

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Nathalia Akemi Yoshioka

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS PARA APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS ORGÂNICOS CONVERSORES DE LUZ

Juiz de Fora

2022

Nathalia Akemi Yoshioka

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS PARA APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS ORGÂNICOS CONVERSORES DE LUZ

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, área de concentração: Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Dr. Cristiano Legnani

Juiz de Fora

2022

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Yoshioka, Nathalia Akemi.

Síntese e caracterização de nanopartículas para aplicação em dispositivos orgânicos conversores de luz / Nathalia Akemi Yoshioka. -- 2022.

138 f.

Orientador: Cristiano Legnani

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, ICE/Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Física, 2022.

1. Síntese de nanopartículas orgânicas e inorgânicas. 2. Miniemulsão. 3. Nanoprecipitação. 4. Método de Stöber. 5. Células solares orgânicas. I. Legnani, Cristiano, orient. II. Título.

Nathalia Akemi Yoshioka

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ORGÂNICOS CONVERSORES DE LUZ

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Física.

Aprovada em 12 de setembro de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cristiano Legnani - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Hernane da Silva Barud

Universidade de Araraquara

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Indhira Oliveira Maciel

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Daniel Vasconcelos Pazzini Massote

Universidade Federal de Juiz de Fora

Dr. Thales Alves Faraco

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 12/09/2022.



Documento assinado eletronicamente por **Cristiano Legnani, Professor(a)**, em 12/09/2022, às 16:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Hernane da Silva Barud, Usuário Externo**, em 13/09/2022, às 13:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ivan Helmuth Bechtold, Usuário Externo**, em 13/09/2022, às 14:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Indhira Oliveira Maciel, Professor(a)**, em 14/09/2022, às 05:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Vasconcelos Pazzini Massote, Professor(a)**, em 14/09/2022, às 11:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Thales Alves Faraco, Usuário Externo**, em 14/09/2022, às 13:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **0945164** e o código CRC **4EBCA29D**.

RESUMO

Nanopartículas (NPs) de poli[3-exiltiofeno-2,5-dil] (P3HT) e de [6,6]-fenil-C₆₁-ácido butírico-metil éster (PC₆₁BM) foram sintetizadas pelo método de miniemulsão e nanoprecipitação, com o intuito de se produzir suspensões coloidais não tóxicas e não danosas ao meio ambiente para aplicação em dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs). Pela miniemulsão, foram fabricadas NPs de P3HT, de PC₆₁BM e da blenda P3HT:PC₆₁BM e, pela nanoprecipitação, foram sintetizadas NPs de P3HT, de PC₆₁BM, da blenda P3HT:PC₆₁BM e com estrutura do tipo núcleo-casca (ou *core-shell*) de P3HT@PC₆₁BM, que contém um núcleo de P3HT envolvido por uma casca de PC₆₁BM. Foram ainda sintetizadas NPs de SiO₂ pelo método de Stöber para inserção tanto na camada fotoativa dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs), constituída da blenda de P3HT:PC₆₁BM, como em forma de uma monocamada sobre o eletrodo semitransparente, com o intuito de aumentar a eficiência de conversão energética por meio do efeito de espalhamento de luz. As NPs orgânicas foram caracterizadas por espalhamento dinâmico de luz (DLS) e apresentaram tamanhos que variam de 159 a 312 nm, enquanto as NPs de SiO₂ aqui sintetizadas apresentaram diâmetros de 266,8 e 402,7 nm. A espectroscopia de absorção UV-Vis foi empregada para investigação de mudanças na absorção de radiação luminosa pelas NPs orgânicas, tanto em suspensão coloidal quanto em filme, em relação aos materiais de origem em solução. Além disso, os espectros UV-Vis foram úteis na comparação do filme P3HT:PC₆₁BM com e sem a inserção das NPs de SiO₂ em sua matriz, a fim de analisar a influência dessas NPs na estrutura eletrônica dos filmes. A mesma técnica foi também capaz de avaliar a transmitância da monocamada de NPs de SiO₂ depositada sobre o eletrodo semitransparente. Espectros de fotoluminescência (PL) investigaram a supressão da PL quando o material aceitador de elétrons (P3HT) entra em contato com o material aceitador de elétrons (PC₆₁BM) nas diferentes conformações de NPs orgânicas aqui sintetizadas. Imagens das NPs foram obtidas por meio de microscopias eletrônicas de transmissão (MET) e varredura (MEV). Foram fabricados dispositivos utilizando as NPs orgânicas como camada fotoativa e dispositivos com filme de P3HT:PC₆₁BM com NPs de SiO₂ dispersas em sua matriz, que foram caracterizados eletricamente por meio de curvas de densidade de corrente por tensão (J-V) sob iluminação para se obter parâmetros do efeito fotovoltaico.

Palavras-chave: nanopartículas, P3HT, PC₆₁BM, SiO₂, miniemulsão, nanoprecipitação, método de Stöber, células solares, OPVs.

ABSTRACT

Nanoparticles (NPs) from the polymer poly[3-hexylthiophene] (P3HT) and the fullerene derivative [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₁BM) were synthesised by the miniemulsion method and the nanoprecipitation method. The aim of synthesising these NPs is to avoid the usage of toxic solvents that are not environmentally friendly in the fabrication of organic solar cells by producing non-toxic colloidal suspensions. By the miniemulsion technique, NPs constituted by P3HT, PC₆₁BM, and the blend P3HT:PC₆₁BM were synthesised, while NPs of P3HT, PC₆₁BM, P3HT:PC₆₁BM, and NPs with a core-shell structure with P3HT as the core and PC₆₁BM as the shell were obtained by the nanoprecipitation method. SiO₂ NPs were also produced via the Stöber method to be inserted into P3HT:PC₆₁BM photoactive layers or as a monolayer over the transparent electrode in organic photovoltaic devices (OPVs), with the intention of increasing the conversion efficiency of these devices through the light-trapping effect. The organic NPs were characterised by dynamic light scattering (DLS) and presented sizes from 159 to 312 nm, while SiO₂ NPs presented diameters of 266,8 and 402,7 nm. UV-Vis absorption spectroscopy was employed to investigate the changes in the light radiation absorption by the organic NPs, both in colloidal suspension and thin films, compared to source materials in solution. UV-Vis absorption spectra were also helpful to compare P3HT:PC₆₁BM with and without the insertion of SiO₂ NPs in their matrix, to understand the influence of these NPs on the electronic structure of the films. The same technique was also applied to evaluate the transmittance of the SiO₂ NPs monolayer deposited over the semi-transparent electrode. Photoluminescence (PL) spectroscopy was employed to investigate the suppression of PL when the electron-donating material (P3HT) comes into contact with the electron-accepting material (PC₆₁BM). Images of the NPs synthesised in this work were obtained by transmission (TEM) and scanning (SEM) electron microscopy. OPV devices employing the organic NPs as the photoactive layer and devices with SiO₂ NPs dispersed in P3HT:PC₆₁BM thin films as the active layer were fabricated and electrically characterised by current density-voltage curves (J-V) under illumination to obtain parameters related to their photovoltaic effects.

Keywords: Nanoparticles, P3HT, PC₆₁BM, SiO₂, miniemulsion, nanoprecipitation, Stöber method, solar cells, OPVs.

*Com amor, ao meu querido irmão
Leonardo Kenji Yoshioka (in memoriam)*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pois, se consegui chegar até aqui, foi por, sobretudo, fé.

Gostaria de expressar meu profundo agradecimento à minha família, que mesmo de longe esteve tão próxima, me apoiando e me dando muito suporte. Mãe, obrigada por cuidar dos meus amigos felinos pelo período em que não pude viver com eles. Aos meus irmãos e sobrinhos, obrigada por me ajudarem sempre que precisei. Infelizmente, durante o meu doutorado, perdi minha querida avó Maria de Lourdes e meu irmão Leonardo e sinto muito por não poder estar próxima a eles em seus últimos dias de vida. Agradeço a vocês por tudo.

Ao meu orientador, Dr. Cristiano Legnani, pela paciência e pelo incentivo à conclusão deste trabalho, e aos demais professores do Laboratório de Eletrônica Orgânica da UFJF, Dra. Indhira Maciel, Dr. Benjamin Fragneaud e Dr. Welber Quirino, por todo o suporte prestado. A todos os meus colegas de trabalho, em especial Anne Fernandes, Thales Faraco, Nayton Vicentini, Giovanni Romeu, Bruno Randal, Janaísa Lucas, Camila Thomacelli, Alessandro Lima, Leticia Ildefonso, Marina Totti e Wellerson Reis, vocês me salvaram demais durante todos esses anos. Aos colegas e professores da pós-graduação em Física e ao pessoal da pós-graduação em Química, especialmente Alvaro Cagnin, Pedro Almeida, Eloah Ávila, Flávia Campos, Paulo Henrique, Hudson Batista, Rafael de Oliveira e Linus Pauling, por todas as discussões e por fornecer-nos alguns reagentes e suprimentos necessários para que este trabalho fosse realizado.

A toda a equipe do PPG em Física da UFJF, especialmente ao secretário Domingos Lopes, pela solicitude e disposição em resolver todos os nossos problemas a tempo.

Às agências de fomento CNPq, CAPES, INEO-MCT, FINEP, FAPEMIG, FAPESP e FAPERJ, e aos colaboradores, Dr. Marco Cremona (PUC-Rio), Dr. Hernane Barud (UNIARA) e Dr. Sidney Ribeiro (IQ-UNESP), cujas contribuições tornaram este trabalho possível. Um agradecimento especial ao Dr. Rafael Santos (PUC-Rio) por toda a ajuda com as caracterizações de fotoluminescência que estão apresentadas aqui.

Aos membros da banca de avaliação deste trabalho, Dr. Hernane Barud, Dr. Ivan Bechtold, Dra. Indhira Maciel, Dr. Daniel Massote e Dr. Thales Faraco, pelas valiosas discussões e observações que enriqueceram este trabalho.

Novamente aos meus queridos Alessandro Lima, Alvaro Cagnin e Pedro Almeida, por me acolherem num momento tão difícil da minha vida e também pela convivência,

vocês, além da Verônica Medeiros e do Gustavo Diniz, foram os melhores colegas de casa que eu pude ter em Juiz de Fora. Ao meu namorado Michéal McBride por ter me acompanhado durante a escrita desta tese, além de conversar bastante comigo, me dar todo o suporte emocional possível e insistir para que eu não desistisse, sem a motivação que ele me inspirou talvez eu nem conseguiria conseguir concluir a escrita. Aos meus grandes amigos Lucas Melo, Nathane Sabino, Rafael Grosso, Breno Andrade, Bia Helena, Thais Tamiozzo, Jean Luiz, Luiz Felipe e Lídia Martins, que, embora fisicamente distantes, nunca foram ausentes. Eu amo todos vocês.

Gostaria de agradecer, por fim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Aumento da demanda energética mundial ao longo do tempo a partir da Revolução Industrial.....	15
Figura 2:	Modelos de éxcitons típicos em semicondutores inorgânicos (éxcitons de Mott-Wannier) e éxcitons típicos em semicondutores orgânicos (éxcitons de Frenkel).....	19
Figura 3:	Disposição da camada fotoativa de dispositivos OPVs em a) monocamada contendo apenas o material doador de elétrons, b) bicamadas de material doador e aceitador de elétrons e c) heterojunção de volume e esquema ilustrativo de seus respectivos níveis energéticos.....	22
Figura 4:	Estrutura típica de um dispositivo OPV, composto por uma HTL, uma camada fotoativa constituída de materiais orgânicos e uma ETL posicionadas nessa ordem entre um eletrodo semitransparente (ânodo) e um eletrodo metálico (cátodo).....	23
Figura 5:	Esquema ilustrativo da posição de um implante subretiniano.	27
Figura 6:	Diagrama ilustrativo do processo de nucleação, onde ΔG é a energia livre de Gibbs, r é o raio da partícula, ΔG_s é a energia superficial, ΔG_v é a energia referente ao novo volume formado e r^* é o raio crítico de nucleação.....	31
Figura 7:	Diagrama esquemático da formação controlada de partículas sob diferentes condições de concentração de acordo com o modelo desenvolvido por LaMer.	31
Figura 8:	Energia potencial total (V_T) de interação entre NPs em suspensão coloidal, resultante da soma entre energias de atração (V_{vdW}) e repulsão (V_{el}), em função da distância de interação.....	33
Figura 9:	Diferentes estados de agregação de NPs: monodisperso e polidispersos (dendrítico e compacto).	34
Figura 10:	Processos de degradação por a) coalescência e b) maturação de Ostwald em miniemulsões.	35
Figura 11:	Esquema ilustrativo do processo de síntese de NPs por miniemulsão utilizando sonicador.....	35
Figura 12:	Diagrama ternário de fases para um sistema polímero/solvente/não-solvente demonstrando os mecanismos de formação das NPs pelo método de nanoprecipitação.	37

- Figura 13: Reações de (a) hidrólise, (b) condensação aquosa e (c) condensação alcoólica que ocorrem no processo de síntese das NPs de SiO_2 pelo método de Stöber. 38
- Figura 14: Níveis energéticos dos materiais que compõem o dispositivo antes do contato. Φ_{ITO} : função-trabalho do ITO; Φ_{Al} : função-trabalho do Al; χ : eletroafinidade do semicondutor orgânico; I_p : potencial de ionização do semicondutor orgânico; E_g : *gap* óptico; E_v : energia de vácuo.41
- Figura 15: Diagrama simplificado de bandas para um dispositivo ITO/camada fotoativa/Al, onde a camada ativa é composta de um material semicondutor orgânico. (a) materiais após o contato; (b) com tensão reversa aplicada; (c) tensão direta aplicada igual ao potencial V_B ; (d) com o aumento da polarização, surge a corrente elétrica em tensão direta.42
- Figura 16: Curva característica de um dispositivo fotovoltaico, tanto no escuro quanto iluminado. A Figura mostra a tensão de circuito aberto (V_{OC}) e a corrente de curto-circuito para o dispositivo iluminado. O ponto A representa a corrente do dispositivo durante a tensão reversa (negativa), o ponto B é conhecido como corrente de curto-circuito, o ponto C é a tensão de circuito aberto e o ponto D a corrente no modo direto para $V_{APL} > V_{OC}$43
- Figura 17: Representação esquemática do circuito equivalente de uma OPV real, com resistências em série R_S , representando a resistividade do circuito, a resistividade nos contatos elétricos e a resistividade da camada fotoativa, e em paralelo R_P , representando todas as perdas na corrente.45
- Figura 18: Quarto quadrante das curvas J-V características de um dispositivo fotovoltaico no caso ideal e em casos em que existem variações em R_S ou em R_P . As linhas vermelhas representam as tangentes aos pontos de J_{SC} e V_{OC} a partir das quais é possível calcular os valores de R_S e R_P46
- Figura 19: Estrutura molecular dos materiais utilizados na síntese das NPs orgânicas.48
- Figura 20: a) Esquema ilustrativo do processo de diálise; b) suspensões coloidais de NPs sintetizadas por miniemulsão utilizando SDS como surfactante. I) NPs de P3HT, II) NPs de PC_{61}BM , III) NPs de P3HT: PC_{61}BM49
- Figura 21: Esquema ilustrativo do processo de síntese de NPs de a) P3HT, PC_{61}BM e da blenda P3HT: PC_{61}BM e b) *core-shell* de P3HT@ PC_{61}BM50
- Figura 22: Esquema ilustrativo, obtido na literatura, das morfologias das NPs do tipo P3HT: PC_{61}BM sintetizadas via nanoprecipitação e miniemulsão.50

Figura 23: Suspensões coloidais de NPs nanoprecipitadas: I) P3HT, II) PC ₆₁ BM, III) P3HT:PC ₆₁ BM e IV) P3HT@PC ₆₁ BM.	51
Figura 24: Estrutura molecular do TEOS.	51
Figura 25: a) Suspensão coloidal de NPs de SiO ₂ e b) NPs de SiO ₂ concentradas após a remoção do etanol.	52
Figura 26: Etapas de deposição da monocamada de NPs de SiO ₂	53
Figura 27: Força capilar em duas NPs esféricas parcialmente imersas em uma camada de fluido sobre um substrato.	54
Figura 28: Estrutura final dos dispositivos ITO/HTL/P3HT:PC ₆₁ BM/Al (à esquerda) e ITO/HTL/P3HT:PC ₆₁ BM:(SiO ₂)NPs/Al (à direita).	56
Figura 29: Esquema ilustrativo da técnica de deposição LbL assistida por <i>spin-coating</i> . ..	57
Figura 30: Filmes depositados por spin-coating a partir das suspensões coloidais obtidas pelo método de miniemulsão. a) Filmes de NPs de P3HT:PC ₆₁ BM com SDS em uma camada (esquerda) e tentativa de sobreposição de uma segunda camada (direita). b) Tentativa de deposição de duas camadas consecutivas de NPs de P3HT:PC ₆₁ BM com CTAB. c) Filmes de NPs de I) P3HT, II) PC ₆₁ BM, III) P3HT:PC ₆₁ BM e IV) da mistura (P3HT+PC ₆₁ BM)NPs, constituídos de uma bicamada de NPs com SDS/NPs com CTAB.	58
Figura 31: Esquema ilustrativo do processo de deposição por <i>spray-coating</i>	59
Figura 32: Filmes de NPs nanoprecipitadas depositados pela técnica de <i>spray-coating</i> . I) NPs de P3HT; II) NPs de PC ₆₁ BM; III) NPs de P3HT:PC ₆₁ BM; IV) NPs de P3HT@PC ₆₁ BM.	60
Figura 33: Esquema ilustrativo dos níveis energéticos de uma molécula orgânica e das transições que podem ocorrer com a absorção de radiação UV-Vis.	63
Figura 34: Diagrama de Perrin-Jablonski e ilustração das posições relativas de espectros de absorção, fluorescência e fosforescência. As setas retas representam processos radiativos, enquanto as setas onduladas representam os não radiativos.	65
Figura 35: Distribuições dos tamanhos, obtidas via DLS, das NPs sintetizadas por miniemulsão utilizando SDS como surfactante e diferentes concentrações da solução estoque. Diâmetros em escala logarítmica.	70
Figura 36: Distribuições dos tamanhos, obtidas via DLS, das NPs sintetizadas por miniemulsão utilizando CTAB como surfactante e diferentes concentrações da solução estoque. Diâmetros em escala logarítmica.	72

