text{Equação 3}$$

onde:

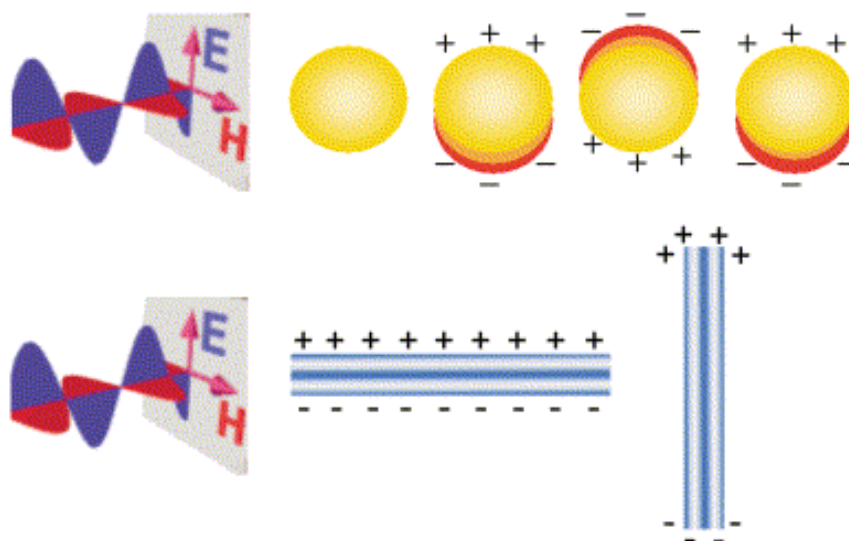
$$\alpha = 3V \left[ \frac{\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} - 1}{\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} + 2} \right] \quad \text{Equação 4}$$

$\alpha$  é a polarizabilidade da partícula. Aqui  $V$  é o volume da partícula,  $\varepsilon_p$  é a constante dielétrica da partícula e  $\varepsilon_m$  é a constante dielétrica do meio em que a partícula está embebida. Podemos observar que sob a condição de  $\varepsilon_p = -2\varepsilon_m$  temos o surgimento de um pico de absorção. Através da análise da equação de espalhamento temos uma evidencia direta que para partículas maiores (>100 nm) o espalhamento irá prevalecer sobre a absorção.

Plasmons de superfícies são de interesse de um largo espectro de cientistas abrangendo desde físicos, químicos e engenheiros de materiais até biólogos. O interesse ressurgiu nos plasmons de superfície devido aos grandes avanços na manipulação e caracterização dos metais em escala nanométrica.

Isto, por sua vez, tem nos permitido controlar as propriedades dos plasmons de superfície para revelar novos aspectos subjacentes da sua ciência e para adequá-los para determinadas aplicações específicas. Por exemplo, as propriedades dos plasmons de superfície estão começando a ser potencialmente explorado na óptica, armazenamento de dados, microscopia e células solares, bem como está sendo usado na construção de sensores para detecção de moléculas biologicamente ativas [66- 71].

O campo elétrico da radiação incidente induz a formação de dipolos nas nanopartículas. Uma força restauradora tenta compensar esta perturbação e devido ao confinamento espacial que os elétrons livres estão submetidos, resultando em um único comprimento de onda ressonante. A Figura 7 ilustra a interação da radiação eletromagnética com as nanopartículas [72].



**Figura 7:** (Superior) Esquema ilustrativo de interação de uma radiação eletromagnética com uma nanoesfera metálica. Um dipolo é induzido, o qual oscila em fase com o campo elétrico da radiação incidente. (Inferior) Oscilações longitudinais e transversais em um *nanorod* metálico. [62]

A forte interação dos fótons com as nanopartículas metálicas leva a um aumento no campo eletromagnético próximo a partícula. A partícula

efetivamente concentra a luz em pequenas regiões. Se um semiconductor, por exemplo, está nas vizinhanças da nanopartícula metálica, esta pode aumentar a absorção de luz pelo semiconductor, gerando um número maior de éxcitons. Além disso, esses éxcitons podem ser eficientemente separados na interface semiconductor-nanopartícula metálica devido à presença do campo eletromagnético, implicando em um aumento da fotocorrente [73, 76].

Tem sido sugerido que a excitação plasmônica pode levar a direta emissão de elétrons [75]. O mecanismo proposto é que as oscilações coletivas de elétrons na nanopartícula metálica transferem energia para um único elétron dentro do metal criando um par elétron-buraco. Se existe uma assimetria no ambiente da nanopartícula, por exemplo, se o metal está localizado em um forte campo elétrico, então o elétron e o buraco podem ser separados.

Estudos envolvendo pequenas moléculas orgânicas tais como porfirinas e ftalocianinas com clusters metálicos, entre os eletrodos de um dispositivo fotovoltaico demonstraram também um aumento da fotocorrente bem como da absorção de luz [74,75,76].

Em um estudo contemporâneo Mapel *et al.* [77] mostraram um aumento na fotocorrente de aproximadamente 200% em um dispositivo orgânico de ftalocianina de cobre e fulereno contendo clusters de prata depositados, através de evaporação térmica, sobre ITO.

Carl Hägglund *et al.* reportaram em um trabalho coevo o aumento de portadores de carga através da inclusão de nanodiscos de ouro em células solares sensibilizadas por corantes. O autor atribui o fenômeno observado a excitação de plasmons de superfície presentes nos discos de ouro [78].

Muito recentemente Kim *et al.* por meio de eletrodeposição incorporaram nanopartículas de Ag com tamanhos de 13 nm, na superfície do poli(3,4-etilenodioxitiofeno) também conhecido por PEDOT. O campo eletromagnético extremamente elevado que surge durante a excitação plasmônica gerou um aumento da absorção de P3HT nas vizinhanças das nanopartículas de Ag o que promoveu ganho de fotocorrente no dispositivo acarretando em um aumento de eficiência de 20% em relação ao dispositivo sem nanopartículas [79]



Morfa *et al.* também já haviam reportado alguns meses antes de Kim *et al.* uma aumento na eficiência por uma fator de 1,7 com a introdução de nanopartículas metálicas no anodo de células solares orgânicas.[61]

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas decorados com nanopartículas de platina em conjunto poli(3-octiltiofeno) foram usados em células solares de silício (células solares híbridas ). Nesta publicação Somani *et al.*, harmonizam as excelentes propriedades de condutividade elétrica dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas com as excitações plasmônicas provenientes das nanopartículas de Pt promovendo dessa forma uma aumento nos parâmetros fotovoltaicos para o dispositivo de heterojunção híbrida [80].

## 2. Objetivos

A proposta inicial desse projeto de Mestrado consistia na funcionalização de SWNT com moléculas de cisteamina e por meio da afinidade química dos grupos sulfidrilas (-SH) por superfícies metálicas (como o ouro, por exemplo), realizar uma auto-organização destes nanotubos em filmes finos. A finalidade era então montar um dispositivo fotovoltaico “nanoestruturado”.

No entanto, surgiram muitas dificuldades no início do projeto que impossibilitaram a montagem do dispositivo “nanoestruturado”. Os nanotubos de carbono se apresentaram muito agregados após a funcionalização. Isso impossibilitou sua observação bem como localização dos mesmos sobre os filmes de ouro. O alinhamento tornou-se então uma proposta inviável devido à qualidade da dispersão desses tubos. Mudanças foram realizadas no projeto e ao invés de ser montado um dispositivo fotovoltaico de heterojunção organizada com os SWNT funcionalizados com cisteamina, foram montados dispositivos de heterojunção dispersa. Estudos com nanopartículas de ouro também foram incorporados no projeto inicial, com resultados muito promissores.

Dessa forma, optamos por dividir essa Dissertação de Mestrado em duas partes. A primeira parte se destina ao estudo da modificação química dos nanotubos de carbono com cisteamina e a investigação desta funcionalização na

*performance* do dispositivo fotovoltaico de heterojunção dispersa com o polímero poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).

A segunda parte, “*the biggest insight*”, foi a inclusão de nanopartículas de ouro em filmes de P3HT com um derivado do fulereno (1-(3-metoxycarbonil)-propil-1-1-fenil-(6,6) $C_{60}$ , PCBM) como camada ativa em células solares orgânicas (também de heterojunção). Embora já tenham sido realizados alguns estudos [59, 60] sobre a inclusão de nanopartículas de ouro no sistema fotovoltaicos de P3HT/PCBM, o modo de atuação das mesmas é ainda incerto. Nenhum estudo completo sobre o efeito das nanopartículas de ouro em células orgânicas foi realizado até o momento. Dessa forma, os objetivos específicos desse projeto de Mestrado são:

## 2.1. Nanotubos de carbono modificados com cisteamina

- (i) Funcionalização dos SWNT com moléculas de cisteamina.
- (ii) Caracterização dos SWNT funcionalizados, usando técnicas de espectroscopia Raman ressonante, espectroscopia de fotoelétrons por raios-X, análise térmica (curvas TG) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.
- (iii) Montagem e caracterização dos dispositivos fotovoltaicos de heterojunção dispersa utilizando compósitos de SWNT/poli(3-hexiltiofeno).

## 2.2. Introdução de nanopartículas de ouro no sistema P3HT/PCBM

- (i) Síntese de nanopartículas de ouro (Np-Au).
- (ii) Caracterização das Np-Au através das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e espectroscopia ultravioleta visível.

- (iii) Caracterização dos filmes de P3HT/PCBM e P3HT/PCBM/Np-Au através de medidas de difração de raios-X, microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.
- (iv) Montagem e caracterização de dispositivos fotovoltaicos de heterojunção dispersa utilizando compósitos de P3HT/PCBM e P3HT/PCBM/Np-Au.

### 3. Parte experimental

#### 3.1. Espectroscopia Ultravioleta-Visível

Os espectros dos filmes de heterojunção dispersa e do filme de nanopartículas de ouro foram obtidos no espectrofotômetro de arranjo de diodos Hewlett Packard 8453.

#### 3.2. Espectroscopia Raman Ressonante

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Raman RENISHAW InVia Raman Microscope, usando uma linha de laser 633 nm e um aumento de 50 vezes na objetiva. O equipamento encontra-se na Faculdade de Engenharia Elétrica da Unicamp.

#### 3.3. Espectroscopia de fotoelétrons por Raios-X (XPS)

Os espectros de XPS foram obtidos no VSW HA-100 com analisador esférico com radiação  $AlK\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV). As amostras em pó foram prensadas em lâminas de índio (In) recém cortadas e submetidas à análise. As curvas foram ajustadas utilizando o modelo com função gaussiana e o *background* foi subtraído dos dados experimentais. A pressão durante as medidas foi mantida inferior que  $2 \times 10^{-8}$  mbar. Efeitos de carregamento eletrostático foram corrigidos através da linha de C 1s (284,6 eV). O equipamento encontra-se no Instituto de Física da Unicamp.

### 3.4. Análise Térmica

As curvas termogravimétricas e suas derivadas foram obtidas utilizando um instrumento da marca TA Instruments Thermal Analyser (2100) sob atmosfera oxidante e uma rampa de aquecimento de  $2\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  com fluxo de  $\text{O}_2$  de  $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ . A faixa de temperatura analisada foi de 50 a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.5. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM)

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HR-TEM-JEM 3010 URP) operando em 300 KV com resolução pontual de 0,17 nm e equipado com um detector de Raios-X para nano-análises. O microscópio encontra-se no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As amostras foram preparadas através da dispersão dos SWNT em etanol e depositadas no suporte de cobre antes da análise.

### 3.6. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Shimadzu XRD 6000, operando com radiação de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0,15406\text{ nm}$ ), potencial 40 kV, corrente de 30 mA e taxa de varredura de  $0,5\text{ }^{\circ}\text{min}^{-1}$ .

### 3.7. Microscopia de Força Atômica (AFM)

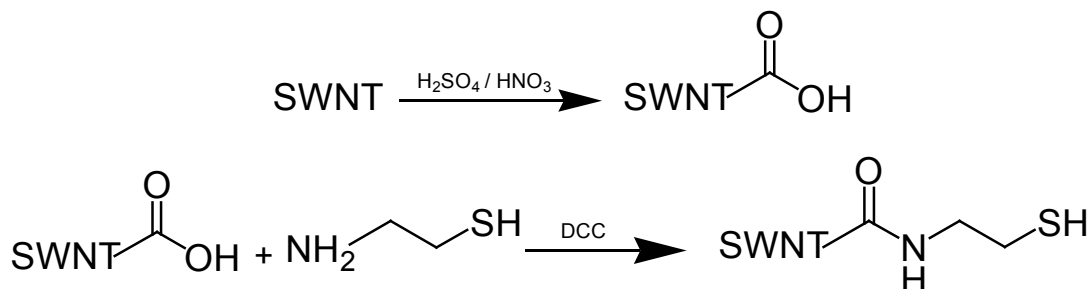
As imagens de AFM foram obtidas no Agilent Pico Scan 5500, operando em modo não-contato e em modo fase.

### 3.8. Funcionalização de nanotubos de carbono de paredes simples

Os nanotubos de carbono partida obtidos comercialmente da Nano-C<sup>†</sup>, foram submetidos a um tratamento químico ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  (3:1)) sob ultrassom por um período de 8 horas, sendo posteriormente filtrados e lavados até pH em torno de 6. Esta amostra será denominada ao longo do texto de Nano-P.

Está estabelecido na literatura que o tratamento oxidante usando  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  (3:1), corta os nanotubos e introduz grupos funcionais tais como álcool, cetonas e principalmente ácidos carboxílicos em suas pontas, como pode ser visto na ilustração da Figura 8 [81].

Após o tratamento oxidativo, os SWNT (Nano-P) foram dispersos com auxílio de ultrassom em uma solução de diciclohexilcarbodiimida (DCC) em dimetilformamida (DMF), seguida da adição de excesso de cisteamina. O sistema foi mantido sob agitação por 24 horas e em seguida, filtrado com uma membrana hidrofílica (Millipore<sup>®</sup>) com diâmetro dos poros de 0,45  $\mu\text{m}$  e lavado com etanol. A amostra funcionalizada com cisteamina será chamada de Nano-F. A Figura 8 ilustra um esquema da rota sintética empregada para a funcionalização dos nanotubos de carbono.



**Figura 8:** Rota sintética utilizada para funcionalização dos SWNT com cisteamina.

Para eliminar moléculas de cisteamina adsorvidas (funcionalização não covalente) das paredes dos SWNT, purificou-se a amostra Nano-F com tetraidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF) e água e posteriormente, submeteu-se a um tratamento térmico a 200 °C. A amostra purificada será designada de pós-Nano-F.

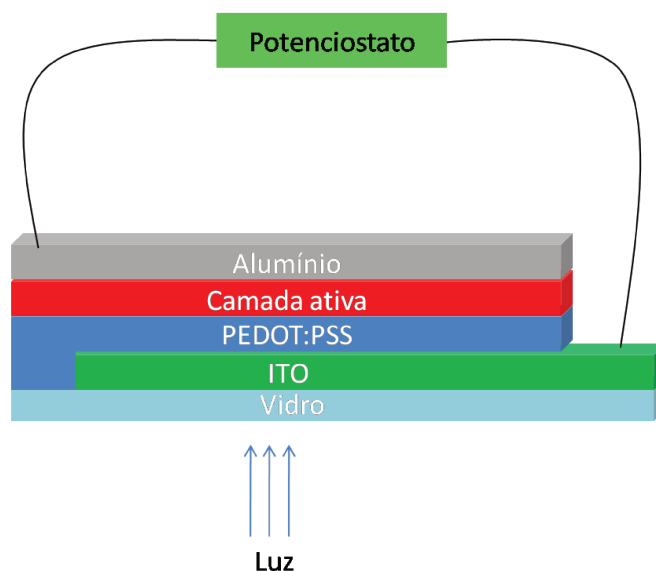
<sup>†</sup> O fabricante forneceu a amostra pré- purificada com ácidos oxidantes e será denominada neste trabalho de Nano-C.

