

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LÍLIAN DE OLIVEIRA DE ANTONI

**Nanopartículas de Ouro Empregadas no Desenvolvimento de
Célula Solar Orgânica de Alta Eficiência**

Porto Alegre, 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LÍLIAN DE OLIVEIRA DE ANTONI

**Nanopartículas de Ouro Empregadas no Desenvolvimento de
Célula Solar Orgânica de Alta Eficiência**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos
Orientador

Porto Alegre, 2012

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Luiz Paulo e Maria Amélia, pelo incentivo que sempre me deram e pela dedicação que sempre tiveram comigo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcos José Leite Santos pela oportunidade de ser orientada, pela dedicação e pela preocupação em sempre me transmitir conhecimento.

Ao Jesum Fernandes pelas imagens de MET e por inúmeras ajudas.

Ao Dario Eberhardt pelas deposições de Alumínio.

Aos amigos que sempre me apoiaram e me incentivaram.

Aos amigos do laboratório K108.

Aos professores do IQ por compartilharem seu conhecimento.

À CNPQ, pelo apoio.

RESUMO

Este trabalho de conclusão de curso teve como objetivo principal estudar os efeitos de materiais plasmônicos na estabilidade e eficiência de células solares orgânicas. O material plasmônico utilizado neste trabalho foi nanopartículas de ouro sintetizadas a partir da redução de sal de ouro. Para avaliação do efeito do material plasmônico, dois sistemas foram estudados: i) a base de P3HT/PCBM/PEDOT:PSS e ii) contendo os mesmos materiais e também nanopartículas de ouro P3HT/PCBM/PEDOT:PSS/Au. Para simplificar usaremos somente P3HT/PCBM e P3HT/PCBM/Au. As propriedades ópticas e estruturais dos materiais foram investigadas por espectroscopia UV-vis e de infravermelho e as propriedades morfológicas e elétricas foram investigadas por microscopia eletrônica de transmissão e curvas de corrente *versus* potencial. Durante as análises observou-se que as nanopartículas não parecem influenciar a estabilidade dos materiais que compõem o dispositivo, logo não afeta a vida útil do dispositivo. Contudo um resultado muito interessante foi observado para os cálculos de eficiência. A partir dos parâmetros elétricos da célula foi observado que a eficiência da célula contendo material plasmônico é mais de 100% maior que do dispositivo padrão.

Palavras chave: Célular solar orgânica; Material Plasmônico; plasmons de superfície; P3HT; PCBM; PEDOT:PSS; Nanopartículas de ouro; estabilidade; eficiência

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema mostrando a evolução da estrutura de bandas de um polímero condutor através do processo óxido-redução.....	15
Figura 2. Estrutura de alguns polímeros condutores e suas respectivas condutividades eletrônicas (valores aproximados).....	16
Figura 3. Estrutura de um dispositivo fotovoltaico.	17
Figura 4. Diagrama de energia de um dispositivo baseado na heterojunção de um doador e um receptor de elétrons, contendo os processos de geração, dissociação na interface e transporte até os respectivos contatos (Coutinho, D.J., 2011).....	19
Figura 5. Exemplo de curva de IV e os parâmetros da cela.	22
Figura 6. Espectro eletromagnético.....	23
Figura 7. Estruturas do monômero do P3HT (a), PCBM (b) e PEDOT:PSS, sendo a esquerda o monômero do PEDOT e a direita o monômero do PSS (c).	25
Figura 8. Esquemas mostrando um dispositivo fotovoltaico orgânico, sem nanopartículas de ouro (esquerda) e com nanopartículas de ouro (direita).	28
Figura 9. Espectro UV-Vis dos filmes de PCBM, nanopartículas de ouro e P3HT.	31
Figura 10. Espectro de absorção dos filmes de PCBM, nanopartículas de ouro e P3HT.	32
Figura 11. (esquerda) Micrografia obtida por MET da amostra de nanopartículas de ouro. (direita) gráfico mostrando a distribuição de tamanho das nanopartículas.	33
Figura 12. Espectros de UV-Vis dos filmes de P3HT sem nanopartícula (a), com nanopartícula (b) e a variação da absorbância em função do tempo no comprimento de onda 535 nm (c).....	34
Figura 13. Espectros de infravermelho do filme de PEDOT:PSS exposto a diferentes tempos de irradiação.	36
Figura 14. Espectros de infravermelho do filme de PCBM exposto a diferentes tempos de irradiação.	37

Figura 15. Espectros de infravermelho, na região de 2750 a 3000 cm^{-1} , obtido pelo modo ATR de amostras de P3HT puro, expostos a diferentes tempos de irradiação.....	37
Figura 16. Espectros de infravermelho, na região de 1400 a 1800 cm^{-1} , obtido pelo modo ATR de amostras de P3HT puro, expostos a diferentes tempos de irradiação.....	38
Figura 17. Mecanismo de oxidação da cadeia alquila lateral do P3HT e respectivos intervalos em que são encontrados na região do infravermelho.	40
Figura 18. Espectro de infravermelho obtido em modo ATR das amostras de P3HT contendo nanopartículas de ouro.....	41
Figura 19. Gráficos de intensidade dos modos vibracionais dos grupos alifáticos versus tempo de exposição (Figura 19a) e intensidade de grupos carbonila versus tempo de exposição (Figura 19b), obtidos de espectros mostrados nas Figuras 15, 16 e 18.	41
Figura 20. Curvas de corrente versus potencial para os dispositivos montados contendo P3HT/PCBM e P3HT/PCBM/Au.	42

LISTA DE SIGLAS

AM: *Air mass*

BC: Banda de condução

BV: Banda de valência

E_g : Energia da região de *gap*

FF: *Fill factor* (Fator de preenchimento)

FTIR/ATR: Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com módulo de reflexão total atenuada

HOMO: *Highest occupied molecular orbital* (Orbital molecular ocupado de maior energia)

I_{sc} : Corrente de curto-circuito

ITO: Óxido de estanho dopado com índio

LUMO: *Lowest unoccupied molecular orbital* (Orbital molecular desocupado de menor energia)

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

P3HT: Poli (3-hexiltiofeno-2,5-diil)

PCBM: [6,6]-fenil-C61-ácido butírico-metil éster

PEDOT:PSS: Poli (3,4-etilenodioxítiofeno)/Poli (estirenosulfonato)

SC: Semicondutor

SP: *Surface plasmon* (Plasmon de superfície)

Teflon: Politetrafluoretileno

UV-Vis: Ultravioleta visível

V_{oc} : Potencial de circuito aberto

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 CÉLULAS SOLARES	13
3.2 POLÍMEROS CONDUTORES	13
3.3 EFEITO FOTOVOLTAICO	16
3.4 CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS	17
3.5 RESSONÂNCIA DE PLASMON DE SUPERFÍCIE	19
3.5.1 Ressonância de plasmons de superfície aplicado a células solares 20	
3.6 CURVAS DE CORRENTE VERSUS POTENCIAL	21
3.7 ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS	22
3.8 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	24
4. METODOLOGIA	25
4.1 MATERIAIS	25
4.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO	26
4.3 OBTENÇÃO DOS FILMES PARA MEDIDAS DE ESTABILIDADE ÓPTICA E ESTRUTURAL	26
4.3.1 Filme de P3HT	26
4.3.2 Filme de PCBM	26
4.3.3 Filmes de PEDOT:PSS	27
4.3.4 Filme de nanopartículas de ouro	27
4.3.5 Filmes de P3HT/Nanopartículas de ouro	27
4.4 DECAPAGEM DO ITO	27
4.5 DISPOSITIVO PADRÃO / DISPOSITIVO COM NANOPARTÍCULAS DE OURO PARA CARACTERIZAÇÃO FOTOVOLTAICA	28
4.6 CARACTERIZAÇÃO DA CÉLULA FOTOVOLTAICA	28
4.6.1 Fotodegradação	29
4.6.2 Análise de espectroscopia no ultravioleta visível	29
4.6.3 Análise por espectroscopia de infravermelho	29

4.6.4	Curvas I x V	29
4.6.5	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	30
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1	ANÁLISE DE ABSORÇÃO DOS FILMES DE PCBM, P3HT E NANOPARTÍCULAS	31
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	33
5.3	CARACTERIZAÇÃO DA ESTABILIDADE POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-Vis	34
5.4	CARACTERIZAÇÃO DA ESTABILIDADE POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	35
5.5	CARACTERIZAÇÃO DOS PARÂMETROS ELÉTRICOS DOS DISPOSITIVOS	42
6.	CONCLUSÃO	45
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a população tem ficado cada vez mais consciente sobre os efeitos da poluição. Cientistas, organizações, governos e a população em geral têm criado iniciativas para uso consciente e responsável da energia. O aumento do controle sobre o uso da energia contida em combustíveis fósseis, somado ao desenvolvimento de fontes renováveis, são determinantes para frear a destruição do meio ambiente e possibilitar a recuperação do que já foi danificado.

Para garantir o crescimento econômico dos países, sem prejudicar o meio ambiente, tem-se investido em duas grandes ações: 1) exploração de energia de fontes renováveis que geram energia limpa como a energia solar, energia eólica e a energia geotérmica 2) conservação de energia, que deve ser praticada independente da energia ser produzida através de fontes renováveis ou não. Neste contexto, o uso de fontes renováveis para a geração de energia é um processo vital para garantir o bem estar das gerações futuras. Entre os tipos de fontes renováveis a geração de energia elétrica através de células solares é uma das tecnologias mais promissoras. De acordo com o Atlas Solarimétrico do Brasil, o país tem um grande potencial para a produção deste tipo de energia, apresentando insolação média anual superior a de muitos países da Europa, onde já existem usinas de energia solar em pleno funcionamento.

Os dispositivos fotovoltaicos de silício, que são atualmente os mais produzidos, possuem uma eficiência de fotoconversão de até 29%, porém são pesados, caros e, devido a seu alto custo, não são competitivos com outras fontes de energia. Portanto, o grande desafio nesta área é desenvolver dispositivos mais leves e principalmente de menor custo. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos apresentam um grande potencial para atingir estes objetivos, pois são leves, flexíveis, possuem baixo custo de produção e possibilitam a fabricação de dispositivos com grandes áreas. Porém, os dispositivos orgânicos ainda apresentam baixa eficiência de fotoconversão, cerca de 8%, e, por isso, existe a necessidade de incrementá-los com outros materiais a fim de suprir esta deficiência. No presente trabalho foram incorporados materiais plasmônicos aos

dispositivos fotovoltaicos orgânicos com o propósito de se obter sistemas mais eficientes.

