



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

MILLIANE PASSOS DA SILVA PALACIO

INFLUÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS NA FOTOLUMINESCÊNCIA
DE FILMES FINOS DE P3HT:PCBM

FORTALEZA

2020

MILLIANE PASSOS DA SILVA PALACIO

INFLUÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS NA FOTOLUMINESCÊNCIA DE
FILMES FINOS DE P3HT:PCBM

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- P176i Palacio, Milliane Passos da Silva.
Influência de nanopartículas de ferritas na fotoluminescência de filmes finos de P3HT:PCBM /
Milliane Passos da Silva Palacio. – 2020.
49 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2020.
Orientação: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos.
1. Célula solar orgânica. 2. P3HT:PCBM. 3. Nanopartículas de ferritas. 4. Fotoluminescência. I. Título.
CDD 620.11
-

MILLIANE PASSOS DA SILVA PALACIO

INFLUÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS NA FOTOLUMINESCÊNCIA DE
FILMES FINOS DE P3HT:PCBM

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais

Aprovada em: 03 de fevereiro de 2020

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira
Universidade Regional do Cariri (URCA)

À minha mãe, meus irmãos, meus avós maternos,
meu esposo, e a toda minha família que, com
muito carinho e apoio, não mediram esforços
para que esta etapa se concretizasse.

AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre me dar força e coragem para realizar meus objetivos.

À minha mãe, Lucilene dos Santos Passos, pela coragem, trabalho árduo e amor.

Aos meus irmãos, Geovana, Álvaro e Ângela Passos por trazerem alegria a minha vida com seus sorrisos inocentes de criança.

Aos meus avós maternos, Luzia Ângela Passos e Francisco Passos, por me educarem e amarem como filha.

Ao meu esposo, Igor da Paz Palacio, pelo companheirismo, incentivo, paciência e amor. E a sua família pela torcida.

À minha família e parentes que me apoiaram nessa jornada.

Ao meu orientador, Prof. Igor Frota de Vasconcelos, por suas orientações, paciência e apoio em vários momentos difíceis nessa jornada.

Ao Profs. Francisco Nivaldo Aguiar Freire e Alexangre Magno Rodrigues Teixeira pela disponibilidade de participar da banca de defesa desta dissertação.

As técnicas de laboratório da Central Analítica da Química, Nadia Aline de Oliveira Pitombeira e Debora Hellen Almeida de Brito, pela parceria e colaboração para o desenvolvimento desse trabalho nas medidas de uv-vis e fotoluminescência, principalmente no que se refere à transmissão de conhecimento.

À Profa. Idalina Maria Moreira de Carvalho e ao aluno de iniciação científica Monilson, por terem disponibilizado o laboratório para os experimentos de fotoluminescência e por todo o suporte durante os experimentos.

À amiga Vitória Maria Rodrigues Vasconcelos pelo apoio em todas as etapas das atividades experimentais realizadas, pelos conhecimentos trocados e apoio em diversos momentos.

Aos amigos de Laboratório de Materiais Avançados, Francisco Gilvane Sampaio de Oliveira e Luís Paulo Mourão dos Santos, por todo conhecimento e apoio dado e pela amizade.

A todos os demais colegas do Laboratório de Materiais Avançados que sempre estão dispostos a ajudar e sempre contribuem para o crescimento profissional dos colegas.

À Universidade Federal do Ceará e seu Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

A todos que colaboraram de maneira direta ou indireta para o desenvolvimento desse trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior -Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá.”

(Ayrton Senna)

RESUMO

Estudos recentes demonstraram inequivocamente que a adição de pequenas quantidades de nanopartículas magnéticas à camada ativa de células baseadas em P3HT:PCBM contribui para o aumento da eficiência de conversão. Este trabalho investigou a influência de nanopartículas de ferritas na fotoluminescência de filmes finos em BHJ de P3HT:PCBM com o objetivo de ajudar a elucidar essa questão. Para tanto filmes foram depositados pela técnica *spin coating* e caracterizados pelas técnicas de espectroscopia no ultravioleta-visível e de fotoluminescência. Nanopartículas de ferritas de MFe_2O_4 ($M = Co, Ni$ e Zn) em diferentes concentrações (1%, 4% e 7%) foram adicionadas a alguns filmes e os resultados foram comparados com aqueles obtidos de filmes sem dopagem. As nanopartículas foram sintetizadas pelo método de baixo custo denominado sol-gel proteico. A adição de nanopartículas de ferritas nos filmes em BHJ ocasionou uma supressão da fotoluminescência quando comparada à dos filmes sem dopagem. Isso sugere um aumento na eficiência de dissociação de excitons, o que leva a uma maior densidade de cargas livres e por conseguinte justifica o aumento da eficiência de conversão das células solares orgânicas reforçadas com essas nanopartículas. Foi determinado que a dopagem mais eficaz foi a de 4% para as três ferritas, pois apresentou maior supressão no espectro de emissão. Comparando as três ferritas, a que demonstrou maior supressão em todas as dopagens foi a de cobalto. Os resultados indicam que a dopagem da camada ativa em BHJ de células solares a base de P3HT:PCBM com 4% de $CoFe_2O_4$ pode levar a um melhor desempenho na conversão de energia do dispositivo solar.

Palavras-chave: Célula solar orgânica. P3HT:PCBM. Nanopartículas de ferritas. Fotoluminescência

ABSTRACT

Recent studies have unequivocally demonstrated that the addition of small amounts of magnetic nanoparticles to the active layer of P3HT:PCBM-based cells contributes to increasing conversion efficiency. This work investigated the influence of ferrite nanoparticles on the photoluminescence of BHJ thin films of P3HT:PCBM in order to help elucidate this issue. Films were deposited by the spin-coating technique and characterized by uv-vis and photoluminescence spectroscopy techniques. Ferrite nanoparticles MFe_2O_4 ($M = Co, Ni$ and Zn) in different concentrations (1%, 4% and 7%) were added to some films and the results were compared with those obtained from films without doping. The nanoparticles were synthesized by the low-cost method called protein sol-gel. The addition of ferrite nanoparticles to BHJ films caused a suppression of photoluminescence when compared to films without doping. This suggests an increase in the dissociation efficiency of excitons, which leads to a higher density of free charges and therefore justifies the increase in the conversion efficiency of organic solar cells reinforced with these nanoparticles. It was determined that the most effective doping was 4% for the three ferrites, as it showed greater suppression of the emission spectrum. Cobalt ferrites was one that showed the greatest suppression for all doping levels. The results indicate that the doping of the active layer of solar cells based on BHJ films of P3HT:PCBM with 4% $CoFe_2O_4$ may lead to a better performance in the energy conversion of the solar device.

Keywords: Organic solar cells. P3HT:PCBM. Ferrites nanoparticles. Photoluminescence

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Densidade de energia primária da luz solar.	15
Figura 2 – Espectro solar	16
Figura 3 – Exemplos de polímeros conjugados	17
Figura 4 – Ligação dupla entre dois átomos de carbono	18
Figura 5 – Níveis de energia de um diagrama de orbital molecular	18
Figura 6 – Diagrama de Jablonski	20
Figura 7 – Estrutura do P3HT	21
Figura 8 – Estrutura do PCBM	21
Figura 9 – Representação esquemática da estrutura espinélio.	23
Figura 10 – Configuração de uma célula solar orgânica: normal e invertida.	24
Figura 11 – Princípio de funcionamento de uma célula solar orgânica.	25
Figura 12 – Par elétron-buraco em uma molécula	26
Figura 13 – Excitons em semicondutores orgânicos e inorgânicos	27
Figura 14 – Visão esquemática da formação de exciton em uma molécula.	27
Figura 15 – Diagrama de Franck-Condon	29
Figura 16 – Método da tangente utilizado para determinação de E_g	31
Figura 17 – Preparação das soluções	34
Figura 18 – Espectro de absorção da solução e filmes (em triplicata) de P3HT.	36
Figura 19 – Espectro de absorção de soluções de P3HT, PCBM e P3HT+PCBM.	37
Figura 20 – Espectro de absorção da solução de P3HT+PCBM e de filmes de BHJ.	37
Figura 21 – Espectro de absorção de filmes de P3HT e P3HT+1% de NPs	38
Figura 22 – Espectro de absorção de filmes de P3HT e P3HT+4% e 7% de NPs	39
Figura 23 – Espectros de absorção e de emissão com diferentes energias excitação de filme de P3HT.	40
Figura 24 – Espectros de absorção e emissão das soluções de P3HT puro e misturas P3HT+PCBM sem e com NPs em concentração de a) 1%, b) 4% e c) 7%.	41
Figura 25 – Espectros de absorção e emissão dos filmes de P3HT e BHJ.	42
Figura 26 – Espectros de absorção e emissão de filmes de P3HT e BHJ sem e com NPs de MFe_2O_4 , M = a) Co, b) Ni e c) Zn.	43
Figura 27 – Espectros de absorção e emissão dos filmes de BHJ sem e com NPs em concentração de a) 1%, b) 4% e c) 7%.	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BHJ	heterojunção em volume
CSO	células solares orgânicas
E_g	energia de banda proibida
FTO	óxido de estanho dopado com flúor
HOMO	orbital molecular ocupado mais alto
ITO	óxido de índio dopado com estanho
IV	infravermelho
L_D	comprimento de difusão
LUMO	orbital molecular desocupado mais baixo
MET	microscopia eletrônica de transmissão
NPs	nanopartículas
OLED	diodos orgânicos emissores de luz
OPV	fotovoltaicos orgânicos
P3HT	Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)
PCBM	[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester
PEDOT:PSS	poly(2,3-dihydrothieno-1,4-dioxin)-poly(styrenesulfonate)
PSC	células solares poliméricas
TC	transferência de carga
UV	ultravioleta
uv-vis	ultravioleta ao visível
VSM	magnetometria de amostra vibrante

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	Espectro solar	15
3.2	Polímeros conjugados	17
3.2.1	<i>P3HT</i>	21
3.2.2	<i>PCBM</i>	21
3.3	Ferritas	22
3.4	Células solares orgânicas	23
3.4.1	<i>Mecanismo de fotoconversão e operação</i>	24
3.4.2	<i>Exciton</i>	26
3.4.3	<i>Influência de nanopartículas em células solares</i>	28
3.5	Espectroscopia	28
3.5.1	<i>Absorção óptica - Técnica experimental</i>	30
3.5.2	<i>Emissão óptica - Técnica experimental</i>	32
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
4.1	Síntese das nanopartículas	33
4.2	Preparação das soluções	33
4.3	Preparação dos filmes	34
4.4	Medidas de espectroscopia uv-vis e de fotoluminescência	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1	Nanopartículas	35
5.2	Espectroscopia uv-vis	35
5.3	Fotoluminescência	40
5.3.1	<i>Dependência da energia de excitação</i>	40
5.3.2	<i>Soluções</i>	40
5.3.3	<i>Filmes</i>	42
6	CONCLUSÃO	45
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	46
	REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

Atualmente a demanda energética mundial vem crescendo devido à dependência de aparatos tecnológicos em seu cotidiano. A matriz energética mundial está centrada em combustíveis fósseis, que são recursos naturais não renováveis, como exemplo o petróleo, o carvão e o gás natural. Porém, as reservas desses combustíveis estão sendo reduzidas, e assim surge a necessidade de desenvolver fontes alternativas de energias renováveis, limpas e econômicas. O interesse por essas fontes de energia alternativas cresceu com o aumento da demanda de energia e também pela mudança climática. Diversas fontes de energia renovável estão sendo desenvolvidas, como biomassa, hidrelétrica, eólica, geotérmica e solar. Entre essas fontes, a energia solar é uma fonte atraente, pois é abundante e livre de CO₂ (1, 2).

Existem as mais variadas formas de aproveitar a energia solar como uma fonte de energia renovável, dentre elas têm-se a energia solar fotovoltaica. Nesse dispositivo o componente principal é a célula solar, pois é nela que ocorre o processo de conversão de energia solar em elétrica (3).

As células solares orgânicas (CSO) são objeto de estudo devido à sua boa eficiência de conversão, por possuírem recursos de baixo custo de fabricação e a possibilidade de serem fabricados em substratos flexíveis e por técnicas de impressão. A camada ativa de uma célula solar orgânica de alta eficiência é baseada em uma heterojunção em volume (BHJ) que consiste em um polímero conjugado semiconductor (doador de elétrons) e uma molécula derivada do fulereno (aceitador de elétrons). O semiconductor desempenha o papel de um absorvedor de luz onde os excitons são gerados de maneira bastante homogênea dentro da camada ativa. Os excitons se difundem e alguns deles atingem a interface com o fulereno, onde o elétron e o buraco são separados por transferência eletrônica ultrarrápida. Os materiais mais utilizados são o Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) e o [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM), que atuam como doadores e aceitadores de elétrons, respectivamente (4, 5).

Eficiências de conversão de até 10% são relatadas para CSO otimizadas. No entanto, comparado à eficiência das células de silício, esse valor ainda é baixo. Grande parte da pesquisa que visa aumentar a eficiência da célula se concentra na otimização da morfologia da camada ativa. Dispositivos com morfologia ideal, caracterizados por domínios de fase da ordem de 10 nm, são quase insensíveis a variações no comprimento de difusão do exciton. No entanto, é bastante difícil conseguir na prática uma boa morfologia (6).

Estudos recentes demonstraram inequivocamente que a adição de pequenas quantidades de nanopartículas magnéticas à camada ativa de células baseadas em P3HT:PCBM contribui para o aumento da eficiência de conversão. No entanto, os mecanismos que explicam essa melhoria ainda não foram totalmente elucidados (4, 6, 5).

Uma suposição é que a presença de momentos magnéticos na camada ativa aumente o comprimento de difusão dos excitons. É sabido que em materiais orgânicos como o P3HT, os principais portadores de carga gerados por fótons são pares de elétron-buraco ligados por uma interação coulombiana. Esses são chamados excitons e podem se encontrar nos estados singleto e tripleto com diferentes tempos de vidas. A partir do espectro de fotoluminescência (espectro de emissão) da camada ativa é possível obter uma medida indireta da eficiência do dispositivo solar. Os excitons são gerados a partir da iluminação da camada ativa com radiação visível. Esses excitons podem difundir até uma interface onde são dissociados em cargas livres ou podem sofrer recombinação com emissão de luz detectado na forma de fotoluminescência. Portanto, a intensidade do sinal de fotoluminescência indica indiretamente a eficiência de dissociação de excitons. Desta forma, quanto maior o sinal no espectro de emissão da camada ativa, menor é o número de cargas livres geradas dentro do material (7).

Com o objetivo de contribuir para elucidar essa questão, nesse trabalho foi estudado a dinâmica dos excitons gerados nas camadas ativas de P3HT:PCBM com e sem a adição de nanopartículas de MFe_2O_4 ($M = Co, Ni$ e Zn). As ferritas foram produzidas por um método de baixo custo denominado método sol-gel proteico. Nesta contribuição, foi estudado a influência das nanopartículas (NPs) de ferrita de cobalto, níquel e zinco na geração, recombinação e dissociação de excitons em filmes finos de BHJ utilizando as técnicas de espectroscopia do ultravioleta ao visível (uv-vis) e fotoluminescência.