### 3.9. Preparação dos filmes, montagem e caracterização do dispositivo fotovoltaico.

As células solares orgânicas de heterojunção dispersa foram montadas com a seguinte configuração: vidro-ITO || PEDOT:PSS | compósito || Al (Figura 9), onde o PEDOT:PSS é uma blenda composta de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) e poliestireno sulfonado, que tem por finalidade melhorar a interface entre a camada ativa e o substrato de ITO (óxido de estanho dopado com índio), além de promover um ajuste nos níveis de energia da banda de valência do P3HT e a função trabalho do ITO, aumentando, dessa forma, a coleta de buracos. Os substratos condutores foram previamente limpos com acetona e isopropanol em banho de ultrassom.

Os nanotubos de carbono foram dispersos em clorofórmio com o auxílio de um ultrassom de banho. Em seguida, esta dispersão foi adicionada a uma solução de P3HT previamente preparada, de modo que a concentração final do P3HT fosse ajustada em  $10 \text{ mg.mL}^{-1}$ . O sistema foi então deixado sob agitação por 5 horas. A concentração de nanotubos de carbono usada nos dispositivos foi de 1 e 5 % em relação a massa de P3HT.

A dispersão aquosa contendo a blenda PEDOT:PSS foi filtrada em uma membrana hidrofílica com diâmetros de poros de  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  (Millipore®) e depositada por *spin-coating* a 3000 rpm por 60 segundos sobre o substrato de ITO, seguido de um tratamento térmico a  $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$  por 15 minutos. O compósito SWNT/P3HT foi depositado por *spin-coating* a 900 rpm por 40 segundos sobre o PEDOT:PSS. O alumínio (catodo) foi termicamente evaporado usando uma evaporadora da marca Gera Alta Tecnologia® operando com pressão inferior a  $10^{-5}$  Torr. A espessura do cátodo (70 nm) foi controlada utilizando um cristal de quartzo piezoelétrico.



**Figura 9:** Esquema da montagem do dispositivo fotovoltaico orgânico de heterojunção dispersa. A camada ativa é composta pela mistura do P3HT e nanotubos de carbono e/ou nanopartículas metálicas e fulereno.

As curvas de densidade de corrente *versus* potencial (J-V) foram obtidas utilizando um potenciostato da marca Autolab operando no modo de voltametria linear com taxa de varredura correspondente a  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ . Os dispositivos com área ativa de  $0,15 \text{ cm}^2$  foram iluminados com um simulador solar da marca Oriel usando um filtro AM1.5 e uma intensidade de radiação correspondente a  $60 \text{ mW.cm}^{-2}$ .

### 3.10. Síntese de nanopartículas de ouro

A síntese de nanopartículas de ouro seguiu o procedimento descrito Araki e cols. [82]. Uma solução aquosa de 30 mL ( $30 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) de ácido tetracloroáurico (III) foi misturada com 80 mL de uma solução de brometo de tetraoctilamônio ( $50 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) em tolueno. O sistema bifásico foi vigorosamente misturado sob agitação magnética, até que houvesse a transferência total do tetracloroaurato (III) ( $\text{AuCl}_4^{-1}$ ) para a fase orgânica, seguido da adição de dodecanotiol (170 mg). Uma solução recém preparada de boroidreto de sódio (25 mL,  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ ) em meio aquoso foi lentamente adicionada ao sistema

orgânico. O sistema foi mantido sob rigorosa agitação por 3 horas e após esse período a fase orgânica foi evaporada e o sólido lavado com excesso de etanol.

### 3.11. Preparação dos filmes, montagem do dispositivo fotovoltaico com Np-Au

Os dispositivos montados com nanopartículas de ouro seguiram a mesma configuração mostrada na Figura 9 (tópico 3.9), no entanto a camada ativa foi estruturada utilizando P3HT/fulereno/nanopartículas de ouro.

O P3HT e o fullereno foram dissolvidos em uma solução de nanopartículas de ouro em 1,2,4-triclobenzene ( $0,45 \text{ mg mL}^{-1}$ ), sendo as concentrações finais de P3HT, fullereno e nanopartículas são de 62, 37 e 1% em massa respectivamente.

As condições de deposição dos filmes de PEDOT:PSS e do compósito da camada ativa (P3HT/PCBM/Np-Au) assim evaporação do catodo seguiram o mesmo procedimento descritos no tópico 3.9.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Espectroscopia Raman ressonante

A espectroscopia Raman ressonante é uma poderosa técnica para caracterizar os SWNT, uma vez que suas propriedades eletrônicas, grau de funcionalização e seus diâmetros podem ser estimados.

A Figura 10 mostra a ampliação do espectro Raman na região correspondente aos modos vibracionais de respiração radial (RBM). Os picos centrados em  $220$  e  $258 \text{ cm}^{-1}$  e o ombro em torno de  $195 \text{ cm}^{-1}$  observados no espectro da amostra Nano-C correspondem ao modo RBM dos SWNT que estão em ressonância com o comprimento de onda do laser utilizado ( $633 \text{ nm}$ ). Através do diagrama descrito por Kataura *et al* [83], pode-se afirmar que os picos em  $220$  e  $258 \text{ cm}^{-1}$  são manifestações vibracionais de SWNT



semicondutores ao passo que o ombro centrado em  $195\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibração RBM dos nanotubos de carbono com caráter metálico.

Através dos modos vibracionais RBM é possível calcular os diâmetros dos SWNT, empregando a Equação 5, onde  $\omega_{\text{RBM}}$  e  $d_T$  correspondem a frequência RBM e diâmetro do tubo, respectivamente [84].

$$\omega_{\text{RBM}} = (234 / d_T + 10) \text{cm}^{-1} \quad \text{Equação 5}$$

Os diâmetros calculados para os números de onda  $195$ ,  $220$  e  $258\text{ cm}^{-1}$  da amostra Nano-C correspondem a valores de  $1,3$ ;  $1,1$  e  $0,94\text{ nm}$ , respectivamente.

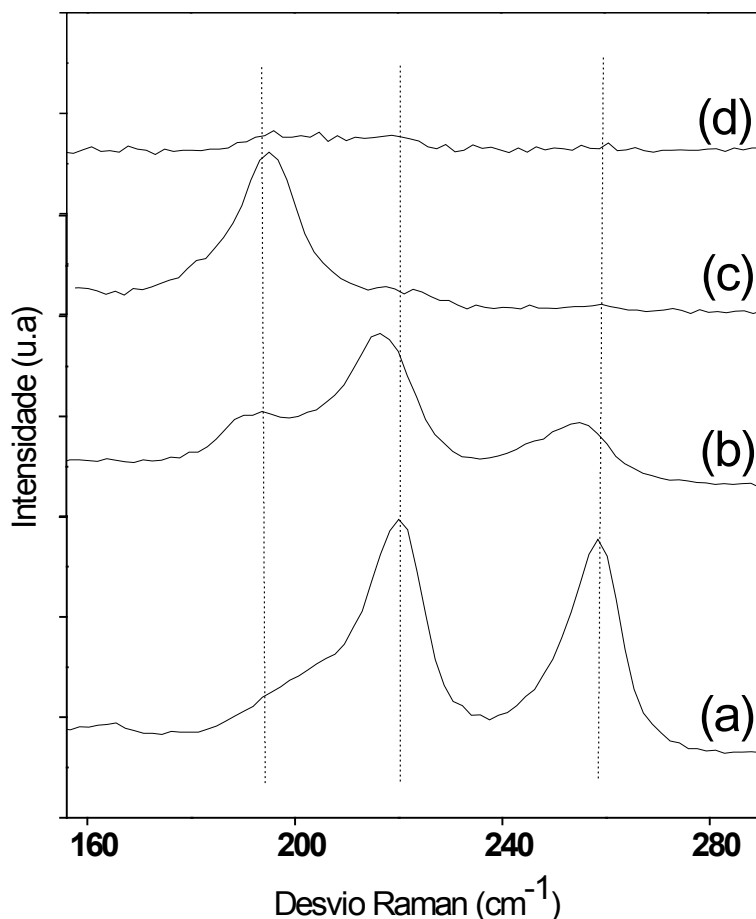
Nota-se que após o tratamento oxidativo (amostra Nano-P) ocorre uma redução nas intensidades dos modos vibracionais RBM referentes aos SWNT semicondutores em comparação com a amostra Nano-C. Esta redução é ainda mais pronunciada na amostra nano-F tornando mais evidente a presença do pico em torno de  $195\text{ cm}^{-1}$ . Entretanto para amostra pós-Nano-F tratamento térmico ocasionou uma supressão completa do pico em  $195\text{ cm}^{-1}$ . De modo geral, o modo RBM das amostras funcionalizadas é inibido pela quebra de simetria que surge devido à presença de grupos químicos ligados às paredes dos nanotubos de carbono [85].

A supressão acentuada dos modos vibracionais  $220$  e  $258\text{ cm}^{-1}$  ao decorrer das modificações químicas mostra que a funcionalização covalente ocorre preferencialmente com os SWNT semicondutores, uma vez que estes possuem menor diâmetro e logo, são mais reativos [86].

Furtado *et al.* [87] reportaram que o SWNT tratados com peróxido de hidrogênio e ácido clorídrico podem ter suas frequências RBM desviadas para regiões de maior energia (*blue-shift*), devido a uma pequena variação na constante de força.

É possível observar um deslocamento nos modos RBM para regiões de menor energia (*red-shift*) das amostras funcionalizadas. Isso pode ser atribuído

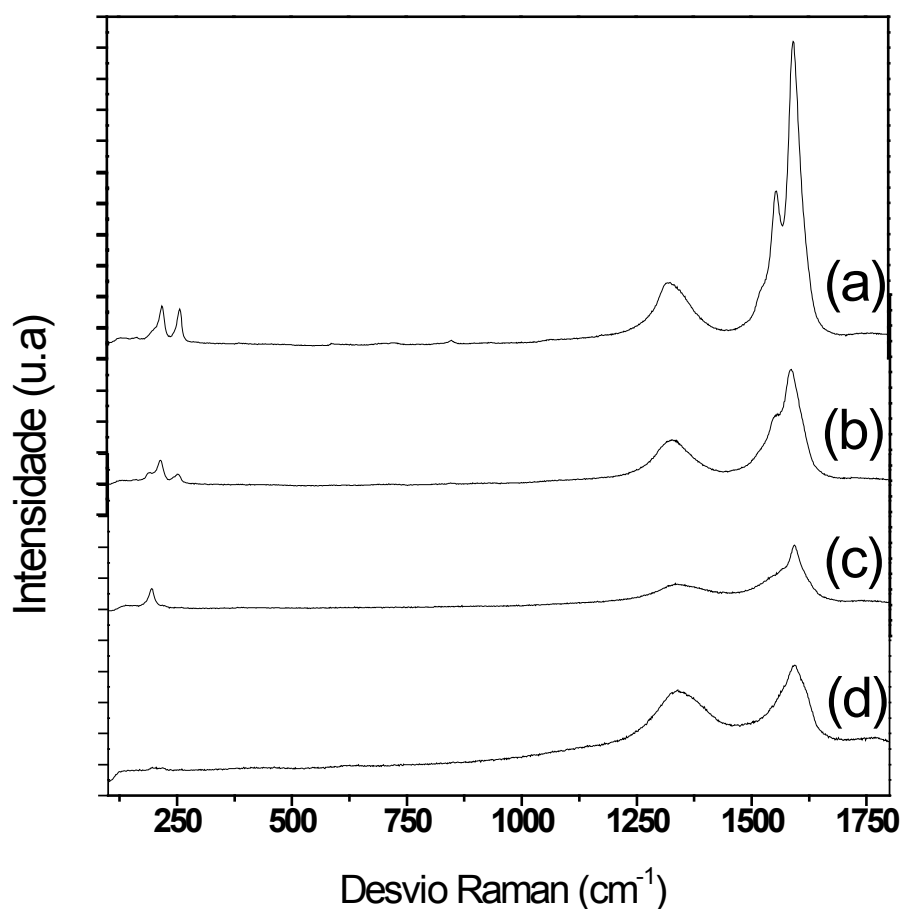
a um possível aumento da massa reduzida ( $\mu$ ) como consequência dos grupos químicos que se ligam às paredes dos SWNT, uma vez que a frequência de vibração é inversamente proporcional à raiz quadrada da massa. Esse comportamento é coerente com estudos realizados por Dettlaff-Weglikowska *et al.* [85] onde SWNT são funcionalizados com moléculas de flúor.



**Figura 10:** Ampliação do espectro Raman na região RBM. (a) amostra Nano-C, (b) Nano-P, (c) Nano-F e (d) amostra pós-Nano-F.

Uma análise do espectro Raman estendido (Figura 11) para a amostra Nano-C permite notar que existem dois picos na região entre 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$ . Essa região corresponde ao modo de vibração tangencial (banda G) dos átomos de carbono das paredes dos nanotubos. Quando a folha de grafeno é enrolada para originar o formato de tubo, ocorre uma quebra da simetria desse modo

vibracional originando a banda  $G^+$  ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) e a banda  $G^-$   $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$  [88]. Além destas duas bandas é possível observar para a amostra Nano-C um pequeno ombro no modo tangencial de menor energia a qual é atribuído aos SWNT metálicos [89]. O modo vibracional G- nas amostras funcionalizadas (amostras Nano-P, Nano-F e pós-Nano-F) é fortemente inibido, provavelmente devido à formação de ligações químicas com as paredes dos nanotubos de carbono.



**Figura 11:** Espectros Raman estendidos; (a) amostra Nano-C, (b) amostra Nano-P, (c) amostra Nano-F e (d) amostra pós-Nano-F.

Através do cálculo da razão entre intensidades das bandas (altura do pico) em números de onda  $1300\text{ cm}^{-1}$  (banda D) e  $1600\text{ cm}^{-1}$  (banda G), pode-se inferir o caráter covalente da funcionalização e/ou o grau desordem introduzido com a modificação química. Observa-se que a razão  $I_D/I_G$  aumenta, durante o processo de funcionalização, sugerindo a formação de ligações químicas com as

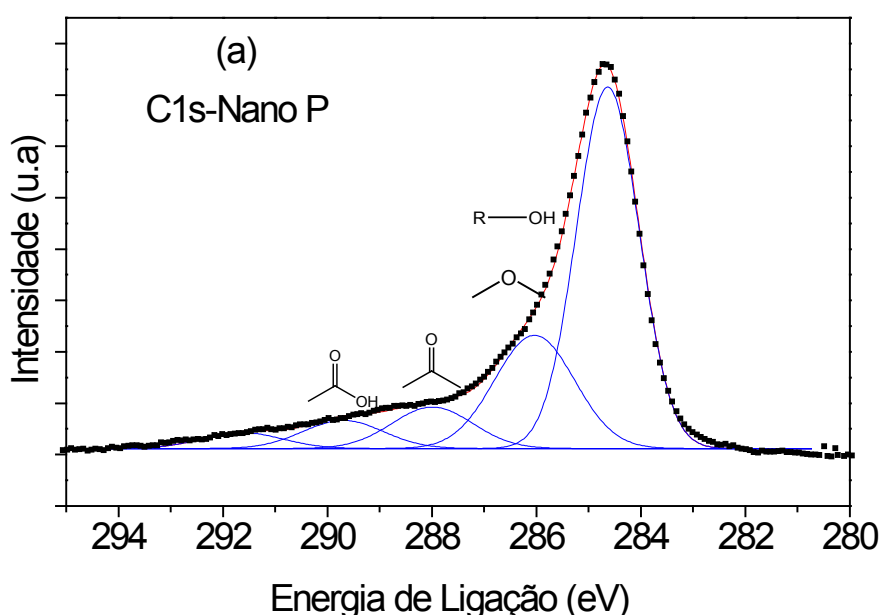
paredes dos nanotubos de carbono. A Tabela 1 mostra a evolução dos valores das razões  $I_D/I_G$  ao decorrer das modificações.