Figura 37: Distribuições dos tamanhos, obtidas via DLS, das NPs sintetizadas por miniemulsão utilizando SDS como surfactante com intervalo de dez dias entre a primeira e a segunda análise. Diâmetros em escala logarítmica.....	73
Figura 38: Imagens digitais dos coloides de NPs sintetizadas por miniemulsão utilizando SDS como surfactante no a) primeiro dia e no b) décimo dia. I) P3HT, II) PC ₆₁ BM, III) P3HT:PC ₆₁ BM.....	73
Figura 39: Distribuições dos tamanhos, obtidas via DLS, das NPs sintetizadas por miniemulsão utilizando CTAB como surfactante com intervalo de dez dias entre a primeira e a segunda análise. Diâmetros em escala logarítmica.....	74
Figura 40: Imagens digitais dos coloides de NPs sintetizadas por miniemulsão utilizando CTAB como surfactante no a) primeiro dia e no b) décimo dia. I) P3HT, II) PC ₆₁ BM, III) P3HT:PC ₆₁ BM.....	74
Figura 41: Espectros de absorção UV-Vis da solução estoque de P3HT em CHCl ₃ e das suspensões coloidais de NPs de P3HT utilizando CTAB e SDS.	77
Figura 42: Espectros de absorção UV-Vis da solução estoque de PC ₆₁ BM em CHCl ₃ e das suspensões coloidais de NPs de PC ₆₁ BM utilizando CTAB e SDS.	77
Figura 43: Espectros de absorção UV-Vis para a solução estoque de P3HT: PC ₆₁ BM em CHCl ₃ e das suspensões coloidais de NPs de P3HT: PC ₆₁ BM utilizando CTAB e SDS.	78
Figura 44: Espectros de absorção UV-Vis para as soluções estoque de P3HT e de PC ₆₁ BM em CHCl ₃ , bem como das suspensões coloidais das combinações de NPs P3HT com NPs de PC ₆₁ BM (P3HT+PC ₆₁ BM) utilizando CTAB e SDS.	78
Figura 45: Espectros de absorção UV-Vis das suspensões coloidais de NPs de P3HT empregando CTAB e SDS, bem como do filme de NPs de P3HT.....	79
Figura 46: Espectros de absorção UV-Vis das suspensões coloidais de NPs de PC ₆₁ BM empregando CTAB e SDS, bem como do filme de NPs de PC ₆₁ BM.....	80
Figura 47: Espectros de absorção UV-Vis das suspensões coloidais de NPs de P3HT:PC ₆₁ BM empregando CTAB e SDS, bem como do filme de (P3HT:PC ₆₁ BM)NPs.	80
Figura 48: Espectros de absorção UV-Vis das suspensões coloidais de NPs de P3HT com NPs de PC ₆₁ BM empregando CTAB e SDS, bem como filme de (P3HT+PC ₆₁ BM)NPs.	81

Figura 49: Espectros de PL dos coloides de NPs a) com CTAB e b) com SDS, excitados nos comprimentos de onda da transição mais energética do P3HT em cada amostra (obtidos pelos espectros de absorção).....	82
Figura 50: Espectros de PL dos filmes feitos a partir das NPs sintetizadas por miniemulsão, excitadas nos comprimentos de onda da transição mais energética do P3HT em cada amostra (obtidos pelos espectros de absorção)..	83
Figura 51: Curvas J-V para o dispositivo de referência ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₆₁ BM/Al no escuro e sob iluminação de 100 mW/cm ²	84
Figura 52: Curvas J-V para o dispositivo ITO/PEDOT:PSS/(P3HT:PC ₆₁ BM)NP/Al no escuro (em preto) e sob iluminação de 100 mW/cm ² (em vermelho).	85
Figura 53: Curvas do valor absoluto de densidade de corrente por tensão aplicada para os dispositivos ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₆₁ BM/Al (em preto) e ITO/PEDOT:PSS/(P3HT:PC ₆₁ BM)NP/Al (em vermelho).....	86
Figura 54: Curvas J-V para o dispositivo ITO/PEDOT:PSS/(P3HT+PC ₆₁ BM)NP/Al no escuro (em preto) e sob iluminação de 100 mW/cm ² (em vermelho).	87
Figura 55: Distribuição do tamanho das NPs nanoprecipitadas de a) P3HT, b) PC ₆₁ BM, c) P3HT:PC ₆₁ BM e d) P3HT@PC ₆₁ BM, a partir de diferentes concentrações da solução estoque. Diâmetros em escala logarítmica.	90
Figura 56: Distribuição do tamanho das NPs nanoprecipitadas de a) P3HT, b) PC ₆₁ BM, c) P3HT:PC ₆₁ BM e d) P3HT@PC ₆₁ BM obtidas via DLS com intervalo de sete dias entre a primeira e a segunda análise. Diâmetros em escala logarítmica. ..	91
Figura 57: Imagens digitais dos coloides de NPs nanoprecipitadas no a) primeiro dia e no b) sétimo dia. I) P3HT, II) PC ₆₁ BM, III) P3HT:PC ₆₁ BM e IV) P3HT@PC ₆₁ BM.	92
Figura 58: Espectros de absorção UV-Vis para a solução estoque de P3HT em THF (linhas pretas), suspensões coloidais de NPs (linhas vermelhas) e filmes nanoparticulados (linhas azuis) de P3HT.	94
Figura 59: Espectros de absorção UV-Vis para a solução estoque de PC ₆₁ BM em THF (linhas pretas), suspensões coloidais de NPs (linhas vermelhas) e filmes nanoparticulados (linhas azuis) de PC ₆₁ BM.	94
Figura 60: Espectros de absorção UV-Vis para a solução estoque de P3HT:PC ₆₁ BM em THF (linhas pretas), suspensões coloidais de NPs (linhas vermelhas) e filmes nanoparticulados (linhas azuis) de P3HT:PC ₆₁ BM.	95

Figura 61: Espectros de absorção UV-Vis para a solução estoque de P3HT:PC ₆₁ BM em THF (linhas pretas), suspensões coloidais de NPs (linhas vermelhas) e filmes nanoparticulados (linhas azuis) de P3HT@PC ₆₁ BM.....	95
Figura 62: Espectros de absorção UV-Vis das suspensões coloidais de NPs (linhas vermelhas) e filmes nanoparticulados (linhas azuis) da mistura de NPs de P3HT e NPs de PC ₆₁ BM.....	96
Figura 63: Espectros de PL das suspensões coloidais das NPs de P3HT (em preto), P3HT:PC ₆₁ BM (em vermelho) e P3HT@PC ₆₁ BM (em azul), bem como da mistura entre os coloides de NPs de P3HT e NPs de PC ₆₁ BM (em verde).	97
Figura 64: Espectros de PL dos filmes das NPs de P3HT (em preto), P3HT:PC ₆₁ BM (em vermelho) e P3HT@PC ₆₁ BM (em azul), bem como da mistura entre os coloides de NPs de P3HT e NPs de PC ₆₁ BM (em verde).....	97
Figura 65: Imagens de MET das NPs nanoprecipitadas de a) P3HT, b) PC ₆₁ BM, c) P3HT:PC ₆₁ BM e d) P3HT@PC ₆₁ BM.....	98
Figura 66: Curvas J-V para o dispositivo ITO/PEDOT:PSS/(P3HT:PC ₆₁ BM)NPs/Al no escuro e sob iluminação de 100 mW/cm ²	100
Figura 67: Curvas J-V para o dispositivo ITO/PEDOT:PSS/(P3HT+PC ₆₁ BM)NPs/Al no escuro e sob iluminação de 100 mW/cm ²	100
Figura 68: Curvas do valor absoluto de densidade de corrente por tensão aplicada para os dispositivos: de referência ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₆₁ BM/Al (em preto), ITO/PEDOT:PSS/(P3HT:PC ₆₁ BM)NP/Al (em vermelho) e ITO/PEDOT:PSS/(P3HT+PC ₆₁ BM)NP/Al (em azul). As camadas nanoparticuladas foram produzidas a partir de NPs nanoprecipitadas.	101
Figura 69: Imagem obtida por MEV de uma parte do filme de NPs de P3HT:PC ₆₁ BM nanoprecipitadas depositado pelo método de <i>spray-coating</i> sobre substrato de ITO.....	102
Figura 70: Distribuição do tamanho das NPs de SiO ₂ sintetizadas pelo método de Stöber a partir de a) 0,09 e b) 0,13 mol de isopropanol. Diâmetros em escala logarítmica.	103
Figura 71: Espectros de absorção UV-Vis para filmes P3HT:PC ₆₁ BM sem NPs de SiO ₂ (linha preta) e com NPs de SiO ₂ inseridas em sua matriz.	104
Figura 72: Espectro de transmitância óptica do substrato de vidro revestido com ITO (em preto) e substrato de vidro/ITO revestido de monocamada de NPs de sílica (em vermelho).....	105

- Figura 73: Imagens de MEV, com aumento de a) 8000 e b) 30.000 vezes, das NPs de SiO₂ sintetizadas pelo método de Stöber a partir de 0,13 mol de isopropanol. 106
- Figura 74: Imagens de MEV das NPs de SiO₂ sintetizadas pelo método de Stöber a partir de 0,09 mol de isopropanol, com aumento de a) 8000 e b) 30.000 vezes: 106
- Figura 75: Imagens de MEV mostrando os defeitos apresentados nas monocamadas de NPs de SiO₂, tais como a) regiões do substrato descobertas, b) aglomerados de NPs, c) formação de múltiplas camadas e d) defeitos lineares e vacâncias. .. 107
- Figura 76: Curvas do valor absoluto de densidade de corrente por tensão aplicada para os dispositivos ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Al (em preto) e ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM:(SiO₂)NP/Al (em vermelho). No interior do gráfico, o quarto quadrante da curva J-V para ambos os dispositivos é mostrado. 108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados obtidos pela caracterização por DLS das NPs sintetizadas por miniemulsão, utilizando SDS como surfactante.	69
Tabela 2: Dados obtidos pela caracterização por DLS das NPs sintetizadas por miniemulsão, utilizando CTAB como surfactante.	71
Tabela 3: Dados obtidos pela caracterização por DLS das NPs sintetizadas por miniemulsão, utilizando CTAB como surfactante.	75
Tabela 4: Valores de tensão de circuito aberto (V_{OC}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), fator de preenchimento (FF), eficiência de conversão (η) e os valores calculados para as resistências em série (R_S) e em paralelo (R_P) do circuito equivalente referentes aos dispositivos de referência com filme de P3HT:PC ₆₁ BM camada fotoativa e com camada de NPs da blenda P3HT:PC ₆₁ BM sintetizadas por miniemulsão como camada fotoativa. O dispositivo contendo a mistura de NPs de P3HT com NPs de PC ₆₁ BM como camada fotoativa não apresentou efeito fotovoltaico.	88
Tabela 5: Dados obtidos pela caracterização por DLS das NPs nanoprecipitadas.	89
Tabela 6: Dados obtidos pela caracterização por DLS das NPs nanoprecipitadas no primeiro e no sétimo dia após a síntese.	92
Tabela 7: Valores de tensão de circuito aberto (V_{OC}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), fator de preenchimento (FF), eficiência de conversão (η), e os valores calculados para as resistências em série (R_S) e em paralelo (R_P) do circuito equivalente dos dispositivos de referência com camada fotoativa de P3HT:PC ₆₁ BM, de NPs da blenda P3HT:PC ₆₁ BM nanoprecipitadas da mistura de NPs de P3HT com NPs de PC ₆₁ BM nanoprecipitadas.	102
Tabela 8: Dados obtidos pela caracterização por DLS das NPs de SiO ₂ sintetizadas a partir de diferentes quantidades de isopropanol.	103
Tabela 9: Valores de tensão de circuito aberto (V_{OC}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), fator de preenchimento (FF), eficiência de conversão (η) e os valores calculados para as resistências em série (R_S) e em paralelo (R_P) do circuito equivalente, referentes ao dispositivo de referência com camada fotoativa de P3HT:PC ₆₁ BM e ao dispositivo com NPs de SiO ₂ inseridas na matriz da camada fotoativa de P3HT:PC ₆₁ BM.	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- η – Eficiência de conversão do dispositivo
- Φ_{Al} – Função-trabalho do eletrodo de alumínio
- Φ_{ITO} – Função-trabalho do eletrodo de ITO
- χ – Eletroafinidade do semicondutor orgânico
- Al – Alumínio
- BC – Banda de condução
- BV – Banda de valência
- CdTe – Telureto de cádmio
- CHCl_3 – Clorofórmio
- CTAB – Brometo de cetrimônio
- CIGS – Disseleneto de cobre índio e gálio
- CO_2 – Gás carbônico
- CuPc – Ftalocianina de cobre
- DB – Diclorobenzeno
- DLS – Espalhamento dinâmico de luz
- DLVO – Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek
- DMSO – Dimetilsulfóxido
- EDL – Dupla camada eletrostática (do inglês *electrical double layer*)
- $\vec{E}_{\text{APL}}$ – Campo elétrico aplicado
- $\vec{E}_{\text{INT}}$ – Campo elétrico intrínseco
- Eg – Intervalo energético proibido, do inglês *energy gap*
- $\vec{E}_{\text{R}}$ – Campo elétrico resultante
- E_{V} – Energia de vácuo
- FF – Fator de preenchimento (do inglês *fill factor*)
- HOMO – Orbital molecular preenchido de maior energia (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*)
- I_{p} – Potencial de ionização do semicondutor orgânico
- ITO – óxido de índio dopado com estanho (do inglês *Indium Tin Oxide*)
- J_{SC} – Corrente de curto-circuito
- LUMO – Orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MIM – diagramas energéticos simplificados do tipo metal-isolante-metal

OPV – Fotovoltaico orgânico, do inglês *organic photovoltaic*

P3HT – Poli(3-exiltiofeno-2,5-dil)

PTFE – Politetrafluoretileno

PC₆₁BM – [6,6]-fenil-C₆₁-ácido butírico-metil éster

PL – Fotoluminescência

PV – Fotovoltaico, do inglês *photovoltaic*

R_s – Resistência em série

R_p – Resistência em paralelo

SDS – Dodecil sulfato de sódio

SiO₂ – Dióxido de silício

TEOS – Tetraetoxisilano

THF – tetraidrofurano

UV-Vis- Ultravioleta-visível

V_B – Potencial de *built-in*

V_C – Potencial de contato

vdW – van der Waals

V_{APL} – Tensão aplicada

V_{OC} – Tensão de circuito aberto

SUMÁRIO

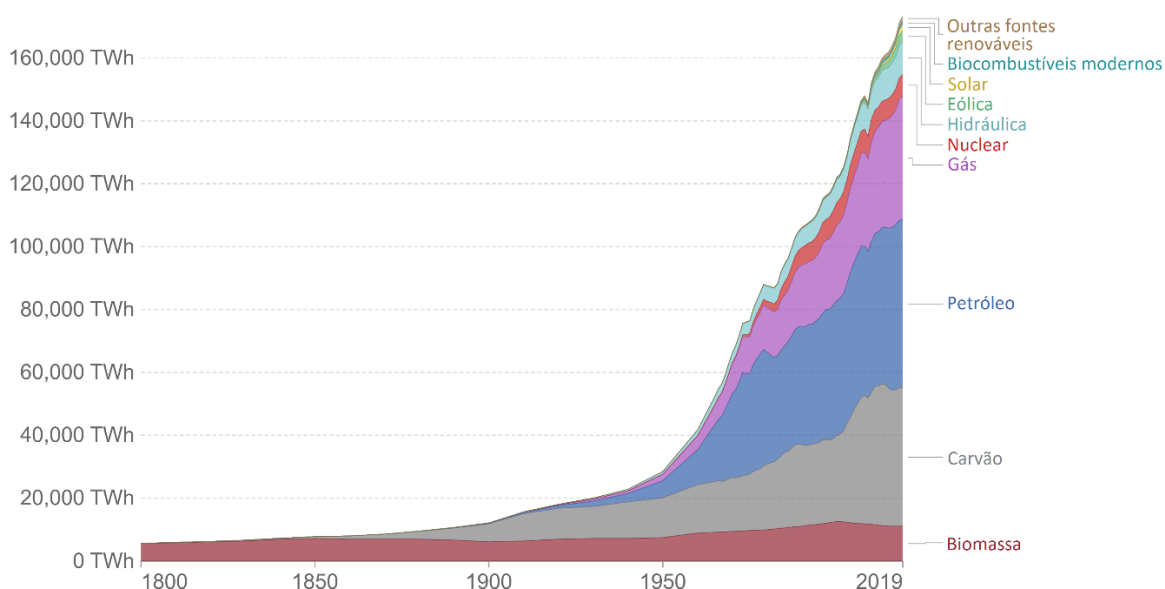
1.	INTRODUÇÃO	15
1.1.	ELETRÔNICA ORGÂNICA.....	17
1.2.	DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS (OPV)	19
1.3.	NANOPARTÍCULAS E SUAS APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS CONVERSORES DE LUZ	24
1.4.	OBJETIVOS DA TESE	27
1.5.	APRESENTAÇÃO DA TESE	28
2.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	29
2.1.	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS: FORMAÇÃO E AGREGAÇÃO	29
2.2.	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS POR MINIEMULSÃO	34
2.3.	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS POR NANOPRECIPITAÇÃO.....	36
2.4.	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE SiO_2 PELO MÉTODO DE STÖBER.....	37
2.5.	MECANISMO DE FUNCIONAMENTO DE OPVS.....	39
3.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	47
3.1.	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS CONTENDO P3HT E PC_{61}BM	47
3.1.1.	MATERIAIS.....	47
3.1.2.	MINIEMULSÃO	48
3.1.3.	NANOPRECIPITAÇÃO	49
3.2.	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE SiO_2	51
3.2.1.	MATERIAIS.....	51
3.2.2.	MÉTODO DE STÖBER.....	51
3.3.	DEPOSIÇÃO DE FILMES E MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS	52
3.3.1.	PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO	52
3.3.2.	DEPOSIÇÃO DA MONOCAMADA DE NPS DE SiO_2	53
3.3.3.	DEPOSIÇÃO DA HTL	54
3.3.4.	DEPOSIÇÃO DO FILME DE P3HT: PC_{61}BM	55
3.3.5.	DEPOSIÇÃO DO FILME DE P3HT: $\text{PC}_{61}\text{BM}:(\text{SiO}_2)\text{NPS}$	55
3.3.6.	DEPOSIÇÃO DE FILMES DE NPS SINTETIZADAS POR MINIEMULSÃO.....	56
3.3.7.	DEPOSIÇÃO DE FILMES DE NPS NANOPRECIPITADAS	58
3.3.8.	DEPOSIÇÃO DO ELETRODO DE ALUMÍNIO.....	60
4.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	61