2 OBJETIVOS

A proposta desse trabalho foi investigar a influência de nanopartículas de MFe_2O_4 ($M = Co, Ni$ e Zn) em diferentes concentrações (1%, 4% e 7%) na fotoluminescência de filmes finos em BHJ de P3HT:PCBM. Para este fim foram definidos os seguintes objetivos específicos:

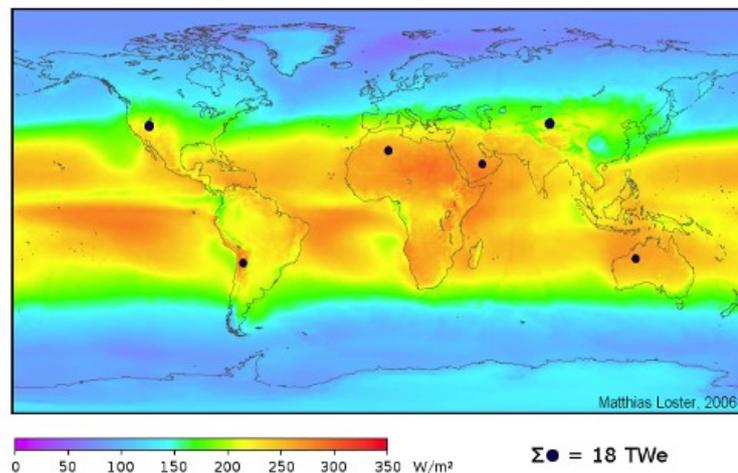
- Síntese de nanopartículas de MFe_2O_4 ($M = Co, Ni$ e Zn) utilizando o método sol-gel proteico;
- Deposição de filmes finos de P3HT e BHJ, com e sem nanopartícula;
- Caracterização das soluções e dos filmes utilizando as técnicas ópticas de espectroscopia uv-vis e fotoluminescência;
- Definir qual das NPs de MFe_2O_4 ($M = Co, Ni$ e Zn) tem melhor supressão no espectro de emissão;
- Encontrar o melhor valor de dopagem de NPs;
- Determinar a influência das ferritas na recombinação dos excitons.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Espectro solar

A luz solar não atinge a superfície da Terra uniformemente, como é mostrado na Figura 1, que representa o mapa mundial da irradiância, isto é, o poder da radiação eletromagnética por unidade de área (fluxo radiativo) incidente em uma superfície. Entretanto, mais energia da luz solar atinge a Terra em uma hora ($4,3 \times 10^{20}$ J) do que toda a energia consumida no planeta em um ano ($4,1 \times 10^{20}$ J) (8). Ou seja, essa energia é pouco utilizada considerando a sua capacidade.

Figura 1 – Fornecimento total de densidade de energia primária da luz solar.



Fonte: Adaptado de LOSTER, 2010 (9).

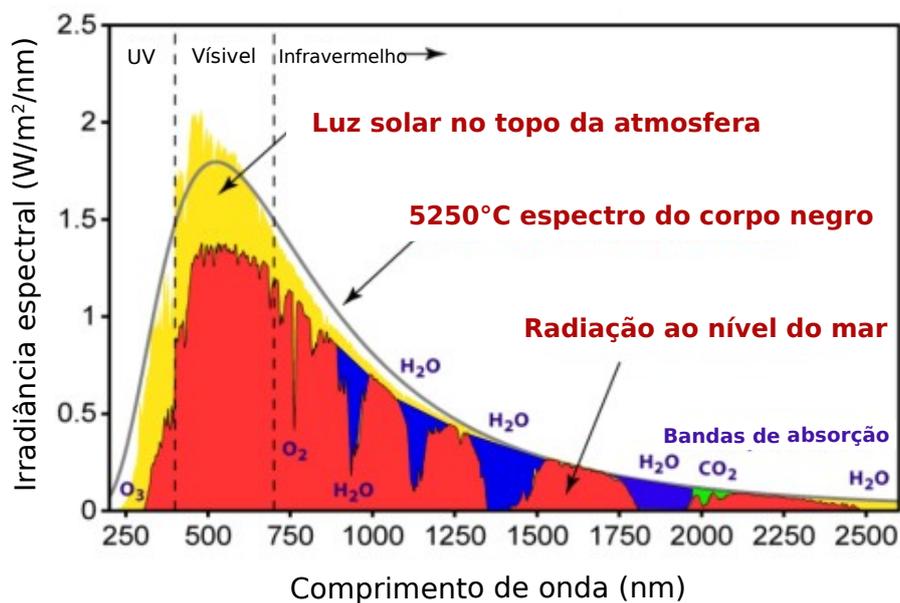
Embora haja enorme potencial de energia solar, a sociedade ainda é muito dependente de outras fontes como o carvão, o petróleo e o gás natural. Todavia, esses combustíveis fósseis serão esgotados no futuro porque são limitados. WÜRFEL, 2005 (10) apontou que as reservas de combustíveis fósseis acumuladas ao longo de milhões de anos literalmente se tornarão fumaça durante um período de apenas cem anos.

Contudo o problema maior é a crescente combustão de combustíveis fósseis que propiciou um rápido aumento das concentrações de dióxido de carbono na atmosfera, resultando no efeito do aquecimento global (11) que traz consequências drásticas no clima do planeta. Desse modo, o uso de energias limpas, renováveis e livres de CO₂ tornou-se uma necessidade.

Exemplos desse tipo de energia são: biomassa, eólica, hidroeletricidade, geotérmica e solar. A energia solar é uma fonte atraente de energia pois é limpa, facilmente acessível e abundante. Além disso, é a única alternativa que possui maior potencial de se tornar o sucessor real dos combustíveis fósseis.

O Sol produz luz com uma distribuição semelhante à que seria esperada em um corpo negro de 5523 K (5250 °C), que é aproximadamente a temperatura da superfície do Sol. A distribuição da radiação eletromagnética emitida pelo Sol em função do comprimento de onda incidente é chamada espectro solar. A Figura 2 mostra o espectro solar extraterrestre (medido na parte superior da atmosfera) e o espectro ao nível do mar. Ela também mostra o espectro de radiação do corpo negro a 5523 K, que está próximo do espectro solar extraterrestre. O fluxo de energia solar que atravessa uma área unitária normal a um raio solar no caminho médio entre o Sol e a Terra é chamado de constante solar. Segundo KININGUER, 2003 (12), o valor dessa constante é 1367 W/m^2 .

Figura 2 – Espectro solar no topo da atmosfera, ao nível do mar, bandas de absorção e radiação do corpo negro a 5523 K.



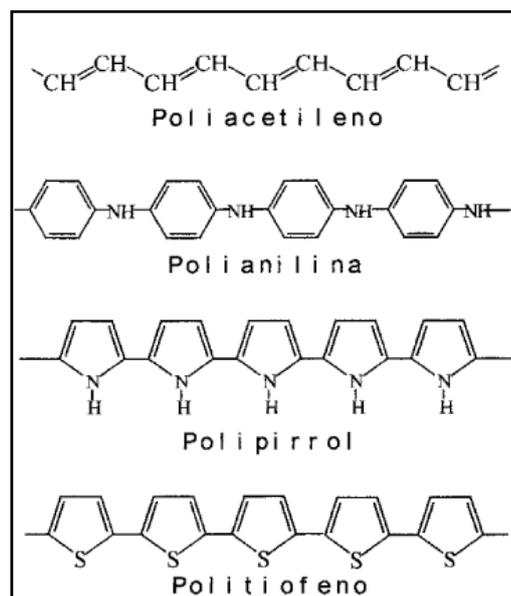
Fonte: Adaptado de CALLISTER JR e RETHWISCH, 2011 (13).

O espectro solar cobre os valores de energia do ultravioleta (UV) ao infravermelho (IV), onde 45,7% está na região IV, 47,3% na faixa visível e 7,0% na faixa UV (10). Porém, os absorventes usados nas células solares têm maior capacidade de absorver na região do espectro visível, perdendo a captação de fótons no UV e mais ainda no IV (14, 15, 16).

3.2 Polímeros conjugados

Polímeros são macromoléculas formadas por unidades estruturais que se repetem ao longo da cadeia, os monômeros. Monômero é o termo dado para cada molécula constituída por um único mero (13). A estrutura principal dos polímeros conjugados é formada pela alternância entre ligações simples e duplas entre os átomos de carbono adjacentes ao longo da cadeia, exemplos desse modelo de estrutura são mostrados na Figura 3.

Figura 3 – Exemplos de polímeros conjugados

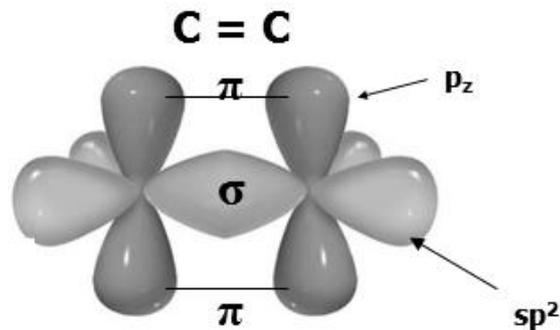


Fonte: MAIA *et al.* (17).

A configuração eletrônica de menor energia em polímeros conjugados ocorre quando os átomos de carbono possuem três orbitais híbridos sp^2 (três elétrons em ligações σ) e um orbital remanescente p_z perpendicular ao plano que contém os três orbitais sp^2 . A Figura 4 ilustra a ligação dupla entre dois carbonos adjacentes, onde a sobreposição de dois orbitais sp^2 forma uma ligação σ e os dois orbitais p_z a ligação π , que é mais fraca que a ligação σ . Isso porque os elétrons da ligação π não estão localizados entre apenas dois átomos de carbono e se estendem por toda a região da molécula (18).

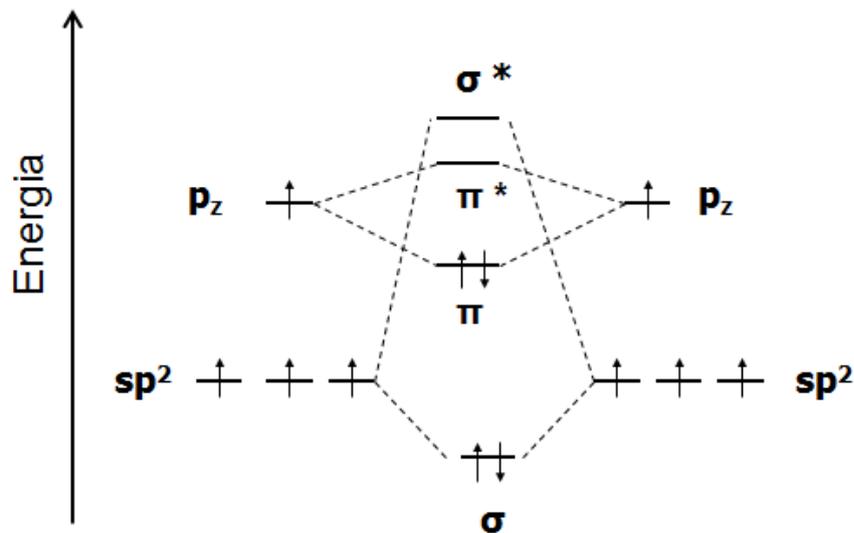
A sobreposição construtiva das funções de onda dos orbitais que participam das ligações químicas produz um orbital molecular ligante e a sobreposição destrutiva produz um orbital molecular anti-ligante (identificado por *). O orbital ligante em seu estado fundamental é ocupado por dois elétrons (18), enquanto o orbital anti-ligante fica vazio, conforme pode ser observado na Figura 5.

Figura 4 – Ligação dupla entre dois átomos de carbono. Os orbitais híbridos sp^2 se sobrepõem frontalmente para a formação de uma ligação σ e os dois orbitais p_z formam a ligação π .



Fonte: ATKINS e PAULA, 2009 (18).

Figura 5 – Níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre átomos de carbono.



Fonte: ATKINS e PAULA, 2009 (18).

A Figura 5 ilustra que a ligação σ produzida pelos orbitais híbridos sp^2 tem forte sobreposição, produzindo um deslocamento significativo de energia entre os orbitais ligante σ e o orbital anti-ligante σ^* . Por estarem em um plano perpendicular ao plano formado pela ligação σ os orbitais p_z apresentam menor sobreposição. Como consequência há um menor deslocamento de energia entre os orbitais π e π^* . O estado π ligante tem relação com o orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) e o estado anti-ligante π^* com o orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO). A interação entre orbitais π gera uma distribuição de estados eletrônicos análogos a uma estrutura de banda.

A energia de banda proibida (E_g) pode ser determinado pela diferença entre o HOMO e o LUMO. Geralmente os polímeros conjugados tem sua E_g na faixa de 1 a 3 eV (19). Devido a excitações ópticas pode haver transições eletrônicas entre π e π^* , possibilitando assim a absorção e emissão de luz na faixa do espectro visível.

A energia de banda proibida em semicondutores inorgânicos é dada pela diferença entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. Entretanto, diferentemente dos sistemas inorgânicos que apresentam cristalinidade e periodicidade fixa, os polímeros tendem a apresentar uma distribuição de cadeias com comprimentos de conjugação diferentes e uma morfologia de filme desorganizada característica de sólidos amorfos, que pode afetar a energia dos orbitais LUMO e HOMO.

A utilização de polímeros pelas suas propriedades condutoras de eletricidade surgiu em 1977, quando H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid e A. J. Heeger mostraram que o polímero poliacetileno dopado com iodo exibia condutividade de 10^3 S/cm, devido a uma diminuição drástica da resistividade (20).

Uma aplicação importante dos polímeros semicondutores é em células solares orgânicas CSO. Estas células podem ser divididas em duas categorias: uma baseada em polímeros conjugados, chamadas CSO de BHJ e outra baseada em moléculas orgânicas pequenas, chamadas células solares orgânicas de pequenas moléculas.

Nas CSO de BHJ baseadas em polímeros, o P3HT é um dos polímeros doadores mais utilizados. Entre os materiais aceitadores de elétrons o fulereno PCBM é um dos mais comuns. Nesse tipo de dispositivo fotovoltaico a mistura P3HT: PCBM compõe a camada ativa do dispositivo. O P3HT absorve parte da radiação solar na região do visível gerando pares elétron-buraco ligados chamados excitons. Os excitons podem difundir até uma interface onde são dissociados pela transferência eletrônica ultrarrápida para o PCBM. Assim, as cargas são geradas nas interfaces doador/aceitador (polímero/fulereno). O transporte de buracos ocorre ao longo da fase P3HT, enquanto o transporte de elétrons ocorre ao longo da fase PCBM da rede interpenetrante, levando à coleta de cargas nos eletrodos. Tais dispositivos são diretamente dependentes da morfologia em nanoescala das misturas uma vez que o comprimento de difusão de um exciton em polímeros conjugados é da ordem de 10 nm (21).