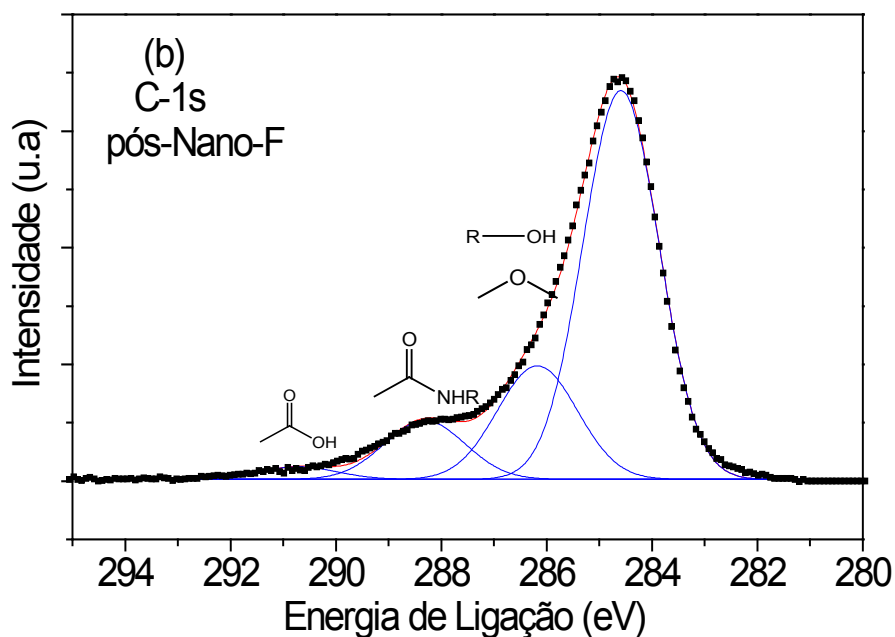
**Tabela 1:** Razão  $I_D/I_G$  obtido através dos espectros Raman.

| SWNT                | Nano-C | Nano-P | Nano-F | pós-Nano-F |
|---------------------|--------|--------|--------|------------|
| Razão ( $I_D/I_G$ ) | 0,22   | 0,42   | 0,56   | 0,8        |

#### 4.2. Espectroscopia de fotoelétrons por Raios-X (XPS)

A técnica de XPS é uma importante ferramenta para caracterização de nanotubos de carbono, pois é possível realizar uma análise elementar da superfície, além de fornecer informações sobre os grupos químicos [90]. Foram obtidos espectros de C1s para todas as amostras, entretanto não será mostrado o espectro da amostra Nano-C devido a sua similaridade com o espectro da amostra Nano-P bem como o espectro da amostra Nano-F, devido a sua semelhança com o espectro da amostra pós-Nano-F Na Figura12 encontram-se os espectros de XPS para C1s da amostra Nano-P e da amostra funcionalizada com cisteamina após purificação e tratamento térmico (pós-Nano-F).





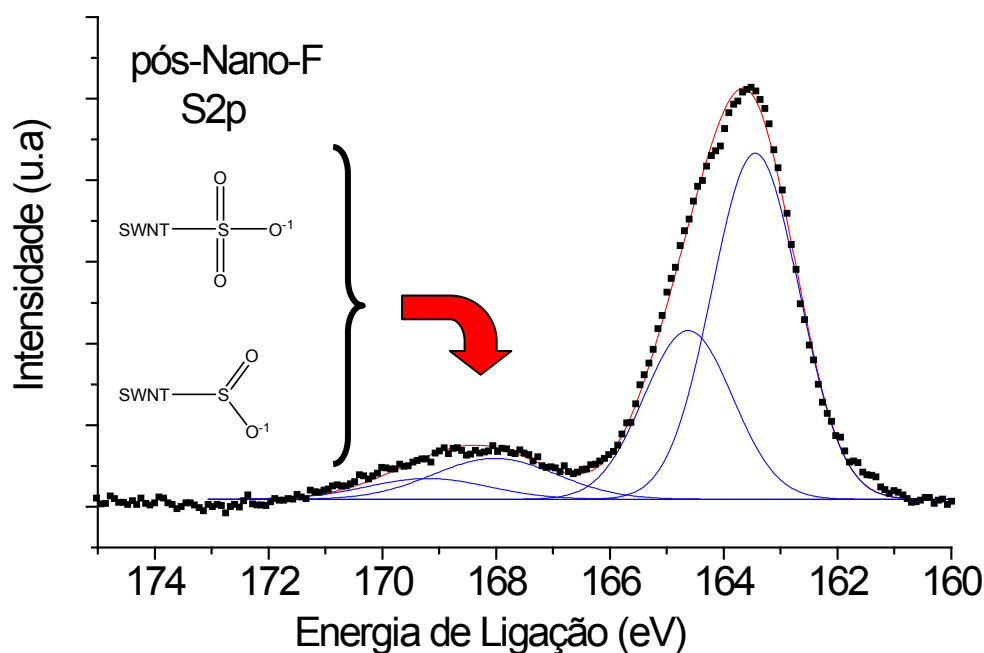
**Figura 12:** Espectros de XPS, C1s, das amostras; (a) Nano-P e (b) pós-Nano-F.

O pico centrado em 284 eV para a amostra Nano-P se referem aos carbonos  $sp^2$  da folha de grafeno. As gaussianas centradas em 286, 288, 290 eV são provenientes de grupos químicos álcool/éter, amida/quinona e ácido carboxílico, respectivamente. A gaussiana localizada em torno de 292 eV é chamada de “pico de perda”, característico de materiais conjugados e surge quando o fotoelétron é ejetado do orbital 1s dos átomos de carbono e perde uma parte da sua energia cinética para a transição eletrônica  $\pi \rightarrow \pi^*$  [91].

Verifica-se o surgimento de um pico centrado em aproximadamente 288 eV, da Figura 12 (b) sendo este originado da ligação amídica (-CONH-) decorrente da funcionalização covalente com cisteamina [92].

Analisando as energias de ligação do enxofre observa-se na Figura 13 o espectro de XPS do enxofre para a amostra pós-Nano-F, o qual se pode visualizar duas gaussianas centradas em aproximadamente 163,5 eV e 164,8 eV e são referentes aos elétrons ejetados dos orbitais  $p_{1/2}$  e  $p_{3/2}$  (acoplamento spin-órbita) respectivamente, nota-se também uma gaussiana localizada em aproximadamente 169 eV que corresponde a uma fração de átomos de enxofre

oxidados a sulfinatos e sulfonatos, durante o processo de tratamento térmico [93].



**Figura 13:** Espectro de XPS de S para amostra pós-Nano-F.

Apesar da presença de enxofre estar confirmada pela existência do pico em torno de 163 eV não é possível distinguir se o enxofre está presente como grupo sulfidril ( $\text{-SH}$ ) e/ou dissulfeto ( $\text{-S-S-}$ ), pois a energia de ligação do átomo de enxofre nestes dois grupos químicos difere por menos de 0,5 eV [94]. No entanto, as curvas de TGA e imagens de HR-TEM tornarão mais evidentes a prevalência do grupo dissulfeto.

A tabela 2 mostra os valores de porcentagens atômicas para todas as amostras de nanotubos de carbono apresentadas neste trabalho. Estes valores foram calculados a partir da Equação 6, onde  $N$ ,  $\sigma$ ,  $\lambda$  e  $T$  correspondem a densidade atômica, seção de choque de ionização, livre caminho inelástico e função de transmissão do espectrômetro usado, respectivamente. Os valores encontrados nesta tabela estão sujeitos a uma incerteza de 10 %.

$$I = N\sigma\lambda(E)T(E) \quad \text{Equação 6}$$

onde  $I$  é a intensidade do fóton-elétron ejetado com energia cinética  $E$

**Tabela 2:** Análise elementar dos SWNT obtidas através da análise de XPS.

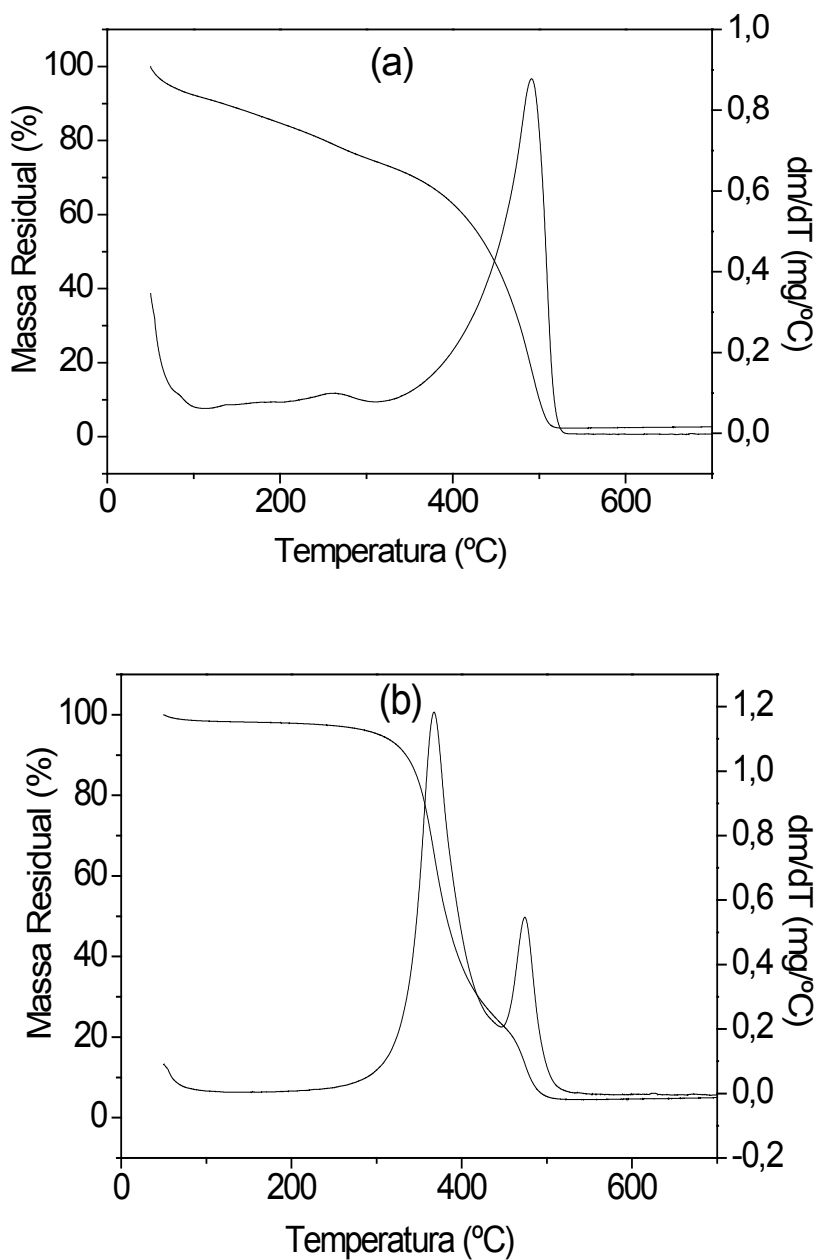
| % Atômica  | C  | N      | O  | S |
|------------|----|--------|----|---|
| Nano-C     | 91 | traços | 9  | 0 |
| Nano-P     | 87 | traços | 13 | 0 |
| Nano-F     | 78 | 6      | 12 | 4 |
| pós-Nano-F | 73 | 4      | 20 | 3 |

Utilizando os valores de porcentagem atômica obtidos da análise elementar (Tabela 2) e a área da gaussiana correspondente a ligação amídica (pós-Nano-F) foi possível calcular o grau de funcionalização covalente, obtendo-se o valor de 1:64 (1 átomo de carbono funcionalizado para cada 64 átomos de carbono da parede do SWNT). O grau de funcionalização é passível de um erro de 15%. Nota-se que após o tratamento térmico ocorre um aumento significativo da porcentagem atômica referente a oxigênio, o que está de acordo com o procedimento experimental que foi realizado em atmosfera ambiente.

### 4.3. Análise térmica

A estabilidade térmica dos nanotubos de carbono foi estudada através da curva de perda de massa em função da temperatura (curvas TG). Para a amostra Nano-C (Figura 14a), observa-se uma perda que ocorre com uma cinética lenta, iniciando-se a 150 °C e terminando por volta de 300 °C. Esta perda é uma evidência que a amostra contém uma quantidade residual de carbono amorfo proveniente da síntese [95,96]. A combustão dos nanotubos da amostra Nano-C atinge uma taxa máxima de perda em torno de 490 °C. As

quantidades de carbono amorfo e catalisador foram estimadas sendo 15 e 9 % em massa respectivamente.



**Figura 14:** Curvas termogravimétricas para os nanotubos de carbono; (a) amostra Nano-C, (b) amostra Nano-P.

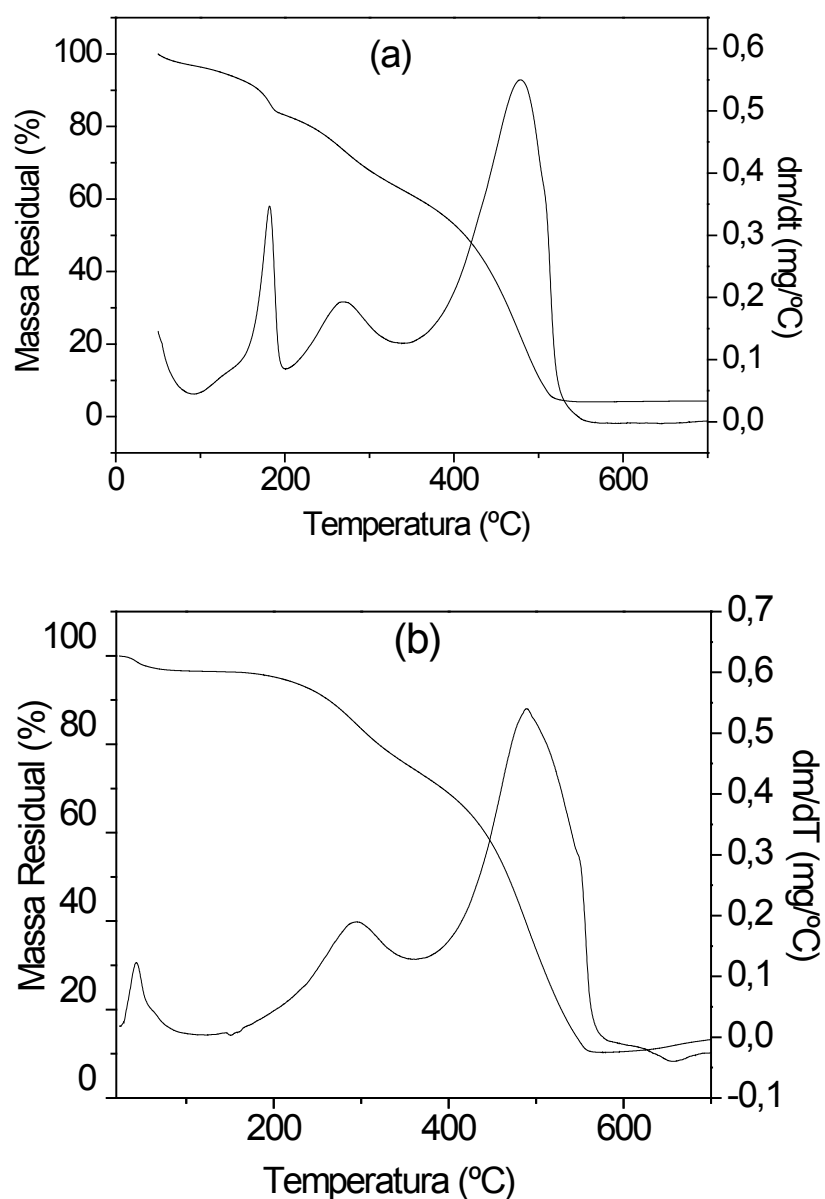


Para a amostra Nano-P (Figura 14 b) a combustão dos nanotubos se inicia em uma temperatura menor, em torno de 320 °C. Este fato ratifica que tratamento oxidativo o qual os nanotubos foram submetidos os tornam vulneráveis termicamente, fazendo com a combustão ocorra em duas etapas distintas; a primeira (~ 350 ° C) referente a nanotubos menores e individuais e a segunda (~ 490 °C) é atribuída aos *bundles* de SWNTs [97].