2. OBJETIVOS

O desenvolvimento de células solares orgânicas de baixo custo, com alta eficiência de fotoconversão e longo tempo de vida tem sido o objetivo de muitos grupos de pesquisa. Como contribuição para esta linha de pesquisa, os objetivos deste trabalho foram:

- ✓ Estudo do efeito das nanopartículas metálicas na intensidade de absorção dos filmes de polímero conjugado e polímero conjugado/receptor de elétrons, devido à geração de plasmons de superfície.
- ✓ Estudo do efeito de nanopartículas metálicas na eficiência dos dispositivos, estimulado pelo plasmon gerado.
- ✓ Estudo do efeito de nanopartículas metálicas na estabilidade óptica e estrutural do polímero conjugado (Poli-3-hexiltiofeno) e do receptor de elétrons ([6,6]-fenil-C61-ácido butírico-metil éster).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica será abordada a importância de células solares, como também uma introdução do que são polímeros condutores, o funcionamento de uma célula solar através da explicação do efeito fotovoltaico, o que é uma célula solar orgânica, o que são plasmons de superfície e como esses podem ser empregados em células solares orgânicas. E como podemos caracterizar um dispositivo através de curvas de corrente *versus* potencial, por espectroscopia no UV-Vis e por espectroscopia na região do infravermelho.

3.1 CÉLULAS SOLARES

Existe um processo crescente de incentivo a busca de novas formas de energia, principalmente com foco na chamada “energia limpa”, ou seja, uma fonte energética renovável e ecologicamente correta. A energia solar satisfaz os requisitos de energia limpa e, portanto a geração energia através de processos fotovoltaicos tem sido uma das áreas de energia renovável que mais cresce no mundo.

Um dos fatores que impossibilitam o aumento da produção de energia fotovoltaica no mundo é o ainda elevado custo de produção, quando comparado a outras fontes de energia, com a energia fóssil ou nuclear. Contudo, com o advento da nanotecnologia, a descoberta e produção de novos materiais tem possibilitado, além de melhoras nas propriedades dos dispositivos, uma redução no custo de produção. Dentre as células solares mais promissoras, destacam-se os dispositivos fotovoltaicos orgânicos (Sariciftci, N.S.; Neugebauer, H.; Gunes, S. 2007), pois estes apresentam muitas vantagens em relação aos dispositivos de Silício, que são os mais comumente conhecidos.

3.2 POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros orgânicos foram inicialmente utilizados como isolantes elétricos (De Paoli, M. A.; Zoppi, R. A., 1993), até ser observado que o tratamento do poliacetileno com ácido ou base de Lewis, aumentava sua condutividade em

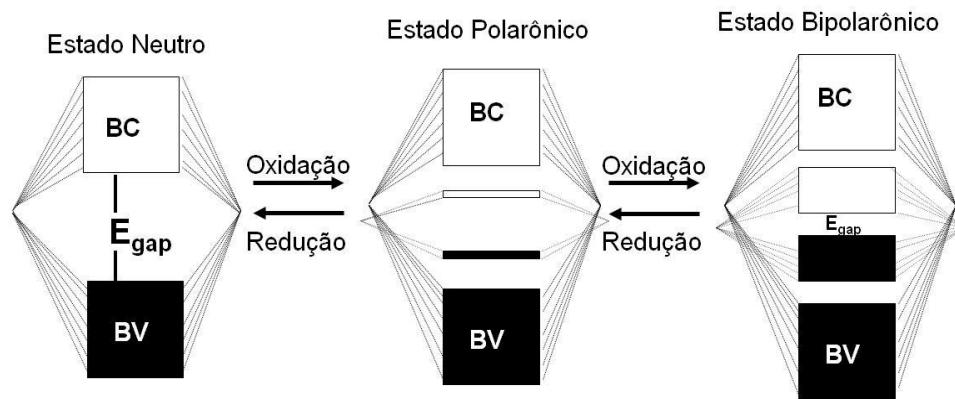
algumas ordens de grandeza (Shirakawa, H. *et al.*, 1977). Essa descoberta despertou grande interesse, devido a sua potencial utilização como semicondutor orgânico, dando início a uma grande linha de pesquisa envolvendo síntese, caracterização e aplicação de polímeros condutores. Esses polímeros possuem uma sequência de ligações duplas conjugadas na cadeia polimérica e passam de isolantes a condutores através de um processo de óxido-redução.

O modelo teórico usualmente empregado para explicar a condução elétrica através de um polímero intrinsecamente condutor é o modelo do *polaron/bipolaron*, que é formação de um cátion/dicátion radical através do processo de oxidação, onde a cadeia polimérica forma um cátion radical (*polaron*), produzindo uma perda da conjugação (Bredas, J. L.; Street, G.B., 1985).

Quando uma cadeia polimérica com ligações duplas conjugadas sofre oxidação, formando assim um *polaron*, há a formação de estados eletrônicos na banda de *gap*, também conhecida como zona proibida (zona de energia que se encontra entre o topo da banda de valência (BV) e o início da banda de condução (BC)), induzindo a formação de uma carga localizada. Esse estado ionizado pode ser estabilizado por uma distorção geométrica local (De Paoli, M. A.; Zoppi, R. A., 1993), induzindo a formação de estados eletrônicos na banda de *gap*, provocando um deslocamento energético acima da BV e abaixo da banda de condução BC (Brédas, J.L. *et al.*; 1984). A largura dessa região de *gap* (E_g), entre a BV e a BC, é o que determina as propriedades intrínsecas do material. Se um segundo elétron é retirado da cadeia polimérica, ocorre a formação de um dicátion (*bipolaron*). Esse conceito é mais aceito (Shirakawa, H. *et al.*, 1977), uma vez que assume-se que duas cargas estabilizam melhor a repulsão eletrônica gerada na cadeia polimérica.

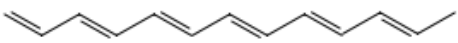
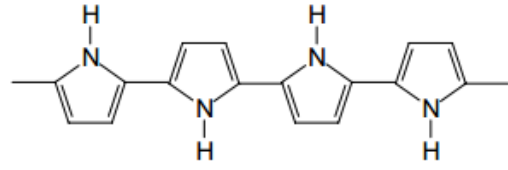
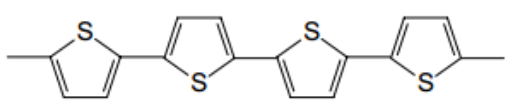
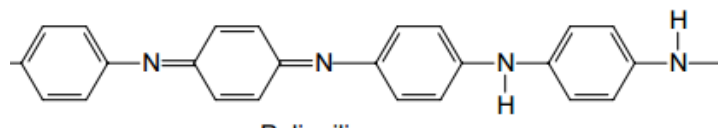
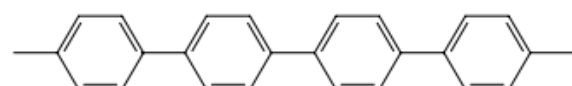
A Figura 1 mostra um esquema genérico da evolução da estrutura de bandas para um polímero condutor em diferentes níveis de polarização (dopagem).

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



Um polímero intrinsecamente condutor pode apresentar diferentes valores de condutividade, pois depende do material e do seu nível de dopagem. A Figura 2 apresenta a estrutura de alguns polímeros condutores mais comuns e suas respectivas condutividades no estado altamente dopado, segundo Kumar e Sharma, 1998.

Figura 2. Estrutura de alguns polímeros condutores e suas respectivas condutividades eletrônicas (valores aproximados).

<i>Polímero Intrinsecamente Condutor</i>	<i>Condutividade (S cm⁻¹)</i>
 Poli(trans-acetileno)	10 ⁵
 Polipirrol	600
 Politiofeno	200
 Polianilina	10 - 100
 Poli(p- fenileno)	500

3.3 EFEITO FOTOVOLTAICO

O funcionamento de uma célula solar é baseado na habilidade de materiais semicondutores converterem luz em eletricidade através do efeito fotovoltaico. Durante a conversão, a luz incidente gera portadores de cargas que são transportados e separados pela estrutura do dispositivo, produzindo corrente elétrica.

Quando a luz atinge a superfície da célula fotovoltaica, fótons com energia igual ou maior que a energia da banda de *gap* são absorvidos e interagem com os

elétrons da BV, promovendo-os para a BC, deixando para trás buracos na BV (orbitais vazios). A promoção de elétrons da BV para a BC gera um par elétron-buraco que cria um momento de dipolo, logo muitos desses elétrons se recombinam após certo tempo, que varia entre 10^{-2} e 10^{-8} s, enquanto outros atingem a junção do semiconductor e são separados pelo campo elétrico (Smart, L; Moore, E.; 1995).

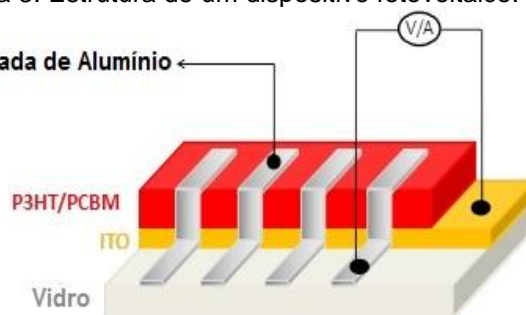
3.4 CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

As células solares orgânicas surgiram como uma alternativa na área de células solares, devido à possibilidade de fabricação de dispositivos de menor custo, flexíveis, utilizando filmes finos e com grandes áreas (Nunzi, J.M. 2002; Moliton, A.; Nunzi, J.M. 2006).

Dispositivos orgânicos com boa eficiência de fotoconversão têm sido obtidos com filmes híbridos de polímeros condutores e macromoléculas. Nestes sistemas, a separação da carga fotoinduzida é facilitada pela grande área interfacial entre doador e receptor, sendo que os filmes híbridos de poli(3-hexiltiofeno) e derivados de fulereno apresentam as maiores eficiências de fotoconversão (Sariciftci, N.S. *et. al.*, 1993; Li, G., 2005; Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Carroll, D.L., 2005).

O modelo mais simples de um dispositivo típico de estrutura sanduíche ânodo/material fotoativo/cátodo é mostrado na Figura 3.

Figura 3. Estrutura de um dispositivo fotovoltaico.

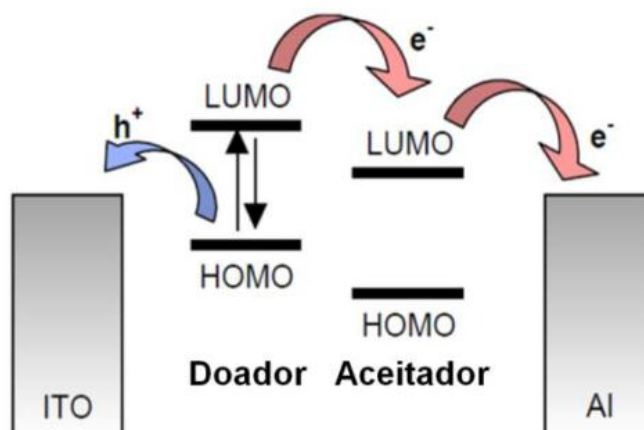


Um material com alta função trabalho (Φ_w), tipicamente ITO ($\Phi_w \sim 4,6$ eV) ou prata ($\Phi_w \sim 5,1$ eV), sendo obtido na forma de filme transparente, para que a emissão de luz da camada orgânica possa ser transmitida através do dispositivo, é depositado sobre um substrato de vidro funcionando como ânodo. O material fotoativo é então depositado como uma camada fina sobre a superfície do eletrodo através de vários métodos, sendo que o *spin-coating* (Kelly, M. J.; Weisbuch, C., 1986) é a técnica mais comumente utilizada para materiais poliméricos processáveis e deposição química de vapores, a técnica mais comum para materiais de baixa massa molar e/ou oligômeros (Sakakibara, Y. *et al.* 1993). Um metal de baixa função trabalho como Mg ($\Phi_w \sim 3,7$ eV) ou Ca ($\Phi_w \sim 2,9$ eV) ou Alumínio ($\Phi_w \sim 4,2$ eV) é então evaporado sobre o material fotoativo. Quando a luz incide sobre o material fotoativo, gerando um par elétron-buraco, os elétrons migram para o eletrodo com baixa função trabalho (ânodo) e buracos migram para o eletrodo com alta função trabalho (cátodo); estes portadores de carga se deslocam sob a ação do campo elétrico aplicado.