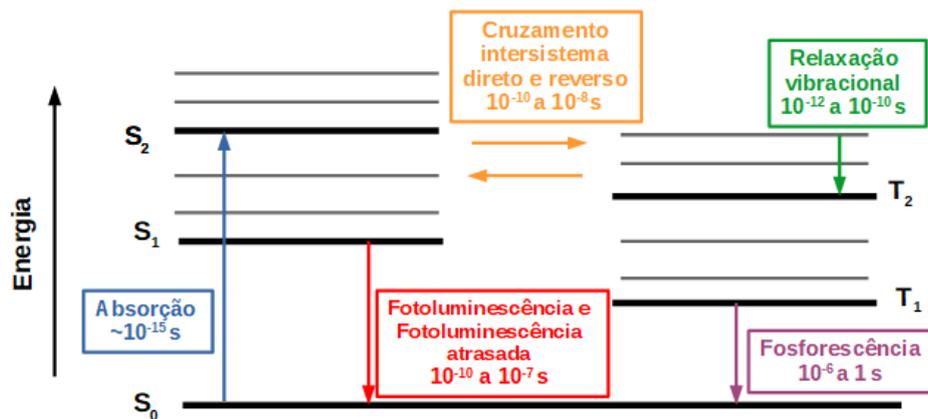
As propriedades ópticas e elétricas de um polímero semicondutor dependem de alguns fatores, os principais são: energia de sua banda proibida, conformação molecular (maior ou menor organização das moléculas) e interações intra ou intercadeias.

Os processos intracadeia acontecem na mesma cadeia polimérica onde houve a excitação. Depois que a molécula é excitada ocorre um decaimento em sua energia excedente, com ou sem a emissão fótons, por diversos mecanismos, entre eles temos:

- Radiativos: fotoluminescência, fotoluminescência atrasada e fosforescência.
- Não radiativos: relaxação vibracional, cruzamento intersistema direto e reverso.

Esses mecanismos são ilustrados no diagrama de Jablonski (Figura 6), que mostra os processos físicos resultantes da absorção fotônica por uma molécula. S_0 representa o estado fundamental singlete, S_1 e S_2 o primeiro e segundo estados excitados singletos, respectivamente. T_1 representa o primeiro estado excitado tripleto. Os níveis eletrônicos são representados por linhas espessas, e os modos vibracionais pelas finas.

Figura 6 – Diagrama de Jablonski com os tempos característicos para cada um dos processos.



Fonte: Adaptado de VALUER e SANTOS (22).

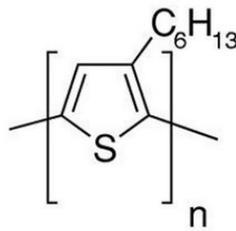
Nos processos intercadeia, quando se trata de polímeros conjugados, uma das aproximações feitas é que uma molécula, constituindo um sistema unidirecional, não interage com outras moléculas. Porém, isso depende de alguns fatores, como o solvente na qual as moléculas foram diluídas ou da maneira pela qual os filmes foram depositados.

Geralmente as moléculas poliméricas são mantidas próximas por forças do tipo Van der Waals. Por causa dessa proximidade entre as cadeias é que surge os processos de intercadeia e intracadeia. Dentre os processos intercadeia que competem com os processos intracadeia podemos destacar a migração por saltos, que tem interação entre as funções de onda de portadores permitindo uma troca de cargas entre moléculas e a interação dipolo-dipolo tratada no mecanismo Förster (23).

3.2.1 P3HT

O P3HT é um semicondutor polimérico tipo-p que não apresenta condutividade em seu estado neutro, entretanto se torna condutor quando dopado. Por ser solúvel numa variedade de solventes, ele permite o processamento fácil e barato da solução (24). Os P3HTs podem ser concebidos com diferentes arquiteturas moleculares que são determinadas pelos detalhes do posicionamento das cadeias laterais ao longo da estrutura conjugada, conhecida como a regioregularidade do polímero (Figura 7). A regioregularidade tem uma influência dominante sobre a microestrutura dos filmes e, dessa forma, sobre as propriedades de transporte das cargas.

Figura 7 – Estrutura do P3HT.

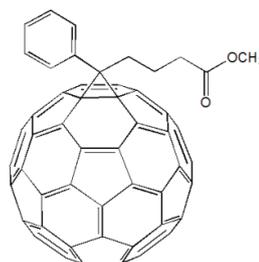


Fonte: TREMEL e LUDWIGS, 2014 (24).

3.2.2 PCBM

O fulereno PCBM é um semicondutor tipo-n que apresenta caráter bastante eficiente de aceitador de elétrons e absorção eletrônica em toda a região espectral do uv-vis. Isso é devido a alta simetria da molécula C_{60} , na qual 60 átomos de carbono equivalentes se localizam nos vértices de um icosaedro regular truncado. Cada átomo de carbono no C_{60} está trigonalmente ligado a outros átomos de carbono (Figura 8). O C_{60} absorve fortemente na região do UV e fracamente na região do visível por causa da sua simetria (25).

Figura 8 – Estrutura do PCBM.



Fonte: GÜNES *et al.*, 2007 (26).

3.3 Ferritas

As ferritas são muito utilizadas na indústria, como exemplo em fabricação de componentes elétricos e eletrônicos (27), pois possuem características que poucos materiais apresentam. Geralmente elas são ferrimagnéticas ou isolantes. Pertencem a uma classe de materiais magnéticos baseados em Fe_2O_3 e um ou mais metais de transição (28). Cristalograficamente, elas podem ser classificadas em quatro subgrupos como: espinélio (ex: CoFe_2O_4), granadas (ex: $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), magnetoplumbita (ex: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) e peroviskita (ex: YFeO_3) (29).

As ferritas com estrutura espinélio tendem a formar uma estrutura de espinélio misto. Entretanto, em algumas situações elas podem apresentar estrutura espinel normal ou inversa. As propriedades físicas dos espinélios dependem da natureza dos íons metálicos e também da distribuição desses íons nos sítios tetraédricos e octaédricos (30).

Em geral, as ferritas de espinélio são de grande interesse na ciência, principalmente pela sua relação entre propriedades magnéticas e estrutura cristalina (31, 32). Aplicações tecnológicas da ferritas tipo espinélio incluem seu uso potencial como ferrofluidos (32), agentes de tratamento biológico (33) e células fotovoltaicas (4) devido às suas propriedades incomuns.

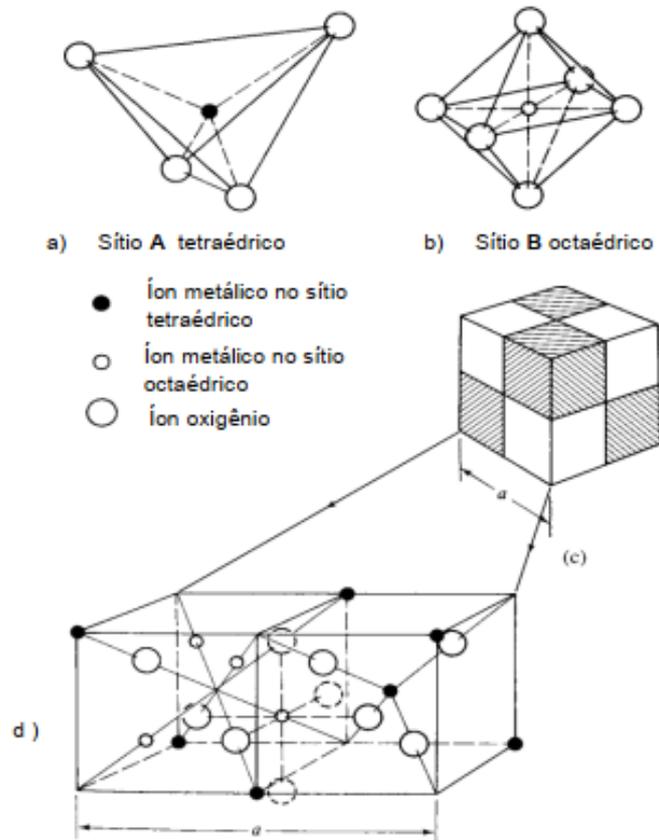
A distribuição dos íons metálicos (cátions di e trivalentes e ânions oxigênio) na rede cristalina é representada pelo grau de inversão ou parâmetro de inversão (δ) e segue a seguinte fórmula química geral:



Quando $\delta = 0$ tem-se um espinélio normal e quando $\delta = 1$ tem-se o espinélio inverso (34). No entanto, quando δ assume qualquer valor entre 0 e 1 tem-se um espinélio misto. Os parenteses () estão representando os sítios tetraédricos e os colchetes [] os sítios octaédricos, enquanto que X caracteriza íons metálicos divalentes e Y os íons metálicos trivalentes. A Figura 9 mostra a representação esquemática da estrutura espinélio.

Tem-se espinélio inverso quando $\text{M}^{2+} = \text{Ni}, \text{Co}$, entretanto quando $\text{M}^{2+} = \text{Zn}$ o espinélio é normal. Quanto a sua magnetização, a ferrita de cobalto e de níquel são ferrimagnéticas a altas temperaturas (35, 36). Tais materiais tem comportamento intermediário entre ferromagnéticos e anti-ferromagnéticos. Todavia, a ferrita de zinco é conhecida pela sua propriedade paramagnética à temperatura ambiente (37).

Figura 9 – Representação esquemática da estrutura espinélio.



Fonte: Adaptado de CULLITY e GRAHAM (29).

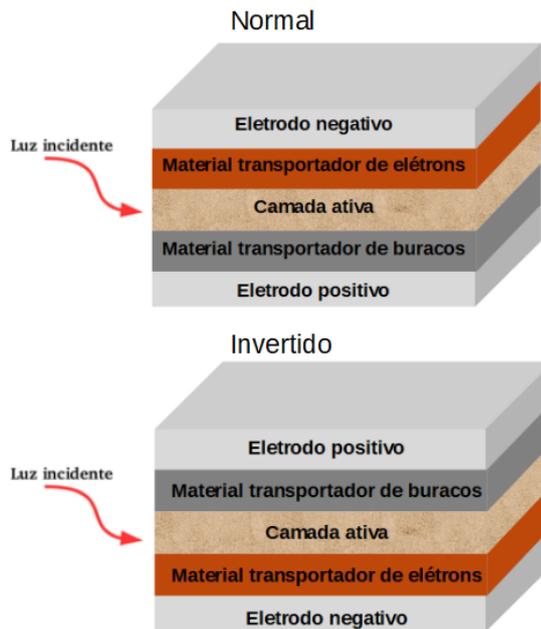
3.4 Células solares orgânicas

As CSO têm sido objeto de estudo devido à sua boa eficiência de conversão, seu baixo custo de fabricação, e pela possibilidade de serem fabricadas em substratos flexíveis e por técnicas de impressão. Uma célula solar pode ser determinada pelo material que absorve luz e que separa elétrons e buracos na camada ativa da célula.

A Figura 10 apresenta a ilustração de uma célula solar orgânica de BHJ (configuração normal e invertida). Sua estrutura consiste de um eletrodo transparente, basicamente um composto de vidro revestido com um óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e o óxido de índio dopado com estanho (ITO); em seguida, há a camada de material transportador de elétrons, que é uma camada interfacial, geralmente constituída de um material orgânico ou óxido; adiante, tem-se a camada absorvedora (ativa), composta por uma rede interpenetrante de um material doador de elétrons (transportador de buracos) e outro aceitador de elétrons (transportador de elétrons). É nessa camada que a atividade fotovoltaica da célula ocorre. Para maximizar o desempenho das células solares os materiais são misturados em uma configuração de BHJ na

camada ativa, pois assim há um maior contato entre os materiais; por último, a célula possui uma segunda camada interfacial (material transportador de buracos), que pode ser produzido por V_2O_5 (38) ou MoO_3 (39) e um eletrodo metálico com uma baixa função trabalho como a prata ou o alumínio (40).

Figura 10 – Configuração de uma célula solar orgânica: normal e invertida.



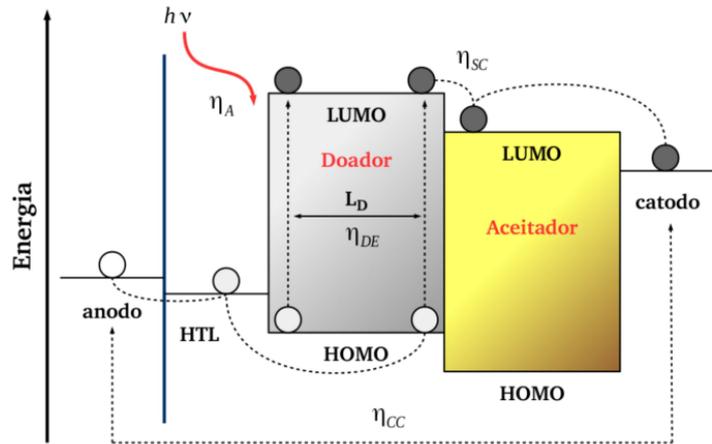
Fonte: Adaptado de PEREIRA (40).

3.4.1 Mecanismo de fotoconversão e operação

A Figura 11 mostra em quatro etapas como acontece o mecanismo de conversão fóton-elétron nas células orgânicas fotovoltaicas:

1. Através da absorção de luz um elétron no material doador sofre uma excitação foto-induzida do HOMO para o LUMO do material orgânico, gerando assim um éxciton de Frenkel (elétron e^- e buraco h^+ ligados por uma interação coulombiana). Em termos de energia, a eficiência de absorção η_A é determinada pela razão entre o número de éxcitons de Frenkel gerados e o número total de fótons incidentes. Além do material orgânico como doador de elétrons, um segundo material é necessário como um aceitador de elétrons para produzir um campo interno embutido na interface, a fim de romper os éxcitons que se difundem. Entre os materiais aceitadores mais usados tem-se o fulereno (3).

Figura 11 – Princípio de funcionamento de uma célula solar orgânica.



Fonte: Adaptado de SU *et al.* (3).

2. Para impedir a recombinação para o estado fundamental, os excitons precisam se difundir para a interface doador-aceitador (D-A). O comprimento de difusão (L_D) em materiais orgânicos é tipicamente 10 nm (41), de forma que a área de domínio de um doador ou aceitador ideal deve ser menor do que 20 nm^2 . A eficiência de difusão éxciton η_{DE} é definido entre a razão do número de excitons que atingem a interface D-A e o número total de excitons gerados através da foto-excitação (3).