A remoção de carbono amorfo após o tratamento com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> é confirmada pela ausência de perda de massa no intervalo de temperatura de 150 - 300 °C.

A Figura 15 (a) apresenta a curva termogravimétrica para a amostra Nano-F. Em 190 °C observa-se a primeira perda de massa que pode ser atribuída a moléculas adsorvidas na parede dos nanotubos de carbono. Uma segunda perda, em torno de 290°C, sugere a presença de moléculas de cisteamina ligadas covalentemente às paredes dos SWNT. É bem conhecido na literatura que a energia de adsorção física é menor que a energia de adsorção química [98,99]. A temperatura de combustão desses nanotubos é semelhante à temperatura de combustão dos *bundles* da amostra Nano-P e Nano-C (~490 °C) sugerindo que a funcionalização, de imediato, levou a um aumento da aglomeração dos nanotubos. Cálculos teóricos [100] e observações experimentais [101] mostraram que compostos contendo o grupo amina adsorvem nos SWNT através de interação do par de elétrons do átomo de nitrogênio com a nuvem eletrônica das paredes do SWNT [101].

A remoção de adsorvatos físicos foi confirmada através da análise da curva para a amostra pós-Nano-F, na Figura 15(b), em que se observa o desaparecimento do pico referente a funcionalização não covalente. Nota-se ainda que o pico referente à funcionalização química ainda permanece, mesmo após a amostra ter sido submetida à etapa de purificação.



**Figura 15:** Curvas termogravimétricas dos SWNT funcionalizados com cisteamina; (a) antes e (b) após lavagem/tratamento térmico.

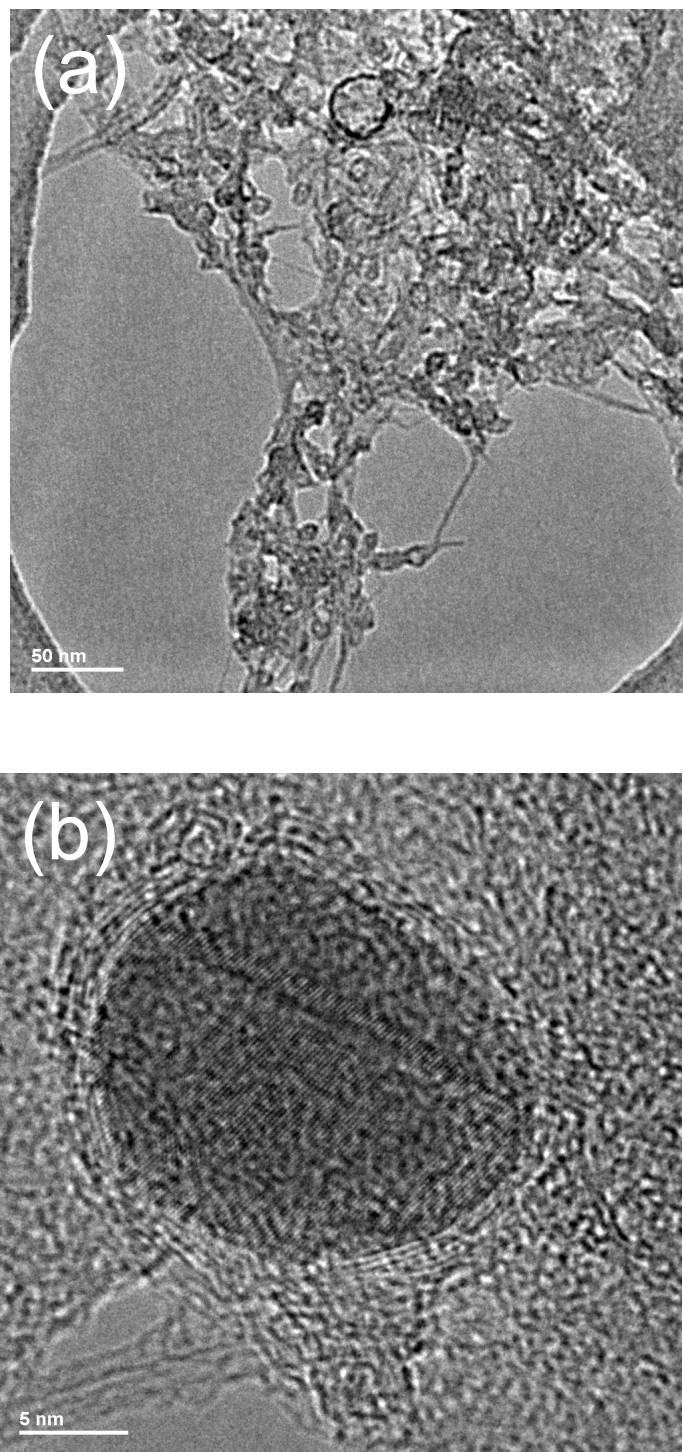
Após a etapa de purificação a temperatura de combustão dos bundles da amostra pós-Nano-F sofre um deslocamento de 10 °C para maior temperatura, com relação à temperatura de combustão dos nanotubos da amostra Nano-F. Essa observação alude a ocorrência de oxidação dos grupos sulfidrila para dissulfeto, uma vez que o tratamento térmico em atmosfera ambiente seria suficiente para promover essa reação de oxidação. Essa oxidação induziria a um

sistema reticulado de nanotubos de carbono, onde os pontos de reticulação seriam os grupos dissulfeto ( $-S-S-$ ). Assim, em vez de existir nanotubos individuais como na amostra Nano-P a amostra pós-Nano-F se apresentaria como uma *network* de nanotubos de carbono o que explicaria razoavelmente o deslocamento observado na temperatura de combustão para as amostras funcionalizadas com cisteamina. Além disso, ocorreu uma redução da solubilidade dessa amostra em clorofórmio e diclorobenzeno, o que apóia a hipótese sobre a formação de um sistema reticulado de nanotubos.

#### 4.4. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM)

As estruturas dos nanotubos de carbono foram examinadas utilizando um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução. A amostra comercial obtida da Nano-C<sup>®</sup> é constituída de 97% de nanotubos de carbono de parede simples em relação a outros tipos nanotubos (DWNT, MWNT), entretanto como pode ser visto na Figura 16 (a) existe também carbono amorfo, grafite e catalisador o que está de acordo com os dados obtidos por TGA.

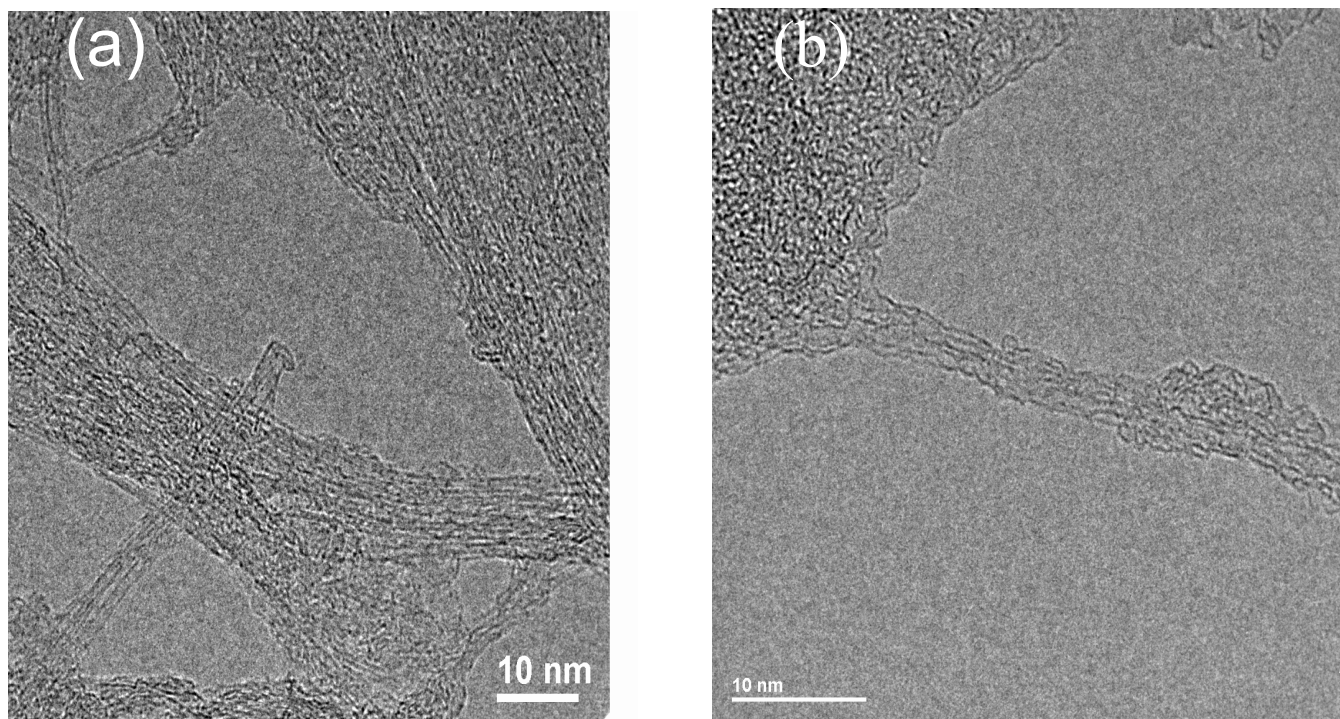
Uma análise feita por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) revelou que o catalisador usado na síntese dos SWNT é uma liga de Fe e Co. Observando a imagem de alta magnificação da Figura 16 (b) nota-se que o catalisador está encapsulado por folhas de grafite. Os diâmetros do SWNT estimados por HR-TEM apresentam-se na faixa de 0,9 a 1,4 nm, o que está em plena concordância com os valores obtidos por meio da espectroscopia Raman ressonante.



**Figura 16:** Imagens de HR-TEM obtida para a amostra comercial (Nano-C). (a) baixa magnificação (b) alta magnificação, ao centro da imagem é possível ver os planos cristalinos do catalisador (FeCo).

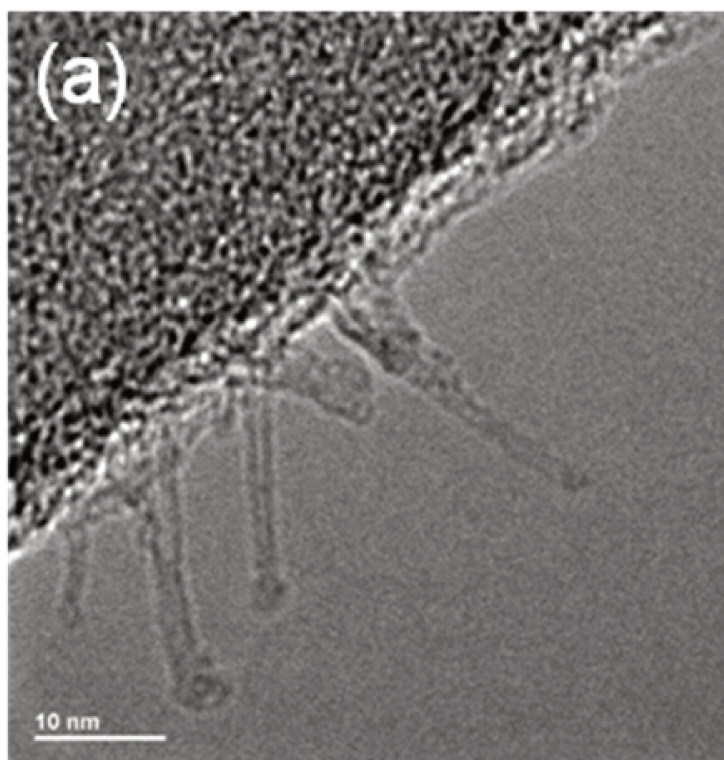
A Figura 17 apresenta as micrografias dos SWNT após o tratamento oxidativo (a) e após funcionalização com cisteamina (b). Na Figura 17a é possível observar *bundles* e nanotubos individuais. Quando funcionalizados com moléculas de cisteamina, os SWNT (Nano-F) se encontraram muito agregados (Figura 17b) tornando difícil a visualização dos mesmos. Observa-se ainda uma grande quantidade de matéria orgânica na superfície desses tubos. As imagens de HR-TEM em conjunto com os dados de análise térmica revelam uma acentuada funcionalização não covalente para a amostra Nano-F.

A Figura 18 apresenta a imagem dos SWNT (pós-Nano-F) onde se observa nanotubos de carbonos isolados, além da funcionalização de suas pontas. Entretanto observando outros sítios da amostra nota-se a existência de nanotubos de carbono fortemente agregados.



**Figura 17:** Imagens de HR-TEM do SWNT; (a) amostra Nano-P, (b) amostra Nano-F.

Após etapa de purificação tornou-se ainda mais difícil a dispersão dos nanotubos (amostra pós-Nano-F) em diversos solventes. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão em conjunto com os dados obtidos a partir das curvas de TGA sugerem a ocorrência de reticulação dos grupos tióis.



**Figura 18:** (a) Imagem HR-TEM do SWNT após tratamento térmico e lavagem (pós-Nano-F).

## 4.5. Caracterização dos dispositivos fotovoltaicos

### 4.5.1. Polímero condutor e SWNT funcionalizado.

Os dispositivos fotovoltaicos foram montados utilizando os compósito de poli(3-hexiltiofeno) /SWNT (Nano-F) e poli(3-hexiltiofeno)/SWNT (pós-Nano-F).

As curvas J-V estão apresentadas na Figura 19 e os parâmetros fotovoltaicos obtidos dessas curvas encontram-se na Tabela 3.

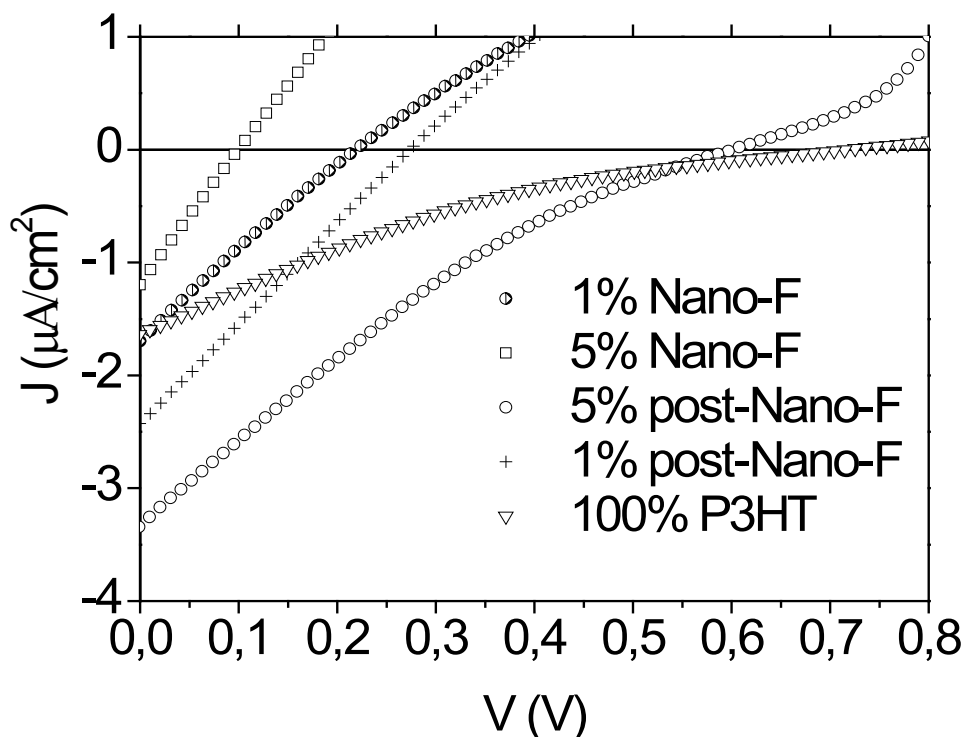
Os parâmetros elétricos dos dispositivos fotovoltaicos montados com 1 e 5 % em massa de nanotubos não purificados são mais baixos do que os parâmetros obtidos para os dispositivos utilizando a amostra após lavagem e tratamento térmico (pós-Nano-F). Isso torna claro que a funcionalização não-covalente com moléculas de cisteamina deteriora as propriedades eletrônicas dos SWNT.