4.1.	ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS)	61
4.2.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS).....	62
4.3.	ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA.....	63
4.4.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	66
4.5.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	66
4.6.	CONDUTIVIDADE EM REGIME DE CORRENTE CONTÍNUA (CURVAS J-V).....	67
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES – NANOPARTÍCULAS ORGÂNICAS	68
5.1.	NPS SINTETIZADAS POR MINIEMULSÃO	68
5.1.1.	ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS).....	68
5.1.2.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS	75
5.1.3.	ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PL).....	81
5.1.4.	CURVAS J-V	83
5.2.	NPS NANOPRECIPITADAS	88
5.2.1.	ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS).....	88
5.2.2.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS	92
5.2.3.	ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PL).....	96
5.2.4.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	97
5.2.5.	CURVAS J-V	99
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES - NANOPARTÍCULAS DE SiO₂.....	103
6.1.	ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS)	103
6.2.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS.....	104
6.3.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	105
6.4.	CURVAS J-V	107
7.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	110
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

1. INTRODUÇÃO

Ao longo da história, a humanidade desenvolveu e expandiu sua capacidade de coletar e utilizar energia de diversas formas, começando pelo descobrimento do fogo até a geração de energia nuclear. Desde a Revolução Industrial até os dias atuais, o consumo energético mundial aumentou exponencialmente em resposta ao desenvolvimento do padrão de vida dos países da era moderna, levando a uma expansão contínua da demanda de produção global de energia, como ilustrado no gráfico da Figura 1.

Figura 1: Aumento da demanda energética mundial ao longo do tempo a partir da Revolução Industrial.



Fonte: Traduzida e adaptada de Our World in Data (2019)¹.

A disponibilidade limitada de fontes energéticas não renováveis, como a energia fóssil e o urânio, bem como os efeitos adversos da exploração irrestrita dessas fontes, levaram ao desenvolvimento de novas estratégias para suprir a demanda de energia, em especial alternativas renováveis. Diferentemente de combustíveis fósseis, fontes renováveis de energia, tais como a eólica, a hidráulica ou a solar, não contribuem diretamente para o efeito estufa e emitem quantidades mínimas ou nenhuma de CO₂ durante sua utilização. Nesse cenário, a energia solar se mostra uma fonte de eletricidade altamente promissora, pois além de renovável, é bastante disponível, uma vez que já foi reportado que a energia que a superfície solar recebe do Sol é da ordem de 10.000 vezes maior que a demanda energética do planeta². Da mesma forma que ocorre na fotossíntese, processo no qual as plantas

convertem radiação solar em uma outra forma de energia necessária para a sua sobrevivência, o efeito fotovoltaico (PV, do inglês *photovoltaic*) ocorre quando a energia de fótons é convertida em energia elétrica. Tendo em vista que a energia elétrica é uma das mais importantes fontes energéticas do planeta, uma vez que pode ser distribuída, armazenada e aplicada de diversas formas³, dispositivos PVs surgiram como uma alternativa promissora para se aproveitar a alta disponibilidade de radiação solar.

O primeiro dispositivo PV foi primeiramente observado em 1839 através de um experimento eletroquímico pelo físico francês Becquerel^{4,5}. Em 1876, a fotocondutividade foi observada em um dispositivo PV feito a partir de uma fina camada de selênio entre dois eletrodos de platina⁶. Ao longo dos séculos XIV e XX, vários dispositivos PVs foram desenvolvidos e estudados, podendo ser divididos em três gerações. As células solares de primeira geração são geralmente fabricadas a partir de *wafers* de silício monocristalino ou policristalino, apresentando eficiências de até 25%⁷, sendo essas as células solares que dominam 92% do mercado fotovoltaico atual⁸. Apesar da alta performance e boa estabilidade, trata-se de estruturas bastante rígidas e que requerem uma quantidade enorme de energia para serem produzidas, o que reflete num alto custo de produção desses dispositivos. Para diminuir a quantidade de material semicondutor utilizado, bem como para simplificar o processo de fabricação, surgiram as células solares de segunda geração. Nessa geração de dispositivos, são utilizados materiais de baixo custo, tais como o silício amorfo, disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS) ou o telureto de cádmio (CdTe) policristalino^{9,10}. Apesar de reduzir o consumo de material semicondutor por serem dispositivos fabricados a partir de filmes finos, essas células solares apresentam eficiência de conversão energética menor que as das células solares da primeira geração e requerem elementos escassos para sua produção, o que afeta também o preço dessa tecnologia^{11,12}. Nesse sentido, as pesquisas das últimas décadas têm voltado sua atenção para o aumento da eficiência de conversão energética de dispositivos PVs, ao mesmo tempo que permita reduzir o preço dos materiais e o custo de produção. Esses esforços levaram ao estudo e desenvolvimento da terceira geração de células solares, que inclui as células solares orgânicas.

1.1. ELETRÔNICA ORGÂNICA

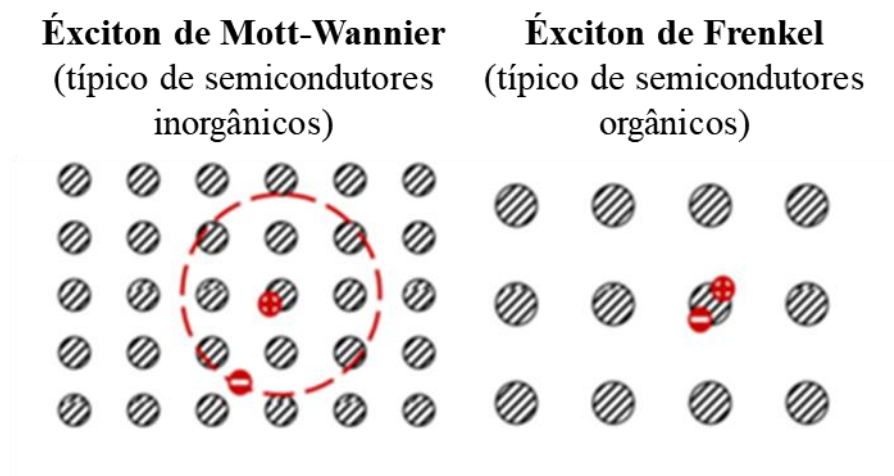
A eletrônica orgânica é uma ciência que estuda a aplicação de materiais orgânicos semicondutores, em sua maioria moléculas orgânicas conjugadas, em circuitos eletrônicos a fim de substituir os materiais inorgânicos tradicionais. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs, do inglês *organic photovoltaics*) são fabricados a partir de materiais orgânicos capazes de coletar radiação luminosa e converter em corrente elétrica e apresentam algumas vantagens diante dos demais dispositivos, tais como semitransparência, baixo custo de produção, fabricação em larga escala e processamento em substratos flexíveis. Essas vantagens, juntamente com o fato de ser favorável ao meio ambiente, tornam o estudo e desenvolvimento desses dispositivos bastante convidativos^{13,14}.

Uma das principais diferenças entre materiais semicondutores orgânicos e inorgânicos está em suas estruturas eletrônicas. Semicondutores inorgânicos tradicionais são sólidos cristalinos ordenados cuja forma predominante de coesão cristalina é a ligação covalente e cujas funções de onda de elétrons presentes nesses materiais são estados de Bloch, ou seja, os elétrons estão deslocalizados espacialmente na estrutura do cristal. Os estados energéticos permitidos para esses elétrons formam o que se conhece como bandas de condução (BC) e valência (BV), que são separadas por um intervalo energético proibido (E_g , do inglês *energy gap*). Em dispositivos PV inorgânicos, elétrons podem ser promovidos da BV à BC a partir da absorção da energia de fótons, deixando buracos na BV. Embora o buraco não seja uma entidade física concreta, pode ser descrito como tal a fim de se analisar o movimento dos elétrons na BV. Com a incidência da radiação luminosa, então, portadores de carga livres deslocalizados (elétrons e buracos) são gerados e posteriormente direcionados aos eletrodos, dando origem à fotocorrente¹⁵. Já os semicondutores orgânicos tradicionais são compostos poliméricos e moléculas orgânicas conjugadas, ou seja, possuem uma alternância entre ligações simples e duplas na cadeia de carbono. Os elétrons que estão nos orbitais 2s e 2p de um átomo de carbono são os elétrons de valência e a sobreposição das funções de onda desses dois orbitais forma os orbitais híbridos sp^3 , sp^2 e sp . A sobreposição de orbitais híbridos ao longo do mesmo eixo, correspondente ao plano da molécula, dá origem às ligações σ com alta energia de ligação, enquanto as ligações π , menos energéticas, são formadas a partir da sobreposição lateral dos orbitais p_z de átomos de carbono adjacentes, perpendiculares ao plano molecular. Nas ligações π , os elétrons são

deslocalizados, o que significa que podem transitar livremente ao longo da cadeia carbônica conjugada, não estando presos a uma região específica do material. A sobreposição dos dois orbitais atômicos p_z leva à formação de dois orbitais moleculares, o orbital ligante π , ocupado e com energia inferior à dos orbitais atômicos originais, e o orbital antiligante π^* , desocupado e com maior energia em relação aos orbitais p_z que o geraram. O orbital ligante π será equivalente à banda de valência dos semicondutores inorgânicos e o orbital antiligante π^* corresponderá à banda de condução¹⁶. A energia de banda proibida E_g , nesse caso, será a diferença energética que separa o orbital molecular preenchido de maior energia (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) do orbital desocupado menos energético (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Como os sistemas orgânicos são geralmente amorfos, compostos de moléculas ligadas entre si por meio de interações fracas, ocorre uma distribuição de largura de banda mais estreita e uma deslocalização muito mais fraca de elétrons entre moléculas vizinhas, fazendo com que HOMO e LUMO apresentem valores discretos¹⁷. No entanto, em sistemas onde as moléculas são muito grandes ou quando há uma grande quantidade de dímeros interagindo entre si, os níveis energéticos discretos correspondentes aos orbitais passam a se desdobrar em vários novos níveis, formando bandas de energia contínuas com interpretação física equivalente às BV e BC^{17,18}.

O tipo de éxciton gerado em materiais inorgânicos e orgânicos também é diferente. Conforme ilustrado na Figura 2, éxcitons típicos de semicondutores inorgânicos são conhecidos como éxcitons de Mott-Wannier, em que elétron e buracos estão afastados por uma distância bem maior que o parâmetro de rede, enquanto os éxcitons típicos de semicondutores orgânicos são denominados éxcitons de Frenkel, no qual o par elétron-buraco é bem mais localizado, podendo ser comparado a uma excitação atômica¹⁹. Diferentemente do que ocorrem em dispositivos PV inorgânicos, nos quais portadores de carga livres são gerados diretamente na absorção de luz em condições normais, em OPVs a absorção da luz pelo semiconductor orgânico dará origem a éxcitons que só serão dissociados em portadores de carga livres mediante a uma força que supere a força de interação coulombiana entre o par elétron-buraco²⁰.

Figura 2: Modelos de éxcitons típicos em semicondutores inorgânicos (éxcitons de Mott-Wannier) e éxcitons típicos em semicondutores orgânicos (éxcitons de Frenkel).



FONTE: Traduzida e adaptada de Murphy (2018)¹⁹.

1.2. DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS (OPV)

O efeito de fotocondutividade em compostos orgânicos foi observado pela primeira vez em 1906 por Pochettino, por meio de uma análise do comportamento do antraceno^{21,22}. A partir de então, várias pesquisas foram conduzidas a fim de estudar as propriedades de semicondutores orgânicos bem como desenvolver novos materiais, até que em 1986, Tang publicasse o que seria o trabalho pioneiro em OPVs, aplicando ftalocianina de cobre (CuPc) e obtendo uma eficiência de conversão de 1%²³. Após décadas de desenvolvimento, foram reportadas células OPVs cujas eficiências atingiram 19%, apresentando-se quase tão eficientes quanto os painéis solares que atualmente se encontram no mercado^{24,25}.

Materiais orgânicos conjugados apresentam um alto coeficiente de absorção, podendo ser processados em camadas ultrafinas, suficientes para absorver a luz incidente²⁶. Uma grande vantagem dos materiais orgânicos em relação aos inorgânicos é a variedade, uma vez que existem muito mais compostos orgânicos disponíveis, de forma que é possível estudar diferentes moléculas ou mesmo ajustar propriedades a partir da engenharia molecular para que se obtenham dispositivos mais eficientes. No entanto, apesar de os materiais semicondutores orgânicos apresentarem a vantagem de serem leves, flexíveis, podem ser dissolvidos a baixas temperaturas e apresentam baixo custo de produção e processamento, podem ser mais facilmente degradados em condições ambiente, apresentam mais impurezas e possuem menor condutividade elétrica. O tipo

de degradação que materiais orgânicos sofrem pode ser extrínseco, por exemplo, por ação de água e oxigênio do ambiente, ou intrínseco, como no rearranjo de moléculas ou reações químicas que ocorrem no material ao absorver radiação luminosa ou térmica²⁷.

Apesar de estudos recentes levarem a eficiências competitivas às das células solares inorgânicas comerciais, fatores como o tempo de vida (ou estabilidade) e o custo de produção também devem ser levados em consideração²⁸. Embora o tempo de vida esperado para um dispositivo OPV para que ele possa ser comercializado seja de apenas 10 anos, muito menor quando comparado aos 25 anos de vida útil que as empresas devem oferecer em seus dispositivos feitos a partir de materiais inorgânicos como silício ou CdTe, atingir essa estabilidade ainda é um grande desafio²⁹. Para retardar ao menos a degradação extrínseca, é preciso investir em sistemas efetivos de encapsulamento^{30,31}, enquanto a degradação intrínseca pode ser desacelerada por meio da utilização de materiais com alta temperatura de transição vítrea ou prevenir a formação de estados defeituosos nos materiais que compõem as células OPVs^{32,33}.

Além da estabilidade, outro fator importante é o processamento, que afeta diretamente o custo de produção das OPVs. Para que filmes de semicondutores orgânicos sejam produzidos em escala industrial, deve-se considerar a melhor maneira de se depositá-los a partir de soluções desses materiais em larga escala. Para que esse processo seja comercialmente viável, deve envolver o menor número possível de etapas de deposição e impressão, deve-se evitar a aplicação de solventes e compostos tóxicos ou materiais de alto custo e a célula OPV final deve ser reciclável e favorável ao meio ambiente³⁴. Atualmente, várias técnicas de deposição são aplicadas para a produção de dispositivos OPV, dentre as quais pode-se citar *spin-coating*^{35, 36, 37, 38}, *spray-coating*^{39,40,41,42}, *doctor blading*^{43,44}, *slot-die coating*^{45,46} e impressão a jato de tinta⁴⁷. A maior parte das células OPVs mais eficientes foi produzida a partir da técnica de *spin-coating*, que é uma técnica difícil de ser aplicada em escala industrial, devido às grandes quantidades de materiais e solventes tóxicos desperdiçados no processo⁴⁸. Embora transferir as características obtidas nos filmes feitos por *spin-coating* seja difícil, uma vez que os processos que envolvem a formação dos filmes são diferentes, outras técnicas como *doctor blading* ou *slot-die blading* se mostram mais viáveis para produção em larga escala, sendo que já foram obtidos resultados de eficiência em OPV de até 17% cuja deposição da camada orgânica foi realizada por meio desses métodos^{49,50,51}, o que demonstra que essas técnicas são, de fato, promissoras para a produção de dispositivos OPV altamente eficientes em maior escala.