Como descrito anteriormente, quando ocorre a excitação de um elétron da BV para a BC do polímero, há uma probabilidade muito grande que os portadores de carga fotogerados se recombinem. Para minimizar os processos de recombinação, tem sido estudado heterojunções entre o material fotoativo e um receptor de elétrons. O PCBM apresenta alta afinidade eletrônica e funciona como um dissociador de carga, separando o par elétron-buraco. Quanto o elétron é excitado da BV para a BC do semiconductor, ele é transferido para o PCBM, desta forma os elétrons e os buracos migram por materiais diferentes, evitando a recombinação.

A Figura 4 mostra um diagrama de estados de energia, para uma heterojunção, onde é observado que o elétron fotogerado é transferido do polímero condutor para o receptor de elétrons e posteriormente, sob efeito do campo elétrico, este elétron migra em direção ao material com baixa função trabalho.

Figura 4. Diagrama de energia de um dispositivo baseado na heterojunção de um doador e um receptor de elétrons, contendo os processos de geração, dissociação na interface e transporte até os respectivos contatos (Coutinho, D.J., 2011).



Heterojunções com boa eficiência de dissociação de cargas são obtidas através da combinação de materiais com diferentes afinidades eletrônicas e potenciais de ionização. A dissociação do par elétron-buraco ocorre de forma que o elétron é transferido para o material com maior afinidade eletrônica e o buraco será aceito pelo material de menor potencial de ionização (Sariciftci, N.S.; Hoppe, H., 2004).

3.5 RESSONÂNCIA DE PLASMON DE SUPERFÍCIE

O Plasmon de Superfície (SP) é descrito como confinamento de campo eletromagnético que se propaga ao longo da superfície de um metal, podendo ser ouro, prata, etc. O SP é ativado quando a frequência da luz incidente entra em ressonância com a oscilação dos elétrons presentes na superfície do metal (Sambles, J.R.; Bradbery, G.W.; Yang, F.Z., 1991). Uma grande concentração do campo eletromagnético pode ser observada em nanopartículas e nanoestruturas metálicas. O comprimento de onda absorvido ou transmitido como resultado dos SPs pode ser controlado através do tamanho, forma, organização e propriedades dielétricas da nanoestrutura (Pohl, D.W., 2001; Bohren, C.F.; Huffman, D.R., 1981).

3.5.1 Ressonância de plasmons de superfície aplicado a células solares

A excitação de plasmons de superfície em filmes finos metálicos e filmes de nanopartículas metálicas têm sido empregados para aumentar a absorção de luz por moléculas próximas à superfície (Schaadt, D.M.; Feng, B.; Yu, E.T., 2005). O fenômeno tem sido aplicado em fotoluminescência (Lakowicz, J.R., 2005), espectroscopia Raman (Min, Q.; Santos, M.J.L. *et al.*, 2008), e mais recentemente, no desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos com alta eficiência de fotoconversão (Rand, B. P.; Peumans, P.; Forrest, S. R., 2004; Sabat, R.G; Santos, M.J.L.; Rochon, P., 2010).

O campo eletromagnético associado com os plasmons de superfície é capaz de se propagar dentro de materiais dielétricos até certa distância. Embora em metais o campo eletromagnético se estenda por poucos nanômetros, em semicondutores ele se estende por mais de 100 nm. Considerando os filmes de material fotoativo em células solares orgânicas com cerca de 100 nm de espessura são eficientes materiais absorvedores de luz, podemos concluir que plasmons de superfície penetram em todo o filme, e podem ser empregados na excitação de elétrons, melhorando a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos (Tvingstedt, K. *et al.*, 2007).

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

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

A partir destes efeitos espera-se que células solares contendo materiais plasmônicos apresentem maior eficiência quando comparadas as células convencionais (Schaadt, D.M.; Feng, B.; Yu, E.T., 2005; Derkacs, D. *et al.*, 2006).

3.6 CURVAS DE CORRENTE VERSUS POTENCIAL

As curvas de corrente *versus* potencial nos permite obter parâmetros como o potencial de circuito aberto (V_{oc}), corrente de curto circuito (I_{sc}), potência (em Watts) gerada pelo dispositivo, fator de preenchimento (FF) e eficiência (η).

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

$$P = V_{oc} \times I_{sc} \quad (\text{Equação 1})$$

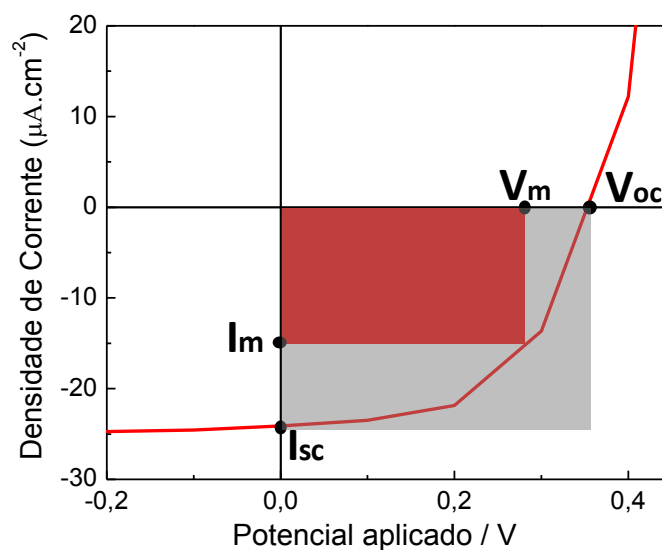
I_{sc} corresponde a uma condição de curto-circuito, onde a impedância é baixa e voltagem é zero. Em uma célula solar ideal esta é a corrente máxima produzida pela fotoexcitação dos elétrons. V_{oc} é observado quando não há fluxo de corrente através do dispositivo.

A potência real produzida pela célula é facilmente obtida através da equação (ver Figura 5):

$$P = V_m \times I_m \quad (\text{Equação 2})$$

O fator de preenchimento mede a qualidade da célula solar, é calculado medindo a potência máxima gerada pela célula e a potência teórica gerada pela célula ($V_{oc} \times I_{sc}$).

Figura 5. Exemplo de curva de IV e os parâmetros da célula.

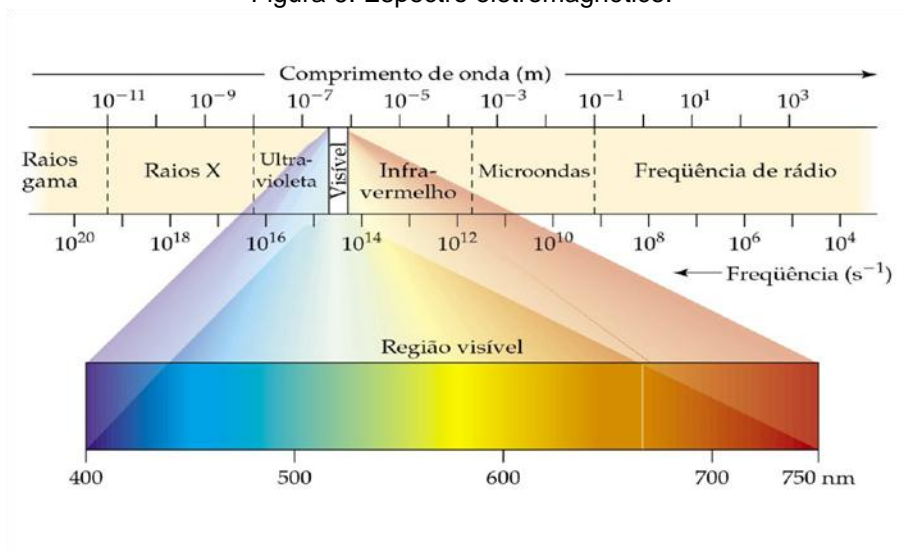


Quanto maior o FF, melhor a célula, ou seja, quanto mais quadrática a curva de $I \times V$, melhor a célula. A eficiência é simplesmente a razão entre a potência máxima gerada, pela potência da luz incidente.

3.7 ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS

Espectroscopia de absorção no UV-Vis consiste em monitorar a absorção da radiação eletromagnética na região de comprimento de onda entre 160-780 nm. A Figura 6 ilustra o espectro, o qual mostra o intervalo completo da radiação eletromagnética variando com o comprimento de onda. Podemos notar que a luz visível é uma porção muito pequena de todo o espectro.

Figura 6. Espectro eletromagnético.



A espectroscopia de absorção está baseada em medir a transmitância (T) ou a absorbância (A) de soluções contidas em células transparentes com caminho óptico b e ϵ é a absortividade característica de cada espécie. Conforme representado pela Equação 3, a concentração c de um analito absorvente está linearmente relacionada com a absorbância e .

$$A = -\log T = \log P_0/P = \epsilon bc \quad (\text{Equação 3})$$

Quando um feixe de luz branca (radiação policromática) atravessa uma solução, intensidade da luz transmitida (P) será menor que a intensidade da luz incidente (P_0), esta diminuição, característica da espécie absorvente presente na solução, ocorre mais intensamente em alguns comprimentos de onda.

Através do espectro de absorção de semicondutores, é possível se determinar a energia da banda de *gap* destes materiais. A energia de *gap* é determinada através de uma linha tangente ao lado de maior comprimento de onda do espectro.

3.8 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) consiste em registrar as frequências características devidas a interação de uma onda eletromagnética com as ligações químicas que constituem o material.