É interessante notar que inicialmente o desempenho dos dispositivos utilizando 5% SWNT (Nano-F) é menor que com 1%. No entanto depois de serem submetidos ao tratamento térmico, esses mesmos dispositivos apresentaram maiores valores de densidade de corrente ( $J_{sc}$ ) e potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) que a amostra não tratada. Esse resultado pode ser explicado pela presença de moléculas de cisteamina adsorvidas nas paredes dos SWNT que os aglomeram, diminuindo sua interface com a matriz polimérica e dessa maneira, reduzindo não apenas a dissociação de éxcitons, mas como o transporte de carga.

**Tabela 3:** Parâmetros fotovoltaicos obtidos através das curvas J-V para os dispositivos montados com nanotubos funcionalizados com cisteamina.

| % em massa    | $V_{oc}$ (V) | $J_{sc}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ ) | $\eta$ ( $10^{-4}$ %) | FF (%) |
|---------------|--------------|------------------------------|-----------------------|--------|
| 1% Nano-F     | 0,225        | 1,71                         | 1,4                   | 23,5   |
| 5% Nano-F     | 0,105        | 1,20                         | 0,4                   | 24,0   |
| 1% pós-nano-F | 0,281        | 2,49                         | 2,6                   | 23,0   |
| 5% Pós-Nano-F | 0,609        | 3,35                         | 6,3                   | 18,5   |
| 100% P3HT     | 0,711        | 1,70                         | 3,0                   | 14,8   |

A incorporação de SWNT (pós-nano-F) nos dispositivos orgânicos leva a um aumento na fotocorrente e uma redução no potencial de circuito aberto em relação ao dispositivo contendo apenas o poli(3-hexiltiofeno). A redução nos valores de  $V_{oc}$  pode estar relacionada à presença de nanotubos metálicos que criam um “curto circuito” para o transporte de elétrons oposto ao circuito externo.



**Figura 19:** Curvas J-V dos dispositivos fotovoltaicos sob intensidade de luz de 60 mW/cm<sup>2</sup>. Os dispositivos apresentaram uma área ativa de 0,15 cm<sup>2</sup>.

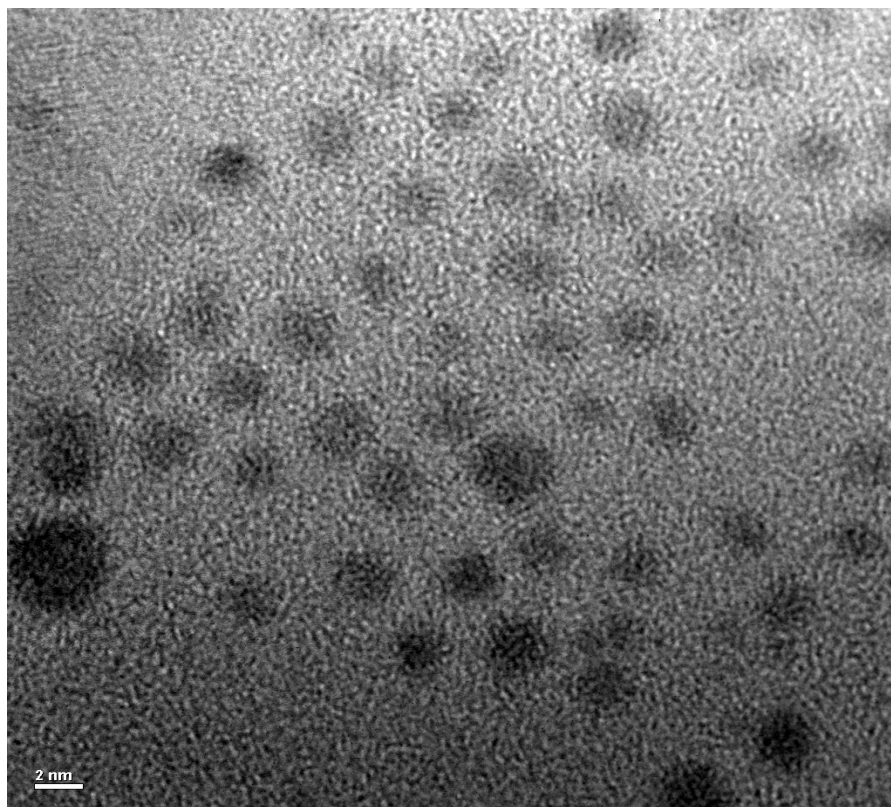
Outro parâmetro importante para caracterizar as interfaces e resistividade do dispositivo fotovoltaico é conhecido por fator de preenchimento (FF), definido pela razão da potência máxima teórica e a potência realmente produzida. Nota-se que os valores de fator de preenchimento dos dispositivos são muito baixos, o que indica uma alta resistência em série. Essa resistência pode ser originada da baixa condutividade do compósito P3HT/SWNT conjuntamente com a presença de oxigênio durante a montagem e caracterização leva a formação de uma barreira de potencial (junção *Schottky*) na interface P3HT/Al que altera o formato da curva J-V, diminuindo ainda mais os valores de FF [102]. Este fenômeno pode ser visualizado na curva J-V para os dispositivos montados com 5% de nanotubos tratados e 100% de P3HT.



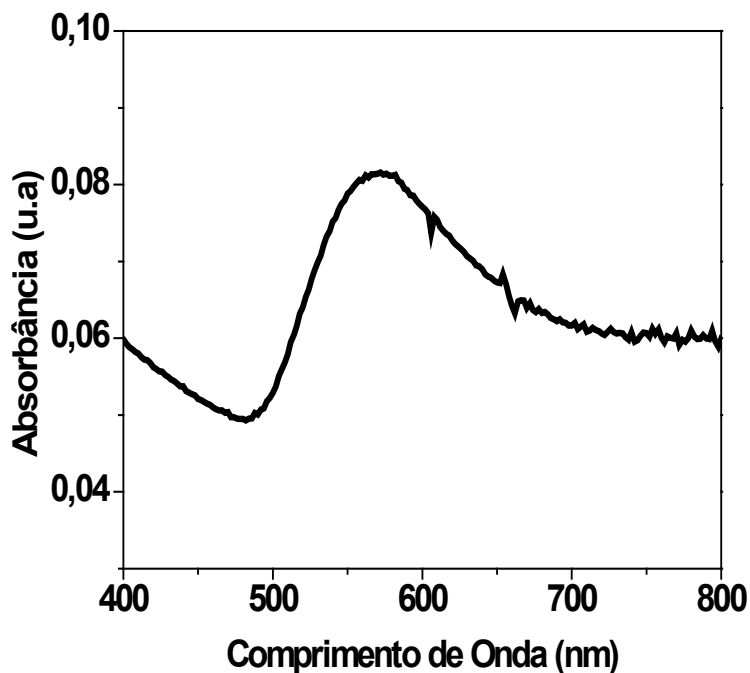
## 4.6. Caracterização das nanopartículas de ouro

### 4.6.1. HR-TEM e Espectroscopia Uv-Vis

A Figura está ilustrada uma micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução. Nesta, observa-se as nanopartículas de ouro com um diâmetro distribuído entre 2 – 4 nm e por meio da espectroscopia Uv-Vis (ver Figura 21) observa-se a banda de excitação plasmônica centrada em 570 nm. Desse modo, confirma-se o sucesso da síntese das Np-Au utilizando o método desenvolvido por Araki et al. [82].



**Figura 20:** Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução. A barra de escala corresponde a 2 nm e o tamanho das partículas está distribuído entre 2 - 4 nm.



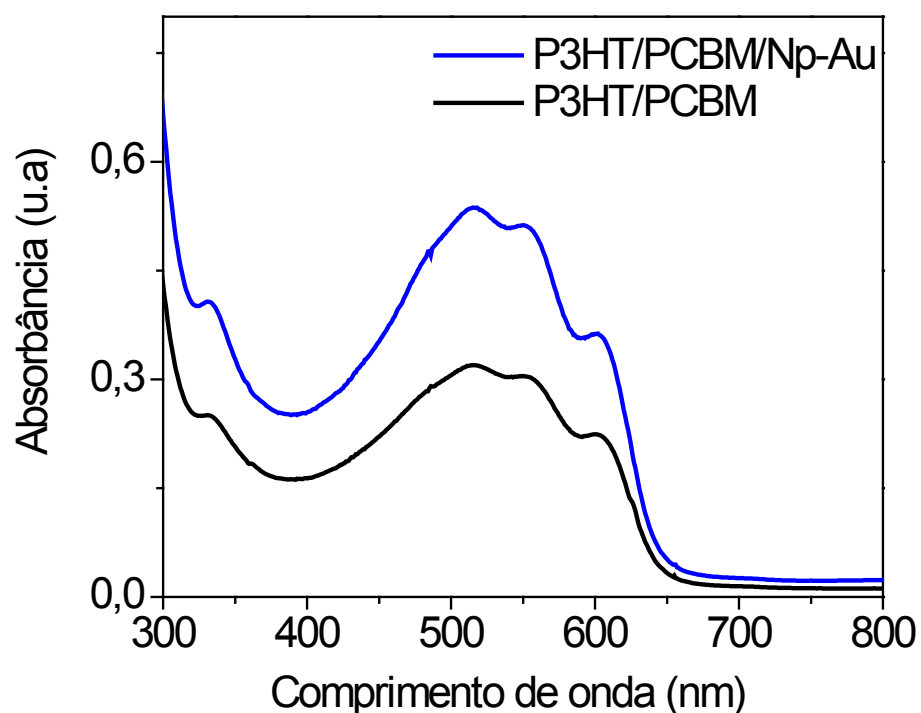
**Figura 21:** Espectro Uv-Vis de um filme de nanopartículas metálicas depositadas sobre vidro.

#### 4.7. Caracterização dos filmes de P3HT/PCBM/Np-Au

##### 4.7.1. Espectroscopia Uv-Vis

Na Figura 22 é mostrado o espectro Uv-Vis para filmes com e sem nanopartículas de ouro. As bandas observadas próximo de 340 nm em ambos os espectros correspondem a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  da molécula de PCBM. As bandas de absorção localizadas em torno de 505 nm correspondem a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  das cadeias de P3HT tanto no espectro do composto com nanopartículas quanto no espectro do composto sem nanopartículas de ouro [103].

Nota-se um deslocamento para maiores comprimento de onda (*red shift*) do espectro do compósito com nanopartículas de ouro. Este deslocamento espectral para menores energias sugere que as cadeias de P3HT se tornaram mais planas, aumentando assim o comprimento da conjugação efetiva [104,105].

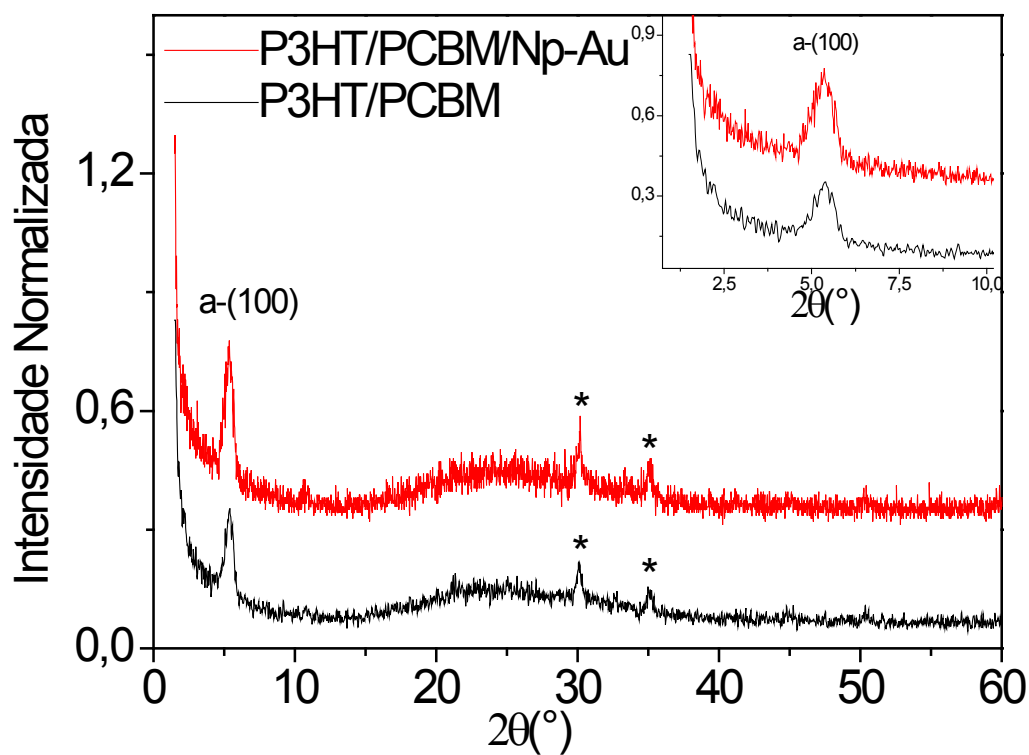


**Figura 22:** Espectro Uv-Vis para filmes dos compostos com e sem nanopartículas de ouro.

No espectro do compósito contendo Np-Au é perceptível uma definição, mais clara, de dois ombros, localizados próximos de 550 nm e 605 nm. Esses ombros são bandas vibracionais que se manifestam no espectro eletrônico, também conhecido por acoplamentos vibrônicos. Estes acoplamentos surgem da interação  $\pi$ - $\pi$  entre as cadeias de poli(3-hexiltiofeno) corroborando sobre um maior ordenamento das cadeias desta macromolécula [106,107].