O estudo e a evolução das células OPVs foram também acompanhados de melhorias em suas estruturas. As primeiras tentativas de fabricação de dispositivos OPV foram a partir de apenas uma única camada constituída pelo semicondutor fotoativo, como mostra a Figura 3-a. No entanto, essa estrutura apresenta uma limitação inerente ao material da camada fotoativa, já que, em compostos orgânicos, a energia de ligação entre as cargas dos éxcitons é bastante alta, impossibilitando uma geração considerável de portadores de carga livres^{52,53,54}.

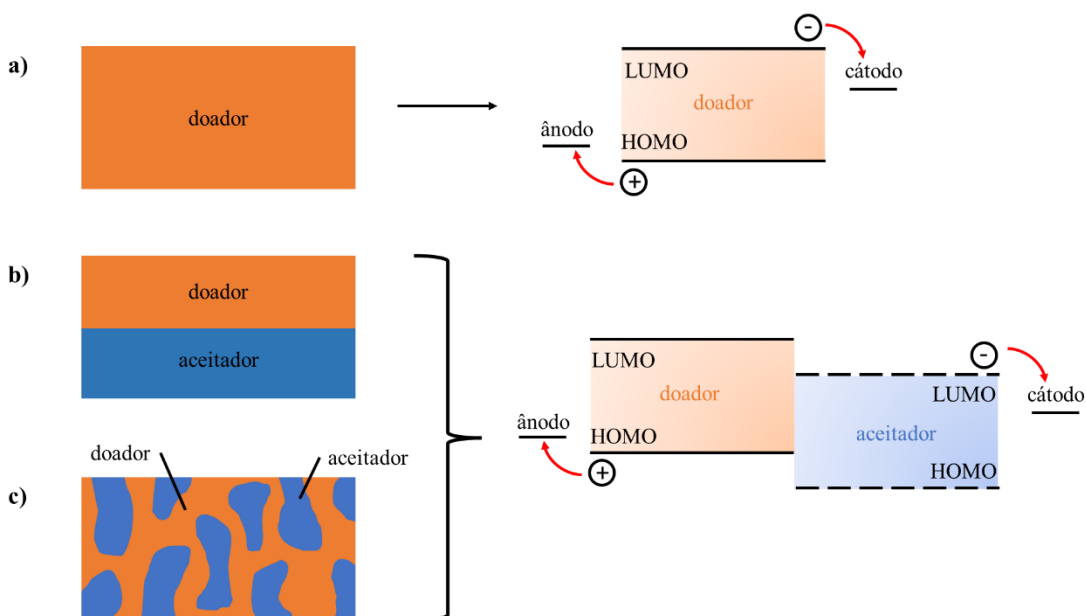
Para contornar este problema da alta energia de ligação dos éxcitons, passou-se a adicionar uma segunda camada de material orgânico semicondutor atuando como aceitador de elétrons excitados^{55,56}. Nesses dispositivos de bicamada (Figura 3-b), a absorção da luz ocorre majoritariamente na camada doadora de cargas, gerando éxcitons que serão difundidos em direção à interface doador/aceitador (D/A), onde a diferença de eletronegatividade contribuirá para a dissociação dos éxcitons e o elétron será transferido para o LUMO do aceitador. É possível que o processo oposto também ocorra, ou seja, o material aceitador gere éxcitons que serão difundidos até a interface D/A e a diferença de eletronegatividade faça com que o éxciton seja dissociado e o buraco seja transferido para o HOMO do doador. No entanto, como na maioria das vezes o material aceitador de elétrons não absorve bem a radiação no espectro visível, é menos provável que esse processo inverso aconteça. A eficiência destes dispositivos de bicamada, no entanto, não ultrapassou 1 %^{23,55}, devido ao fato de que, para se confeccionar uma OPV, a bicamada deve apresentar uma espessura da ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente, ou seja, da ordem de 100 nm, excedendo a distância pela qual os éxcitons conseguem se difundir em filmes amorfos, semicristalinos ou moléculas pequenas, que é cerca de 10 nm⁵⁷. Isso resulta em uma alta taxa de aniquilação de portadores de carga, impactando negativamente a eficiência de conversão energética do dispositivo^{58,59}.

Essa limitação foi solucionada introduzindo-se uma nova proposta de estrutura, a heterojunção de volume (BHJ, do inglês *bulk heterojunction*), que consiste na mistura (ou blenda) entre os materiais doador e aceitador de elétrons, formando uma rede interpenetrante de tal maneira que a interface D/A se estenda por toda a camada fotoativa⁶⁰, como mostrado na Figura 3-c. Uma BHJ ideal é formada quando a separação das fases é da ordem de grandeza do comprimento de difusão dos éxcitons, evitando perdas de portadores e aumentando a eficiência de conversão do dispositivo quando comparada à eficiência na configuração de bicamada. Entretanto, devido a uma

distribuição aleatória de regiões doadoras e aceitadoras, é possível que o transporte de cargas seja comprometido, uma vez que portadores de carga podem ficar presos em armadilhas doadoras ou aceitadoras, ou podem se aniquilar pela recombinação com portadores de carga oposta. É preciso, portanto, que exista um equilíbrio entre a dimensão das fases para dissociação ideal dos éxcitons e o tamanho dos caminhos de percolação para o transporte de carga⁶¹.

Até o presente momento, a BHJ segue sendo a melhor arquitetura para a produção de células solares orgânicas e muitas pesquisas estão em andamento para melhorar o controle das nanomorfologias. A estrutura BHJ mais estudada é constituída de polímeros conjugados (semicondutores do tipo p) e derivados do fulereno (semicondutores do tipo n)^{62,63}, a partir da qual já foram obtidos dispositivos com eficiências maiores que 10%^{64,65,66,67}. Além desses materiais, também está sendo estudada a aplicação de materiais não derivados do fulereno em BHJ como material aceitador de elétrons^{68,69,70}.

Figura 3: Disposição da camada fotoativa de dispositivos OPVs em a) monocamada contendo apenas o material doador de elétrons, b) bicamadas de material doador e aceitador de elétrons e c) heterojunção de volume e esquema ilustrativo de seus respectivos níveis energéticos.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

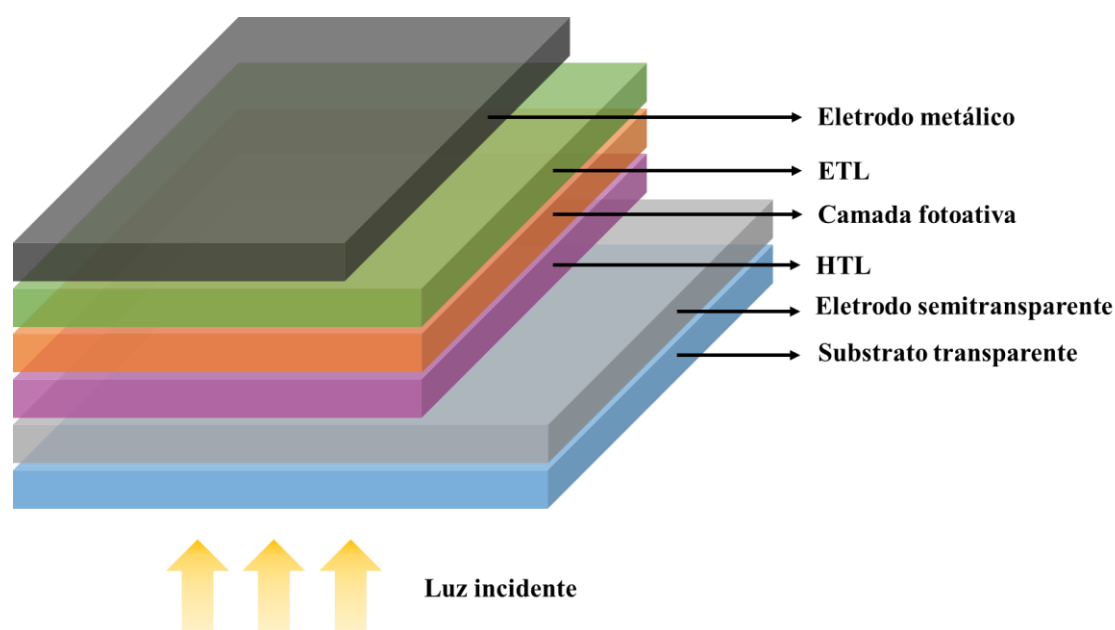
Os fatores que determinarão o funcionamento e a eficiência de conversão dos dispositivos OPVs de BHJ serão, então, a proporção de doadores e aceitadores na mistura, o solvente utilizado no processamento, as características de todos os materiais

que constituirão o dispositivo (eletrodos, camadas fotoativas e camadas adicionais), o método de deposição dos filmes finos e o tratamento térmico dos filmes resultantes. Outro fator importante na determinação da eficiência é a sobreposição entre o espectro de absorção dos materiais que constituem a camada fotoativa do dispositivo e o espectro de radiação solar, ou seja, o espectro de absorção da região ultravioleta-visível (UV-Vis) deve ser o mais amplo possível, já que, embora mais de 50% da radiação solar esteja na região do infravermelho, são os fótons da região UV-Vis que possuem energia suficiente para gerar cargas nos semicondutores orgânicos.

Portanto, os dispositivos OPVs são sistemas nos quais múltiplos processos ocorrem simultaneamente e o controle de várias variáveis, incluindo a otimização da separação de fases em BHJs, é imprescindível para garantir um bom desempenho desses dispositivos.

Além da camada fotoativa e dos eletrodos, é comum que um dispositivo OPV apresente camadas adicionais para auxiliar no transporte de buracos (HTL, do inglês *hole transport layer*) e elétrons (ETL, do inglês *electron transport layer*) da camada fotoativa até os eletrodos. A estrutura de um dispositivo OPV típico constituído por uma HTL, uma camada fotoativa e uma ETL entre dois eletrodos é mostrada na Figura 4.

Figura 4: Estrutura típica de um dispositivo OPV, composto por uma HTL, uma camada fotoativa constituída de materiais orgânicos e uma ETL posicionadas nessa ordem entre um eletrodo semitransparente (ânodo) e um eletrodo metálico (cátodo).



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Um outro fator de interesse para a produção de OPVs é que os recursos utilizados na fabricação sejam recicláveis e que não sejam tóxicos. As camadas fotoativas dos dispositivos OPVs são geralmente solúveis em solventes halogenados tóxicos tais como o diclorobenzeno (DB) e o clorofórmio (CHCl_3), que são prejudiciais ao meio ambiente e aumentam a complexidade e o custo de fabricação do dispositivo, limitando a industrialização da tecnologia OPV^{71,72}. Além disso, solventes halogenados tendem a ser cancerígenos, mutagênicos e apresentam risco ambiental de destruição da camada de ozônio⁷³. Portanto, é bastante interessante que nas próximas gerações de células solares orgânicas sejam fabricadas a partir de solventes de menor toxicidade e que não agredam o meio ambiente.

A toxicidade de um solvente pode ser, em geral, relacionada à sua polaridade, de forma que quanto maior a polaridade, menor a toxicidade^{74,75}. Alguns solventes não halogenados tais como tolueno e tetraidrofurano (THF) já foram utilizados na formação de filmes finos para OPVs, resultando em dispositivos de relativamente altas eficiências^{50,75,76,77}. Contudo, embora não halogenados, ainda continuam sendo tóxicos, cancerígenos e agressivos ao meio ambiente⁷⁴. Portanto, para que dispositivos OPVs sejam comercialmente viáveis ao mesmo tempo que sejam favoráveis ao meio ambiente, é preciso investir em pesquisas utilizando solventes não tóxicos, tais como água e etanol.

Nesse cenário, um grande obstáculo existente está relacionado à solubilidade dos compostos que formam as camadas fotoativas dos dispositivos, que são apolares, nesses solventes polares. A má solubilidade desses materiais nesses solventes acarreta alterações na morfologia da camada fotoativa do dispositivo, sendo que no caso de uma BHJ, leva à formação de domínios maiores de materiais doadores e aceitadores de elétrons, levando a um baixo desempenho dessas células OPVs^{78,79,80}. Para contornar esse problema, propõe-se dispersar nanopartículas (NP) desses materiais apolares em água ou álcool, já que dessa forma é possível ter um melhor controle morfológico, além de produzir suspensões coloidais que não ofereçam riscos ao ser humano nem ao meio ambiente⁸¹.

1.3. NANOPARTÍCULAS E SUAS APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS CONVERSORES DE LUZ

Nas últimas décadas, a tecnologia de NPs avançou consideravelmente e muito desse avanço é devido ao acelerado desenvolvimento das técnicas de caracterização, como o

espalhamento dinâmico de luz e microscopias eletrônicas, resultando em caracterizações mais precisas. O avanço desses métodos de caracterização levou a um aumento expressivo no número de micro e nanotecnologias a serem desenvolvidas, em especial nos ramos da biomedicina e da biotecnologia para aplicações como engenharia de tecidos, carregamento de fármacos e genes, detecção de proteínas e separação e purificação de células biológicas^{82,83,84}. Dentre essas aplicações, as NPs são as de maior interesse. NPs podem ser definidas como partículas cujos diâmetros variam de 10 a 500 nm e podem ser classificadas como inorgânicas, orgânicas, ou híbridas dependendo da sua composição^{85,86}.

As NPs têm sido aplicadas em dispositivos conversores de luz de diversas formas, tais como introduzindo NPs plasmônicas na matriz da camada fotoativa e melhorando a eficiência de conversão energética⁸⁷, aumentando a captura da radiação luminosa (ou, em inglês, *light trapping*) a partir da inserção de NPs isolantes em camadas dos dispositivos OPVs^{88,89} ou mesmo investindo em camadas fotoativas orgânicas e nanoparticuladas.

NPs dielétricas de dióxido de silício (SiO_2) funcionam muito bem no aprisionamento da luz em uma faixa de comprimentos de onda na qual a camada ativa da célula absorve. Em tese, essas NPs não absorvem luz, não aquecem e são quimicamente inertes, garantindo a estabilidade do dispositivo. Além do mais, podem ser fabricadas com diâmetros compatíveis com a espessura das camadas da OPV, aumentando a absorção de luz sem necessariamente aumentar a espessura⁹⁰. Foi demonstrado que partículas submicrômicas de SiO_2 podem ser usadas como espalhadores de luz em uma célula solar do tipo tandem (empilhado) baseada em um filme fino de silício amorfo e microcristalino. Esses estudos mostraram que essas NPs levam ao espalhamento direto devido ao espalhamento de Mie, ajudando dessa forma a aumentar o comprimento do caminho óptico⁹¹. Ademais, a diferença entre os índices de refração das NPs de SiO_2 e do meio em que estão inseridas pode levar a reflexões internas subsequentes da luz, efeito tal que pode melhorar a eficiência de células solares, sendo que alguns trabalhos também relataram melhores eficiências da conversão luminosa em dispositivos fotovoltaicos inorgânicos quando uma monocamada de NPs de SiO_2 é inserida na superfície do eletrodo semitransparente^{92,93,94}.

As NPs de SiO_2 podem ser sintetizadas por várias rotas e, dentre as rotas químicas, pode-se citar o método sol-gel, o método de Stöber, a microemulsão e a condensação química em fase de vapor⁹⁵. Em termos do tamanho dos poros, podem ser classificadas em nanoporosas ou mesoporosas⁹⁶. Essas NPs apresentam, em geral, baixo custo de

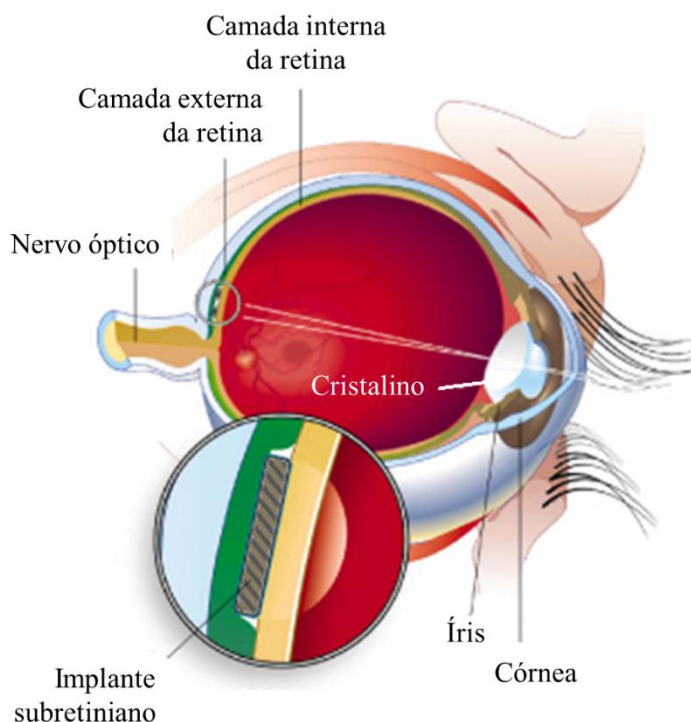
produção em larga escala, são hidrofóbicas, possuem uma boa área de superfície e biocompatibilidade, o que também permite uma série de aplicações biológicas^{97,98,99}.