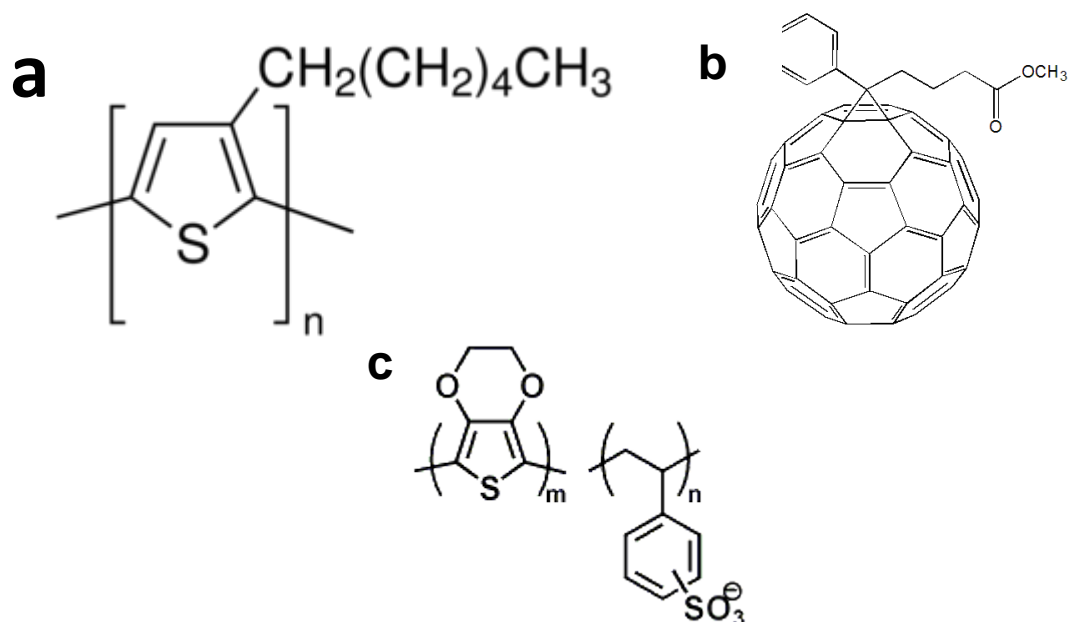
A radiação infravermelha, na faixa de $10000-100\text{ cm}^{-1}$, quando absorvida converte-se em energia de vibração molecular. O espectro apresenta uma série de bandas vibracionais que representa as diferentes energias vibracionais das ligações. As posições das bandas são dadas em números de onda (cm^{-1}), que variam de acordo com as massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos.

4. METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

Como cátodo da célula fotovoltaica foi usado uma lâmina de vidro já contendo um filme de ITO (óxido de estanho dopado com índio) (Delta Technologies). O polímero conjugado usado foi o Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) (Sigma-Aldrich), mais comumente chamado de P3HT, o qual foi usado neste trabalho para atuar como espécie absorvedora de luz, gerando os pares elétron-buraco, e doadora de elétrons para o receptor [6,6]-fenil-C61-ácido butírico-metil éster (Sigma-aldrich), mais comumente chamado de PCBM, o qual foi escolhido para ser utilizado por ser uma espécie aceptora de elétrons muito eficiente. Para aumentar a eficiência, foi utilizado o Poli (3,4-etilenodioxitiofeno) / Poli(estirenosulfonato) (Sigma-Aldrich), comumente chamado de PEDOT:PSS como injetor de buracos (Figura 7).

Figura 7. Estruturas do monômero do P3HT (a), PCBM (b) e PEDOT:PSS, sendo a esquerda o monômero do PEDOT e a direita o monômero do PSS (c).



4.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO

Foram preparados 100 mL de solução aquosa (água mili-Q) de 0,01% de solução de cloreto de Ouro (III) 99,99% (Aldrich) (solução 1) e 2,5 mL de solução aquosa de 1% de citrato de sódio (Sigma-Aldrich) (solução 2). As soluções 1 e 2 foram misturadas e colocadas em um sistema de refluxo em banho de óleo de silicone previamente aquecido a 120°C. Quando a mistura entrou em ebulição deixou-se por 10 minutos sob aquecimento e refluxo, durante este tempo houve a mudança de coloração da solução para vermelho, caracterizando a formação de nanopartículas do metal. (Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J., 1951; Zhu, T. *et al.*; 2003). A solução de nanopartículas foi concentrada por centrifugação a 10.000 rpm, durante 10 minutos usando um centrifuga Mini Spin Eppendorf.

4.3 OBTENÇÃO DOS FILMES PARA MEDIDAS DE ESTABILIDADE ÓPTICA E ESTRUTURAL

4.3.1 Filme de P3HT

Primeiramente, foi preparada uma solução contendo 5 mg de P3HT em 1 mL de clorofórmio 99+% (Sigma-Aldrich), que foi levada ao banho de ultrassom (Cleaner 40 kHz), por 30 minutos, para melhor dissolução. Os filmes foram obtidos por *drop casting*, que é o gotejamento da solução sobre o substrato e deixado o solvente evaporar. O restante do solvente foi removido em estufa à vácuo, durante duas horas, a 110°C.

4.3.2 Filme de PCBM

Foi preparada uma solução contendo 5 mg de PCBM em 1 mL de 1,2-diclorobenzeno 99% (Sigma-Aldrich) e levada ao ultrassom por 30 minutos. Os filmes foram obtidos por *drop casting* sobre o substrato e a remoção do solvente foi realizada em estufa à vácuo, durante duas horas, a 110°C.

4.3.3 Filmes de PEDOT:PSS

Filmes de PEDOT:PSS foram depositados por *drop casting*, sobre o substrato. A remoção do solvente e *annealing* do filme, foram realizados em estufa à vácuo, durante duas horas a 110°C. Os filmes secos foram removidos do substrato de Teflon®, para análise.

4.3.4 Filme de nanopartículas de ouro

O filme contendo nanopartículas de ouro foi obtido através da deposição por *drop casting*, de aproximadamente, 100 µL de solução de nanopartículas (descrita na seção 4.2). As amostras foram secas a temperatura ambiente, para se evitar o processo de coalescimento das nanopartículas.

4.3.5 Filmes de P3HT/Nanopartículas de ouro

O filme de P3HT (solução descrita na seção 4.3.1) foi depositado por *drop casting* sobre o filme de nanopartículas de ouro previamente depositado (como descrito na seção 4.3.4). A solução de P3HT foi depositada por *drop casting*.

4.4 DECAPAGEM DO ITO

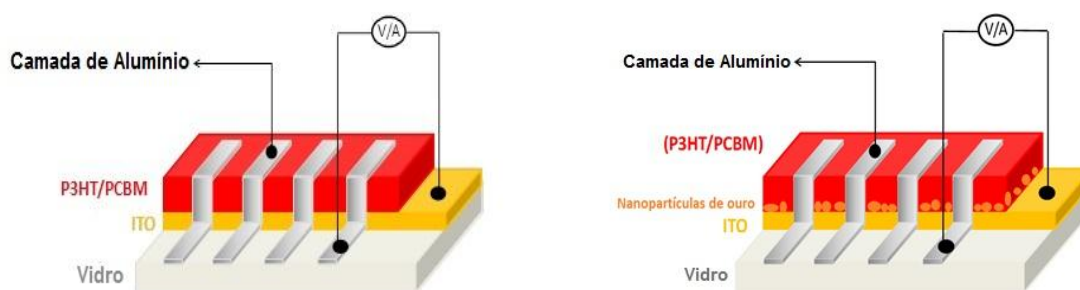
A decapagem do ITO sobre vidro é um processo de corrosão do material pela reação química do zinco com ácido clorídrico (HCl) resultando na formação de sais de estanho e índio que são solúveis e facilmente removíveis com água. Utilizando uma suspensão de zinco diluído em água. Esta suspensão foi espalhada sobre a superfície do ITO não protegido (a outra parte do substrato foi protegida com uma fita adesiva). Após 15 minutos, estando esta superfície seca, o substrato foi imerso em uma solução aquosa de HCl 1 mol/L, por 30 segundos. A reação do zinco com o HCl corrói a superfície do ITO não protegida. Com o auxílio de um bastão com algodão removeu-se o ITO com facilidade.

O substrato foi lavado com água Mili-Q e, posteriormente, submerso em acetona P.A. e submetido ao ultrassom para remoção da cola do adesivo, e então seco. Como resultado, uma superfície contendo uma região coberta com ITO e outra região decapada expondo a superfície do vidro.

4.5 DISPOSITIVO PADRÃO / DISPOSITIVO COM NANOPARTÍCULAS DE OURO PARA CARACTERIZAÇÃO FOTOVOLTAICA

Filmes de nanopartículas de ouro foram obtidos por *drop casting*, sobre ITO utilizando 100 μL de uma solução concentrada de nanopartículas (duas deposições). O filme de PEDOT:PSS foi depositado por *spin coating*, sobre o filme de nanopartículas. O sistema foi então colocado em estufa à vácuo por 110°C por 15 minutos, para *annealing*. Na próxima etapa para obtenção do filme de P3HT/PCBM foi preparada uma solução de 10 mg de P3HT e 10 mg de PCBM diluídos em 1 mL de 1,2-diclorobenzeno e levada ao ultrassom por uma hora. 150 μL da solução de P3HT/PCBM foi então depositada por *spin coating* sobre o filme de PEDOT:PSS. O sistema foi deixado em estufa à vácuo a 115°C por duas horas, para *annealing*. Na última etapa um filme de alumínio com cerca de 100 nm de espessura é depositado sobre os filmes, por *sputtering*.

Figura 8. Esquemas mostrando um dispositivo fotovoltaico orgânico, sem nanopartículas de ouro (esquerda) e com nanopartículas de ouro (direita).



4.6 CARACTERIZAÇÃO DA CÉLULA FOTOVOLTAICA

As nanopartículas de ouro sintetizadas foram caracterizadas por espectroscopia no UV-Vis e por microscopia eletrônica de transmissão (MET), com o propósito de confirmar o tamanho destas.

Para medidas de estabilidade óptica e estrutural, foi feita fotodegradação nos dispositivos com luz branca utilizando simulador solar. Após diferentes tempos de exposição a estabilidade óptica foi monitorada por espectroscopia no

UV-Vis e a estabilidade estrutural por espectroscopia no infravermelho. Os parâmetros elétricos do dispositivo puderam ser obtidos através de curvas I x V.

4.6.1 Fotodegradação

Para todas as análises envolvendo diferentes tempos de exposição, os filmes foram irradiados com luz policromática, por cinco períodos de 7 horas, utilizando-se uma lâmpada de Xenônio (300 W), o que equivale à exposição solar por 10, 20, 30, 40 e 50 dias (intensidade da radiação solar AM 1.5 é de 100 mW/cm²).

4.6.2 Análise de espectroscopia no ultravioleta visível

A caracterização óptica do filme foi realizada através de espectroscopia de UV-Vis. Os espectros da solução de nanopartículas de ouro e dos filmes de nanopartículas de ouro, P3HT e PCBM, depositados sobre lâminas de vidro, foram obtidos em modo de absorbância. Foi utilizado um espectrômetro UV-2450 *Shimadzu*.

4.6.3 Análise por espectroscopia de infravermelho

A caracterização estrutural dos filmes de P3HT, PCBM e PEDOT:PSS, foi realizada através da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), operando em modo de ATR (Reflexão total atenuada). Os espectros foram obtidos após diferentes tempos de exposição dos materiais a irradiação policromática. As medidas foram realizadas em um FTIR/ATR, com módulo de reflexão total atenuada, da *Bruker* modelo *alfa-P*.

4.6.4 Curvas I x V

Os parâmetros elétricos da cela foram obtidos através de curvas de corrente *versus* potencial em um intervalo de potencial entre -0,8 e +0,8 V. As medidas foram obtidas em um eletrômetro *Source Meter Keithley* modelo 2410. Durante as medidas os filmes foram irradiados com luz policromática, utilizando-

se uma lâmpada de Xenônio de 300 W, e a intensidade da luz foi ajustada para 100 mW.cm^{-2} .