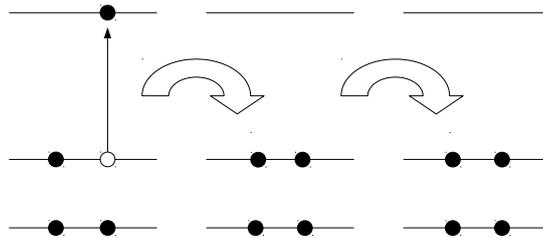
3. Após a difusão de excitons, alguns deles atingem a interface D-A onde o elétron e o buraco são separados por transferência de carga (TC) ultrarrápida, da ordem de 100 fs (42), para gerar um éxciton TC. Mantidos juntos por meio da atração coulombiana, o buraco e o elétron permanecem nas fases doadora e aceitadora, respectivamente. A eficiência de separação de cargas η_{SC} é dado pela razão entre o número de excitons que sofreram o processo TC e o número de excitons que alcançaram a interface D-A. O conceito de interface D-A em termos de transporte de cargas é análogo a uma junção p-n em um semiconductor inorgânico (3).

4. Por causa do campo elétrico embutido o éxciton TC é dissociado em elétrons e buracos livres que são transportados através das fases doadora e aceitadora aos respectivos eletrodos. Isso ocorre em um curto período de tempo compreendido entre nano para microssegundos. A eficiência de coleta de cargas η_{CC} é determinada como a razão entre o número de portadores que foram coletados nos eletrodos e o número de excitons que sofreram o processo de TC. Quando polímero e fulereno são misturados a nível molecular, excitons foto-gerados estão próximos da heterojunção e, para que ocorra o processo de TC, necessariamente, não é preciso difusão para as interfaces (43, 3).

3.4.2 Exciton

Excitons são quase-partículas que se formam quando ocorre uma excitação eletrônica de uma molécula, átomo ou íon em um cristal. Essa excitação corresponde à remoção de um elétron de um LUMO para um HOMO, o estado excitado da molécula pode ser considerado como a coexistência de um elétron e um buraco. A Figura 12 mostra o salto deste par elétron-buraco de molécula para molécula, é a migração do exciton através do cristal. A formação da excitação faz com que as linhas espectrais mudem, se dividam e mudem de intensidade.

Figura 12 – O par elétron-buraco mostrado à esquerda pode migrar através de uma rede sólida à medida que a excitação salta de molécula para molécula. A excitação móvel é chamada de exciton.

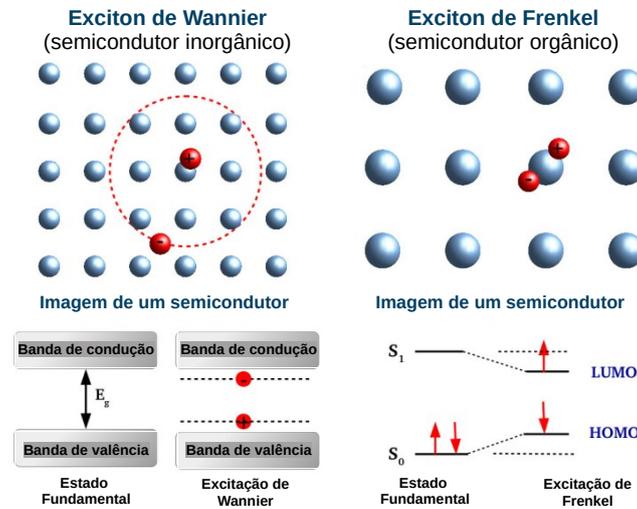


Fonte: Adaptado de ATKINS, 2010 (45).

Existem dois tipos de excitons: de Frenkel e de Wannier. A diferença entre eles é a ligação entre o elétron e o buraco. No exciton de Frenkel há uma forte ligação, ou seja, o elétron e o buraco saltam juntos de molécula em molécula à medida que migram. Já no exciton de Wannier a ligação é fraca, ou seja, o elétron e o buraco estão em moléculas diferentes, mas nas proximidades um do outro. É mais comum encontrar em sólidos moleculares o exciton de Frenkel (46). Se o acoplamento coulombiano entre elétrons e buracos puder ser desprezado, ou seja elétrons e buracos em movimento livre, poderá haver condução de eletricidade. A Figura 13 mostra uma visão geral esquemática da formação de exciton pela absorção da luz em semicondutores inorgânicos e orgânicos.

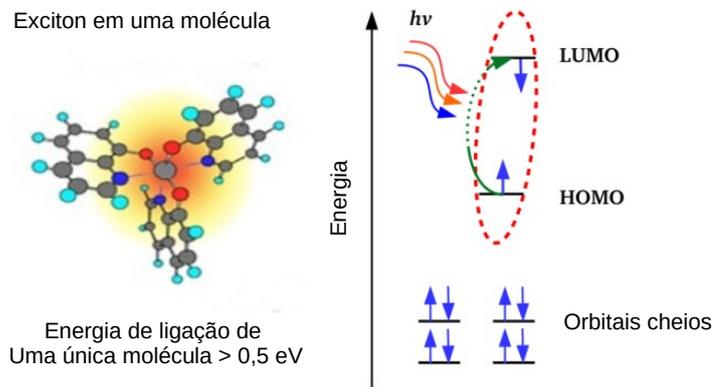
Há diversas aplicações tecnológicas para materiais eletrônicos orgânicos, como por exemplo fotovoltaicos orgânicos (OPV) e diodos orgânicos emissores de luz (OLED), que envolvem a absorção e emissão de luz. O comportamento fotofísico desses materiais é governado pela estrutura e dinâmica de seus estados eletrônicos mais baixos (40).

Figura 13 – Resumo esquemático da formação de excitons pela absorção da luz em semicondutores orgânicos e inorgânicos.



Fonte: Adaptado de TORCHILIN e AMIJI, 2010 (45).

Figura 14 – Visão esquemática da formação de exciton em uma molécula.



Fonte: Adaptado de TORCHILIN e AMIJI, 2010 (45).

A Figura 14 mostra dois elétrons emparelhados com spin residindo no HOMO de uma molécula isolada em seu estado fundamental. A promoção de um elétron no LUMO deixa um buraco no HOMO, gerando assim um estado singlete ou tripleto excitado, dependendo do estado do spin do elétron (40).

A separação do exciton de Frenkel em um elétron livre e um buraco livre é uma fonte de energia elétrica utilizável nas células solares de terceira geração. Porém, a difusão de excitons para uma interface projetada que posteriormente pode dividi-los em elétrons e buracos continua sendo um desafio para aplicações fotovoltaicas.

3.4.3 *Influência de nanopartículas em células solares*

Estudos demonstram que a adição de nanopartículas magnéticas na camada ativa de CSO contribuem para a melhoria do seu desempenho. Isso também afeta a morfologia nas escalas de mistura doador-aceitador e no grau de cristalinidade dos filmes, além da sua condutividade, o que por conseguinte afeta o desempenho do dispositivo final (4, 6, 5).

GONZÁLEZ *et al.*, 2015 (6) relatam que CSO de BHJ P3HT:PCBM dopadas com diferentes concentrações de nanopartículas de óxido de ferro demonstram uma eficiência de conversão aprimorada em até 11% quando dopadas em baixas concentrações. A melhoria encontra sua origem em uma corrente de recombinação reduzida, que é uma consequência do aumento do tempo de vida efetivo do exciton de acordo com a curva de densidade de corrente pela tensão e a análise optoeletrônica dos filmes. De acordo com experimentos de espalhamento de raios-X o aumento no desempenho não pode ser atribuído a alterações na morfologia ou na cristalinidade. A evolução da corrente de curto-circuito da célula solar em baixas concentrações de dopagem está relacionada a variações no arranjo das regiões cristalinas do P3HT. Para altas concentrações de dopagem (acima de 1,0% em peso), o desempenho da célula solar decaiu rapidamente por causa do aumento das correntes de fuga no dispositivo causadas pela presença de nanopartículas.

No trabalho de GONG *et al.*, 2016 (47) foi estudado o efeito de nanopartículas de níquel no desempenho das células solares poliméricas (PSC) de BHJ e na morfologia da camada ativa, entre outros. Foi percebido que quando adicionado 2% de NPs de níquel na camada ativa do dispositivo ocorre um aumento notável na absorção de luz e na corrente, o que aumenta a eficiência de conversão de energia em 25% em comparação com o dispositivo sem NPs.

Já WANG *et al.*, 2015 (5) conseguiram um aumento superior a 13% na eficiência de conversão de energia solar, comparadas com aquelas que utilizam um filme fino de poly(2,3-dihydrothieno-1,4-dioxin)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS), quando adicionaram NPs de Fe₃O₄ na camada transportadora de buracos de uma célula solar polimérica.

3.5 **Espectroscopia**

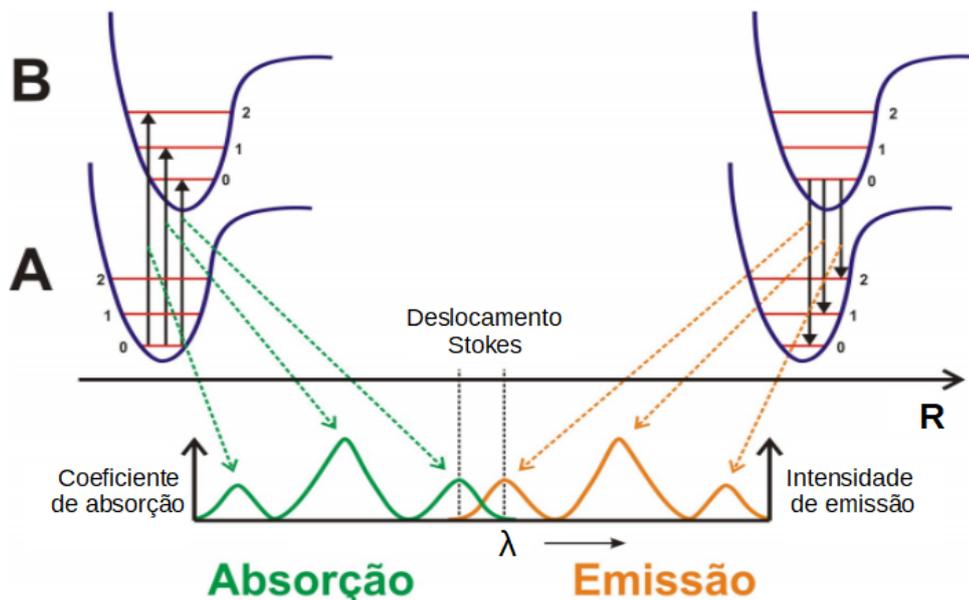
Espectroscopia é a interação entre a radiação eletromagnética com os átomos e moléculas. Há vários tipos de espectroscopia, dependendo da frequência de luz que é utilizado.

Na espectroscopia de uv-vis, por exemplo, essa interação ocorre na região do UV ao visível (comprimentos de onda de cerca 10-700 nm). Já na espectroscopia de IV acontece entre 700-1000 nm.

Quando um fóton interage com uma molécula podem ocorrer dois processos: emissão ou absorção. Quando emitido, a direção de propagação do fóton muda, e quando absorvido significa que sua energia foi transferida para a molécula. A probabilidade relativa da ocorrência de cada fenômeno é uma propriedade particular de cada molécula.

Como em um polímero os estados eletrônicos são fortemente acoplados aos modos vibracionais, os processos de absorção e de emissão podem ser representados através do diagrama de Franck-Condon. A Figura 15 mostra o diagrama de Franck-Condon para o estado fundamental A e o primeiro estado excitado B de uma molécula representados na coordenada normal do sistema R. Geralmente, o estado excitado tem um mínimo de energia em um valor diferente de R do estado fundamental por causa das distribuições de carga serem diferentes para os dois estados. As linhas vermelhas horizontais representam os modos vibracionais indexadas com números de 0 a 2 (que podem ser mostrados por pequenos osciladores harmônicos) (48). As transições ópticas (absorção e emissão) entre os dois estados são caracterizadas pelas linhas sólidas verticais, nelas o valor de R é conservado. Essas transições são conhecidas como transições Franck-Condon (48).

Figura 15 – Diagrama de Franck-Condon, ilustrando os processos de absorção e emissão em moléculas.



Fonte: Adaptado de PARKER (49).

Em experimentos ópticos, a excitação das moléculas ocorre mediante a absorção de fótons com energias superiores ou iguais a energia do material. A princípio, os elétrons se encontram no nível 0 (estado fundamental). Essa absorção faz com que elas passem para o estado excitado, que são as transições 00, 01 e 02 como pode ser observado no esquema à esquerda na Figura 15, sendo que o primeiro algarismo designa o nível vibracional inicial e o segundo, o nível vibracional final. A transição 00 é puramente eletrônica, ou seja, não envolve nenhum modo vibracional da molécula. No espectro de absorção mostrado na Figura 15 vemos em menores comprimentos de onda os picos correspondentes às absorções 01 e 02, isso acontece porque os modos vibracionais estão em energias levemente acima do nível puramente eletrônico, sendo que essa diferença é aumentada a cada modo vibracional. Ocorrerão também absorções em energias correspondentes a esses modos.

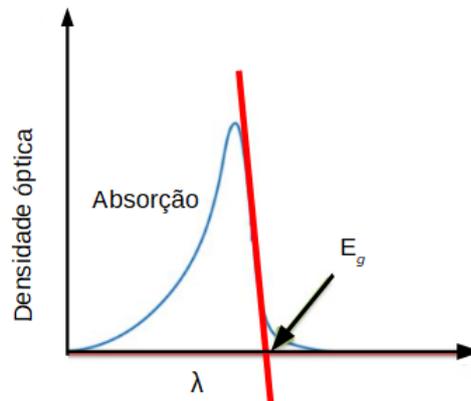
Entretanto no espectro de emissão mostrado em laranja na Figura 15, os picos correspondentes às transições envolvendo os modos vibracionais estão em energias abaixo do pico 00, ou seja, em maiores comprimentos de onda. Os elétrons quando estão no estado excitado perdem energia, via processos de relaxação (não-radiativos), até alcançarem o nível 0. Os elétrons recombinam estando nesse nível de menor energia, através de outras transições de Franck-Condon, retornando assim para o estado fundamental. Tal processo resulta na emissão de luz. A diferença em energia entre as transições eletrônicas na absorção e na emissão é denominada deslocamento Stokes. Da mesma maneira que na absorção, a transição 00 na emissão é puramente eletrônica, enquanto as transições 01 e 02 implicam em mudanças nos modos vibracionais da molécula. Desse modo, para cada recombinação envolvendo um modo vibracional, há uma redução de energia devido a diferença entre esse modo e o nível puramente eletrônico.

Pelo espectro de absorção óptica pode-se observar as regiões de energias possíveis dentro da densidade de estados de um material polimérico. Na Figura 16, E_g é a energia da banda proibida. Para determinar o valor de E_g traça-se uma reta tangente na região de limiar do aumento de absorção (menor energia).

3.5.1 Absorção óptica - Técnica experimental

O espectrofotômetro é o aparelho utilizado para a obtenção dos espectros de absorção óptica, ele mede a densidade óptica em função do comprimento de onda da luz que incide na amostra.

Figura 16 – Método da tangente utilizado para determinação de E_g de uma amostra polimérica.