Dispositivos OPVs à base de NPs orgânicas já vêm sendo estudados e desenvolvidos ao longo da última década e, embora ainda não apresentem desempenhos satisfatórios em relação às OPVs mais eficientes desenvolvidas, são pesquisas ainda num estágio inicial de desenvolvimento e se apresentam bastante promissoras. NPs de poli[3-exiltiofeno-2,5-dil] (P3HT) foram primeiramente sintetizadas em 2010 por Millstone e colaboradores por meio do método de nanoprecipitação¹⁰⁰, e em 2013 por Bag e colaboradores pelo método de miniemulsão¹⁰¹, sendo que em ambos os trabalhos o solvente precursor da solução de P3HT foi o CHCl₃. A partir de então, foram realizados vários estudos envolvendo tanto NPs de P3HT como de outros materiais doadores e aceitadores de elétron que podem compor a camada fotoativa de um dispositivo OPV^{102,103,104,105}. Nesses diversos trabalhos, tanto o método de nanoprecipitação como a miniemulsão foram utilizados, e foram variados solventes precursores^{106,107,108} e surfactantes no método de miniemulsão^{109,110,111}. O melhor resultado até o momento em termos de eficiência foi obtido por Xie e colaboradores, no qual foram sintetizadas NPs de P3HT:o-IDTBR pelo método de precipitação modificado utilizando como surfactante o Pluronic F127, atingindo eficiência de conversão energética maior que 7,5%¹¹².

Além da inserção em OPVs, existem estudos que demonstram que NPs orgânicas em contato com células vivas podem ocasionar o efeito de fototransdução, ou seja, a energia luminosa pode ser transformada em sinal elétrico aos neurônios, de maneira similar à que ocorre nos dispositivos OPVs^{113,114,115}. A conversão da luz em sinal elétrico se dá pela despolarização da membrana celular, gerando um impulso elétrico que se propaga pelos neurônios. Esses estudos abriram portas para o avanço de pesquisas envolvendo NPs orgânicas, em especial de P3HT, em implantes subretinianos. Primeiramente, foi demonstrada por Ghezzi e colaboradores a biocompatibilidade da mistura de P3HT e [6,6]-fenil-C₆₁-ácido butírico-metil éster (PC₆₁BM) em neurônios hipocampais cultivados¹¹⁶. Quando um filme de P3HT entra em contato com uma solução eletrolítica, ele se torna capaz de despolarizar neurônios sob iluminação, com alta reprodutibilidade, de maneira similar ao que acontece nas BHJ. Os mecanismos de conversão energética, no entanto, diferem em alguns fatores do que ocorre nas OPVs, nas quais a extração das cargas fotogeradas é mais eficiente na conformação de BHJ. Na fototransdução neuronal, a carga capacitiva da interface polímero-eletrólito é provavelmente a responsável pela dissociação das cargas fotogeradas, em vez da

transferência de elétrons¹¹⁷, podendo tornar o uso do PC₆₁BM dispensável. Em um outro trabalho demonstrou-se que a interface bio-orgânica entre P3HT e neurônio restaura a sensibilidade à luz de retinas explantadas de ratos com degeneração fotorreceptora induzida por luz, mostrando-se como uma tecnologia promissora na reversão da degeneração macular relacionada à idade (DMRI) e da retinite pigmentosa¹¹⁸. Por fim, partindo da premissa de que as NPs de P3HT podem ser dispersas em solventes menos tóxicos, não requisitando a formação de filme e podendo ser injetadas em suspensão coloidal na região de interesse, pesquisas envolvendo esses nanomateriais para essa aplicação passaram a ser desenvolvidas^{117,119}. A Figura 5 mostra a posição de um implante subretiniano, onde as NPs podem ser injetadas.

Figura 5: Esquema ilustrativo da posição de um implante subretiniano.



FONTE: Traduzido e adaptado de Optobionics (2008)¹²⁰.

1.4. OBJETIVOS DA TESE

Esta tese será dividida em dois focos. O primeiro objetivo é sintetizar NPs de P3HT e (PC₆₁BM) que irão compor a camada fotoativa de dispositivos OPVs por diferentes métodos (nanoprecipitação e miniemulsão) e estudar as propriedades estruturais e optoeletrônicas das NPs obtidas para a produção de suspensões coloidais não tóxicas,

visando a aplicação em dispositivos conversores de luz. O segundo objetivo é produzir NPs de SiO₂ pelo método de Stöber a fim de inseri-las em OPVs, tanto na matriz da camada fotoativa como em forma de uma monocamada de NPs de SiO₂ sobre o eletrodo transparente, além de estudar a influência desses aditivos na performance do dispositivo.

1.5. APRESENTAÇÃO DA TESE

O Capítulo 1 descreve, de forma geral, a motivação deste trabalho e apresenta uma introdução sobre células OPVs, o estado da arte dos estudos e dos desafios enfrentados por pesquisadores, no que diz respeito à combinação entre eficiência e sustentabilidade. Também são apresentadas características gerais de semicondutores orgânicos e suas diferenças em relação aos inorgânicos.

O Capítulo 2 fornece fundamentos teóricos necessários para a compreensão do que foi realizado neste trabalho, tais como os processos termodinâmicos que envolvem a síntese de NPs, rotas de síntese e mecanismos de funcionamento de um dispositivo OPV, os quais incluem os fenômenos físicos que ocorrem durante a operação dos dispositivos, suas diferentes estruturas, a caracterização por meio da curva de densidade de corrente por tensão (J-V) e análise das propriedades a partir do modelo de circuito equivalente.

O Capítulo 3 apresenta a metodologia experimental adotada nesta tese, incluindo os materiais utilizados, os parâmetros das sínteses de NPs, deposições de filmes e montagem de dispositivos OPVs.

Todas as técnicas de caracterização realizadas nesta tese estão brevemente descritas no Capítulo 4.

No Capítulo 5 são apresentadas as análises e discussões dos resultados das caracterizações referentes às sínteses de NPs orgânicas e as conclusões relativas a esses trabalhos, enquanto no Capítulo 6 são descritos os resultados obtidos para as NPs de SiO₂ e suas aplicações em dispositivos.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo, serão abordados os fundamentos teóricos envolvidos na formação das NPs, além de descrever os mecanismos envolvidos nas rotas de síntese utilizadas neste presente trabalho. Aqui também é discutido o mecanismo de funcionamento de OPVs, desde a fotogeração de cargas até a geração de corrente, abordando também suas diferentes estruturas.

2.1. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS: FORMAÇÃO E AGREGAÇÃO

Existem diversas técnicas para a produção de NPs, que podem ser divididas em duas categorias: *top-down* (de cima para baixo), que consiste em reduzir materiais maiores a NPs, como por exemplo a ablação a laser^{121,122,123} e a moagem^{124,125,126,127}; e *bottom-up* (de baixo para cima), que envolve a formação de NPs a partir de componentes menores, como a condensação de vapor^{128,129} ou o crescimento de NPs em um meio líquido composto de vários reagentes^{130,131,132,133,134,135}.

As NPs inorgânicas sintetizadas pelo método químico são geralmente sintetizadas a partir de sais inorgânicos, resultando em átomos ligados por ligação metálica ou covalente formando a estrutura de uma NP. No entanto, a maior parte das NPs orgânicas é formada por várias moléculas orgânicas independentes rearranjadas em uma estrutura de nanopartícula e a ligação entre as moléculas tem uma força menor quando comparada à ligação entre os átomos que constituem as NPs inorgânicas. Essa interação mais fraca entre as moléculas orgânicas faz com que se degradem com mais facilidade, podendo também se fundir com outra NP e originar partículas maiores. Como partículas maiores são mais favoráveis energeticamente que partículas menores, o tamanho das NPs orgânicas, diferentemente das inorgânicas, nem sempre será da ordem de nanômetros, e existem muitos fatores que limitam o tamanho das NPs orgânicas, tais como a agregação.

O processo químico de crescimento de NPs envolve a precipitação de uma fase sólida a partir de uma única fase líquida que contém vários componentes. Para um solvente particular, existe uma certa solubilidade para um dado soluto, de modo que a adição de qualquer excesso de soluto resultará em precipitação e formação de nanocristais. No caso da formação de NPs, para que a nucleação ocorra, a solução deve estar supersaturada, sendo que essa supersaturação pode ser alcançada modificando-se a temperatura, a pressão ou adicionando componentes, causando uma alteração ΔG na energia livre. Como soluções saturadas não são estáveis do ponto de vista termodinâmico,

uma separação de fases se torna energeticamente favorável. O processo de precipitação basicamente consiste numa etapa de nucleação seguida de estágios de crescimento¹³⁶.

Considerando-se uma nucleação homogênea, a variação total da energia livre de Gibbs ΔG_T é expressa pela soma da energia referente à formação de um novo núcleo de raio r (ΔG_V), que será negativa, e a energia livre relacionada à nova superfície interfacial γ (ΔG_S) criada¹³⁷:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma. \quad (\text{Equação 1})$$

Como as energias ΔG_V e ΔG_S possuem tendências opostas, a energia total G_T apresentará um máximo e, derivando a Equação 1 em relação ao raio e igualando a zero, encontra-se o raio crítico

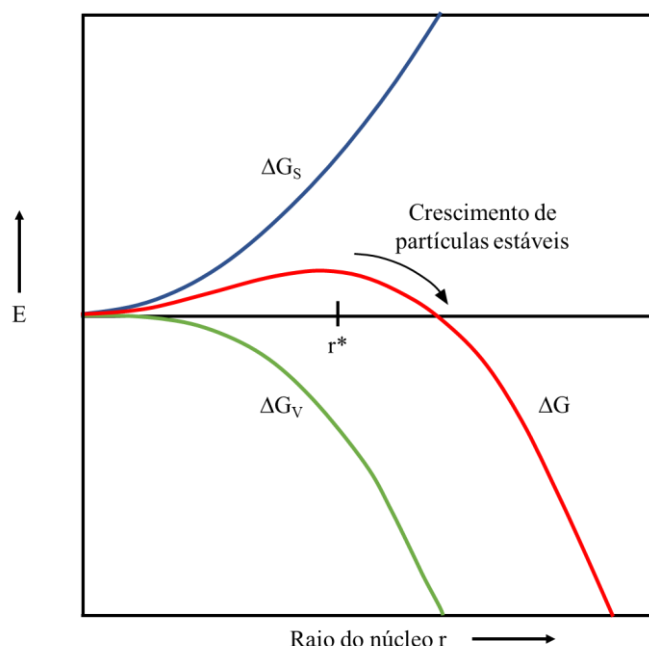
$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_V}, \quad (\text{Equação 2})$$

tal que partículas com raio menor que r^* se redissolvem e partículas que apresentam raio maior que r^* permanecem estáveis e crescem. Substituindo r^* na Equação 1, obtém-se o valor da barreira energética da etapa de nucleação:

$$\Delta G^* = \frac{16\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2}. \quad (\text{Equação 3})$$

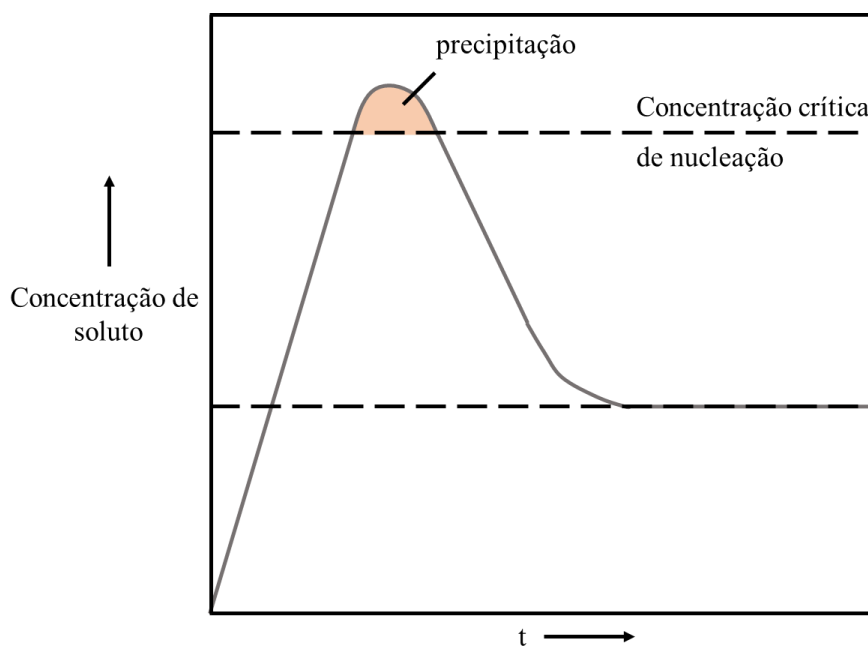
A Figura 6 descreve o comportamento da energia livre de Gibbs em função do raio da partícula. Em sistemas supersaturados, a nucleação e o crescimento acontecem concomitantemente, apresentando assim uma distribuição ampla de tamanhos de partícula. Para explicar a monodispersividade de alguns sistemas, então, o modelo conceitual desenvolvido por LaMer¹³⁸ é utilizado. Nesse modelo, assume-se que a concentração do soluto vai aumentando ao longo do tempo até atingir uma concentração crítica de nucleação. Quando a concentração de soluto ultrapassa a concentração crítica, o aumento da concentração é desacelerado, indicando a formação de novos núcleos. Devido à formação desses núcleos, a concentração cai momentaneamente abaixo do limiar crítico, de forma que nenhum novo núcleo seja formado, parando o processo de nucleação. Os núcleos já formados seguem crescendo até que, por fim, a solução inicial já não esteja supersaturada e o sistema atinja uma concentração de equilíbrio. Essa relação entre concentração de soluto em função do tempo está representada na Figura 7.

Figura 6: Diagrama ilustrativo do processo de nucleação, onde ΔG é a energia livre de Gibbs, r é o raio da partícula, ΔG_s é a energia superficial, ΔG_v é a energia referente ao novo volume formado e r^* é o raio crítico de nucleação.



FONTE: Traduzida e adaptada de Horn e Rieger (2001) ¹³⁷.

Figura 7: Diagrama esquemático da formação controlada de partículas sob diferentes condições de concentração de acordo com o modelo desenvolvido por LaMer.



FONTE: Traduzida e adaptada de Horn e Rieger (2001) ¹³⁷.

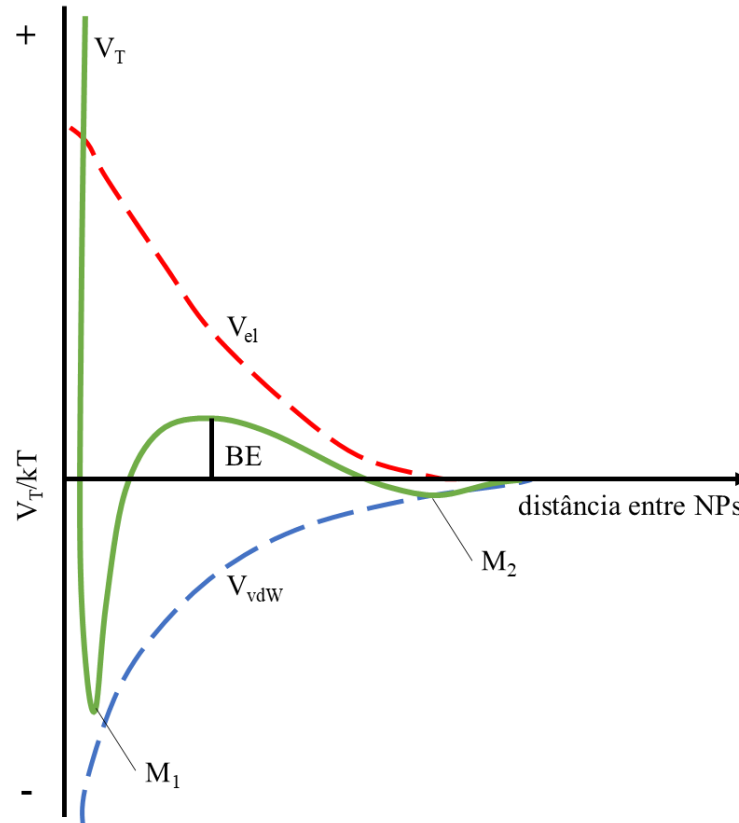
Embora esse modelo seja útil na compreensão da formação das partículas, ele não dá informações sobre o tamanho final ou a concentração de partículas. Sabe-se, no entanto, que a concentração e o tamanho das NPs sintetizadas podem ser ajustados de diversas formas, sendo algumas delas discutidas neste trabalho.

Assim que sintetizadas, as NPs em suspensão coloidal apresentam energia superficial alta, e, a fim de que essa energia seja minimizada, as partículas podem se aglomerar, podendo afetar a estabilidade do coloide. Os principais mecanismos que envolvem a agregação de partículas são: interação de van der Waals (vdW), sobreposição de dupla camada eletrostática (EDL, do inglês *electrical double layer*), efeitos estéricos de curto alcance em polímeros adsorvidos às NPs, formação de ponte de polímero ou surfactante entre as partículas, sobreposição de moléculas de água ligadas às superfícies hidrofílicas das NPs e força de depleção¹³⁹.