4.6.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

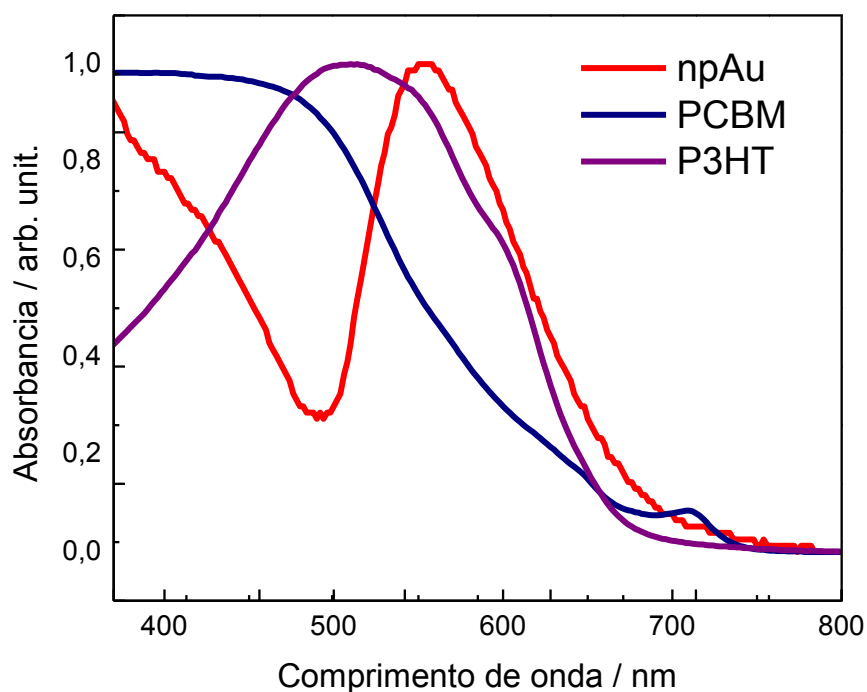
A caracterização morfológica das nanopartículas foi realizada através de MET. Uma pequena alíquota da solução concentrada de nanopartículas de ouro foi diluída em álcool isopropílico e então três gotas dessa solução foram pingadas sobre um *grid* de Cu com um filme de carbono de 400 mesh. A amostra foi analisada em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM1200 EXII operando a 80 kV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE DE ABSORÇÃO DOS FILMES DE PCBM, P3HT E NANOPARTÍCULAS

A Figura 9 mostra os espectros de UV-Vis normalizados, dos principais materiais que compõem o dispositivo. Os espectros foram obtidos em modo de absorbância. A figura mostra que o filme P3HT apresenta uma banda de absorção com máximo em cerca de 500 nm, que é atribuída a transição dos elétrons da banda de valência para um estado *polaron*. Esta banda de absorção é bem larga, sendo observada em toda a região do visível e apresenta uma diminuição brusca de intensidade nas regiões do infravermelho e ultravioleta. Este comportamento óptico do P3HT é ideal para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, uma vez que na região do visível a luz tem energia suficiente para excitar elétrons para a banda de condução, mas a alta energia em comprimentos de onda menores que 350 nm e a geração de fônons em comprimentos de onda maiores que 650 nm levam a degradação de material orgânico.

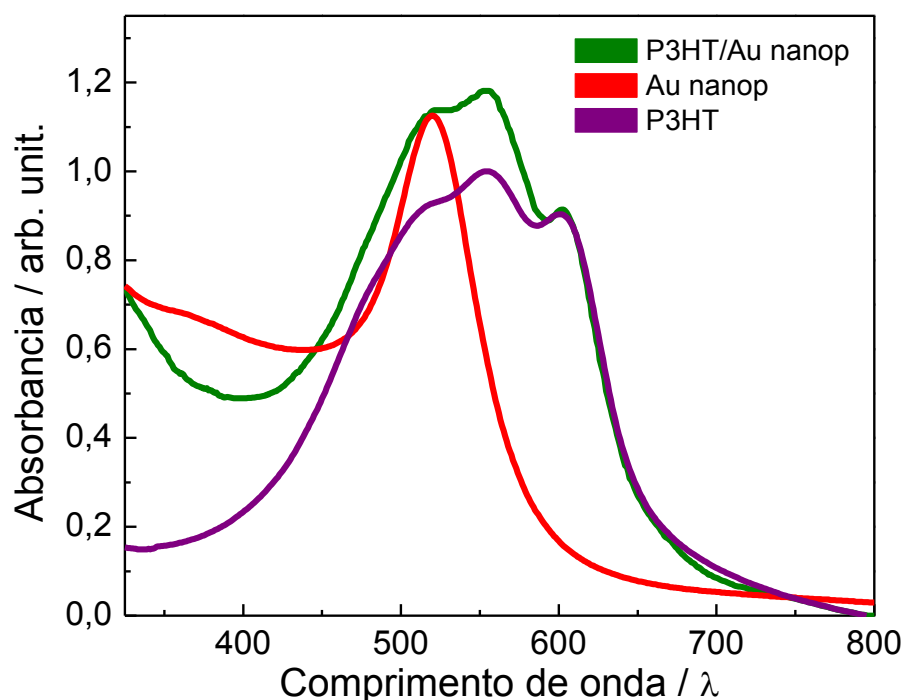
Figura 9. Espectro UV-Vis dos filmes de PCBM, nanopartículas de ouro e P3HT.



Podemos observar ainda que o PCBM apresenta absorção mais localizada na região do ultravioleta. Além disso, é observado através da Figura 9 que o espectro de absorção do filme de nanopartículas de ouro (máximo em 535 nm) está sobreposto ao espectro de absorção do P3HT. Esta sobreposição possibilita que os plasmons de superfície gerados pelas nanopartículas metálicas possam afetar o espectro de absorção do P3HT. Podemos observar ainda que o espectro do filme formado pelas nanopartículas de ouro apresenta apenas um máximo de absorção, que é um indício da formação de nanopartículas esféricas. É importante considerar que outras bandas plasmônicas podem não aparecer no intervalo de comprimento de onda mostrado, mas podem ser visíveis em outros comprimentos de onda. Portanto, para confirmar o formato das nanopartículas são necessárias micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, mostrados a seguir.

A Figura 10 mostra os espectros de UV-Vis dos filmes de P3HT, de nanopartículas de ouro e de P3HT contendo nanopartículas de ouro. Os espectros foram obtidos em modo de absorbância.

Figura 10. Espectro de absorção dos filmes de PCBM, nanopartículas de ouro e P3HT.

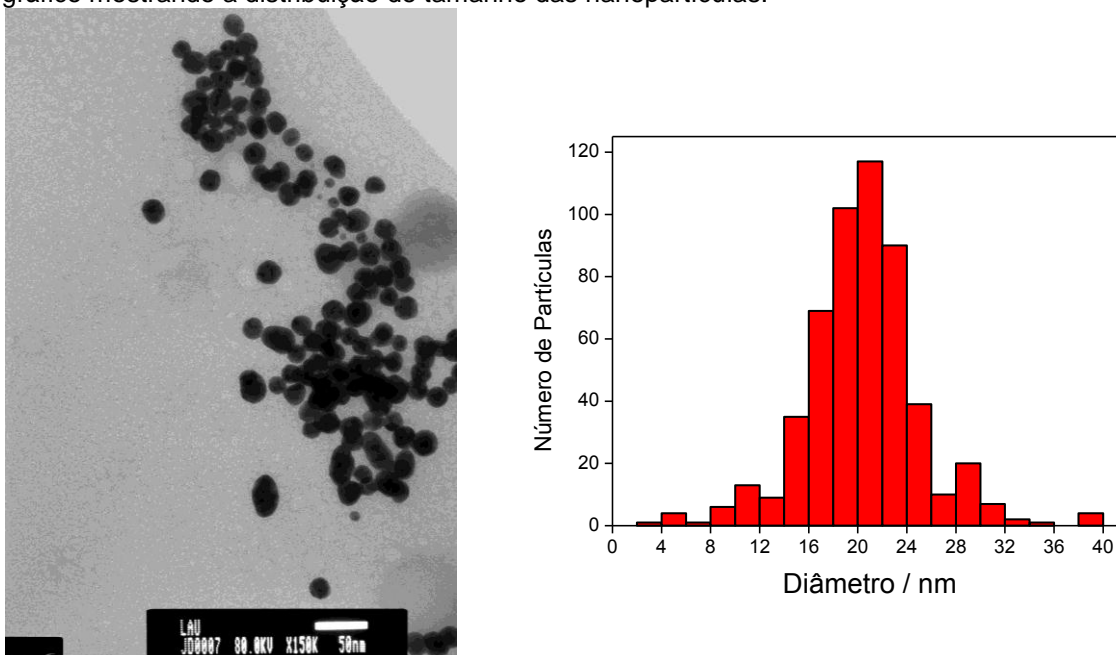


A Figura 10 mostra que de fato a presença das nanopartículas de ouro aumenta a absorção do P3HT. Como pode ser observado, o espectro do P3HT é alterado, aumentando sua intensidade na região de absorção das nanopartículas, cerca de 510 nm. Este efeito dos plasmons de superfície em aumentar a intensidade de absorção de moléculas próximas é amplamente demonstrado na literatura. O espectro de absorção das nanopartículas foi obtido na interface ar, que tem índice de refração em cerca de 1,0, mas no espectro de absorção do filme de P3HT/Au, a superfície das nanopartículas estava coberta por P3HT, que tem índice de refração de 1,45, portanto espera-se um deslocamento da banda plasmônica para maiores comprimentos de onda.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A Figura 11 mostra a imagem das nanopartículas de ouro, obtida por microscopia eletrônica de transmissão. Através da micrografia é observado que as nanopartículas apresentam um formato aproximadamente esférico e uma estreita distribuição de tamanhos.

Figura 11. (esquerda) Micrografia obtida por MET da amostra de nanopartículas de ouro. (direita) gráfico mostrando a distribuição de tamanho das nanopartículas.