Fonte: Adaptado de TORCHILIN e AMIJI, 2010 (45).

A lei de Beer-Lambert ou lei de absorção associa a quantidade de luz absorvida por uma amostra com sua espessura e concentração e é dada por (7):

$$I = I_0 e^{-\alpha xc}, \quad (3.2)$$

onde I_0 é a intensidade de luz incidente e I é a intensidade de luz após atravessar a amostra, α é o coeficiente de absorção óptica, x é o caminho ótico no meio absorvente e c a concentração de substância capaz de absorver luz. A fração da radiação incidente transmitida através do material é a transmitância T definida como:

$$T = I/I_0. \quad (3.3)$$

A transmitância é frequentemente expressa como uma porcentagem denominada porcentagem de transmitância.

A absorbância A de uma solução está relacionada com a transmitância de forma logarítmica, quando a absorbância de uma solução aumenta, a transmitância diminui, logo:

$$A = -\log T = \log(I/I_0). \quad (3.4)$$

Ainda pela lei de Beer-Lambert, a absorbância é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção óptica, a concentração de substância e ao caminho ótico do meio absorvente de forma que:

$$A = \log(I_0/I) = -\alpha xc. \quad (3.5)$$

3.5.2 Emissão óptica - Técnica experimental

O espectrofluorofotômetro irradia para a amostra uma luz de excitação e mede a fluorescência emitida a partir da amostra irradiada para realizar uma análise tanto qualitativa como quantitativa.

A potência da emissão de fluorescência F é proporcional à potência radiante do feixe de excitação absorvido pela molécula (50):

$$F = K(I_0/I), \quad (3.6)$$

onde I_0 é a potência do feixe radiante, I a potência após atravessar uma distância x do meio e K é a constante dependente da eficiência quântica. Relacionando com a lei de Beer-Lambert:

$$F = KI_0(1 - 10^{-\alpha xc}) \quad (3.7)$$

e expandindo como uma série de Maclaurin (50):

$$F = KI_0 \left[2,303\alpha xc - \left(\frac{(2,303\alpha xc)^2}{2!} \right) + \left(\frac{(2,303\alpha xc)^3}{3!} \right) \dots \right]. \quad (3.8)$$

Para sistemas em baixa concentração, apenas o primeiro termo é relevante (50):

$$F = 2,3K\alpha xcI_0 \quad (3.9)$$

ou simplesmente:

$$F = kc. \quad (3.10)$$

Ou seja, a fluorescência é diretamente proporcional à concentração da espécie fluorescente desde que em baixas concentrações (50).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

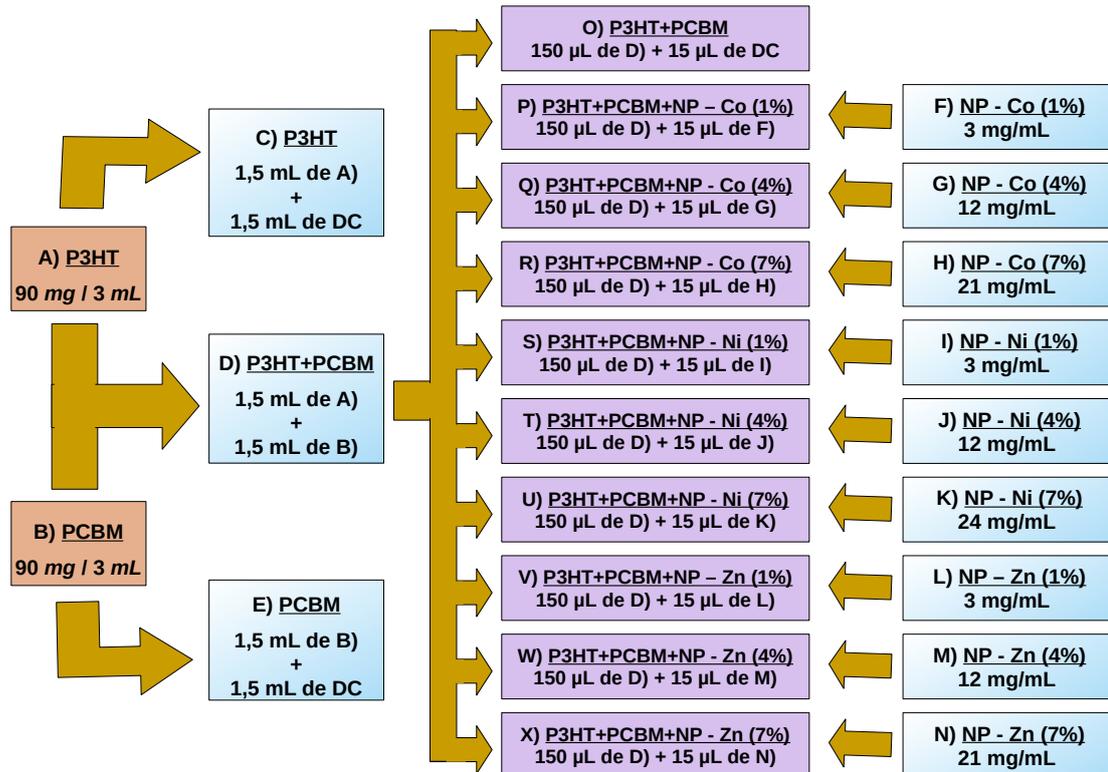
4.1 Síntese das nanopartículas

As NPs de MFe_2O_4 ($M = Co, Ni$ e Zn) utilizadas neste trabalho foram sintetizadas pelo método sol-gel proteico (51). Inicialmente, a gelatina foi dissolvida em água sob agitação constante a aproximadamente $40\text{ }^\circ\text{C}$, ocorrendo assim a etapa de desnovelamento da estrutura da gelatina antes mantida através das ligações de hidrogênio e interações entre os grupos R (amina e ácido carboxílico) dos aminoácidos constituintes. Posteriormente, os sais metálicos foram sendo adicionados à solução, mantendo a agitação até a completa homogeneização. Após a homogeneização as amostras foram levadas para secagem em estufa a $125\text{ }^\circ\text{C}$ para a retirada da água e produtos voláteis por um período de 24 h, obtendo uma matriz polimérica denominada *puff* que posteriormente foi calcinada a temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h sob taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Em seguida, as amostras foram imersas em solução 10% de H_2O_2 por um período de 1 h para a retirada de matéria orgânica residual. Após este período, as amostras foram lavadas com água deionizada e levadas para secagem em uma estufa a $125\text{ }^\circ\text{C}$. Deste modo obteve-se aproximadamente 3 g de nanopartícula. A caracterização estrutural e física das NPs está reportado no trabalho de VASCONCELOS, 2020 (52).

4.2 Preparação das soluções

Soluções foram produzidas dissolvendo 120 mg de P3HT e 120 mg de PCBM em 4 mL de diclorobenzeno cada e colocadas no agitador magnético durante 2 dias. Também foram dispersas 3 mg, 12 mg e 21 mg de nanopartículas de ferritas de cobalto, níquel e zinco em 1 mL de diclorobenzeno cada no banho ultrassônico em um período de 21 h. Para a solução de P3HT+PCBM com e sem nanopartículas foi retirado 2 mL da solução de P3HT e 2 mL da solução de PCBM para formar uma única solução, em seguida ela foi agitada por 1 h. Posteriormente essa solução foi dividida em 10 soluções para combinar com as diferentes concentrações de nanopartículas (1%, 4% e 7%) e com diferentes nanopartículas de ferritas (cobalto, níquel e zinco), como observado no esquema da Figura 17. Dos 2 mL restante de P3HT foram feitas combinações com as nanopartículas equivalentes ao do esquema da Figura 17. O P3HT utilizado é regioregular e o PCBM tem 99,5% de pureza, os dois são da marca Aldrich.

Figura 17 – Esquema representando a preparação das soluções.



Fonte: Autora.

4.3 Preparação dos filmes

Filmes foram depositados pelo método *spin coating* utilizando velocidade de rotação de 1200 rpm com duração de 40 s. Um total de 20 μL da solução foi aplicada sobre uma área aproximada de 1 cm^2 em um substrato de vidro. Por fim, os filmes foram colocados na estufa por 10 min a 140 $^{\circ}\text{C}$ para melhorar a cristalinidade. O *spin coater* utilizado é da marca Ossila.

4.4 Medidas de espectroscopia uv-vis e de fotoluminescência

As medições de absorvância no ultravioleta-visível foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600. Para as soluções foram dispersas 1 μL das soluções preparadas para formar filmes em 3 mL de diclorobenzeno dentro de uma cubeta de quartzo. Para os filmes foi utilizada uma esfera integradora ISR-2600Plus recoberta internamente por BaSO_4 .

As medições de fotoluminescência foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu modelo RF-6000. O comprimento de onda de excitação utilizado para filmes foi de 550 nm e para as soluções foi de 330 nm. A abertura de fenda de excitação foi de 15 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Nanopartículas

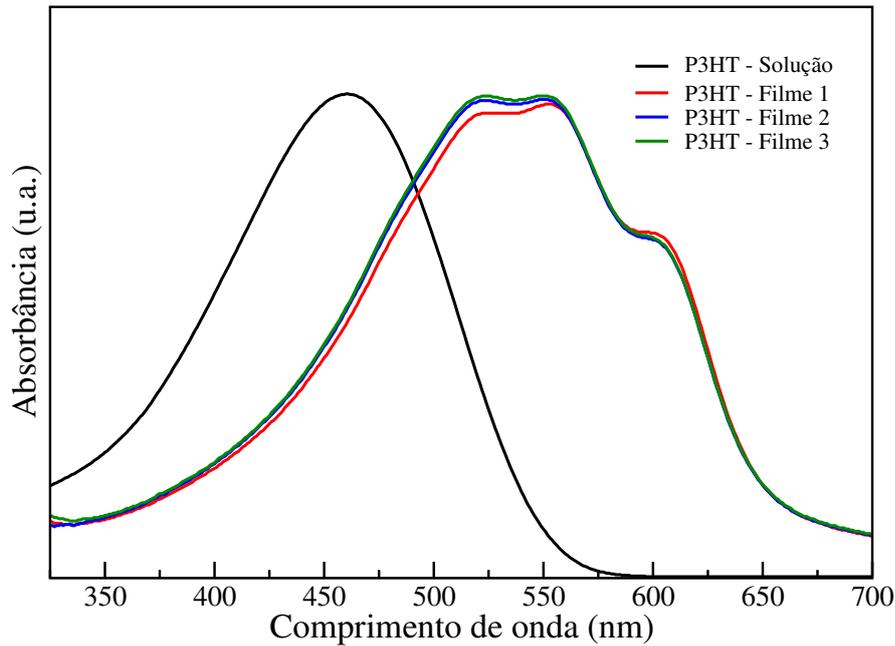
A análise térmica dos pós precursores foi caracterizada por dois principais eventos indicados na varredura da curva DSC, essas curvas sugerem que há eficiência no método sol-gel proteico na formação de óxidos com elevada estabilidade química a baixa temperatura e em condições físicas acessíveis, sobretudo para amostra de cobalto, indicando que os cátions Co^{2+} interagem de forma mais eficaz com os aminoácidos da gelatina. A difração de raios-x e a microscopia eletrônica de transmissão (MET) das NPs mostram que o tamanho de cristalito das NPs são da ordem de 10 nm. As características magnéticas, feitas por espectroscopia Mössbauer e magnetometria de amostra vibrante (VSM), das ferritas de cobalto e níquel mostraram um caráter ferrimagnético. Já a amostra de zinco apresentou característica paramagnética (ou superparamagnética). A espectrofotometria uv-vis exibiu o valor do gap óptico de 1,37, 1,75 e 2,12 eV para as ferritas de cobalto, níquel e zinco, respectivamente. A caracterização completa nas NPs usadas neste trabalho pode ser encontrada na referência (52).

5.2 Espectroscopia uv-vis

A Figura 18 mostra os espectros de absorção uv-vis do P3HT em meio de diclorobenzeno (solução) e depositado em filme. A banda de absorção principal dos filmes de P3HT está em torno do comprimento de onda 520 nm que é atribuído à transição $\pi - \pi^*$ das ligações conjugadas do polímero. Os dois ombros localizados em torno de 550 e 600 nm podem estar associados à absorção decorrente da extensão das ligações químicas conjugadas e as transições devido ao empilhamento inter-cadeia do P3HT (53, 54, 55). Essas duas bandas sugerem uma estrutura bem ordenada do polímero. O espectro característico de absorção do P3HT em solução pode ser visto na Figura 18 como uma banda alargada localizada em torno de 460 nm.

Os espectros de absorção uv-vis para as soluções poliméricas de diclorobenzeno contendo o P3HT, PCBM e P3HT+PCBM são apresentados na Figura 19. Como visto na figura abaixo o espectro de absorção da solução de P3HT+PCBM é o resultado da sobreposição dos espectros de seus constituintes individuais. Portanto, as transições localizadas em torno de 330 nm e 430 nm são características do PCBM (53, 54, 55), enquanto a banda alargada encontrada em torno de 460 nm é proveniente da absorção do P3HT.

Figura 18 – Espectro de absorção da solução e filmes (em triplicata) de P3HT.

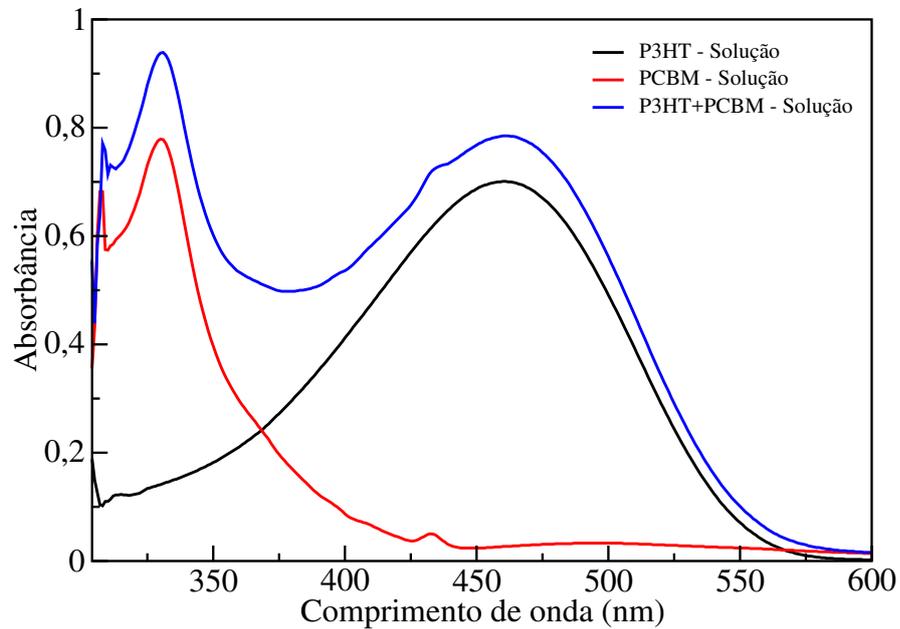


Fonte: Autora.