A teoria de Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek (DLVO) analisa a agregação de NPs suspensas em meio líquido considerando interações de vdW e potenciais eletrostáticos^{140,141,142}. Nessa teoria, considerando que as superfícies das NPs estão carregadas, a estabilidade do sistema depende do equilíbrio entre as energias de atração de van der Waals (V_{vdW}) e de repulsão eletrostática (V_{el}), sendo que a intensidade de cada uma dessas interações determinará se as NPs vão se aglomerar ou se repelir. A forma como as NPs interagem entre si depende da distância entre elas, e a energia total de interação é dada pela soma entre as forças de repulsão e atração a uma certa distância. À medida que as NPs se aproximam, a V_{vdW} aumenta, assim como também aumenta a V_{el} e a sobreposição entre as EDLs. Os sistemas coloidais se apresentam cineticamente estáveis devido à existência de uma barreira energética (BE) que deve ser superada pelas partículas para que uma agregação bem-sucedida ocorra. A altura de BE é um indicativo do quão estável o sistema é, ou seja, quanto maior a barreira, menor a probabilidade de agregação e, para que o coloide seja estável, BE deve ser maior que a energia térmica do sistema^{143,144}. A BE pode ser modificada de diversas formas, como por exemplo alterando o pH do meio ou adicionando surfactantes a fim de se modificar a superfície das NPs^{145,146,147}. Na Figura 8 está representada a energia potencial total V_T como a soma das energias potenciais de atração V_{vdW} e de repulsão V_{el} em função da distância entre as NPs. Na curva V_T , é possível verificar o mínimo primário M_1 , onde ocorre a aglomeração caso a barreira energética seja ultrapassada e as partículas do coloide se aproximem. Um mínimo secundário (M_2) em uma distância maior pode ou não ocorrer,

sendo que a agregação que ocorre em M_2 é facilmente reversível, ao contrário do que ocorre em M_1 .

Figura 8: Energia potencial total (V_T) de interação entre NPs em suspensão coloidal, resultante da soma entre energias de atração (V_{vdW}) e repulsão (V_{el}), em função da distância de interação.



FONTE: Traduzida e adaptada de Hunter (2001)¹⁴⁰.

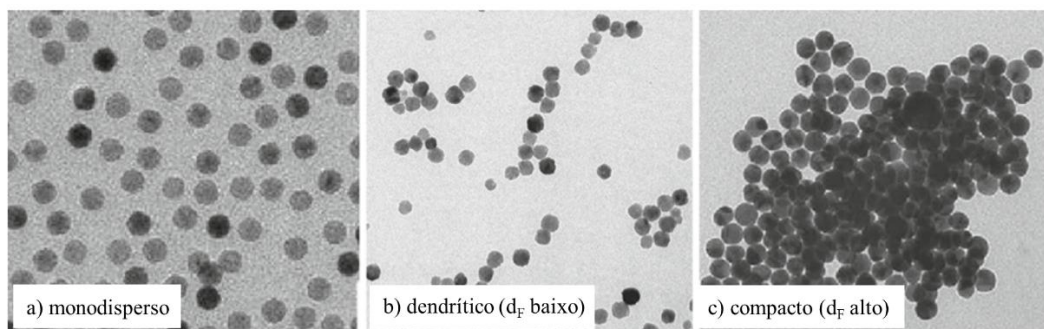
A teoria DLVO é bastante útil na análise de uma ampla variedade de sistemas, embora ainda seja falha em prever o comportamento em alguns casos, devido à diminuição da força eletrostática, diminuição da interação van der Waals com a distância e ao aumento das forças de dispersão de partículas carregadas¹⁴⁸. Tais desvios são atribuídos a diversos fatores, como a rugosidade da superfície e a presença de outros tipos de interações de curto alcance^{149, 150}. Para adicionar essas forças estruturais, a teoria DLVO estendida foi desenvolvida a fim de se obter previsões congruentes com os resultados experimentais^{143, 148, 151}.

Na maioria das vezes, os agregados de NPs apresentam estrutura fractal, e a massa de um agregado fractal $m(R)$ é proporcional ao raio hidrodinâmico a_h elevado à dimensão fractal d_F :

$$m(R) \propto a_h^{d_F}. \quad (\text{Equação 4})$$

Quanto menor for a taxa de agregação, maior o tempo que as NPs levam para se configurarem em uma estrutura mais compacta e densa, o que leva ao aumento de d_F . A Figura 9 mostra a comparação entre diferentes estados de agregação: NPs monodispersas (Figura 9-a), agregação dendrítica (Figura 9-b) e agregação compacta (Figura 9-c). Os aglomerados dendríticos formam sistemas com d_F relativamente baixos, enquanto d_F altos tendem a formar aglomerados maiores. As dimensões físicas e a densidade dos aglomerados formados podem afetar de forma significativa a área de superfície reativa, afetando consequentemente a estabilidade de sistemas nanoparticulados¹⁴³.

Figura 9: Diferentes estados de agregação de NPs: monodisperso e polidispersos (dendrítico e compacto).



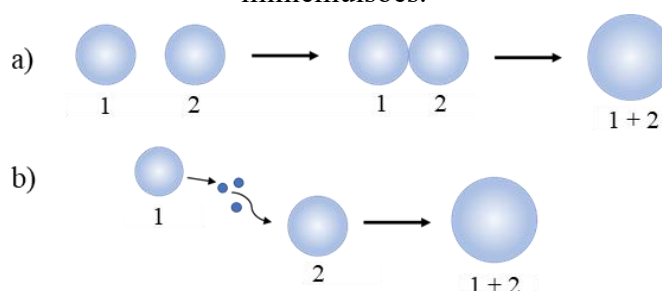
FONTE: Traduzida e adaptada de Zhang (2014)¹⁴³.

2.2. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS POR MINIEMULSÃO

O termo miniemulsão foi primeiramente proposto por Chou et al.¹⁵² em 1980 para descrever dispersões de gotículas nanométricas de um líquido em outro líquido imiscível. Em geral, as miniemulsões são termodinamicamente instáveis, fazendo-se necessário o uso de surfactantes (ou emulsificantes) e cossurfactantes para que essas dispersões coloidais se mantenham estáveis e não sofram uma degradação difusional (ou maturação de Ostwald) ou coalesçam¹⁵³. Esses processos de degradação estão ilustrados na Figura 10, sendo a maturação de Ostwald um processo no qual ocorre difusão do líquido de uma gotícula a outra sem rompimento de paredes, enquanto a coalescência é um processo no qual ocorre o rompimento das paredes das gotículas de líquido dispersas, dando origem a gotas maiores. A fim de se preparar uma miniemulsão, a fase solvente, isto é, a fase que contém o material a ser nanoparticulado, é adicionada à fase aquosa contendo o surfactante, e, sob agitação vigorosa, formam-se gotículas da fase solvente

estabilizadas pelo surfactante da fase aquosa, dando origem a uma emulsão do tipo óleo em água (O/A)¹⁵⁴. É importante que a agitação seja realizada por um mecanismo de alto cisalhamento para que a taxa de degradação e coalescência sejam equilibradas, podendo ser feita por equipamentos como emulsificadores de alta pressão, sonicadores e dispersores mecânicos de alta velocidade^{155,156}. Na emulsificação por ultrassom, as ondas mecânicas emitidas pelo sonicador provocam ciclos alternados de alta (compressão) e baixa pressão (rarefação) no líquido.

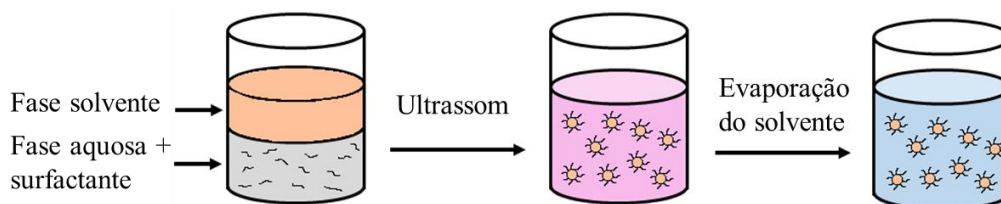
Figura 10: Processos de degradação por a) coalescência e b) maturação de Ostwald em miniemulsões.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Durante o ciclo de baixa pressão, as ondas ultrassônicas criam pequenas bolhas no líquido e, quando as bolhas atingem um volume no qual não podem mais absorver energia, elas entram em colapso durante um ciclo de alta pressão. Esse processo é chamado cavitação acústica¹⁵⁴. As bolhas formadas durante os ciclos de baixa pressão se colidem com partículas da fase solvente, quebrando-as em partículas menores que são estabilizadas pelo surfactante. Após a formação da miniemulsão, o solvente da fase solvente é evaporado e as NPs permanecem formadas devido à ação do surfactante, sendo que, em geral, cada gotícula corresponderá a uma nanopartícula^{157,158}. A Figura 11 ilustra o processo de miniemulsão utilizando um sonicador.

Figura 11: Esquema ilustrativo do processo de síntese de NPs por miniemulsão utilizando sonicador.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

2.3. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS POR NANOPRECIPITAÇÃO

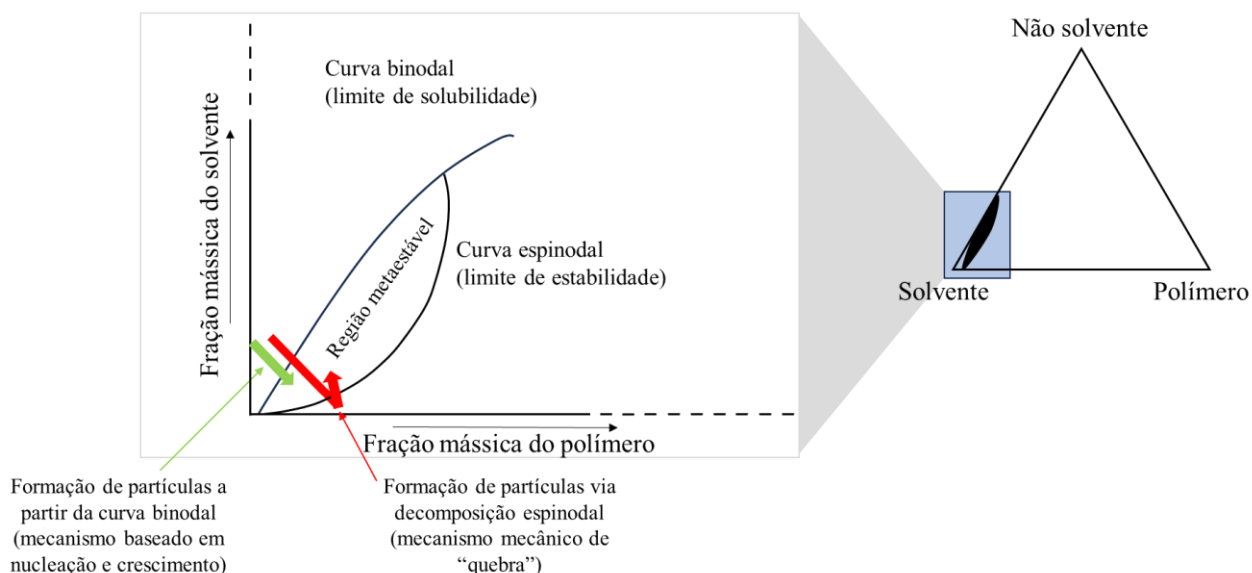
A nanoprecipitação, reprecipitação ou deslocamento sucessivo de solventes foi primeiramente demonstrada em 1989 por Fessi et al¹⁵⁹. É um método bastante simples para obtenção de NPs que não necessita da adição de um surfactante para que o coloide seja formado¹⁶⁰. Esse método requer uma fase solvente e uma fase não-solvente, sendo que a fase solvente consiste em uma solução com o material orgânico do qual se deseja formar as partículas e a fase não-solvente constitui-se de um solvente que não dissolve o composto orgânico, porém no qual a fase solvente é completamente miscível. Para formação das NPs, a fase solvente pode ser misturada à fase não-solvente sob agitação de uma só vez, passo a passo, gota a gota ou por taxa de adição controlada¹⁶¹, sendo que ocorre a formação instantânea das NPs no processo de difusão. Portanto, esta técnica requer apenas um único passo para que as partículas sejam formadas. No caso das partículas do tipo *core-shell* (do inglês núcleo-casca), esse passo é repetido duas vezes para formação das duas camadas dos diferentes materiais que irão compor o núcleo e a casca. Neste caso, os solventes que constituirão as fases deverão obedecer a certas condições de solubilidade dos compostos, sendo que, no primeiro passo, apenas o material que compõe o núcleo deve ser insolúvel na fase não-solvente e, no segundo passo, ambos deverão ser insolúveis, para que as NPs sejam efetivamente formadas nessa conformação¹⁶². Após a formação das NPs, o solvente dos materiais orgânicos é removido, processo que pode ser feito por meio de rotaevaporação^{163, 164} ou centrifugação^{165,166}.

Na nanoprecipitação, a natureza e a concentração dos materiais de partida, a temperatura do sistema, a razão entre a fase solvente e aquosa, a taxa de injeção da fase solvente e a taxa de agitação da fase aquosa são variáveis que determinam as características das NPs sintetizadas, tais como forma e tamanho^{161,167}. A princípio, considera-se que partículas com diâmetros abaixo dos micrômetros só podem ser formadas a partir de determinadas proporções de material orgânico, solvente e não-solvente, exigindo então uma baixa concentração do composto orgânico e pequena quantidade de seu solvente em relação à fase não-solvente¹⁶⁸. Uma segunda abordagem foi então proposta, que leva em consideração fenômenos interfaciais devido a variações de tensão superficial entre as fases solvente/não-solvente, na qual a fase solvente é quebrada em gotículas dentro da fase não solvente até que a diferença entre tensões interfaciais se minimize e as NPs se formem¹⁶⁹. Por fim, um mecanismo baseado na

instabilidade química do sistema também foi sugerido, de forma que, quando as duas fases se misturam, o solvente do material orgânico migra gradativamente para a fase não-solvente, ocorrendo a supersaturação de moléculas e, conseqüentemente, nucleação e crescimento das NPs^{170,171}. Dependendo de parâmetros tais como a natureza dos solventes utilizados e do material orgânico, concentração e velocidade de agitação, um desses mecanismos poderá prevalecer.

Na Figura 12, é mostrado um diagrama ternário de fases para um sistema polímero/solvente/não-solvente resumindo os mecanismos de formação das NPs, que são formadas na região metaestável entre o limite de miscibilidade (curva binodal) e o limite de estabilidade (curva espinodal).

Figura 12: Diagrama ternário de fases para um sistema polímero/solvente/não-solvente demonstrando os mecanismos de formação das NPs pelo método de nanoprecipitação.



FONTE: Traduzida e adaptada de Mora-Huertas, Fessi e Elaissari (2011)¹⁶¹.

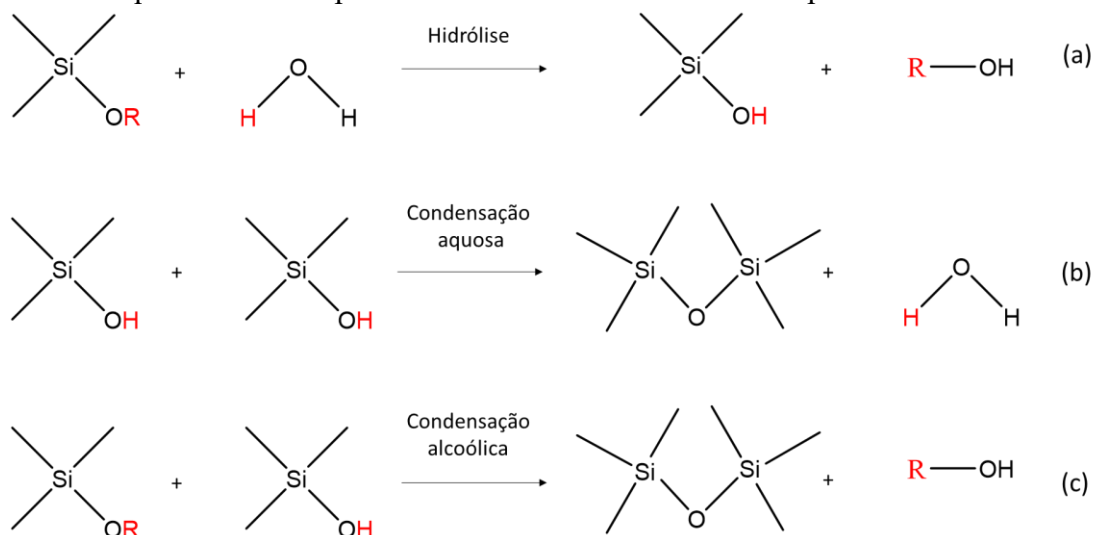
2.4. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE SiO₂ PELO MÉTODO DE STÖBER

O método primeiramente demonstrado por Stöber¹⁷² em 1968 é até hoje uma das principais rotas para obtenção de coloides monodispersos de NPs de SiO₂. Esse método parte do princípio de que elas podem ser produzidas a partir da reação entre um tetra(alquil)silicato e um catalisador ácido ou básico em meio alcoólico^{173,174}.

As etapas e reações que envolvem essa síntese são as seguintes: inicialmente ocorre uma reação de hidrólise, na qual os radicais presentes no precursor de silício reagem com moléculas de água formando silanóis, conforme ilustrado na Figura 13-a.