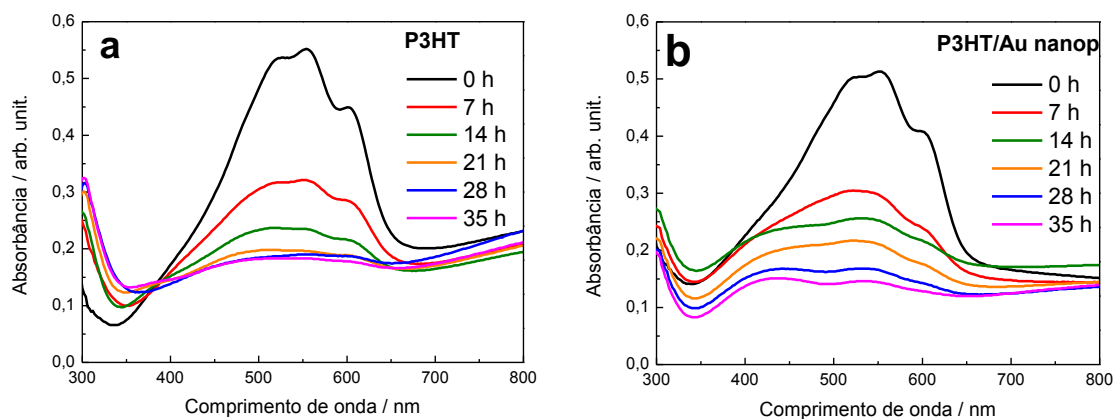


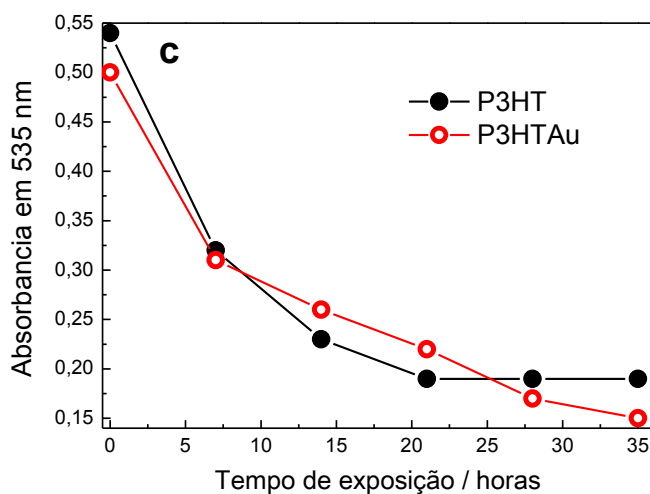
O diâmetro médio das nanopartículas foi calculado como sendo 20,4 nm, como pode ser observado através da Figura 11 (direita). Os diâmetros das nanopartículas foram obtidos através do software *Sigmascan Pro 5*. Este programa permite a medida distâncias entre pontos em imagens. Devido ao formato levemente elipsóide das nanopartículas, o diâmetro médio foi obtido em uma medida em quatro pontos. Estes diâmetros foram então computados e calculados.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DA ESTABILIDADE POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-Vis

A Figura 12 mostra os espectros de UV-Vis dos filmes de P3HT obtidos após diferentes tempos de exposição à radiação policromática. Os espectros mostram claramente que existe uma dependência da intensidade de absorção com o tempo de exposição. Este resultado reflete diretamente no tempo de vida útil do dispositivo. A Figura 12 mostra que a presença das nanopartículas não afeta a estabilidade do filme. Como pode ser observado na Figura 12c, o decaimento da intensidade de absorção tem um comportamento aproximadamente igual para o filme de P3HT e P3HT/Au. Uma possível explicação para este resultado é a baixa concentração de nanopartículas de ouro no filme.

Figura 12. Espectros de UV-Vis dos filmes de P3HT sem nanopartícula (a), com nanopartícula (b) e a variação da absorbância em função do tempo no comprimento de onda 535 nm (c).





É importante destacar aqui que no dispositivo final, o material fotoativo estaria protegido entre o ânodo e o cátodo, que são eletrodos transparentes a luz no visível, mas que filtram parte da luz infravermelho e ultravioleta, mas nestes experimentos o material fotoativo (P3HT) foi exposto diretamente à irradiação para facilitar a determinação do efeito das nanopartículas na estabilidade óptica do dispositivo.

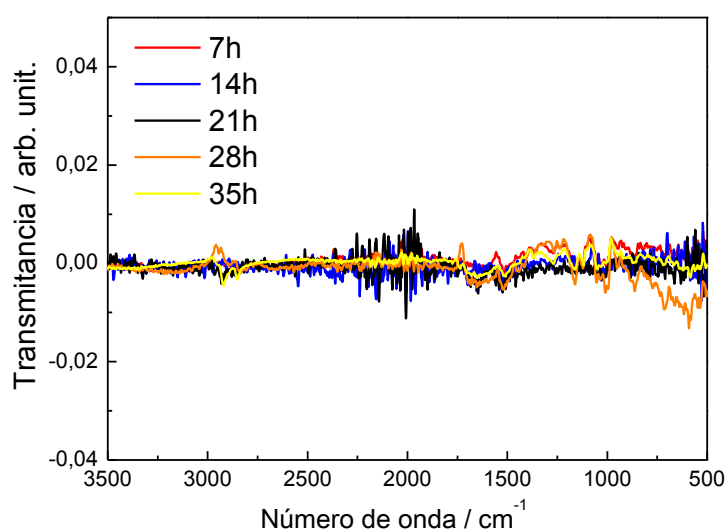
5.4 CARACTERIZAÇÃO DA ESTABILIDADE POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A estabilidade do dispositivo foi avaliada através de períodos de exposição à radiação policromática seguidos de caracterização estrutural por espectroscopia de infravermelho. A estabilidade de cada um dos três principais componentes (P3HT, PCBM e PEDOT:PSS) foi primeiramente avaliada separadamente, objetivando a compreensão do efeito da radiação sobre a estrutura de cada material que compõem o dispositivo.

A Figura 13 mostra os espectros de infravermelho dos filmes de PEDOT:PSS obtidos após diferentes tempos de exposição à radiação policromática. Embora os modos vibracionais mais intensos do PEDOT:PSS sejam observados somente através de espectroscopia Raman, o monitoramento dos modos de vibração na região do infravermelho proporciona um bom indício de

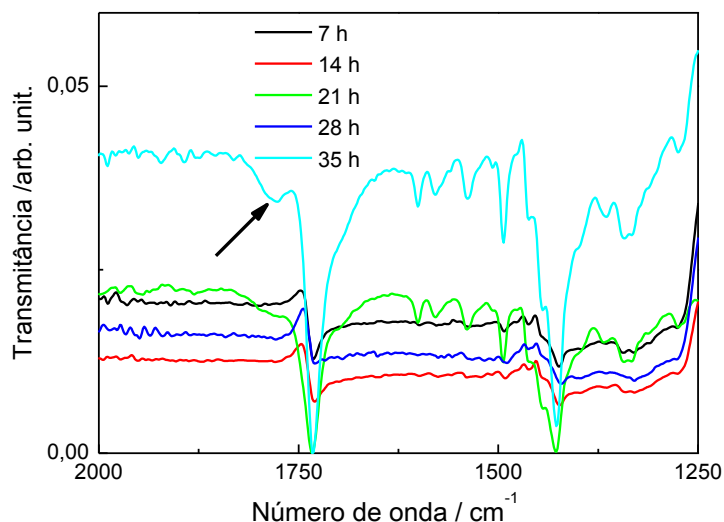
sua estabilidade, uma vez que não se observa alterações na estrutura do polímero. Os espectros mostram que o PEDOT:PSS apresenta boa estabilidade frente a exposição a luz branca. Estes resultados estão de acordo com trabalhos descritos na literatura que mostram que o PEDOT:PSS apresenta estabilidade térmica relativamente alta (Kvarnstrom, C. *et al.*, 2000), contudo no mesmo trabalho foi observado que a resistência elétrica do filme aumenta muito com a temperatura.

Figura 13. Espectros de infravermelho do filme de PEDOT:PSS exposto a diferentes tempos de irradiação.



A Figura 14 mostra os espectros de infravermelho dos filmes de PCBM obtidos após diferentes tempos de exposição à radiação policromática. Os espectros mostram que o PCBM apresenta boa estabilidade frente à irradiação. O modo de vibração em 1782 cm^{-1} característico de carbonilas, que são formadas na decomposição do PCBM (Chambon, S. *et al.*, 2007), só é observado para tempos de exposição a partir de 35 horas. Outros modos de vibração abaixo de 1300 cm^{-1} são característicos do substrato. O Teflon foi escolhido como substrato por ser flexível e não possuir bandas em regiões que interfeririam na análise.

Figura 14. Espectros de infravermelho do filme de PCBM exposto a diferentes tempos de irradiação.



A Figura 15 mostra os espectros de infravermelho dos filmes de P3HT, obtidos após diferentes tempos de exposição à radiação policromática. Os espectros de infravermelho do P3HT mostram que o filme apresenta modos vibracionais característicos de grupos alifáticos CH₃, CH₂ e CH, que podem ser observados na região entre 3000 e 2750 cm⁻¹ (Figura 15) e modos vibracionais característicos de grupos C=O e S=O que são observados na região de 1800-1400 cm⁻¹ (Figura 16).

Figura 15. Espectros de infravermelho, na região de 2750 a 3000 cm⁻¹, obtido pelo modo ATR de amostras de P3HT puro, expostos a diferentes tempos de irradiação.

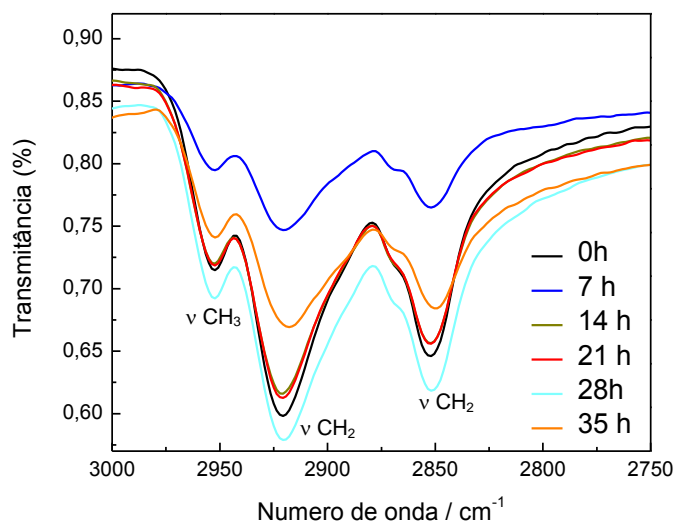
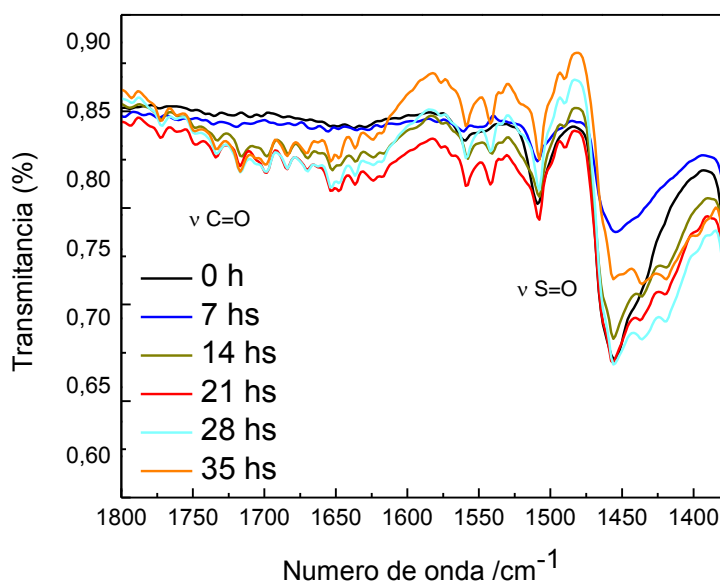


Figura 16. Espectros de infravermelho, na região de 1400 a 1800 cm^{-1} , obtido pelo modo ATR de amostras de P3HT puro, expostas a diferentes tempos de irradiação.