### 4.7.2. Difração de Raios-X e HR-TEM

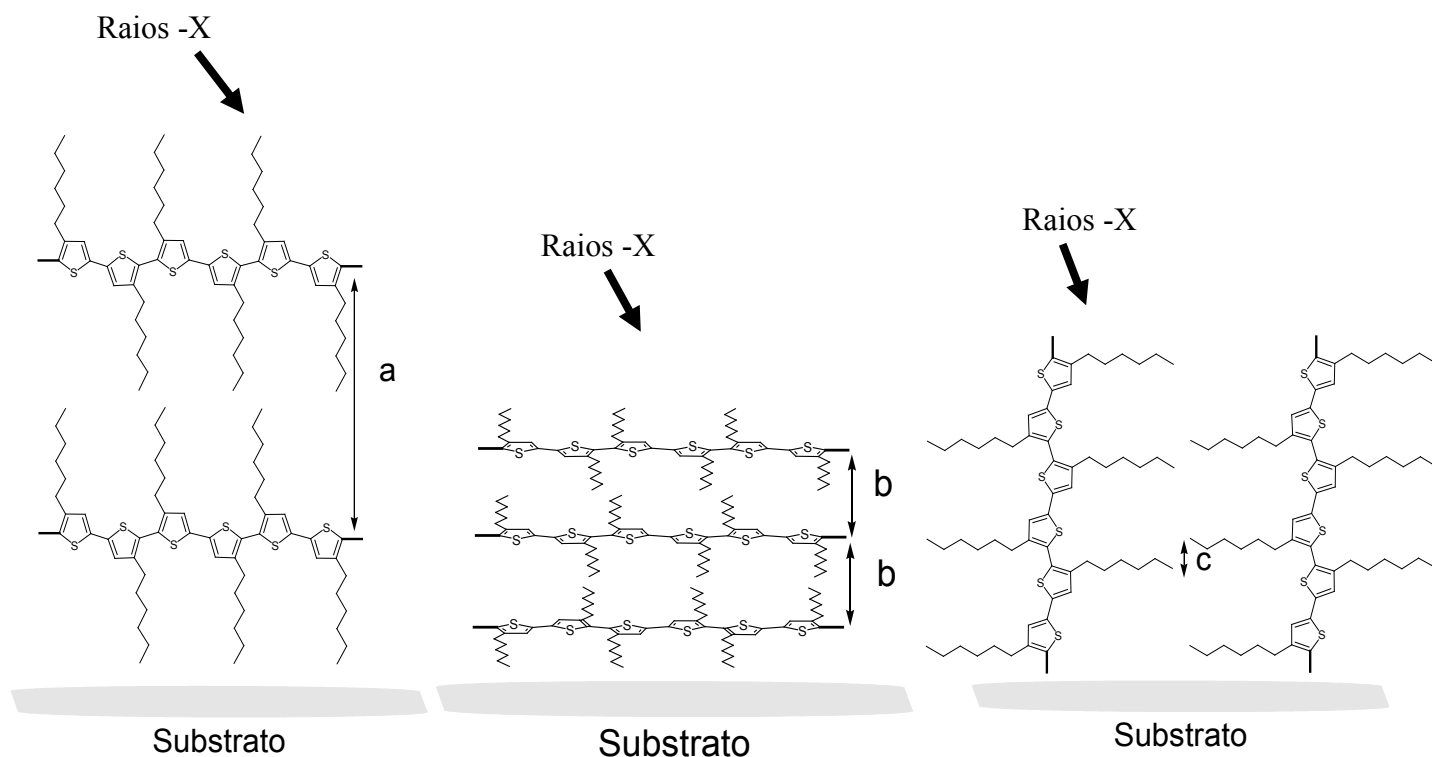
Os difratogramas de raios-X dos filmes são mostrados na Figura 23 e nesta observa-se a reflexão do plano (100) em um ângulo  $2\theta$  com um valor aproximado de  $5,36^\circ$ .



**Figura 23:** Difratogramas de raios-x: Em vermelho compósito com Np-Au; Em preto compósito sem Np-Au. No canto superior direito temos uma ampliação da reflexão a-(100). Os picos marcados em asterisco são reflexões sobrepostas de nanocristais de PCBM com o filme de ITO.

Esta reflexão corresponde ao espaçamento intercadeias do P3HT, onde a cadeia principal está orientada em paralelo com substrato enquanto os grupos laterais estão perpendiculares ao mesmo (eixo de orientação a-(100)) [108,109]. A Figura 24 ilustra outras possíveis orientações (planos b-(010) e c-(001)) que

as cadeias de P3HT poderiam assumir em relação ao substrato. Todavia as reflexões associadas a estes eixos não foram observadas no difratogramas.



**Figura 24:** Possíveis orientações que podem ser assumidas pelas cadeias de poli(3-hexiltiofeno) em relação ao substrato. Da esquerda para direita temos as orientações a-(100), b-(010) e c-(001) respectivamente.

Utilizando a lei de Bragg foi possível calcular este espaçamento ( $d$ ) sendo este igual a  $1,64 \pm 0,20$  nm tanto para ambos os filmes. Este valor está em plena concordância com os encontrados na literatura [110,111].

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

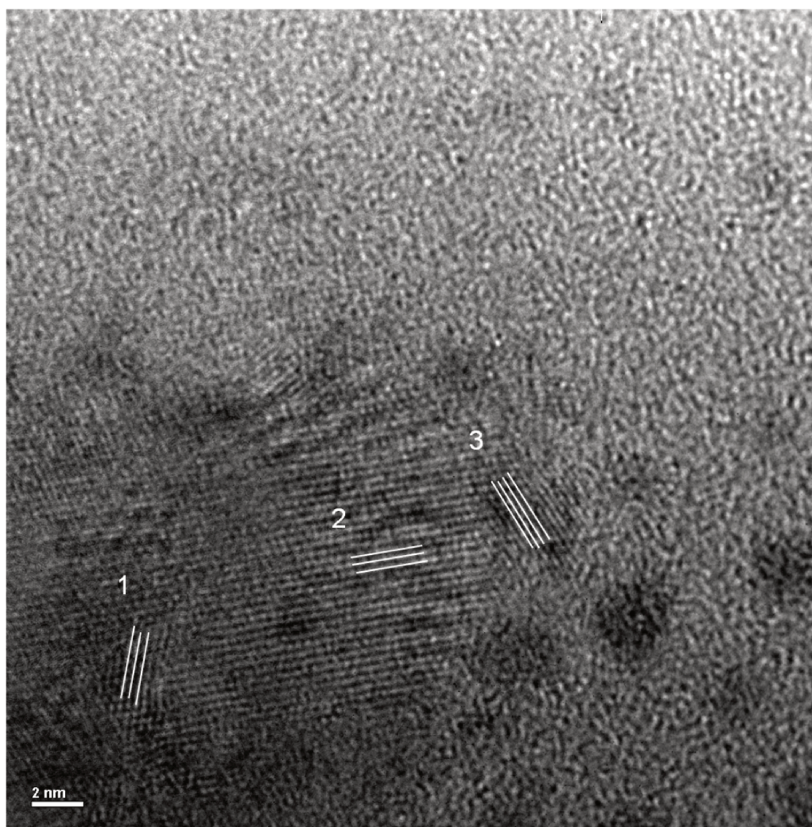
Equação 7

onde  $\theta$  equivale a  $2,68^\circ$ ,  $n$  é a ordem da interferência e  $\lambda$  igual a  $0,154$  nm.

A altura do pico  $2\theta$  é maior para o compósito que contém nanopartículas de ouro. É bem conhecido que a altura desta reflexão é proporcional ao tamanho dos nanodomínios cristalinos de P3HT [112,113]. Isto sugere um aumento da cristalinidade do polímero quando as nanopartículas de ouro são incorporadas ao compósito P3HT/PCBM. Dessa forma, os resultados de DRX mostram-se coerentes com os resultados obtidos por espectroscopia UV-Vis onde os resultados indicaram um maior ordenamento do P3HT.

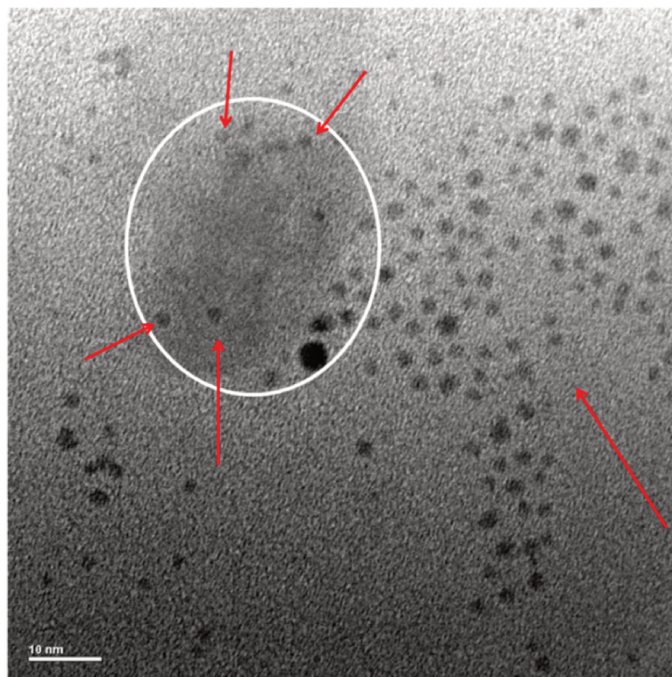
Os picos marcados com asteriscos com ângulos  $2\theta$  iguais a  $30^\circ$  e  $35^\circ$  com distâncias planares de 0,29 nm e 0,25 nm respectivamente correspondem as reflexões sobrepostas de nanocristais de PCBM (observados por HR-TEM) com reflexões do substrato ITO. Essas sobreposições de reflexões são comumente observadas quando se investiga cristalinidade de filmes finos com difratômetros convencionais [112,114]. Uma forma de minimizar a reflexão do ITO é obter o difratograma por incidência com ângulo rasante (GIDRX).

A microscopia eletrônica de transmissão resolve em espaço real a morfologia do compósito P3HT/PCBM/Np-Au. Na imagem da Figura 25 é claramente perceptível a visualização de domínios nanocristalinos de PCBM com orientações distintas. Os domínios nanocristalinos denominados na figura de 1, 2, 3 apresentam distâncias interplanares de 0,26, 0,28 e 0,19 nm respectivamente. As imagens obtidas no presente trabalho estão de acordo com M. Reyes-Reyes et al. [112] que também obteve imagens de domínios nanocristalinos de PCBM.



**Figura 25:** Imagens de HR-TEM de domínios nanocristalinos de PCBM. Regiões assinaladas com os números 1, 2 e 3 tornam mais evidentes orientações assumidas pelos nanocristais.

A Figura 26 exibe uma imagem da mesma região vista na Figura 25, entretanto com uma menor magnificação, sendo possível observar que as nanopartículas de ouro se encontram presentes tanto na matriz de P3HT quanto nos domínios nanocristalinos de PCBM. O tamanho deste nanocristal de PCBM está em torno de 40 nm.

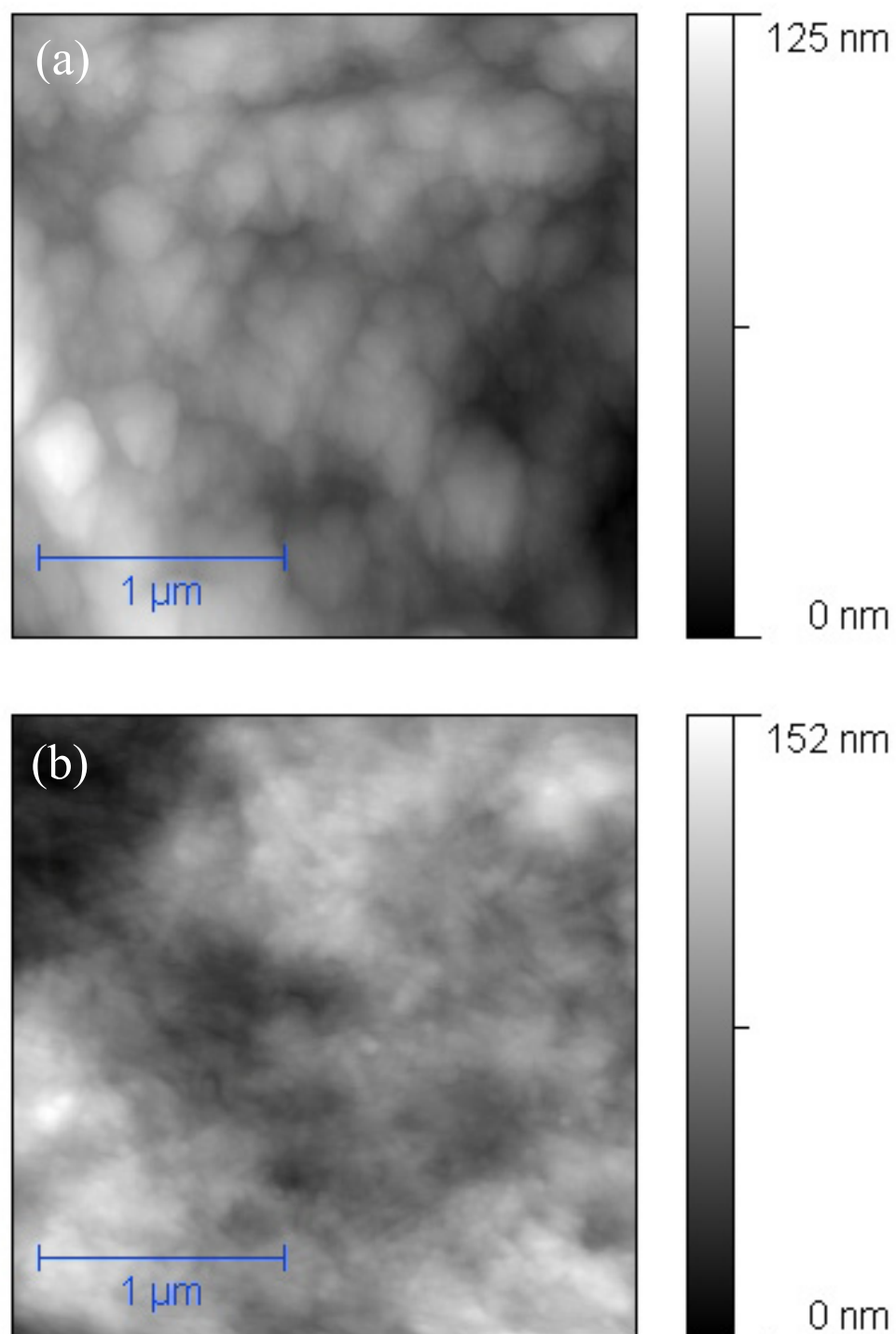


**Figura 26:** Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução. No círculo branco tem-se um nanocristal de PCBM e as setas vermelhas mostram as nanopartículas de ouro. A seta vermelha no canto direito indica para Np-Au na matriz de P3HT enquanto as setas vermelhas que apontam para dentro do círculo, mostram Np-Au em domínios nanocristalinos de PCBM.

#### 4.7.3. Microscopia de força atômica (AFM):

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) tem sido muito utilizada na investigação morfológica de compósitos de P3HT/PCBM [115,116]. A nanomorfologia dos filmes de P3HT/PCBM e P3HT/PCBM/Np-Au foi obtida no modo não contato e no modo de fase e são mostradas nas Figuras 27 e 28 respectivamente. A partir das imagens obtidas no modo não contato foi calculada a rugosidade rms ( $\sigma$ ) para os compósitos P3HT/PCBM e P3HT/PCBM/Np-Au o qual foram encontrados os valores de 21,5 e 26,4 nm respectivamente. O aumento da rugosidade superficial é uma evidência da auto-organização das cadeias de poli(3-hexiltiofeno) [106,117-119].



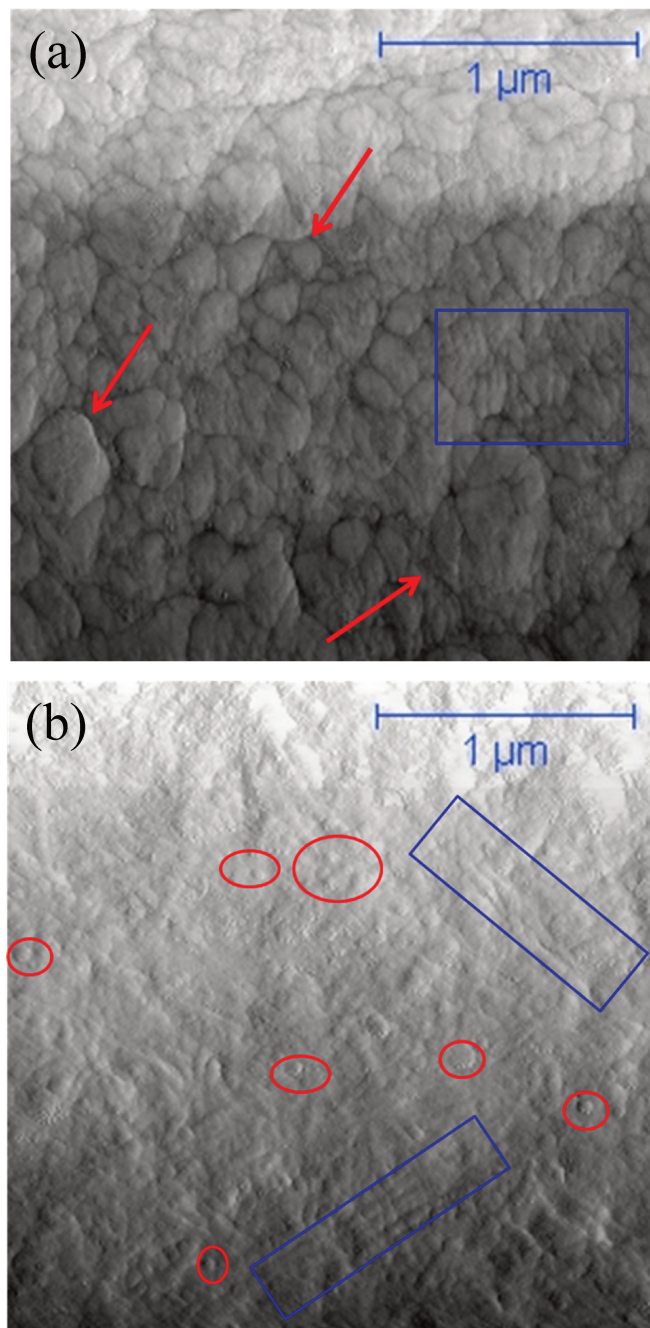


**Figura 27:** Topografia obtida no modo não contato; (a) Compósito P3HT/PCBM; (b) Compósito P3HT/PCBM/Np-Au.

Imagens de AFM obtidas no modo fase são muito versáteis para se para distinguir os componentes em um nanocompósito. Na imagem da figura 28a é possível observar a presença de aglomerados no compósito sem Np-Au. Este aglomerados provavelmente são da fase amorfa de poli(3-hexiltiofeno). Em alguns aglomerados (ver figura 28aa canto direito) é possível observar algumas estruturas fibrilares mais desordenadas que são provenientes da fase cristalina de P3HT.