Imediatamente em seguida, ocorre a reação de condensação, na qual o silanol reage tanto com radicais do silicato quanto com o grupo hidroxila de outro silanol, a fim de se formar pontes de siloxano Si-O-Si. Esses processos de condensação estão mostrados nas Figuras 13-b e 13-c, respectivamente.

Figura 13: Reações de (a) hidrólise, (b) condensação aquosa e (c) condensação alcoólica que ocorrem no processo de síntese das NPs de SiO₂ pelo método de Stöber.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Os processos de nucleação e crescimento das NPs de SiO₂ pelo método de Stöber ainda são bastante discutidos na literatura, sendo que dois modelos foram propostos para a explicação desses processos. O primeiro modelo propõe que o crescimento das NPs de SiO₂ se dá por meio de adição de monômeros, na qual uma nucleação inicial precisa ocorrer para que monômeros hidrolisados possam, então, ser adicionados a esse núcleo, formando as NPs^{175,176}. Já o segundo modelo, o de agregação controlada, afirma que a nucleação é um processo que ocorre continuamente durante a reação, sendo que o crescimento das NPs se dá pela agregação de núcleos^{177,178}. Alguns trabalhos fomentam a ideia de que tanto a adição de monômeros quanto a agregação controlada de núcleos ocorrem simultaneamente no processo de síntese, sendo que primeiramente os núcleos se agregam para então monômeros serem adicionados, deixando a superfície menos rugosa^{179,180,181,182}. Fatores tais como a temperatura e concentração podem afetar o tamanho das NPs sintetizadas bem como a velocidade das reações de hidrólise e condensação^{183,184,185,186,187}.

2.5. MECANISMO DE FUNCIONAMENTO DE OPVS

Um dispositivo OPV é basicamente constituído por um ou mais materiais orgânicos desempenhando o papel de camada fotoativa, isto é, a camada conversora de energia luminosa em corrente elétrica, posicionados entre dois eletrodos com diferentes funções-trabalho, formando uma estrutura do tipo sanduíche.

O princípio de funcionamento de um dispositivo OPV baseia-se no fenômeno da fotocondutividade, que relaciona a variação da condutividade do semicondutor orgânico com a incidência de radiação luminosa. Esse efeito ocorre quando a densidade de elétrons que são promovidos à banda de condução devido à interação dos fótons incidentes com o semicondutor é consideravelmente superior à densidade de elétrons termicamente excitados, e sua magnitude depende da concentração e mobilidade dos portadores de carga produzidos. O tempo de vida das espécies excitadas, bem como o tempo que o material é exposto à luz, são determinantes do tempo de duração da fotocondutividade.

Conforme já discutido anteriormente, em um semicondutor cristalino intrínseco, a energia proveniente dos fótons que incidem na amostra é diretamente transferida para seu sistema eletrônico, excitando os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Essa excitação provoca o surgimento de portadores de carga de sinais opostos (par elétron-buraco) atraídos por força eletrostática, também conhecidos como éxcitons, que ao serem dissociados geram a fotocorrente. Já em semicondutores orgânicos, a fotogeração de cargas ocorre quando a energia da luz incidente é suficiente para que elétrons sejam promovidos do HOMO para o LUMO, sendo que elétron excitado e a vacância carregada positivamente (ou buraco) no HOMO formam o éxciton. A constante dielétrica em materiais orgânicos é tipicamente baixa e, em virtude disso, a atração coulombiana entre o elétron excitado e o buraco é de uma ordem de grandeza maior que a energia térmica em temperatura ambiente, não permitindo a dissociação dessas cargas nessas condições¹⁸⁸. Portanto, a fotogeração de cargas é extrínseca, isto é, os éxcitons são dissociados em processos secundários, como por exemplo ação de campo elétrico externo¹⁸⁹, defeitos e impurezas no material¹⁹⁰, interação entre o semicondutor orgânico na interface com os eletrodos¹⁹¹ e transferência de carga entre moléculas doadoras e aceitadoras de elétrons.

Em sistemas conjugados, os éxcitons são transportados por um mecanismo de “saltos” (ou *hopping*) ativado termicamente, no qual um elétron e um buraco absorvem

ou emitem energia vibracional (fônons) concomitantemente, saltando para orbitais moleculares distantes com energias diferentes dos estados iniciais. Portanto, a mobilidade dos portadores de carga vai depender majoritariamente da densidade de estados ou sítios eletrônicos do semicondutor orgânico¹⁹².

A dissociação dos éxcitons resultará em portadores de carga livres de sinais opostos, e, em um dispositivo OPV, o campo elétrico intrínseco devido à diferença de função-trabalho dos eletrodos (potencial *built-in*) é o responsável pelo surgimento da força motriz para que essas cargas fotogeradas sejam transportadas aos eletrodos, resultando em corrente elétrica. A probabilidade de dissociação dos éxcitons é determinada pela mobilidade dos portadores de carga e pela taxa de decaimento dos éxcitons, sendo então variáveis determinantes para o rendimento da dissociação e geração de corrente¹⁹³. Sendo assim, a eficiência de conversão energética de um dispositivo OPV é determinada pela razão entre a densidade de corrente fotogerada e o número de fótons absorvidos pelo material orgânico.

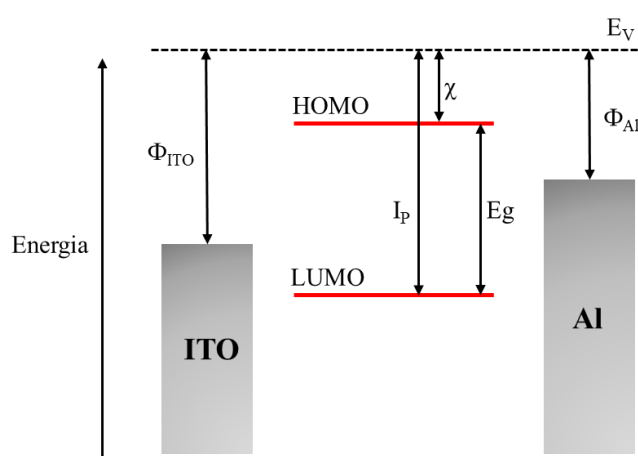
Durante o transporte, é possível que cargas de sinais opostos se recombinem, resultando na aniquilação dos portadores ou decaimento dos éxcitons. A recombinação monomolecular ou geminada ocorre entre cargas geradas a partir de um mesmo éxciton de origem, enquanto a recombinação bimolecular ou não-geminada acontece durante o transporte das cargas fotogeradas entre portadores de cargas provenientes de diferentes precursores, ou seja, a partir de diferentes éxcitons^{194,195}. A recombinação não-geminada constitui o principal mecanismo de perda de corrente nas OPVs.

A etapa final do funcionamento dos dispositivos OPVs é a coleta das cargas pelos eletrodos, podendo ainda ocorrer perdas de corrente na superfície dos eletrodos devido a recombinações, que ocorrem quando a seletividade do eletrodo não é ideal, isto é, quando o ânodo não coleta exclusivamente buracos e o cátodo não coleta exclusivamente elétrons. Portanto, é importante que os eletrodos sejam adequadamente escolhidos de acordo com suas funções-trabalho a fim de se garantir um melhor funcionamento das OPVs.

A principal técnica de caracterização para se avaliar o comportamento de um dispositivo fotovoltaico é a medida de densidade de corrente por tensão (J-V) em regime de corrente contínua (DC). Para exemplificar o que ocorre em um dispositivo OPV quando submetido a uma diferença de potencial, um dispositivo de monocamada do tipo óxido de índio dopado com estanho (ITO)/camada fotoativa/alumínio (Al), sendo a camada fotoativa constituída de material semicondutor orgânico, será considerado. A

configuração energética dos materiais antes do contato é mostrada na Figura 14, onde Φ_{ITO} e Φ_{Al} representam respectivamente as funções-trabalho dos eletrodos de ITO e de Al, χ é a eletroafinidade do semiconductor orgânico, I_p é o potencial de ionização do semiconductor orgânico, E_g é o *gap* óptico entre o HOMO e o LUMO do semiconductor e E_v é a energia de vácuo.

Figura 14: Níveis energéticos dos materiais que compõem o dispositivo antes do contato. Φ_{ITO} : função-trabalho do ITO; Φ_{Al} : função-trabalho do Al; χ : eletroafinidade do semiconductor orgânico; I_p : potencial de ionização do semiconductor orgânico; E_g : *gap* óptico; E_v : energia de vácuo.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

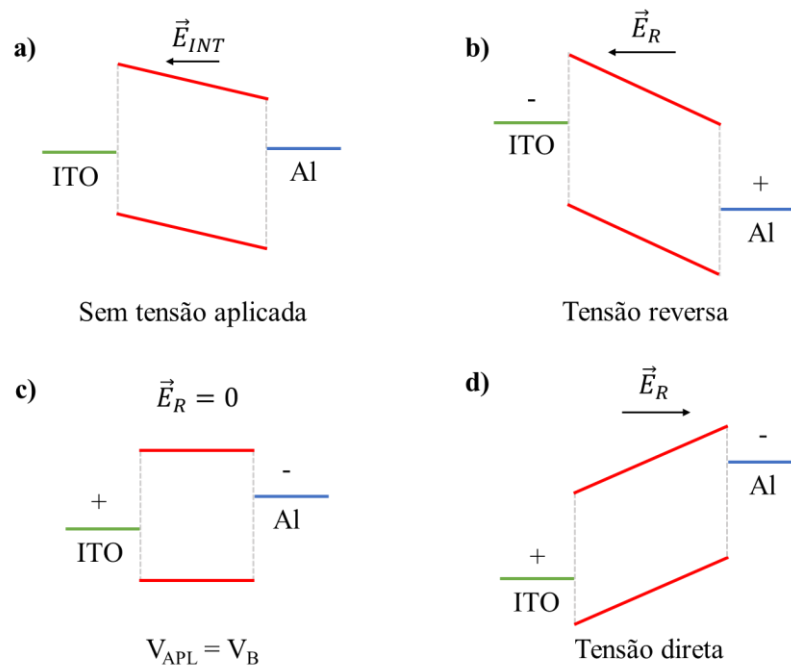
Assim que um contato entre o material orgânico e os eletrodos é estabelecido, as cargas vão tender a se balancear até atingir um equilíbrio, de forma que elétrons do Al difundem-se na direção do ITO. Esse equilíbrio é atingido quando os níveis de Fermi dos eletrodos se alinham ao nível de Fermi do semiconductor, formando assim um contato Schottky¹⁹⁶. Isso provoca uma deflexão das bandas, como observado na Figura 15-a. É importante citar que os diagramas presentes na Figura 15 são diagramas energéticos simplificados do tipo metal-isolante-metal (MIM), amplamente utilizados na descrição de dispositivos contendo semicondutores orgânicos¹⁹⁷, nos quais os eletrodos estão representados pelos seus níveis de Fermi e não são considerados efeitos da interação nas interfaces dos materiais, tais como a formação da barreira Schottky.

Quando o eletrodo entra em contato com o semiconductor orgânico, surge um potencial de contato (V_c) e a diferença entre os potenciais de contato de cada uma dessas interfaces dá origem ao chamado potencial de *built-in* (V_B), também expresso em dispositivos monocamada como a diferença de função-trabalho dos eletrodos

$$V_B = \Delta V_C = (\Phi_{Al} - \Phi_{ITO})/q, \quad (\text{Equação 5})$$

onde Φ representa a função-trabalho e q é a carga elementar.

Figura 15: Diagrama simplificado de bandas para um dispositivo ITO/camada fotoativa/Al, onde a camada ativa é composta de um material semiconductor orgânico. (a) materiais após o contato; (b) com tensão reversa aplicada; (c) tensão direta aplicada igual ao potencial V_B ; (d) com o aumento da polarização, surge a corrente elétrica em tensão direta.

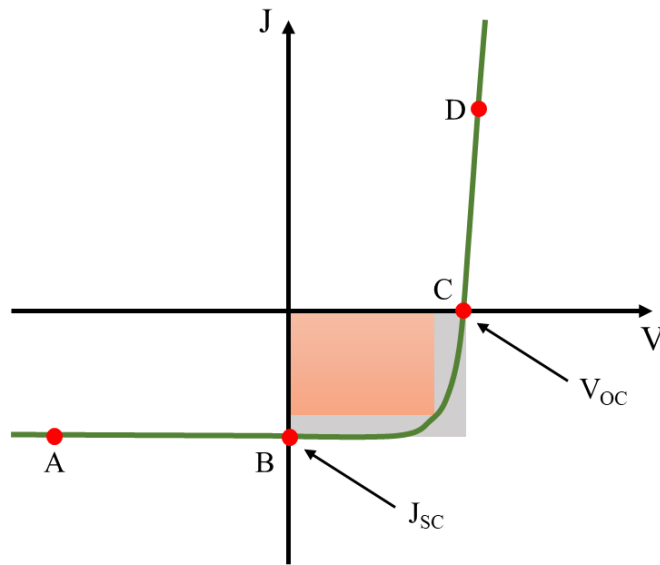


FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

O V_B dará origem a um campo elétrico intrínseco ($\vec{E}_{INT}$), perpendicular às superfícies dos eletrodos, responsável pelo transporte dos portadores de carga no dispositivo OPV. Quando uma diferença de potencial externa V_{APL} é aplicada, o dispositivo pode se polarizar no modo direto ou no modo reverso. No modo reverso, o ITO fica polarizado negativamente e atua como injetor de elétrons, enquanto o Al, polarizado positivamente, atua como injetor de buracos, como mostra a Figura 15-b. Nesse modo, as barreiras energéticas para que elétrons sejam injetados dos eletrodos para os HOMO e LUMO do semiconductor são muito altas, resultando em uma baixa densidade total de corrente. Na Figura 16, é mostrada uma curva J-V, na qual o funcionamento do dispositivo no regime reverso é apresentado entre os pontos A e B da curva. A densidade de corrente total durante a caracterização é formada pela corrente

devida às cargas fotogeradas no interior do semiconductor orgânico conduzidas pelo campo elétrico resultante $\vec{E}_R$, que representa a contribuição do campo elétrico aplicado $\vec{E}_{APL}$, e o campo elétrico intrínseco $\vec{E}_{INT}$.

Figura 16: Curva característica de um dispositivo fotovoltaico, tanto no escuro quanto iluminado. A Figura mostra a tensão de circuito aberto (V_{OC}) e a corrente de curto-circuito para o dispositivo iluminado. O ponto A representa a corrente do dispositivo durante a tensão reversa (negativa), o ponto B é conhecido como corrente de curto-circuito, o ponto C é a tensão de circuito aberto e o ponto D a corrente no modo direto para $V_{APL} > V_{OC}$.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Quando V_{APL} chega a zero, existe uma corrente remanescente no dispositivo, resultante da condução das cargas fotogeradas pelo $\vec{E}_{INT}$. A densidade corrente remanescente é denominada densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), que representa o efeito fotovoltaico, e está representada na Figura 16 pelo ponto B. Com a aplicação de uma V_{APL} positiva, o comportamento do dispositivo vai depender do valor da tensão aplicada, sendo que, quando $V_{APL} < V_B$, o dispositivo ainda continua polarizado em modo reverso. Quando $V_{APL} = V_B$, o campo elétrico total no dispositivo é nulo ($\vec{E}_R = \vec{E}_{APL} + \vec{E}_{INT} = 0$) e o dispositivo fica sob condição de bandas planas, conforme representado na Figura 15-c. Nesse ponto, a corrente se torna nula e a V_{APL} é denominada tensão de circuito aberto (V_{OC}), representada pelo ponto C da Figura 16. Em um caso geral, o V_{OC} pode ser afetado pela distribuição dos portadores de carga pelas camadas

do dispositivo e pelos deslocamentos nas interfaces entre os materiais, não sendo, então, equivalente ao V_B ¹⁹⁸.

Para $V_{APL} > V_{OC}$, o dispositivo vai se polarizar no modo direto e, nesse regime, o ITO polarizado positivamente será o injetor de buracos e o Al polarizado negativamente será o injetor de elétrons (Figura 15-d). Nesse modo, as barreiras energéticas entre o HOMO e LUMO do semicondutor e os eletrodos são bem menores e as cargas injetadas e fotogeradas se somarão e serão conduzidas pelo $\vec{E}_{APL}$, resultando em correntes expressivamente maiores. Essa etapa está representada pelo ponto D na Figura 16.

Um importante fator a ser avaliado na caracterização de dispositivos OPV via curva J-V é o fator de preenchimento (FF, do inglês *fill factor*), que fornece a potência máxima na qual o produto entre a tensão e a densidade de corrente atinge seu maior valor, sendo representado pela razão entre a potência de entrada e a potência de saída. Na Figura 16, pode-se observar dois retângulos: um menor, ilustrado em cor alaranjada, que é delimitado pela curva J-V do dispositivo sob iluminação e representa o máximo de energia por unidade de tempo (potência) fornecida pelo dispositivo; e um maior, na cor cinza, cuja área representa a potência nominal, dada pela multiplicação entre o V_{OC} e o J_{SC} . Gráficamente, o FF é, então, avaliado pela razão entre o retângulo alaranjado e o retângulo cinza.

A eficiência de conversão η do dispositivo é definida pela razão da potência de saída pela potência incidente

$$\eta = \frac{P_{saída}}{P_{entrada}} = \frac{FF \cdot J_{SC} \cdot V_{OC}}{I_0}, \quad (\text{Equação 6})$$

em que I_0 é a potência de irradiação da lâmpada utilizada na caracterização.