Através da análise da Figura 15, é observado que houve mudanças na estrutura do P3HT decorrentes de degradação do polímero na presença de luz. Como a fotodegradação é um processo oxidativo, se observa uma diminuição da intensidade dos modos de vibração característicos de estiramento assimétrico de CH_3 e CH_2 em 2954 cm^{-1} e 2954 cm^{-1} (Tabela 1).

Tabela 1. Atribuições das principais bandas do P3HT no infravermelho.

$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Atribuição
3055	=C-H estiramento
2954	CH_3 estiramento assimétrico
2924	CH_2 estiramento assimétrico
2870	CH_3 estiramento simétrico
2855	CH_2 estiramento simétrico
1510	C=C estiramento
1454	CH_2 deformação angular (tesoura)
	CH_3 deformação angular assimétrica
1377	CH_3 deformação angular simétrica

820	=C-H deformação no plano
725	(CH ₂) _n deformação angular assimétrica no plano

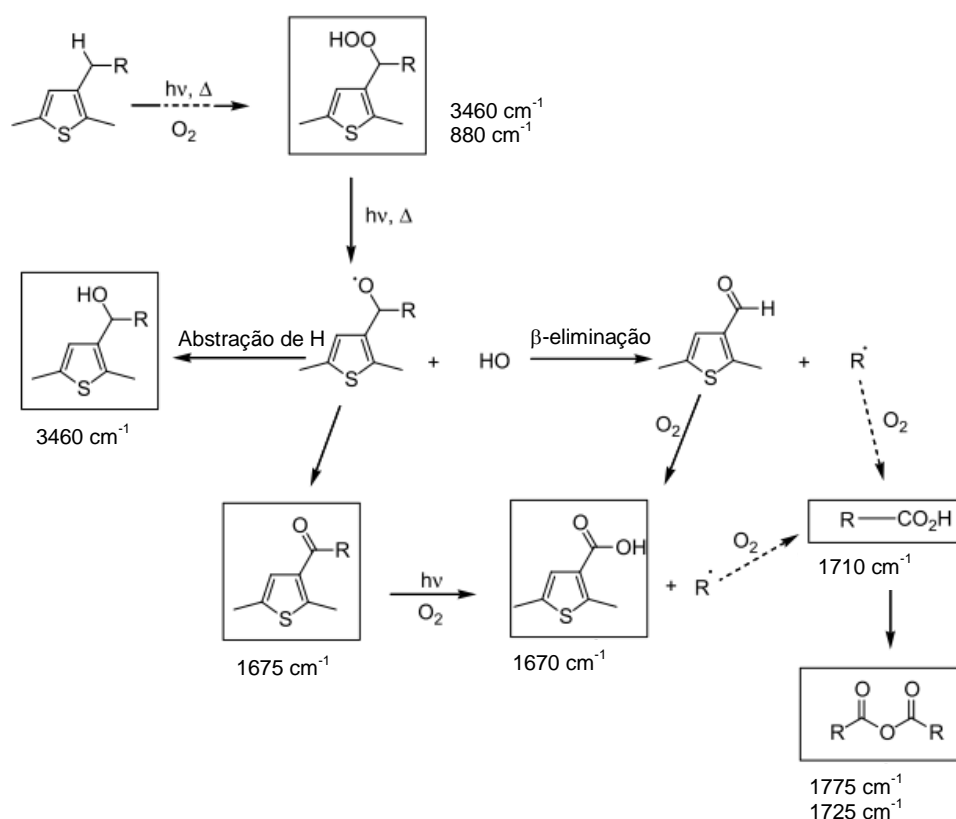
Simultaneamente a Figura 16, mostra um aumento na intensidade dos modos de vibração característicos de C=O e S=O (Tabela 2), que são produtos de degradação da P3HT. O espectro obtido antes de expor o filme à irradiação não revela grupos C=O ou S=O como pode ser observado pela ausência de modos de vibração na região entre 1675 e 1800 cm⁻¹. Após 14 horas de exposição, modos vibracionais começaram a surgir em 1670, 1700 e 1715 cm⁻¹ característicos de carbonila ligada ao anel de tiofeno e ligada a outros grupos. Ainda, pode ser observado em 1400 cm⁻¹ um fraco modo de vibração característico de derivados de S=O, que só é observado para tempos de exposição a partir de 21 horas.

Tabela 2. Regiões características de absorção dos produtos de degradação (Th = tiofeno)

Estrutura	ν (cm⁻¹)
-S(O)-OR	620
	1115
-S(O)-	1050
-SO ₂ -	1190
	1335
Th-CO ₂ H	1670
Th-CO-R	1675
R-CO ₂ H	1710
R-CO-R'	1715
-OOH	880
	3460
-CO ₂ H	3240
-OH	3460
Derivados de -S(O)-	1400
	3275

O surgimento destes grupos está de acordo com mecanismos propostos na literatura (Figura 17) que mostram a oxidação da cadeia lateral do P3HT, através de remoção do hidrogênio ligado ao carbono da posição α do anel de tiofeno, seguido da formação de grupos carboxílicos e posteriormente a formação de peróxidos, observados na região entre 3460 e 880 cm^{-1} (Manceau, M.; *et al.*, 2009).

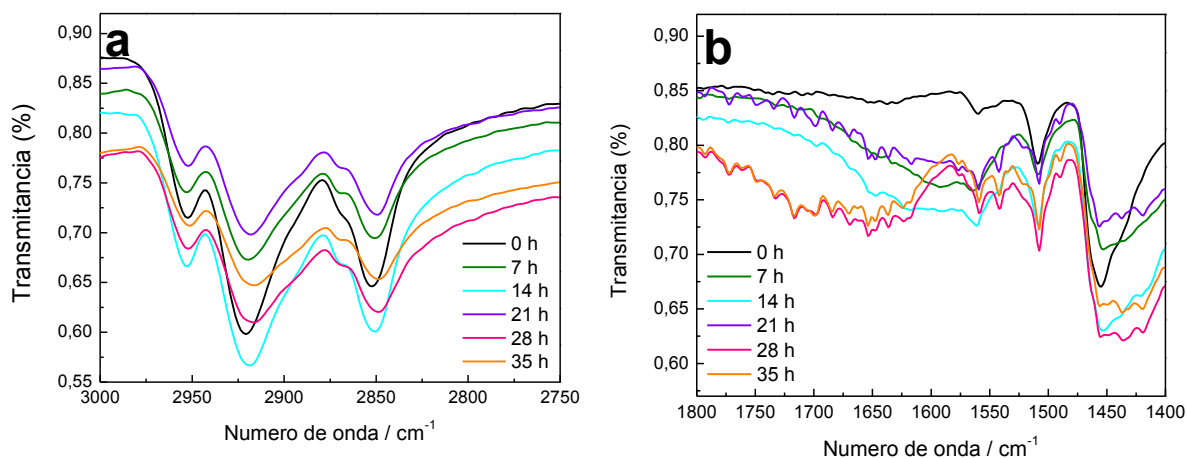
Figura 17. Mecanismo de oxidação da cadeia alquila lateral do P3HT e respectivos intervalos em que são encontrados na região do infravermelho.



Para avaliar o efeito das nanopartículas de ouro na estabilidade estrutural do P3HT, foram obtidos espectros de infravermelho de filmes de P3HT contendo nanopartículas de ouro, expostos a diferentes tempos de irradiação policromática (Figura 18). Como observado para os dados das Figuras 15 e 16, os espectros dos filmes de P3HT contendo nanopartículas mostram uma diminuição da intensidade dos modos de vibração característicos de estiramento assimétrico de

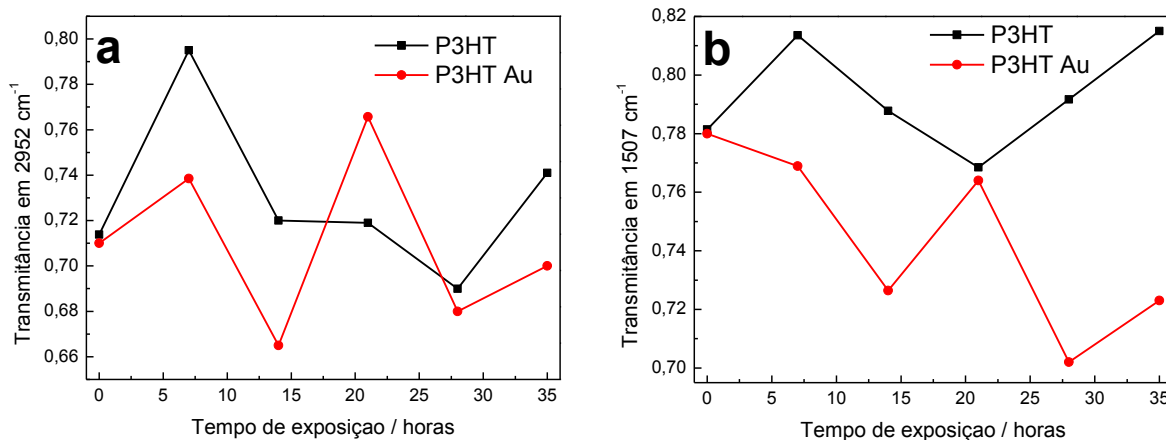
CH₃ e de CH₂ em 2954 cm⁻¹ e 2954 cm⁻¹ (Tabela 1), respectivamente. Ainda, através de análises da Figura 18b, que a intensidade de modos de vibração característicos de C=O e S=O, aumentam com o tempo de exposição.

Figura 18. Espectro de infravermelho obtido em modo ATR das amostras de P3HT contendo nanopartículas de ouro.



A Figura 19 mostra gráficos de intensidade de modos de vibração *versus* tempo de exposição, comparando dados das Figuras 15, 16 e 18. Através da análise dos gráficos pode-se observar que assim como observado para o comportamento óptico dos filmes, a presença das nanopartículas não parece afetar a estabilidade estrutural do P3HT.

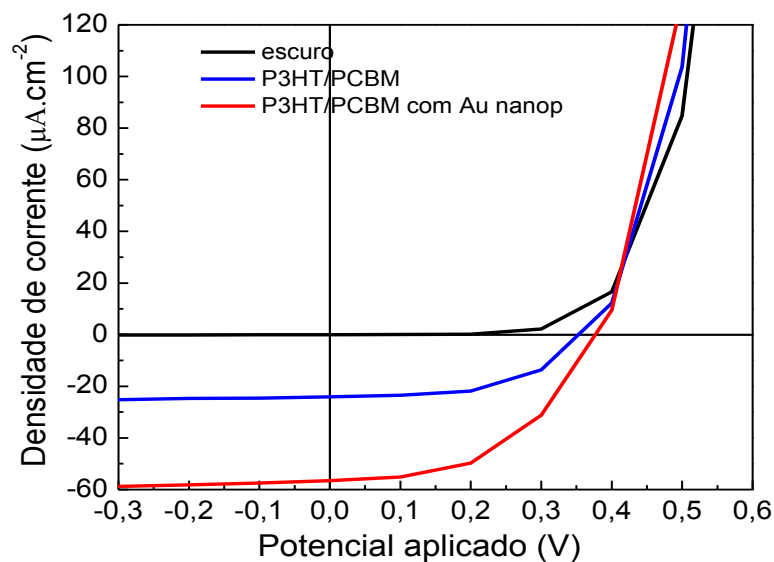
Figura 19. Gráficos de intensidade dos modos vibracionais dos grupos alifáticos *versus* tempo de exposição (Figura 19a) e intensidade de grupos carbonila *versus* tempo de exposição (Figura 19b), obtidos de espectros mostrados nas Figuras 15, 16 e 18.