A Figura 20 apresenta os espectros de absorção uv-vis da solução de diclorobenzeno contendo P3HT+PCBM e dos filmes de BHJ em triplicata. O deslocamento espectral observado nesta figura é devido aos efeitos do solvente na solução. Além do mais, observa-se duas bandas de absorção centradas em 300 nm e 330 nm decorrentes de transições eletrônicas do PCBM, bem como as demais transições observadas nos espectros de absorção são provenientes do P3HT, como já discutido na Figura 18. Os BHJ mostram que estão reprodutivos, pois não há diferença entre os espectros.

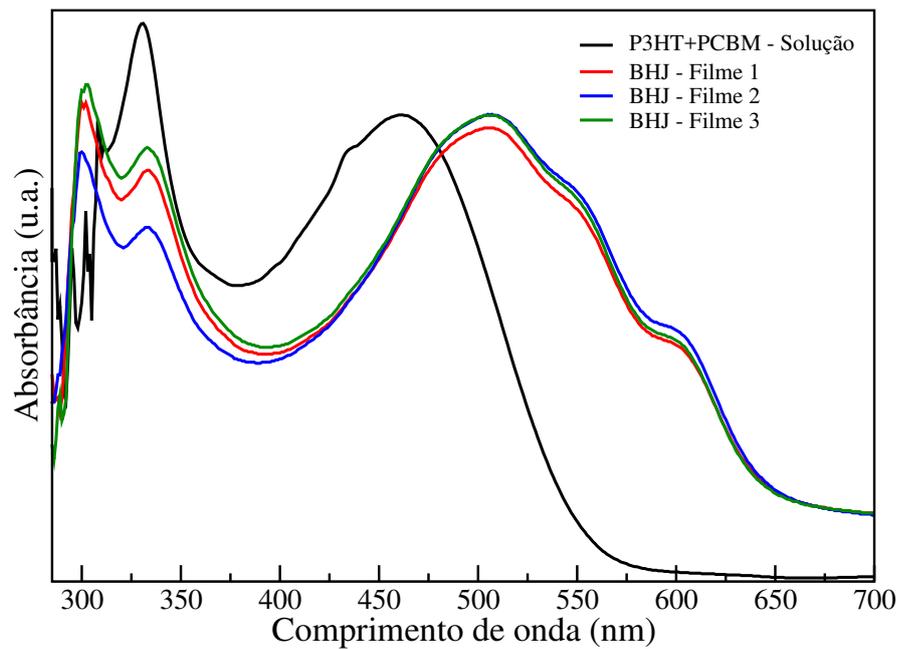
A Figura 21 exhibe o espectro de absorção uv-vis dos filmes de P3HT com 1% de NPs de ferrita MFe_2O_4 ($M = Co, Ni$ e Zn): a) cobalto, b) níquel e c) zinco. Para fins de comparação o espectro do P3HT também foi incluído em cada um dos gráficos. De acordo com essas medidas experimentais a presença das NPs nessa quantidade não alterou o espectro de absorção dos filmes, mostrando assim que os filmes foram depositados adequadamente e com boa reprodutibilidade. Resultados similares foram observados para a dopagem dos filmes de P3HT com 4% e 7% de NPs de ferrita, como visto na Figuras 22. F1, F2 e F3 nas Figuras 21 e 22 equivalem a filme 1, filme 2 e filme 3, respectivamente.

Figura 19 – Espectro de absorção de soluções de P3HT, PCBM e P3HT+PCBM.



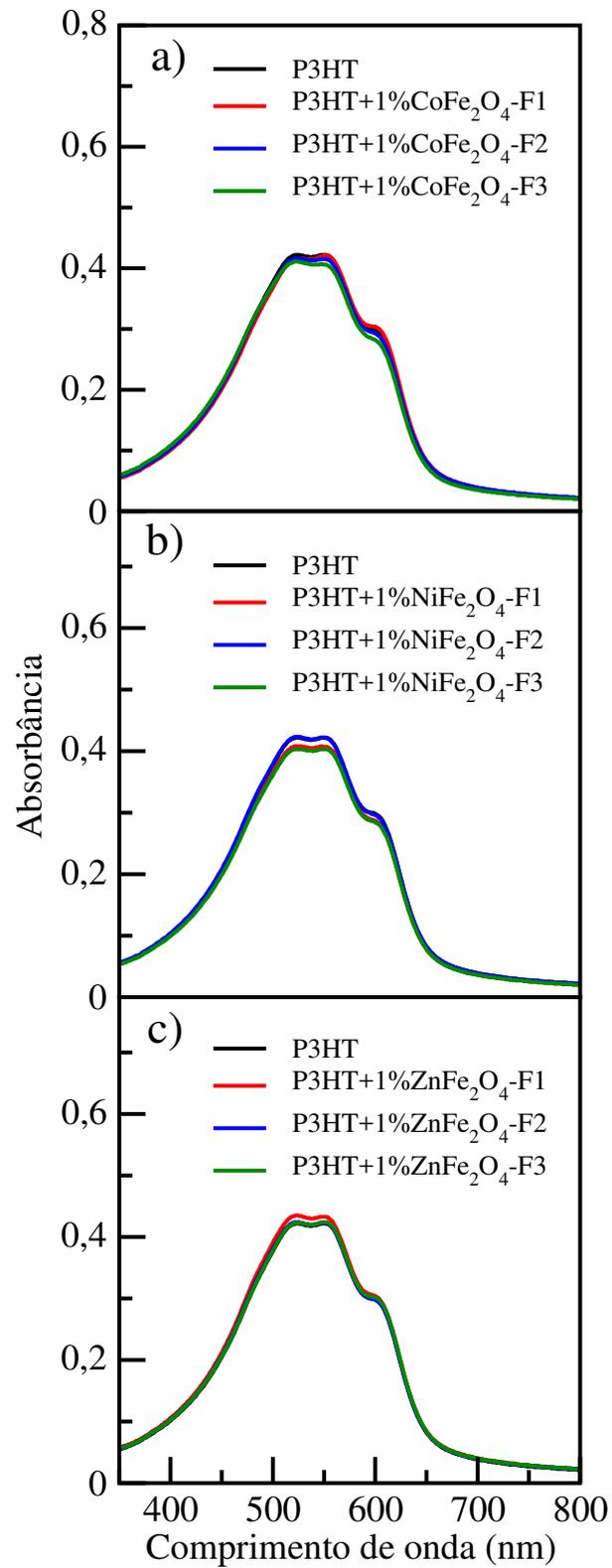
Fonte: Autora.

Figura 20 – Espectro de absorção da solução de P3HT+PCBM e de filmes (em triplicata) de BHJ.



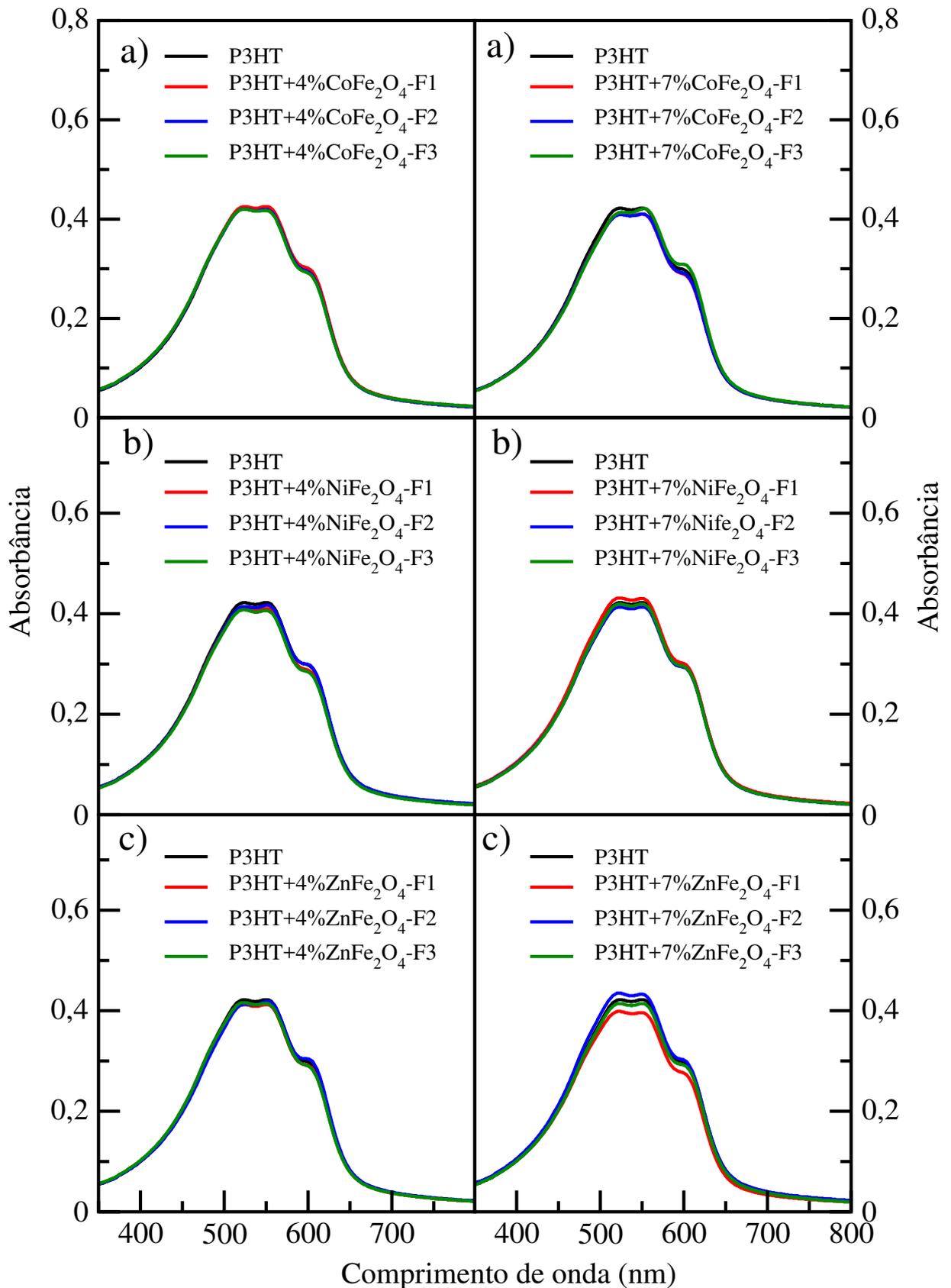
Fonte: Autora.

Figura 21 – Espectro de absorção de filmes de P3HT e P3HT com 1% de NPs de ferritas de: a) cobalto, b) níquel e c) zinco (em triplicata).



Fonte: Autora.

Figura 22 – Espectro de absorção de filmes de P3HT e P3HT com 4% (esquerda) e 7% (direita) de NPs de ferritas de: a) cobalto, b) níquel e c) zinco (em triplicata).



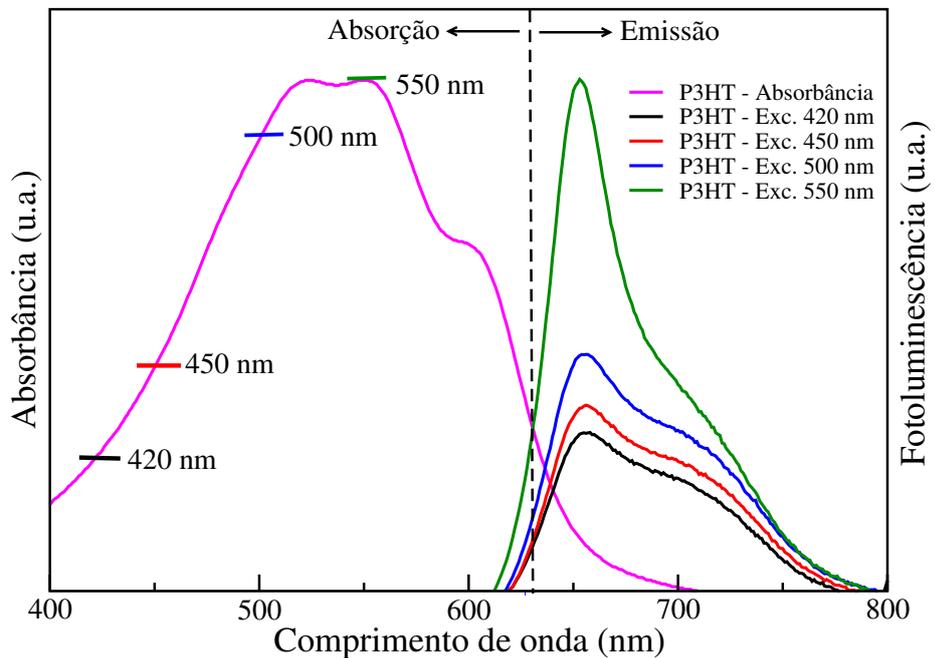
Fonte: Autora.

5.3 Fotoluminescência

5.3.1 Dependência da energia de excitação

A Figura 23 mostra os espectros de absorção e de emissão de um filme de P3HT excitado em diferentes comprimentos de onda. Para gerar o espectro de emissão é preciso excitar o material em um comprimento de onda de absorção do material. Pela figura 23 observa-se que o valor de excitação é diretamente proporcional à intensidade do espectro de emissão. Todos os espectros de emissão de filmes que serão mostrados daqui para a frente foram obtidos com excitação em 550 nm. Os espectros de emissão das soluções foram obtidas com excitação em 330 nm, pois quando as soluções eram excitadas em 550 nm as medidas saturavam em razão da alta concentração de P3HT. Além disso, todos os espectros de emissão foram normalizados pelo valor da absorção correspondente ao comprimento de onda de excitação.

Figura 23 – Espectros de absorção e de emissão com diferentes energias excitação de filme de P3HT.