Na Figura 28b apresenta a imagem do compósito com nanopartícula de ouro. Nesta observa-se uma estrutura altamente anisotrópica com a presença de fibrilas, que são interpretadas como sendo cristalitos de poli(3-hexiltiofeno) [120]. A observação destas fibrilas confirma a auto-organização das cadeias de P3HT o que é condizente com os resultados de DRX e UV-Vis discutidos anteriormente. Assumindo que a superfície das fibrilas de P3HT nos compósitos contendo nanopartículas tem a mesma orientação do *bulk*, então conjuntamente com os dados obtidos da difração de raios-X podemos indagar que os cristalitos observados nas imagens de AFM têm a orientação  $a$ -(100).

É possível ainda notar na imagem da Figura 28b nanoestrutura com dimensões da ordem 50 nm. Estas nanoestruturas são interpretadas como sendo possíveis nanocristais de PCBM. A base para esta interpretação corrobora com a observação deste nanocristais nas micrografias de HR-TEM, em que o nanocristal identificado possui dimensão de 40 nm.

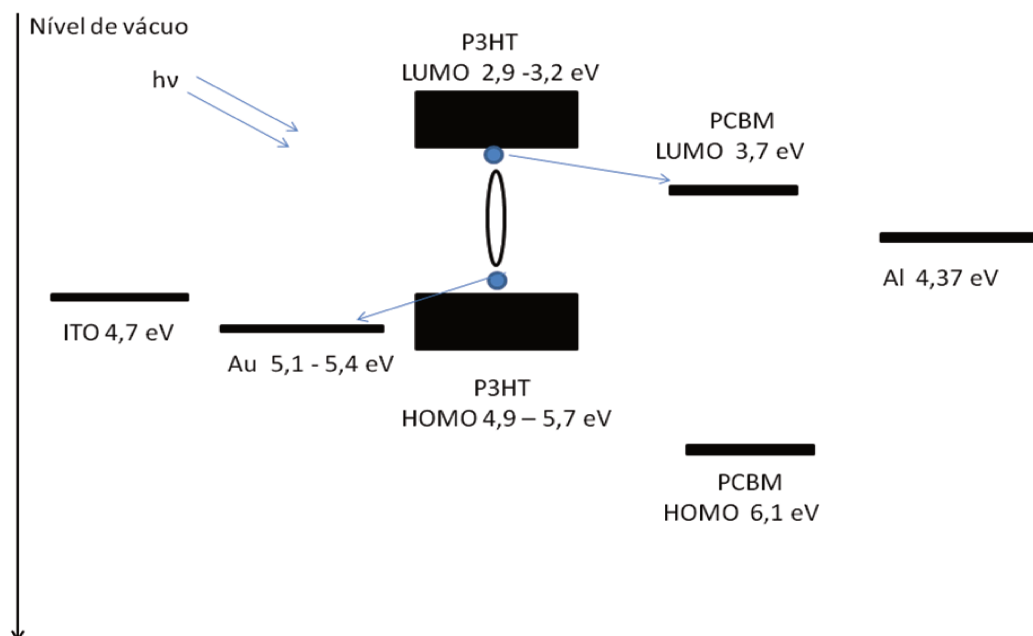


**Figura 28:** Topografia obtida no modo fase: (a) compósito P3HT/PCBM, as setas vermelhas apontam para os agregados de P3HT (fase amorfa) e o retângulo azul mostra estruturas fibrilares (cristalitos); (b) Compósito P3HT/PCBM/Np-Au, os círculos vermelhos indicam possivelmente nanocristais de PCBM enquanto que os retângulos azuis mostram estruturas cristalinas de P3HT.

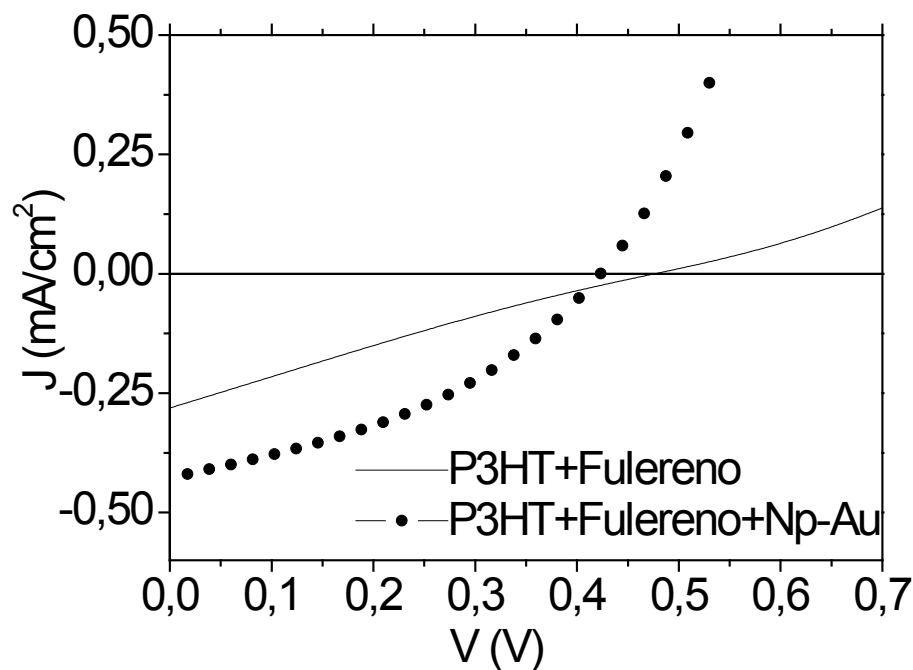
#### 4.8. Caracterização dos dispositivos fotovoltaicos com os compósitos P3HT/PCBM e P3HT/PCBM/Np-Au

A Figura 30 ilustra o gráfico de densidade de corrente versus potencial e a tabela 4 fornece os principais parâmetros extraídos desta curva. Nota-se um aumento em torno de 73 % na fotocorrente em relação ao dispositivo sem nanopartículas de Au. O intenso campo elétrico que surge na superfície das nanopartículas quando os plasmons são excitados, leva a um maior número de éxcitons dissociados [73-74,77-78]. Além de prover maior dissociação de éxcitons, as Np-Au provocam um aumento de cristalinidade das cadeias de P3HT. O aumento de cristalinidade do poli(3-hexiltiofeno) acarreta em um ganho na mobilidade de buracos [118]. Portanto o aumento no número de éxcitons dissociados conjuntamente com o aumento da mobilidade dos polarons do poli(3-hexiltiofeno) promoveram o aumento observado na fotocorrente.

O aumento da condutividade da camada ativa quando as nanopartículas de ouro são incorporadas no dispositivo também leva a um aumento no valor de fator de preenchimento (FF). Este se relaciona diretamente com a resistência em série do dispositivo, de forma que, quanto menor a resistência em série maior será o fator de preenchimento. A resistência em série do dispositivo com nanopartículas de Au é significativamente menor que o dispositivo sem nanopartículas de ouro. É bem conhecido que nanopartículas metálicas são condutoras e que o processo de transporte de cargas ocorre pelo mecanismo de “*hopping*” [121,122]. Então, as nanopartículas de ouro podem eventualmente atuar como condutoras de portadores de carga positiva (buracos), devido à proximidade do valor da função trabalho do ouro (5,1 -5,47 eV), com o HOMO do P3HT (4,9-5,3 eV) como ilustrado na Figura 29. As células solares montadas utilizando nanopartículas de ouro se mostraram cerca de 100% mais eficientes que os dispositivos sem nanopartículas.



**Figura 29:** Diagrama de energia para o dispositivo contendo nanopartículas de ouro. Após a incidência do fóton, é gerado um par elétron-buraco que se dissocia em portadores livres. O fulereno atua comoceptor de elétrons deixando um polaron positivo (buraco) na cadeia do poli(3-hexiltiofeno). O polaron pode ser transferido para o PEDOT;PSS (não mostrado na figura), mas pode também ser transferido para a nanopartícula de ouro e através de mecanismo de *hopping* a carga positiva pode ser transferida para o anodo (ITO).



**Figura 30:** Curvas J-V dos dispositivos fotovoltaicos sob intensidade de luz de 60 mW/cm<sup>2</sup>. Área ativa do dispositivo foi de 0,15 cm<sup>2</sup>.

**Tabela 4:** Parâmetros fotovoltaicos obtidos através da curva J-V para os dispositivos montados com e sem nanopartículas de Au.

|                                           | PCBM+P3HT | P3HT/PCBM/Np-Au |
|-------------------------------------------|-----------|-----------------|
| <b>J<sub>sc</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b> | 0,28      | 0,41            |
| <b>V<sub>oc</sub> (V)</b>                 | 0,48      | 0,44            |
| <b>FF (%)</b>                             | 22        | 38              |
| <b>R<sub>s</sub> (Ω)</b>                  | 2285      | 318             |
| <b>Eficiência (%)</b>                     | 0,05      | 0,12            |

## 5. Conclusões

Embora as etapas de funcionalização e caracterização dos SWCNT com cisteamina tenham sido realizadas com sucesso, resultando no material esperado, a adsorção física de moléculas de cisteamina reduziu drasticamente as propriedades eletrônicas dos nanotubos diminuindo o desempenho dos dispositivos fotovoltaicos montados com P3HT.

As imagens de HR-TEM indicaram uma forte agregação dos nanotubos de carbono mesmo após a tentativa de remoção da cisteamina adsorvida (com lavagens e tratamento térmico). Possivelmente, após a etapa de purificação os grupos sulfidrilas foram oxidados a grupos dissulfetos, levando a um sistema reticulado de nanotubos de carbono. Essa observação pode explicar o fato de os nanotubos de carbono da amostra pós-Nano-F terem sua solubilidade em solvente orgânico fortemente reduzida. A *performance* dos dispositivos fotovoltaicos montados com a amostra pós-Nano-F foi superior quando comparado com o dispositivo montado com a amostra sem purificação. No entanto, esperava-se que o desempenho do dispositivo construído com a amostra purificada fosse mais expressivo, o que não foi observado.

Nesse trabalho também observamos que a limpeza dos substratos e a utilização de uma sala limpa são extremamente importantes para a confecção de um dispositivo fotovoltaico nanoestruturado, uma vez que, as células solares montadas com P3HT/PCBM/Np-Au resultaram valores de fotocorrente e eficiência muito superiores. Todo o processo de limpeza ocorreu em uma sala limpa do Instituto de Física da Unicamp, onde os substratos receberam um tratamento adicional de plasma de O<sub>2</sub>. Observamos também que os dispositivos que empregaram uma tinta de prata condutora nos contatos apresentaram um desempenho muito superior em relação aos dispositivos montados sem esse contato.

Na segunda parte dessa Dissertação, observamos que a incorporação de nanopartículas de ouro no compósito P3HT/PCBM apresentou um efeito sinérgico de propriedades. As nanopartículas contribuíram para aumentar a condutividade do sistema P3HT/PCBM em geral e isso pôde ser observado pelo

aumento nos valores do fator de preenchimento (FF) (as nanopartículas atuam como transportador de buracos). Além disso, as nanopartículas contribuíram no aumento da dissociação excitônica (devido ao campo elétrico local) e também acresceram um maior grau de cristalinidade ao poli(3-hexiltiofeno). Esses últimos dois efeitos têm conseqüências no aumento observado dos valores de fotocorrente, porém é difícil saber exatamente o quanto cada um contribui. A melhora em todas essas propriedades implicou em um dispositivo 100% mais eficiente que o dispositivo montado sem nanopartículas de ouro.

## 6. Perspectivas

As nanopartículas de ouro sintetizadas e incorporadas no compósito P3HT/PCBM possuíam formato esférico e se mostraram um excelente material para ser incorporado em células orgânicas de heterojunção dispersa. Este evento abre possibilidades para a investigação de dispositivos montados utilizando nanopartículas de prata, ou até mesmo de ouro, porém agora explorando o efeito do formato dessas nanoestruturas no desempenho dos dispositivos.

Outro estudo extremamente promissor é a investigação de nanotubos de carbono de parede simples funcionalizado com nanopartículas de ouro ou de prata, integrando-os em células solares orgânicas. Tal estudo ainda se mostra inédito na comunidade científica. Sabemos que a parte mais complicada será ainda a obtenção de nanotubos de carbono dispersos. Provavelmente a integração de nanopartículas de metálicas em substituição ou conjuntamente com o PEDOT-PSS também poderá ser uma alternativa para a coleta mais eficiente de buracos. Inúmeras possibilidades existem quando o foco principal é arquitetar dispositivos fotovoltaicos plasmônicos.



## 7. Referências Bibliográficas

- 
- [1] [http://www.iea.org/Textbase/stats/graphresults.asp?COUNTRY\\_CODE=29](http://www.iea.org/Textbase/stats/graphresults.asp?COUNTRY_CODE=29), (Acessado online em 14/01/2009).
- [2] Jornal da Unicamp, ANO XXII, 419 **(2008)**.
- [3] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa and W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 17, 85 **(2009)**.
- [4] B. O'Regan and M. Grätzel *Nature* 353, 737 **(1991)**.
- [5] J. C. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* 11, **(2001)**.
- [6] B. A. Gregg, *J. Phys. Chem B*, 107, 4688, **(2003)**.
- [7] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* 19, 1924, **(2004)**.
- [8] S. Sun, Z. Fan, Y. Wang and J. Haliburton, *J. Mater. Sci.*, 40, 1429, **(2005)**.
- [9] I. W. Hwang, Shinuk Cho, J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, and A. J. Heeger *J. Appl. Phys.* 104, 033706 **(2008)**
- [10] S. R. Scully and M. D. McGehee, *J. Appl. Phys.*, 100, 34907, **(2006)**.
- [11] D. E. Markov, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom and A. B. Sieval, *Phys Rev. B*, 72, 45216, **(2005)**.
- [12] C. J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, and N. S. Sariciftci. *Organic Photovoltaics. Concepts and Realization*. Springer, Berlin, 1 edition, **(2003)**.
- [13] B. A. Gregg, S. G. Chen, and R. A. Cormier. *Chem. Mater.* 16, 4586 **(2004)**.
- [14] M. K. Riede "Identification and Analysis of Key Parameters in Organic Solar Cells", Tese de Doutorado. Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE), Freiburg im Breisgau, und am Freiburger Materialforschungszentrum (FMF), Freiburg im Breisgau (2006)
- [15] A. F. Nogueira, I. Montanari, J. Nelson, J. R. Durrant, C. Winder, and N. S. Sariciftci *Journal of Physical Chemistry B*, 107(7), 1567, **(2003)**
- [16] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 48, 183, **(1986)**.
- [17] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl, *Science*, 258, 1474, **(1992)**.