5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PARÂMETROS ELÉTRICOS DOS DISPOSITIVOS

A Figura 20 mostra as curvas de corrente *versus* potencial dos dispositivos montados com P3HT/PCBM e P3HT/PCBM/Au, em um intervalo de potencial entre -0,8 e +0,8 V. Através da análise da Figura 20, é observado que no escuro (sem irradiação) a corrente do dispositivo é zero, logo não há geração de fotocorrente. Na verdade existe uma pequena corrente de fundo, mas não é observada devido a escala do gráfico. Analisando o dispositivo padrão, contendo somente P3HT/PCBM é observado que o dispositivo é capaz de gerar fotocorrente e que a I_{sc} obtida foi de $25,2 \mu A/cm^2$, sendo obtido um V_{oc} de 0,35V. A potência gerada seria o produto destes dois valores, com descritos na Equação 1, porém a curva IV não descreve um quadrado no quarto quadrante, logo para cálculo da potência gerada pela célula é necessário se utilizar a Equação 2. O fator de preenchimento deste dispositivo foi calculado como sendo 49,5% (Tabela 3) e a eficiência calculada como sendo 0,000005%.

Figura 20. Curvas de corrente versus potencial para os dispositivos montados contendo P3HT/PCBM e P3HT/PCBM/Au.



Os resultados sugerem que a baixa eficiência do dispositivo está relacionada ao transporte dos portadores de carga. Em um dispositivo ideal, do ponto de vista de transporte de cargas, não existe nenhuma perda de eficiência devido à resistência. Contudo em dispositivos reais, os portadores de carga experimentam uma resistência ao seu movimento de um ponto a outro, no dispositivo. Estas resistências são chamadas de resistência em série e em paralelo. Em uma célula solar ideal, a resistência em paralelo seria infinita, desta forma não haveria outro caminho para elétron, senão através do dispositivo. Enquanto a resistência em série seria zero. Através de análises da Figura 20, podemos observar existe uma queda na linha horizontal que descreve o potencial, esse comportamento é um indicativo de diminuição da resistência em paralelo. Ainda, a linha vertical que descreve a corrente esta inclinada em direção a maiores potenciais, isso é um indicativo de aumento da resistência em série.

Através da análise da curva do dispositivo de P3HT/PCBM/Au, é observado que existe um aumento da corrente de curto circuito de cerca de 120% ($60,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) e o potencial de circuito aberto aumentou levemente para $0,38 \text{ V}$, contudo o FF foi calculado como sendo cerca de 44%, e a eficiência foi calculada como sendo $0,000012\%$ (Tabela 3).

Tabela 3. Comparação entre a caracterização fotovoltaica de um dispositivo com e um sem material plasmônico.

Amostra	$V_{oc}(\text{V})$	$J_{sc}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	FF (%)	η
P3HT	0,35	25,2	49,5	0,000005%
P3HT + Aunanop	0,38	60,1	44	0,000012%

Podemos observar que o dispositivo continua apresentando um baixo FF, ou seja, um comportamento longe do ideal, contudo a eficiência do dispositivo aumentou mais que 100%, devido à presença das nanopartículas. De acordo com os resultados, este aumento em eficiência ocorre principalmente devido ao aumento da corrente de curto-circuito. Este resultado sugere fortemente que o

número de pares elétrons-buraco é muito maior devido à presença do efeito plasmônico.

De acordo com a literatura quanto maior a velocidade do processo de recombinação do par elétron-buraco, menor é o valor esperado para V_{oc} . Nós sugerimos que o acúmulo do campo eletromagnético, ou seja, a presença dos plasmons de superfície pode contribuir para aumentar a dissociação do par elétron-buraco, este efeito leva a uma diminuição na recombinação e, portanto, um aumento no valor de V_{oc} .

6. CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos neste trabalho foi possível concluir que materiais plasmônicos que apresentem uma banda plasmônica na mesma região de absorção do P3HT afetam o comportamento óptico do filme, aumentando sua absorbância.

A presença do material plasmônico parece não afetar a estabilidade óptica e estrutural dos filmes de P3HT. Contudo para confirmar esta hipótese seriam necessários mais estudos, utilizando filmes de P3HT contendo quantidades maiores de material plasmônico.

Neste trabalho foi desenvolvido um dispositivo fotovoltaico que apresenta maior eficiência devido à presença do material plasmônico. O dispositivo contendo nanopartículas de ouro apresentou eficiência 140% maior que o dispositivo que não continha as nanopartículas. Embora os dispositivos obtidos tenham uma baixa eficiência, caso esta tendência seja mantida em dispositivos de alta eficiência, a incorporação de nanopartículas de ouro a estes poderia gerar dispositivos com eficiências maiores ainda.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional de Energia Elétrica (Brasil). Atlas de Energia Elétrica do Brasil. 3 ed. Brasília. ANEEL, 2008.

Bohren, C.F.; Huffman, D.R. Absorption cross-section maxima and minima in IR absorption-bands of small ionic ellipsoidal particles. *Applied Optics*, v. 20, n. 6, p. 959-962, 1981.

Brédas, J.L.; Scott, J.C.; Yakushi, K.; Street, G.B. Polarons and bipolarons in polypyrrole – evolution of the band structure and optical spectrum upon Doping. *Physical Review*, v. 30, n. 2, p. 1023-1025, 1984.

Bredas, J.L.; Street, G.B. polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers. *Accounts of chemical research*, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985.

C. Kvarnstrom, H. Neugebauer, A. Ivaska, N.S. Sacriciftci, *Journal of Molecular Structure* v. 521 p. 271, 2000.

Chambon, S.; Rivaton, A; Gardette, J. L.; Firon, M. Photo- and thermal degradation of MDMO-PPV:PCBM blends. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 91, p. 394-398, 2007.

Coutinho, D. J. Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) baseados em heterojunção de volume. **2011**. 38 f. Dissertação de Mestrado - Departamento de Física, USP, São Paulo, 2011.

De Paoli, M. A.; Zoppi, R. A. Aplicações tecnológicas de polímero intrinsecamente condutores perspectivas: atuais. *Quím.Nova*, v. 16, n. 6, p. 560-569 ,1993.

Derkacs, D.; Lim, S.H.; Matheu, P.; Mar, W.; Yu, E. T. Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles. *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 9, 2006.

Kelly, M. J.; Weisbuch, C. *The Physics and Fabrication of Microstructures and Microdevices - Springer Proceedings in Physics*, v.13, p. 51-58, 1986.

Kumar, D.E.; Sharma, R.C.; *Advances in conductive polymers. European Polymer Journal*, v. 34, n. 8, p. 1053-1060, 1998.

Lakowicz, J.R. Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and Plasmon emission. *Analytical Biochemistry*, v. 337, n. 2, p. 171-194, 2005.

Li, G.; Shrotriva, V.; Huang, J.S.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nature Materials*, v. 4, n. 11, p. 864-868, 2005.

Manceau, M.; Rivaton, A.; Gardette, J. L.; Guillerez, S.; Lemaitre, N. The mechanism of photo-and termoxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered. *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, p. 898-907, 2009.

Min, Q.; Santos, M. J. L.; Giroto, E.M.; Brolo, A.G.; Gordon, R. Localized Raman enhancement from a Double-hole nanostructure in a metal film. *Journal of Physical Chemistry*, v. 112, n. 39, p. 15098-15101, 2008.

Moliton, A.; Nunzi, J.M. How to model the behavior of organic photovoltaic cells. *Polymer International*, v. 55, n. 6, p. 583-600, 2006.

Nunzi, J.M. Organic photovoltaic materials and devices. *Comptes Rendus Physique*, v. 3, n. 4, p. 523-542, 2002.

Pohl, D.W. Near field optics and surface plasmonpolariton. Topics in Applied Physics, v. 81, p. 1-3, 2001.

Rand, B.P.; Peumans, P.; Forrest, S.R. Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters. Journal of Applied Physics, v. 96, n. 12, p. 7519-7526, 2004.

Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Carroll, D.L. High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C-61 blends. Applied Physics Letters, v. 87, n. 8, 2005.

Sabat, R.G; Santos, M.J.L.; Rochon, P. Surface plasmon-induced band gap in the photocurrent response of organic solar cells. International Journal of Photoenergy. 2010.

Sakakibara, Y.; Iijima, M.; Tsukagoshi, K.; Takahashi, Y. Preparation of phthalocyanine-dispersed polymer thin-film solvent-free process with vapor-deposition polymerization. Japanese Journal of Applied Physics Part 2- Letters, v. 32, n. 3A, p. 332L-L334, 1993.

Sambles, J.R.; Bradbery, G.W.; Yang, F.Z. Optical-excitation of surface plasmons - an introduction. Contemporary Physics, v. 32, n. 3, p.173-183, 1991.

Sariciftci, N.S.; Hoppe, H. Organic solar cells: An overview. Journal of Materials Research, v. 19, n. 7, p. 1924-1945, 2004.

Sariciftci, N.S.; Neugebauer, H.; Gunes, S. Conjugatedpolymer-basedorganic solar cells, v. 107, n. 4, p. 1324-1338, Nov. 2007.

Sariciftci, N.S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. Semiconducting polymers (as donors) and buckminsterfullerene (as acceptor) – photoinduced electron – transfer and heterojunction devices. *Synthetic Metals*, v. 59, n. 3, p. 333-352, 1993.

Schaadt, D.M.; Feng, B.; Yu, E.T. Enhanced semiconductor optical absorption via surface Plasmon excitation in metal nanoparticles. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 6, 2005.

Shirakawa, H.; Louis, E.J.; Macdiarmid, A.G.; Chiang, C.K.; Heeger, A.J. Synthesis of electrically conducting organic polymers – Halogen derivatives of polyacetylene. *Journal of the chemical society – chemical communications*, v. 16.P. 578-580, 1977.

Smart, L.; Moore, E.; *Solid State Chemistry, an Introduction*. 2a edição. 1995. (Chapman & Hall, Londres, Inglaterra).

Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of The Faraday Society*, n. 11, p. 55-75, 1951.

Tvingstedt, K.; Persson, N.K.; Inganäs, O.; Rahachou, A.; Zozoulenko, I. V. Surface plasmon increase absorption in polymer photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 11, 2007.

Zhu, T.; Vasilev, K.; Kreiter, M.; Mittler, S. Knoll, W. Surface modification of citrate-reduced colloidal gold nanoparticles with 2-mercaptopropionic acid. *Langmuir*, v. 19, n. 22, p. 9518-9525, 2003.