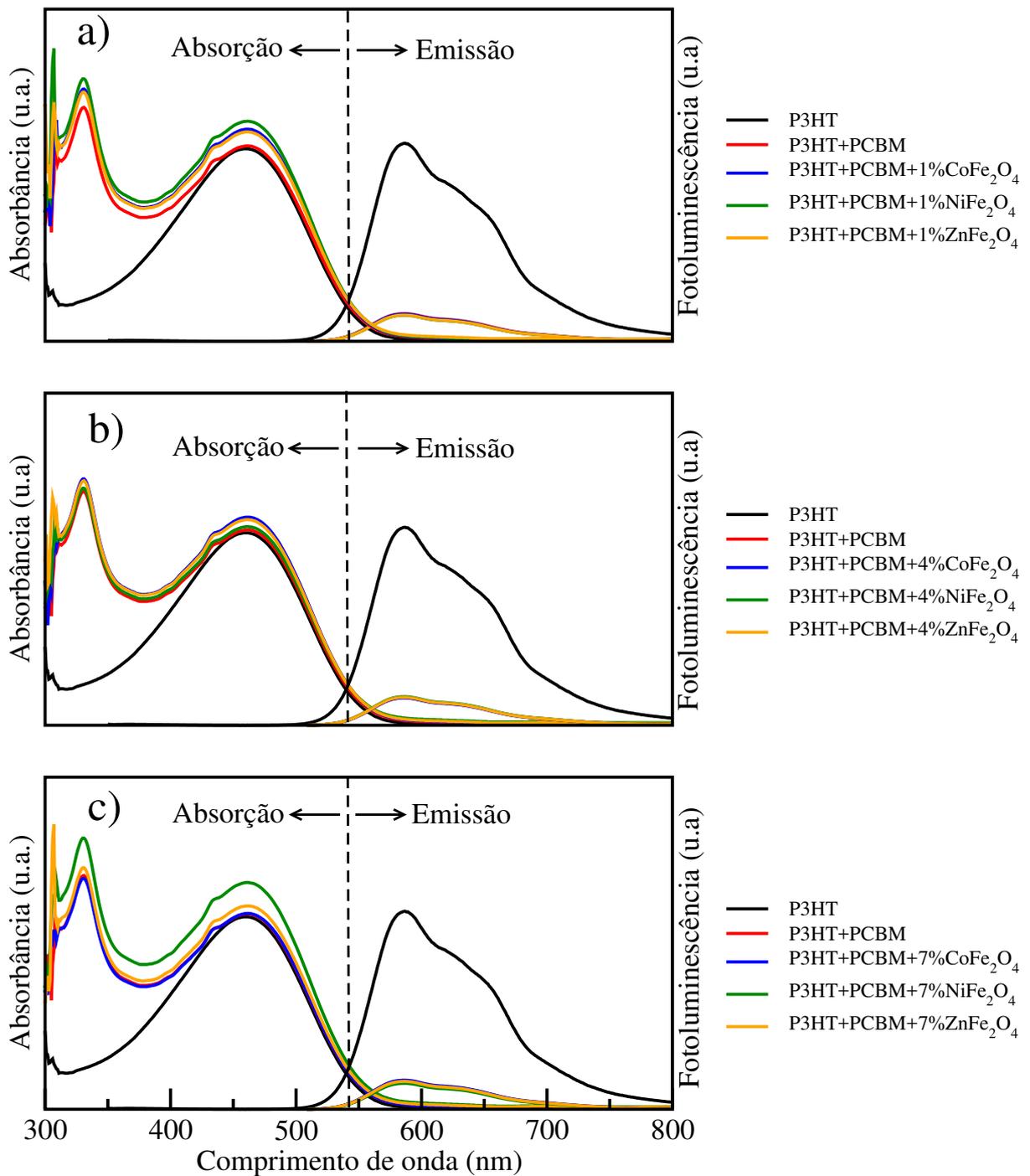
Fonte: Autora.

5.3.2 Soluções

A Figura 24 mostra os espectros de absorção e emissão de soluções de P3HT puro e de misturas P3HT+PCBM sem e com 1%, 4% e 7% de nanopartículas de ferritas de cobalto,

níquel e zinco. Nota-se uma supressão no espectro de emissão das misturas quando comparado com a emissão da solução de P3HT puro, indicando que, mesmo em solução, os excitons foram separados mais eficientemente com conseqüente redução de recombinação.

Figura 24 – Espectros de absorção e emissão das soluções de P3HT puro e misturas P3HT+PCBM sem e com NPs em concentração de a) 1%, b) 4% e c) 7%.

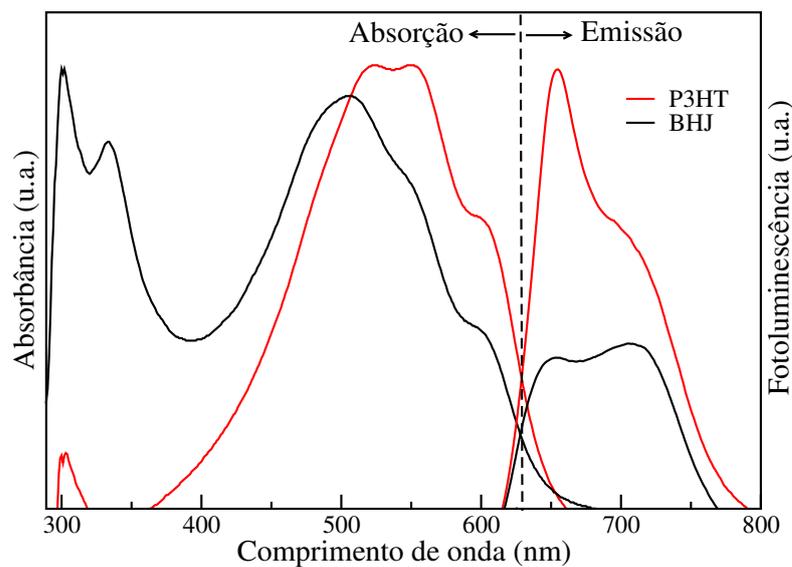


Fonte: Autora.

5.3.3 Filmes

A Figura 25 mostra os espectros de absorção e emissão de filmes de P3HT puro e de BHJ de P3HT:PCBM. Como esperado, a emissão do filme BHJ mostra uma forte supressão da fotoluminescência quando comparada com a do filme de P3HT. Essa supressão é resultado da dissociação de uma fração de excitons nas interfaces P3HT/PCBM (doador/aceitador de elétrons).

Figura 25 – Espectros de absorção e emissão dos filmes de P3HT e BHJ.

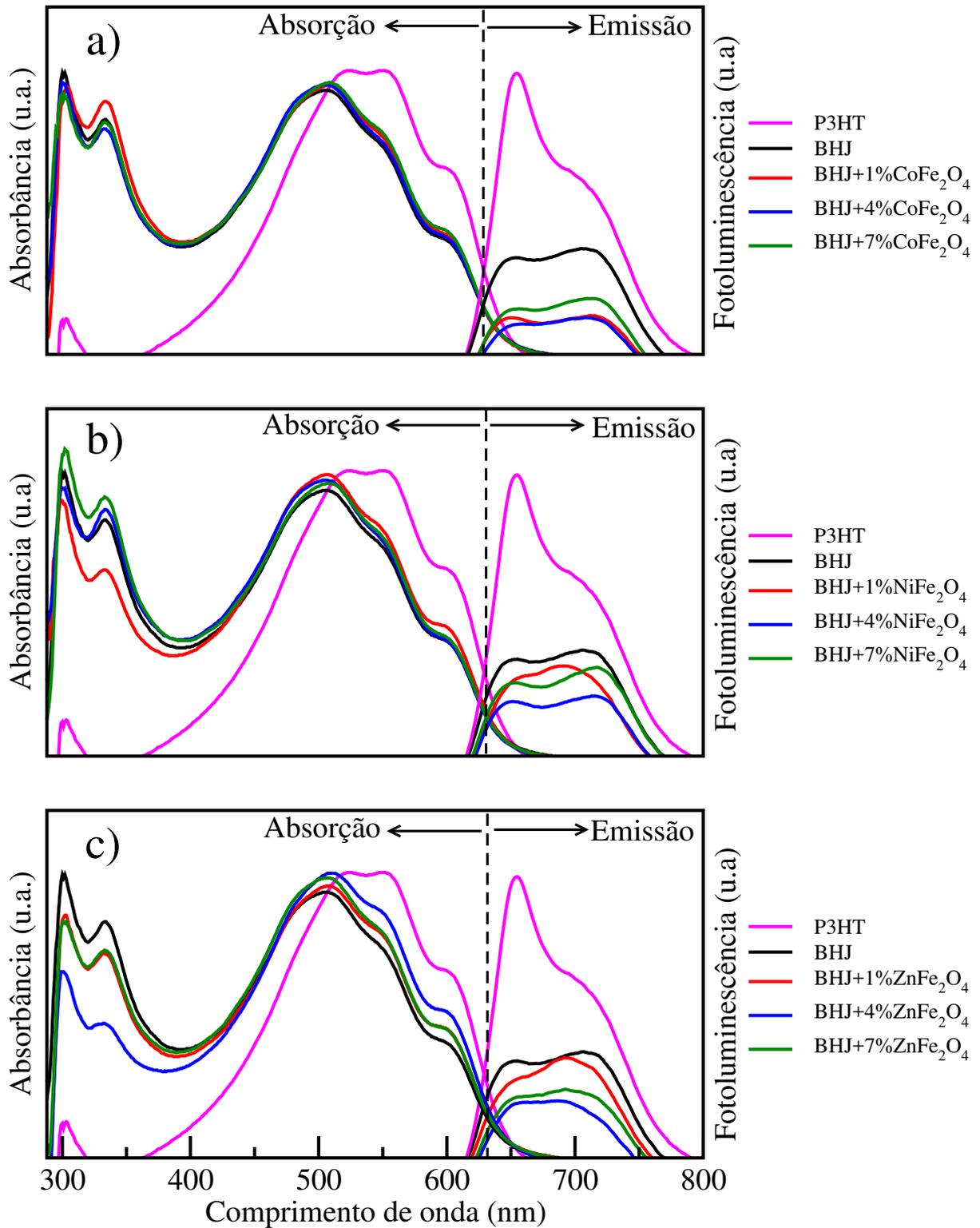


Fonte: Autora.

O efeito da adição de nanopartículas aos filmes é ilustrado na Figura 26, que mostra os espectros de absorção e de emissão de filmes de BHJ sem e com a adição de nanopartículas de ferritas de cobalto, níquel e zinco. É possível observar que a dopagem com qualquer uma das três ferritas em qualquer das três concentrações estudadas provoca supressão da fotoluminescência quando comparado com o filme de BHJ sem nanopartículas. Nos três casos a dopagem mais eficaz foi a de 4% de NPs, sugerindo a existência de uma concentração ótima.

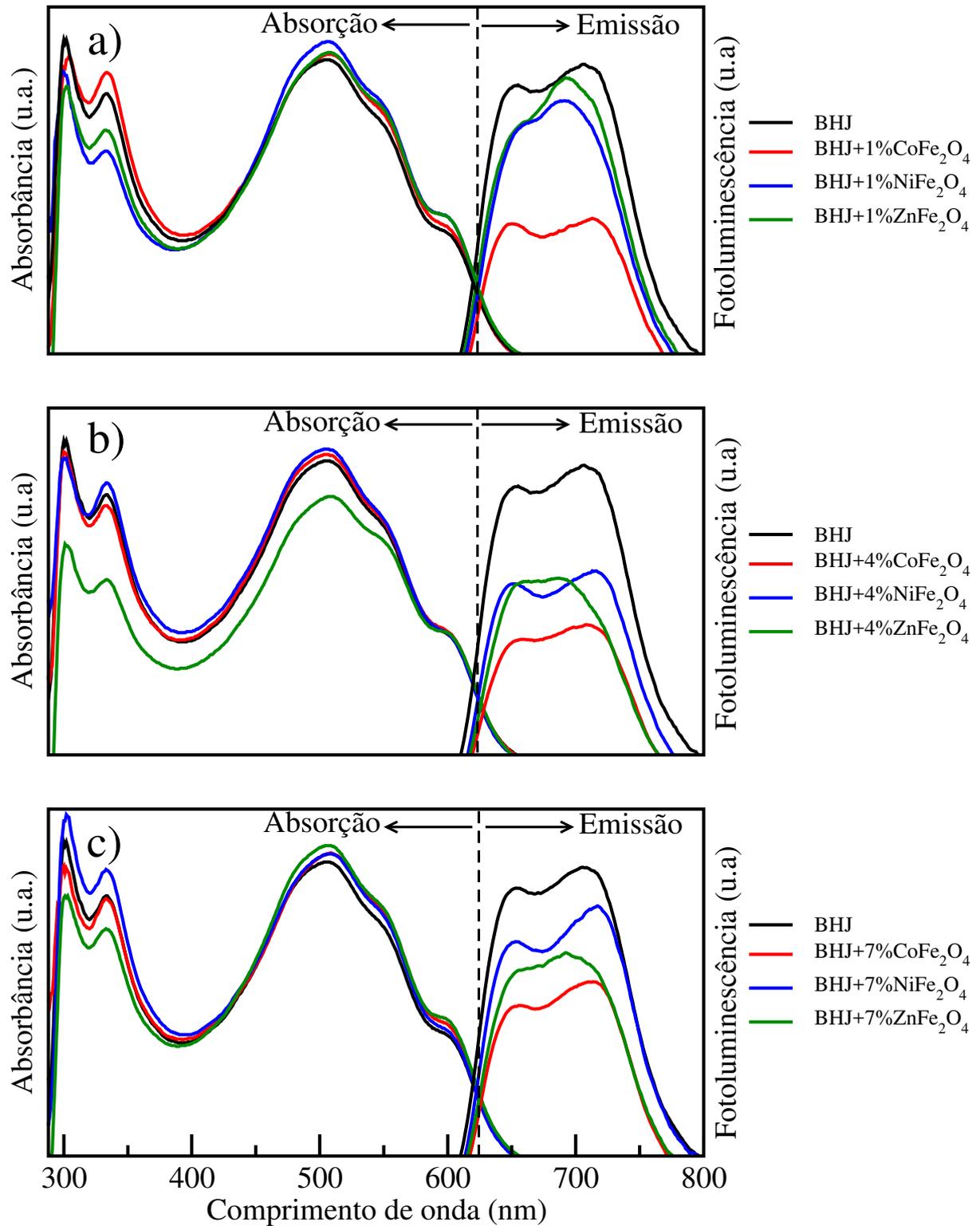
Além da concentração, o tipo de nanopartícula também influencia a supressão da fotoluminescência, como pode ser observado na Figura 27, que mostra os espectros de absorção e emissão dos filmes de BHJ sem e com nanopartículas, agrupados por concentração de dopantes. Para todas as concentrações estudadas, a adição de ferritas de cobalto acarreta uma supressão maior da fotoluminescência enquanto que os resultados para as ferritas de níquel e zinco são comparáveis e piores que os para as ferritas de cobalto.

Figura 26 – Espectros de absorção e emissão de filmes de P3HT e BHJ sem e com NPs de MFe_2O_4 , M = a) Co, b) Ni e c) Zn.



Fonte: Autora.

Figura 27 – Espectros de absorção e emissão dos filmes de BHJ sem e com NPs em concentração de a) 1%, b) 4% e c) 7%.



Fonte: Autora.

6 CONCLUSÃO

Nanopartículas de ferritas de MFe_2O_4 ($M = Co, Ni$ e Zn) foram sintetizadas com sucesso usando o método sol-gel proteico. A deposição de filmes finos de P3HT e BHJ, com e sem NPs pelo método *spin coating* foi realizada com êxito, pois filmes foram reprodutivos.

A caracterização das soluções utilizando as técnicas ópticas de espectroscopia uv-vis e fotoluminescência mostraram que devido à mistura do P3HT com o PCBM ocorreu uma supressão no espectro de emissão quando comparada com a do P3HT, indicando que os excitons foram separados mais eficientemente antes da recombinação de elétrons e buracos.