- 
- [18] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzatti, J. C. Hummelen and N. S. Sariciftci, *Chem. Phys. Lett.* 340, 232 **(2001)**.
- [19] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger, *Science*, 270 1789 **(1995)**.
- [20] A. C. Mayer, S. R. Scully, B. E. Hardin, M. W. Rowell and M. D. McGehee, *Materials Today* 10, 28, **(2007)**
- [21] S. R. Scully and M. D. McGehee, *J. Appl. Phys.* 100, 034907, **(2006)**
- [22] D. E. Markov, J. C. Hummelen, P. M. W. Blom and A. B. Sieval, *Phys. Rev. B* 72, 045216, **(2005)**.
- [23] G. Li. Shrotriya, V. Huang, J. Yao, Y. Moriarty, T. Emery, and K. Yang, *Nat Mater* 4, 4, **(2005)**
- [24] V. D. Mihailetschi, H. Xie, B. Boer, L. M. Popescu, J. C. Hummelen, and P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* 89, 012107 **(2006)**.
- [25] X. Yang and J. Loos, *Macromolecules* 40,1353, **(2007)**.
- [26] K. M. Coakley and M. D. McGehee, *Appl. Phys. Lett.* 83, 3380, **(2003)**.
- [27] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally and P. Yang, *Nat. Mater.* 4, 455, **(2005)**.
- [28] P. Ravirajan, S. A. Haque, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, J. Nelson, *Adv. Funct. Mater.* 15, 609, **(2005)**
- [29] C. Goh, K. M. Coakley and M. D. McGehee, *Nano Lett.* 5, 1545, **(2005)**.
- [30] G.K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar and C. A. Grimes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90, 2011, **(2006)**.
- [31] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally and P. Yang, *Nat. Mater.*, 4, 455, **(2005)**.
- [32] S. Iijima, *Nature* 354, 56, **(1991)**
- [33] Y. Ando, X. Zhao, T. Sugai and M. Kumar, *Mater. Today* 7 (2004) 22
- [34] M. Terrones, A. Jorio, M. Endo, A. M. Rao, Y. A. Kim, T. Hayashi, H. Terrones, J.-C. Charlier, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Mater. Today* 7 (2004) 30
- [35] M. Terrones, *Int. Mater. Rev.* 49 (2004) 325

- 
- [36] H. Hou, J. J. Ge, D. H. Reneker and A. Greiner *Chem. Mater.* 17, 967, **(2005)**.
- [37] <http://students.chem.tue.nl/ifp03> - (acessado online em 25/11/2007)
- [38] S. Reich, C. Thomsen and J. Maultzsch, Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties, Wiley-VCH, Weinheim, **(2004)**.
- [39] Sgobba, G. M. A. Rahman and D. M. Guldi, Chemistry of carbon nanotubes, *American Scientific Publishers*, 0000, **(2006)**
- [40] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov and W. A. de Heer, *Science*, 297, 787, **(2002)**.
- [41] N. A. Kotov, A. A. Mamedov, D. M. Guldi, M. Prato, J. Wickstedand and A. Hirsch, *PMSE Prepr.* 90, 325, **(2004)**.
- [42] F. Cataldo, *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* 10, 293, **(2002)**
- [43] E. Kymakis, E Koudoumas, I Franghiadakis and G A J Amaratunga *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39, **(2006)**
- [44] E. Kymakis, I. Alexandrou and G. A. J. Amaratunga, *J. Appl. Phys.* 93, 1764E, **(2003)**
- [45] S. Chaudhary, H. Lu, A. M. Müller, C. J. Bardeen and M. Ozkan, *Nano Lett.*, 7, 1973, **(2007)**.
- [46] S.Berson, R. Bettignies, S. Bailly, S. Guillerez, and B. Joussetme *Adv. Funct. Mater.* 17, 3363, **(2007)**
- [47] M. C. Wua, Y. Y. Lin, S. Chen , H. C. Liao, Y. J. Wua, C.W. Chen, Y. F. Chen and W.F.Su, *Chem. Phys. Lett.* 468, 64, **(2009)**
- [48] A. F. Nogueira, B. S. Lomba, M. A. Soto-Oviedo, C. R. D. Correia, P. Corio, C. A. Furtado and I. A . J .Hummelgen. *Phys. Chem. C*, 111, 18431, **(2007)**.
- [49] D. Baskaran, J. W Mays, X. P. Zhang and M. S Bratcher. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 6916, **(2005)**.
- [50] M. D. Guldi, G. M. A. Rahman, F. Zerbetto and M. Prato. *Acc. Chem. Res.* 38, 871, **(2005)**.
- [51] M. D Guldi, G. M. A. Rahman, N.Jux, N.Tagmatarchis, M. Prato and W. Angew. *Chem. Int. Ed.*, **43**, 5526, **(2004)**.

- 
- [52] M. D. Guldi, G. M. A. Rahman, M. Prato, N. Jux, S. Qin and W. Angew. *Chem. Int. Ed.*, 44, 2015, **(2005)**.
- [53] M. Álvaro, P. Atienzar, P. J. L. De la Cruz, Delgado, V. Troiani, H. Garcia, F. Langa, A. Palkar and L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 6626, **(2006)**.
- [54] B. Ballesteros, G. De la Torre, C. Ehli, G. M. Aminur, F. Agullo-Rueda, M. D. Guldi and T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 5061, **(2007)**.
- [55] C. Cioffi, S. Campidelli, C. Sooambar, M. Marcaccio, G. Marcolongo, M. Meneghetti, D. Paolucci, F. Paolucci, C. Ehli, G. M. Aminur, V. Sgobba, D. M. Guldi and M. Prato. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 3938, **(2007)**.
- [56] J. van de Lagemaat, T. M. Barnes, G. Rumbles, S. E. Shaheen, T. J. Coutts, C. Weeks, I. Levitsky, J. Peltola and P. Glatkowski, *Appl. Phys. Lett.* 88, 233503, **(2006)**.
- [57] N. Saran, K. Parikh, D.-S. Suh, E. Munoz, H. Kolla and S. K. Manohar, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 4462, **(2004)**.
- [58] A. Du Pasquier, H. E. Unalan, A. Kanwal, S. Miller and M. Chhowalla, *Appl. Phys. Lett.* 87, 203511, **(2005)**.
- [59] K. Kim and D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* 87, 203113, **(2005)**.
- [60] M. Park, B. D. Chin, J. Yu, M. Chun and S. Han. *J. Ind. Eng. Chem.* 14, 382, **(2008)**.
- [61] A. J. Morfa, K. L. Rowlen, T. H. Reilly III, M. J. Romero, and J. v. d. Lagemaatb, *Appl. Phys. Lett.* 92, 013504, **(2008)**.
- [62] L. M. Liz-Marzán, *Mater. Today*, 7, 26, **(2004)**.
- [63] J. R. Sambles, G. W. Bradbery, and F. Z. Yang, *Contemp. Phys.* 32, 173 **(1991)**.
- [64] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer-Verlag, Berlin **(1996)**.
- [65] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles* Wiley-Interscience, New York, **(1983)**.
- [66] G. P. Wang, Y. Yi, and W. Lin *J. Opt. Soc. Am. B*, 21, 3, 554, **(2004)**.
- [67] V. Zaporozhchenko, R. Podschun, U. Schürmann, A. Kulkarni, and F. Faupel. *Nanotech.* 17, 19, 4904, **(2006)**.

- 
- [68] C. C. You, O. R. Miranda, B. Gider, P. S. Ghosh, I. B. Kim, B. Erdogan, S. A. Krovi, U. H. F. Bunz, and V. M. Rotello. *Nature Nanotech.* 2, 318, **(2007)**.
- [69] W. L. Barnes<sup>1</sup>, A. Dereux and T. W. Ebbesen, *Nature*, 424, **(2003)**.
- [70] Dutra R.F. M. R. Kelly and L. T. Kubota. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 43, 1744, **(2007)**.
- [71] R. F. Dutra and L.T. Kubota. *Clin. Chim. Acta*, 376, 114, **(2007)**.
- [72] A. Henglein. *J. Phys. Chem.* 97, 5457, **(1993)**.
- [73] D. M. Schaadt, B. Feng and E. T. Yu, *Appl. Phys. Lett.* 86, 063106, **(2005)**
- [74] O. Stenzel, A. Stendal, K. Voigtsberger and C. Vonborczyskowski, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 37, 337, **(1995)**.
- [75] M. Westphalen, U. Kreibig, J. Rostalski, H. Luth and D. Meissner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61, 97, **(2000)**
- [76] B. P. Rand, P. Peumans and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* 96, 7519, **(2004)**
- [77] J. K. Mapel, K. Celebi, M. Sing and M. A. Baldo *Appl. Phys. Lett.* 90, 121102 (2007)
- [78] C. Hägglund, M. Zäch, and B. Kasemo, *Appl. Phys. Lett.* 92, 013113, **(2008)**.
- [79] S. S. Kim, S. Na, J. Jo, D. Kim and Y. Chae. *Appl. Phys. Lett.* 93, 073307 **(2008)**
- [80] P. R. Somani, S. P. Somani, and M. Umeno *Appl. Phys. Lett.* 93, 033315 **(2008)**.
- [81] J. Liu, A. G. Rinzler, H. J. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, L. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Science* 280, 1253, **(1998)**.
- [82] K. Araki, E. Mizuguchi, H. Tanaka and T. Ogawa, *J. Nanosci. Nanotech.*, 6, 3, 708, **(2006)**.
- [83] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba, *Synth. Met.* 103, 2555, **(1999)**.
- [84] M. Milnera, J. Kurti, M. Hulman and H. Kuzmany *Phys. Rev. Lett.* 84, 1324, **(2000)**.
- [85] U. Dettlaff-Weglikowska, V. Skakalova, J. Meyer, J. Cech, B. G. Mueller and S. Roth *Curr. Appl. Phys.* 7, 42, **(2007)**.

- 
- [86] Z. Chen, W. Thiel and A. Hirsch *Chem. Phys. Chem.* 4, 93, **(2003)**.
- [87] U. J. Kim, C. A. Furtado, X. Liu, G. Chen, and P. C. Eklund *J. Am. Chem. Soc.*, 127,15437, **(2005)**.
- [88] A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus; *New J. Phys.*, 5, 139 **(2003)**
- [89] S.D.M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito and K. Kneipp *Phys. Rev. B* 63 155414 **(2001)**
- [90] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P.E. Sobol and K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, MN, **(1992)**
- [91] H. Ago, T. Kugler, F. Cacialli, W. R. Salaneck, M.S. P. Shaffer, A. H. Windle and R. H. Friend; *J. Phys. Chem. B* 103, 8116, **(1999)**.
- [92] S. E. Baker, W. Cai, T. L. Lasseter, K. P. Weidkamp and R. J. Hamers, *Nano Lett.* 12, 1413, **(2002)**.
- [93] C. Vericat, M. E. Vela, G. Andreassen, and R. C. Salvarezza, *Langmuir* 17 4919, **(2001)**
- [94] A. Ulman L. S. O. Johansson K. Heister, M. Zharnikov and M. Grunze *Langmuir*, 17, 8, **(2001)**.
- [95] J. Liu, A.G. Rinzler, H.J. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, A. Lu, T. L. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.S. Shon, T.R. Lee, D.T. Colbert and R.E. Smalley, *Science*, 280, 1253 **(1998)**.
- [96] H. Hu, B. Zhao, M. E. Itkis and R. C. Haddon *J. Phys. Chem. B* 107, 13838 **(2003)**.
- [97] U. Dettlaff-Weglikowska, J. Benoit, P. Chiu, R. Graupner, S. Lebedkin and S. Roth *Curr. Appl. Phys.*, 2, 497 **(2002)**
- [98] D. Chattopadhyay, I. Galeska and F. Papadimitrakopoulos *J. Am. Chem. Soc.* 125, 3370, **(2003)**.
- [99] G. Gabriel, G. Sauthier, J. Fraxedas, M. Moreno-Manás, M. T. Martínez, C. Tiravittles and J. Casabo, *Carbon*, 44, 1891, **(2006)**

- 
- [100] E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, J. G. Banuelos, J. M. Saniger-Blesa, V. A. Pokrovskiy, T. Y. Gromovoy, A. V. Mischanchuk and B. G. Mischanchuk, *J. Phys. Chem. B* 106, 1588, **(2002)**.
- [101] J. Kong and H. Dai, *J. Phys. Chem. B* 105, 2890, **(2001)**.
- [102] S. Kazaoui. N. Minami, III Conferencia internacional *Adv. Matter.* Tokyo, **(1993)**.
- [103] D. Chirvase, J. Parisi, J. C. Hummelen, and V. Dyakonov, *Nanotechnology* 15, 1317, **(2004)**.
- [104] J. Peet, C. Soci, R. C. Coffin, T. Q. Nguyen, A. Mikhailovsky, D. Moses, and G. C. Bazan, *Appl. Phys. Lett.* 89, 252105, **(2006)**
- [105] I. Hwang, S. Cho, J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. M., and Alan J. Heeger *J. Appl. Phys.* 104, 033706 **(2008)**
- [106] Y. Zhao, X. Guo, Z. Xie, Y. Qu, Y. Geng, L. Wang *J. Appl. Polym. Sci.* 111, 1799, **(2009)**
- [107] C. W. Chu, H. Yang, W. J. Hou, J. Huang, G. Li and Y. Yang *Appl. Phys. Lett.* **92**, 103306, **(2008)**
- [108] T. J Prosa and M. J. Winokur, *Macromolecules*, 25, 4364, **(1992)**
- [109] U. Zhokhavets, T. Erb, H. Hoppe, G. Gobsch, and N. S. Sariciftci, *Thin Solid Films*, 496, 679, **(2006)**
- [110] T. Erb, S. raleva, U. Zhokhavets, G. Gobsch, B.Sühn, M. Spode and O. Ambacher, *Thin Solid Films* 450, 97, **(2004)**
- [111] K.E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, M. Guldstein, C. Streinsland, O. Flornes, C. Fagermo, T. M. Seeberg, L. A. A. Pettersson, O.Inganäs, R. Feidenhans'l and S. Ferrer, *Macromolecules* 25, 4364, **(1992)**
- [112] M. Reyes-Reyes, R. López-Sandoval , J. Arenas-Alatorre , R. Garibay-Alonso, D.L. Carroll and A. Lastras-Martinez *Thin Solid Films* 516, 52, **(2007)**
- [113] T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. Stühn, P. Schilinsky, C. Waldauf and C.J. Brabec, *Adv. Funct. Mater.* 15, 193, **(2005)**
- [114] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee and A.J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* 15, 1617, **(2005)**.

- 
- [115] L. H. Nguyen, H. Hoppe, T. Erb, S. Günes, G. Gobsch and N. Serdar Sariciftci, *Adv. Funct. Mater* 17, 1071, **(2007)**.
- [116] H. Hoppe, M. Niggemann, C. Winder, J. Kraut, R. Hiesgen, A. Hinsch, D. Meissner and N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* 14, 1005, **(2004)**.
- [117] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, and Y. Yang, *J. Appl. Phys.* 98, 043704 **(2005)**
- [118] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery and Y. Yang, *Nat Mater.*, 4, 864, **(2005)**
- [119] Y. Zhao, Z. Xie, Y. Qu, Y. Geng, and L. Wang *Appl. Phys. Lett.* 90, 043504 **(2007)**.
- [120] S. Hugger R. Thomann, T. Heinzl and T. Thurn-Albrecht, *Colloid Polym. Sci.* 282: 932 **(2004)**
- [121] F. P. Zamborini, M. C. Leopold, J. F. Hicks, P. J. Kulesza, M. A. Malik and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 8958 **(2002)**.
- [122] W. P. Wuelfing, S. J. Green, J. J. Pietron, D.E. Cliffel and R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 11465 **(2000)**.