Já na caracterização dos filmes finos, foi constatado nos filmes de P3HT que a intensidade do espectro de emissão é diretamente proporcional à eficiência de absorção nos comprimentos de onda de excitação. Este por sua vez é escolhido pelo espectro de absorção, se o comprimento de onda escolhido estiver em uma região de grande absorção, então o espectro de emissão também será elevado.

Foi observada uma redução da fotoluminescência do filme BHJ quando comparada à do filme P3HT. Isso se deve pela dissociação de uma fração de excitons nas interfaces P3HT/PCBM. Exciton dissociados apresentam uma probabilidade de recombinação extremamente baixa o que explica a supressão da fotoluminescência. Nos filmes de P3HT a tendência é que a quase totalidade dos excitons se recombinem produzindo um intenso sinal de emissão.

A adição de NPs de ferritas nos filmes BHJ ocasionou uma supressão extra da fotoluminescência quando comparada à dos filmes BHJ sem dopagem. Isso sugere um aumento na eficiência de dissociação de excitons quando NPs de ferrita estão presentes nos filmes, o que leva a uma maior densidade de cargas livres e por conseguinte justifica o aumento da eficiência de conversão das células solares orgânicas reforçadas com essas NPs. Isso fica mais claro quando se considera que esse aumento de eficiência se dá principalmente pelo aumento da corrente de curto circuito.

A dopagem mais eficaz foi a de 4% de NPs pois a supressão da fotoluminescência foi maior para essa concentração do que para 1% e 7%, independentemente do tipo de ferrita. Isso sugere a existência de uma concentração ótima. Comparando as três ferritas, a que demonstrou melhor supressão em todas as dopagens foi a de cobalto.

Em conclusão, os resultados indicam que a dopagem da camada ativa em BHJ de células solares a base de P3HT:PCBM com 4% de $CoFe_2O_4$ pode levar a um melhor desempenho na conversão de energia do dispositivo solar.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Entender os fenômenos fundamentais que promovem o efeito demonstrado;
- Entender o porquê da supressão aumentar de 1% para 4% de nanopartículas e depois diminuir para 7%. Ou seja, explicar porque existe uma concentração ótima;
- Entender o motivo da ferrita de cobalto causar uma maior supressão da fotoluminescência que a de níquel e zinco;
- Estudar a morfologia dos filmes para determinar a distribuição de nanopartículas no filme;
- Estudar o tempo de vida e o comprimento de difusão dos excitons em filmes reforçados por nanopartículas de ferritas.

REFERÊNCIAS

- 1 LARSEN, H.; PETERSEN, L. S. **Non-fossil energy technologies in 2050 and beyond**. 2010. Disponível em: <<https://pt.slideshare.net/Calion/non-fossil-energy-technologies-in-2050-and-beyond>>. Acesso em: 07 fev. 2020.
- 2 LEWIS, N. S.; CRABTREE, G. **US Department of Energy Office of Basic Energy Sciences**. 2005. Disponível em: <https://science.osti.gov/-/media/bes/pdf/reports/files/Basic_Research_Needs_for_Solar_Energy_Utilization_rpt.pdf>. Acesso em: 07 fev. 2020.
- 3 SU, Y. W.; LAN, S. C.; WEI, K. H. Organic photovoltaics. **Materials today**, v. 15, n. 12, p. 554–562, 2012.
- 4 KOVALENKO, A.; YADAV, R. S.; POSPISIL, J.; ZMESKAL, O.; KARASHANOVA, D.; HEINRICHOVÁ, P.; VALA, M.; HAVLICA, J.; WEITER, M. Towards improved efficiency of bulk-heterojunction solar cells using various spinel ferrite magnetic nanoparticles. **Organic Electronics**, v. 39, p. 118–126, 2016.
- 5 WANG, K.; YI, C.; LIU, C.; HU, X.; CHUANG, S.; GONG, X. Effects of magnetic nanoparticles and external magnetostatic field on the bulk heterojunction polymer solar cells. **Scientific Reports**, v. 5, p. 9265, 2015.
- 6 GONZÁLEZ, D. M.; KÖRSTGENS, V.; YAO, Y.; SONG, L.; SANTORO, G.; ROTH, S. V.; BUSCHBAUM, P. M. Improved power conversion efficiency of P3HT:PCBM organic solar cells by strong spin-orbit coupling-induced delayed fluorescence. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 8, p. 1401770, 2015.
- 7 LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3rd ed. Boston: Springer, 2011. 954 p. ISBN 978-0387312781.
- 8 ETGAR, L. Semiconductor nanocrystals as light harvesters in solar cells. **Materials**, v. 6, n. 2, p. 445–459, 2013.
- 9 LOSTER, M. **Total Primary Energy Supply - From Sunlight**. 2010. Disponível em: <https://www.ez2c.de/ml/solar_land_area/>. Acesso em: 20 nov. 2019.
- 10 WÜRFEL, P. **Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts**. 1st ed. [S.l.]: Wiley VCH, 2005. ISBN 978-3527404285.
- 11 SOGA, T. (Ed.). **Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion**. 1st ed. [S.l.]: Elsevier Science, 2006. ISBN 978-0-444-52844-5.
- 12 KININGUER, F. **Photovoltaics Systems Technology**. Kassel University, 2003. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/document/26768123/Photovoltaic-Systems-Technology-SS-200>>.
- 13 CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering an Introduction**. 10th ed. [S.l.]: Wiley, 2011. ISBN 1119405432.
- 14 ZHANG, F.; MAMMO, W.; ANDERSSON, L. M.; ADMASSIE, S.; ANDERSSON, M. R.; INGANAS, O. Low-bandgap alternating fluorene copolymer/methanofullerene heterojunctions in efficient near-infrared polymer solar cells. **Advanced Materials**, v. 18, p. 2169–2173, 2006.

- 15 MOR, G. K.; KIM, S.; PAULOSE, M.; VARGHESE, O. K.; SHANKAR, K.; BASHAM, J.; GRIMES, C. A. Visible to near-infrared light harvesting in TiO₂ nanotube array-P3HT based heterojunction solar cells. **Nano Letters**, v. 9, n. 12, p. 4250–4257, 2009.
- 16 LÖPER, P.; MOON, S.; NICOLAS, S. M. de; NIESEN, B.; LEDINSKY, M.; NICOLAY, S.; BAILAT, J.; YUM, J.; DE WOLF, S.; BALLIF, C. Organic-inorganic halide perovskite/crystalline silicon four-terminal tandem solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 1619–1629, 2015.
- 17 MAIA, D. J.; PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 204–215, 2000.
- 18 ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Physical Chemistry**. 9th ed. [S.l.]: OUP Oxford, 2009. ISBN 978-0199543373.
- 19 PEREPICHKA, I. **Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics**. 1st ed. [S.l.]: Wiley-Blackwell, 2009. v. 2. ISBN 978-0470057322.
- 20 SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society: Chemical Communications**, n. 16, p. 578–580, 1977.
- 21 DEIBEL, C.; DYAKONOV, V. Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. **Reports on Progress in Physics**, v. 73, n. 9, p. 096401, 2010.
- 22 VALUER, B.; SANTOS, M. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. 2nd ed. [S.l.]: Wiley-VCH, 2013. ISBN 978-3-527-32837-6.
- 23 YU, J. W.; KIM, J. K.; KIM, D.; KIM, C.; SONG, N. W.; KIM, D. Prediction of efficient energy transfer in emissive polymer blends based on förster radius and the excited state lifetime of acceptors. **Current Applied Physics**, v. 6, n. 1, p. 59–65, 2006.
- 24 TREMEL, K.; LUDWIGS, S. Morphology of P3HT in thin films in relation to optical and electrical properties. **Advances in Polymer Science**, v. 265, p. 39–82, 2014.
- 25 LEACH, S.; VERVLOET, M.; DESPRKS, A.; BRCHERET, J. H. E.; DENNIS, T. J.; KROTO, R. T. H. W.; WALTON, D. R. M. Electronic spectra and transitions of the fullerene C₆₀. **Chemical Physics**, v. 160, n. 3, p. 451–466, 1992.
- 26 GÜNES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N. S. Conjugated polymer-based organic solar cells. **Chemical reviews**, v. 107, n. 4, p. 1324–1338, 2007.
- 27 BRITO, V. L. O. Ferritas Ni-Zn: breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 221–231, 2006.
- 28 SOOHOO, R. F. **Theory and Application of Ferrites**. 1st ed. [S.l.]: Prentice Hall, 1960. 280 p. ISBN 978-0139132360.
- 29 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2nd ed. [S.l.]: Wiley-IEEE Press, 2008. 568 p. ISBN 978-0471477419.

- 30 VALENZUELA, R. **Magnetic ceramics nanocrystalline cobalt ferrite**. Great Britain: Cambridge University press, 1994.
- 31 HAJALILOU, A.; MAZLAN, S. A.; ABBASIB, M.; LAVVAFIC, H. Fabrication of spherical CoFe_2O_4 nanoparticles via sol–gel and hydrothermal methods and investigation of their magnetorheological characteristics. **RSC Advances**, v. 6, n. 92, p. 89510–89522, 2016.
- 32 KAMALI, S.; POURYAZDAN, M.; GHAFARI, M.; ITOU, M.; RAHMAN, M.; STROEVE, P.; HAHN, H.; SAKURAIE, Y. Magnetization and stability study of a cobalt-ferrite-based ferrofluid. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 404, p. 143–147, 2016.
- 33 KANAGESAN, S.; AZIZ, S. B.; HASHIM, M.; ISMAIL, I.; TAMILSELVAN, S.; ALITHEEN, N. B.; SWAMY, M. K.; RAO, B. P. C. Synthesis, characterization and in vitro evaluation of manganese ferrite (MnFe_2O_4) nanoparticles for their biocompatibility with murine breast cancer cells (4T1). **Molecules**, v. 21, n. 3, p. 312, 2016.
- 34 KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2nd ed. New York: Wiley-Interscience, 1976. 1056 p. ISBN 978-0471478607.
- 35 RANI, B. J.; RAVINA, M.; SARAVANAKUMAR, B.; RAVIA, G.; GANESHCH, V.; RAVICHANDRAND, S.; YUVAKKUMAR, R. Ferrimagnetism in cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 14, p. 84–91, 2018.
- 36 PERRON, H.; MELLIER, T.; DOMAIN, J. R. C.; SIMONI, E.; DROTAND, R.; CATALETTE, H. Structural investigation and electronic properties of the nickel ferrite NiFe_2O_4 : a periodic density functional theory approach. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, n. 34, 2007.
- 37 BENKHOUSA, K.; LEMDEK, E. M.; JAAFARI, K.; BETTACH, M.; TOUAIHER, M.; SBIAAI, K.; BOUGHALEB, S. T. Y.; HAJJAJI, A. Structural and magnetic properties of nanometric Zn-ferrite prepared by different methods. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 15, n. 5, p. 410 – 416, 2013.
- 38 TÉRAN-ESCOBAR, G.; PAMPEL, J.; CAICEDO, J. M.; LIRA-CANTÚ, M. Low-temperature solution-processed, layered V_2O_5 hydrate as the hole-transport layer for stable organic solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 6, p. 3088–3098, 2013.
- 39 HE, Z.; ZHONG, C.; SU, S.; XU, M.; CAO, Y. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. **Nature Photonics**, v. 6, n. 9, p. 591–595, 2012.
- 40 PEREIRA, M. S. **Application of oxide nanoparticles obtained by proteic sol-gel and mechanical alloying in third generation solar cells**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) — Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.
- 41 PEUMANS, P.; YAKIMOV, A.; FORREST, S. R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 7, p. 3693–3723, 2003.
- 42 BRABEC, C. J.; ZERZA, G.; CERULHO, G.; SILVESTRI, S. de; HUMMELEN, J. C.; SARICIFTCI, S. Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time. **Chemical Physics Letters**, v. 340, n. 3-4, p. 232–236, 2001.

- 43 MAYER, A. C.; TONEY, M. F.; SCULLY, S. R.; RIVNAY, J.; BRABEC, C. J.; SCHARBER, M.; KOOPE, M.; HEENEY, M.; MCCULLOCH, I.; MCGEHEE, M. D. Bimolecular crystals of fullerenes in conjugated polymers and the implications of molecular mixing for solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 8, p. 1173–1179, 2015.
- 44 ATKINS, P. W. **Quanta: A handbook of concepts**. 2nd ed. Reino Unido: Oxford university press, 1994. ISBN 19 855572 5.
- 45 TORCHILIN, V.; AMIJI, M. M. **Handbook of Materials for Nanomedicine (Pan Stanford Series on Biomedical Nanotechnology)**. 1st ed. [S.l.]: Jenny Stanford Publishing, 2010. 868 p. ISBN 978-9814267557.
- 46 SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**. 4. ed. [S.l.]: Bookman, 2008. ISBN 978-85-7780-199-2.
- 47 GONG, X.; JIANG, Y.; ZHANG, C.; YANG, L.; LI, M.; MA, H. Investigation of the magnetic nickel nanoparticle on performance improvement of P3HT:PCBM solar cell. **Applied Physics A**, v. 122, n. 4, p. 287, 2016.
- 48 BARFORT, W. **Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers**. 2nd ed. [S.l.]: Oxford Science Publications, 2013. 305 p. ISBN 978-0199677467.
- 49 PARKER, C. A. **Photoluminescence of Solutions**. 1st ed. New York: Elsevier, 1968. 544 p. ISBN 978-0444407634.
- 50 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Brasil: Artmed, 2006. ISBN 8536306688.
- 51 MACEDO, M. A.; SASAKI, J. M. Processo de fabricação de pós nanoparticulados. **Brasil patente**, PI 0203876-5, 2002.
- 52 VASCONCELOS, V. M. R. **Funcionalização da superfície de nanopartículas magnéticas de ferritas para aplicação em camada fotoativa de filmes finos de P3HT:PCBM**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) — Centro de Tecnologia, Universidade Federal do ceará, Fortaleza, 2020.
- 53 KADEM, B. Y.; KADHIM, R. G.; BANIMUSLEM, H. Efficient P3HT:SWCNTs hybrids as hole transport layer in P3HT:PCBM organic solar cells. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 11, p. 9418–9426, 2018.
- 54 SAHARE, S.; VELDURTHI, N.; DATAR, S.; BHAVE, T. Photon assisted conducting atomic force microscopy study of nanostructured additives in P3HT:PCBM. **RSC Advances**, v. 5, n. 124, p. 102795–102802, 2015.
- 55 PEREIRA, M. S.; LIMA, F. A.; ALMEIDA, R. Q.; MARTINS, J. L.; BAGNIS, D.; BARROS, E. B.; SOMBRA, A. S.; VASCONCELOS, I. F. Flexible, large-area organic solar cells with improved performance through incorporation of cofe_2o_4 nanoparticles in the active layer. **Materials Research**, v. 5, n. 124, p. 102795–102802, 2015.