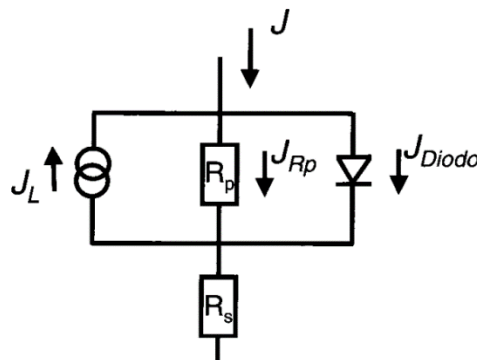
Para dispositivos OPVs com BHJ, a eficiência total η será determinada por vários fenômenos, tais como a eficiência de geração de éxcitons por absorção de fótons (η_a), a eficiência de difusão dos éxcitons até a interface D/A (η_{ed}), a eficiência de geração de portadores de carga livres a partir da dissociação dos éxcitons (η_d), a eficiência do transporte desses portadores (η_{ct}) e a eficiência de coleta das cargas pelos eletrodos (η_{cc}). Assim, η pode ser expressa como:

$$\eta = \eta_a \cdot \eta_{ed} \cdot \eta_d \cdot \eta_{ct} \cdot \eta_{cc}^{199} \quad (\text{Equação 7})$$

Em geral, o diodo que representa um dispositivo OPV não é um diodo ideal, apresentando características de um diodo com resistências em série e em paralelo, como

ilustrado na Figura 17. A resistência em série R_s é a soma das resistências dos contatos e das resistências das camadas do dispositivo, e a resistência em paralelo R_p representa todas as perdas de corrente devido a mecanismos de recombinação de cargas já descritos anteriormente.

Figura 17: Representação esquemática do circuito equivalente de uma OPV real, com resistências em série R_s , representando a resistividade do circuito, a resistividade nos contatos elétricos e a resistividade da camada fotoativa, e em paralelo R_p , representando todas as perdas na corrente.



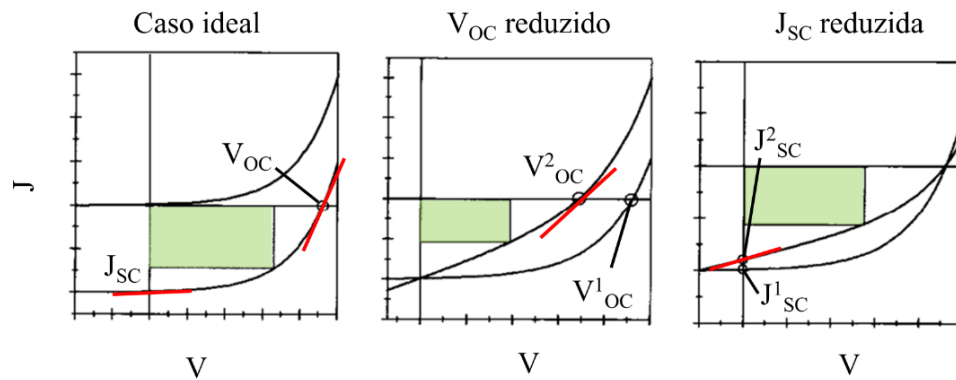
FONTE: Traduzida de Brabec (2003)¹⁹⁷.

Para um diodo convencional, a corrente pode expressa da seguinte forma:

$$I = I_0 \left(\exp \frac{q(V - IR_s)}{nk_B T} - 1 \right) + \frac{V - IR_s}{R_p}, \quad (\text{Equação 8})$$

onde I_0 é a corrente de saturação, n é o valor de idealidade do diodo (igual a 1 para diodos ideais, mas, na prática, varia entre 1 e 2) e $q/k_B T$ é o potencial da temperatura (25 mV à temperatura ambiente)¹⁹⁷. Ao variar os parâmetros R_s e R_p , a forma da curva J-V se altera e é possível calcular os valores de R_s e R_p a partir da curva J-V, que serão dados pelo inverso da inclinação da reta nos pontos I_{SC} e V_{OC} , conforme ilustrado na Figura 18.

Figura 18: Quarto quadrante das curvas J-V características de um dispositivo fotovoltaico no caso ideal e em casos em que existem variações em R_s ou em R_p . As linhas vermelhas representam as tangentes aos pontos de J_{sc} e V_{oc} a partir das quais é possível calcular os valores de R_s e R_p .



FONTE: Traduzida e adaptada de Brabec (2003)¹⁹⁷.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

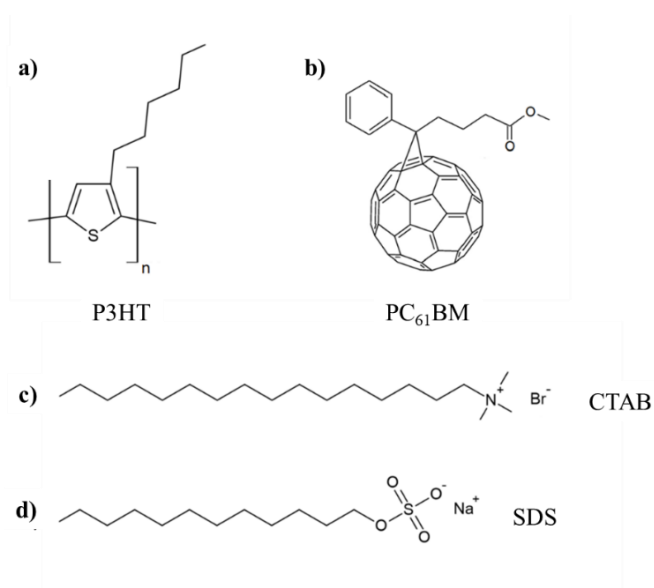
Neste capítulo, são apresentadas as etapas de síntese das NPs e confecção das células OPVs. Todas as rotas de síntese de NPs descritas neste trabalho foram repetidas diversas vezes e se mostraram altamente reprodutíveis. Os dispositivos fabricados com as NPs orgânicas são do tipo ITO/HTL/(NPs sintetizadas por miniemulsão)/Al e ITO/HTL/(NPs nanoprecipitadas)/Al, e os que contêm as NPs de SiO₂ (ou (SiO₂)NPs) possuem estrutura ITO/HTL/P3HT:PC₆₁BM:(SiO₂)NPs/Al. Além dos dispositivos, também foi feita a deposição de uma monocamada de (SiO₂)NPs sobre o eletrodo de ITO a fim de se avaliar sua uniformidade. Para fins de comparação, foram confeccionados dispositivos padrão do tipo ITO/HTL/P3HT:PC₆₁BM/Al. As etapas de sínteses, deposições de filmes e montagem dos dispositivos foram realizadas no Laboratório de Eletrônica Orgânica (LEO) do Departamento de Física da UFJF.

3.1. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS CONTENDO P3HT E PC₆₁BM

3.1.1. Materiais

Para a síntese das NPs orgânicas, tanto o poli(3-exiltiofeno-2,5-dil) regiorregular (P3HT, >93% de pureza) quanto o [6,6]-fenil-C₆₁-ácido butírico-metil éster (PC₆₁BM, >99% de pureza) foram obtidos da Lumtec Co., enquanto os solventes tetraidrofurano (THF), dimetilsulfóxido (DMSO) e clorofórmio (CHCl₃) foram adquiridos da Vetec, Sigma-Aldrich. Os surfactantes brometo de cetrimônio (CTAB, >99% de pureza) e o dodecil sulfato de sódio (SDS, >99% de pureza) foram obtidos da Sigma-Aldrich. As estruturas moleculares dos materiais que constituem as NPs e dos surfactantes utilizados neste trabalho são mostradas na Figura 19.

Figura 19: Estrutura molecular dos materiais utilizados na síntese das NPs orgânicas.



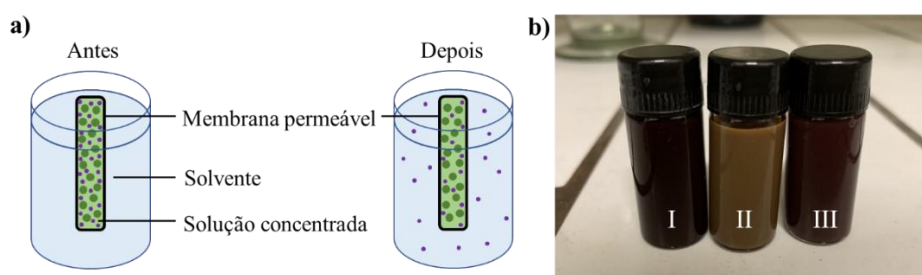
FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

3.1.2. Miniemulsão

Para a síntese de NPs pelo método de miniemulsão, foram preparadas soluções estoque de P3HT, PC₆₁BM e da mistura P3HT:PC₆₁BM (em proporção 1:1 em massa) em CHCl₃. A proporção 1:1 de P3HT para PC₆₁BM foi escolhida para este trabalho porque já fora relatado em trabalhos anteriores que essa proporção é a mais eficiente no que diz respeito à geração de fotocorrente^{200,201,202}. Foram realizados testes de síntese com diferentes concentrações dessas soluções, variando entre 30,0, 20,0, 10,0 e 5,0 mg/mL. Em seguida, as soluções-estoque foram adicionadas a soluções aquosas de surfactante (CTAB ou SDS) com concentração de 1,0 mg/mL, em proporção 1:1 em volume, e deixadas sob agitação por uma hora para formar macroemulsões. Após essa etapa, as macroemulsões foram submetidas a sonicação utilizando-se um sonicador ultrassônico da marca Sonics & Materials modelo VCX 130PB, operando a 100% de sua potência (130 W) por 150 segundos, formando miniemulsões. As miniemulsões foram, por fim, aquecidas a 70 °C sob agitação por 1 hora para que o CHCl₃ evaporasse por completo, obtendo-se suspensões coloidais de NPs. Após a síntese, as suspensões foram inseridas em membranas permeáveis de celulose (Sigma Aldrich) e submetidas ao processo de diálise por 24 horas, para que o excesso de surfactante fosse removido. O processo de diálise e as suspensões

coloidais das NPs com SDS após a diálise são mostrados na Figura 20. As suspensões coloidais das NPs com CTAB possuem aspecto similar.

Figura 20: a) Esquema ilustrativo do processo de diálise; b) suspensões coloidais de NPs sintetizadas por miniemulsão utilizando SDS como surfactante. I) NPs de P3HT, II) NPs de PC₆₁BM, III) NPs de P3HT:PC₆₁BM.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

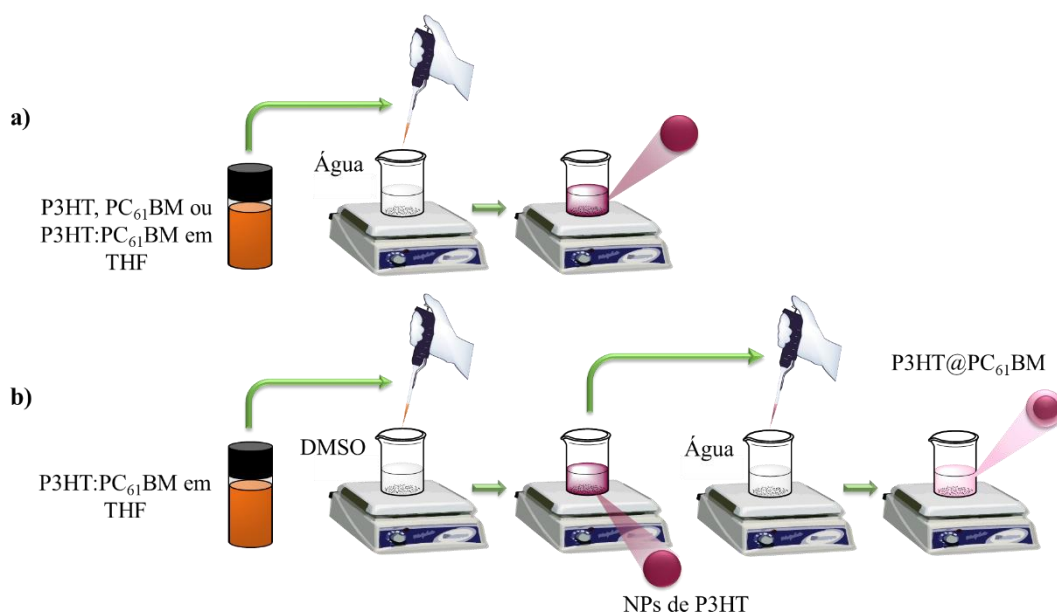
3.1.3. Nanoprecipitação

Foram sintetizadas quatro diferentes conformações de NPs orgânicas pelo método de nanoprecipitação: a) NPs de P3HT; b) NPs de PC₆₁BM, c) NPs da blenda P3HT:PC₆₁BM e d) NPs do tipo *core-shell* P3HT@PC₆₁BM.

Para a síntese de NPs compostas apenas por P3HT ou PC₆₁BM, foi preparada uma solução estoque do material em tetraidrofurano (THF). Em seguida, 0,5 mL dessa solução foi injetado em 4,5 mL de água deionizada (Milli-Q), enquanto a mistura foi agitada magneticamente por 15 segundos a 500 rpm e a uma temperatura de 30 °C em banho de glicerina. Para as NPs da blenda, a solução estoque foi preparada dissolvendo o P3HT e o PC₆₁BM em uma proporção de 1:1 em massa em THF. NPs do tipo P3HT@PC₆₁BM foram sintetizadas da seguinte forma: primeiramente, 0,5 mL de solução estoque contendo P3HT:PC₆₁BM em proporção 1:1 em massa em THF foi gotejado em 4,5 mL de dimetilsulfóxido (DMSO). O DMSO pode dissolver o PC₆₁BM, porém não é capaz de solubilizar o P3HT, formando então uma suspensão coloidal de NPs de P3HT em uma solução de PC₆₁BM em DMSO. Imediatamente, 0,5 mL dessa suspensão foi injetado em 4,5 mL de água deionizada, agitando-se magneticamente a 500 rpm por 15 segundos, criando-se uma casca de PC₆₁BM cobrindo as NPs de P3HT. Esse processo é realizado em banho de glicerina a 30 °C. Após a síntese de todas as NPs por nanoprecipitação, as suspensões coloidais foram rotaevaporadas a 60 °C por 20

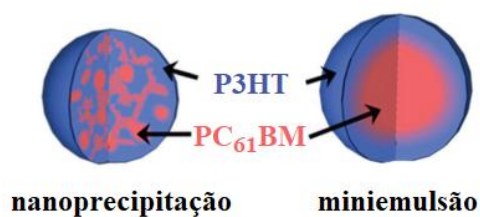
minutos, a fim de se evaporar o THF remanescente. As etapas de síntese são mostradas na Figura 21. Quando sintetizadas a partir da solução P3HT:PC₆₁BM, a distribuição do P3HT e do PC₆₁BM nas NPs nanoprecipitadas difere da distribuição desses materiais nas NPs sintetizadas por miniemulsão, conforme mostra a Figura 22, sendo que na miniemulsão obtém-se uma estrutura do tipo *core-shell* com núcleo de PC₆₁BM e casca de P3HT, enquanto na nanoprecipitação, origina NPs nas quais o PC₆₁BM não se concentra em uma região específica, estando distribuído por todo o volume¹⁰⁵.

Figura 21: Esquema ilustrativo do processo de síntese de NPs de a) P3HT, PC₆₁BM e da blenda P3HT:PC₆₁BM e b) *core-shell* de P3HT@PC₆₁BM.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

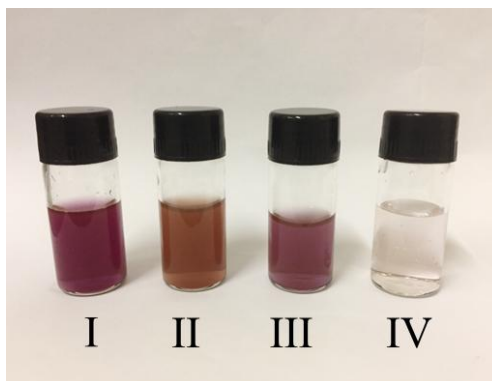
Figura 22: Esquema ilustrativo, obtido na literatura, das morfologias das NPs do tipo P3HT:PC₆₁BM sintetizadas via nanoprecipitação (à esquerda) e miniemulsão (à direita).



FONTE: Traduzida e adaptada de Schwarz e colaboradores (2015)¹⁰⁵.

As suspensões coloidais obtidas por esse método estão mostradas na Figura 23.

Figura 23: Suspensões coloidais de NPs nanoprecipitadas: I) P3HT, II) PC₆₁BM, III) P3HT:PC₆₁BM e IV) P3HT@PC₆₁BM.



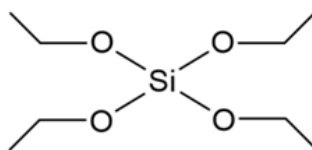
FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

3.2. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE SiO₂

3.2.1. Materiais

O tetraetoxissilano (TEOS, >99,9% de pureza), utilizado na síntese como precursor, e os solventes hidróxido de amônio (NH₄OH, >99,9%) e isopropanol (>99,7% de pureza) foram obtidos da Sigma-Aldrich. A estrutura molecular do TEOS é mostrada na Figura 24.

Figura 24: Estrutura molecular do TEOS.



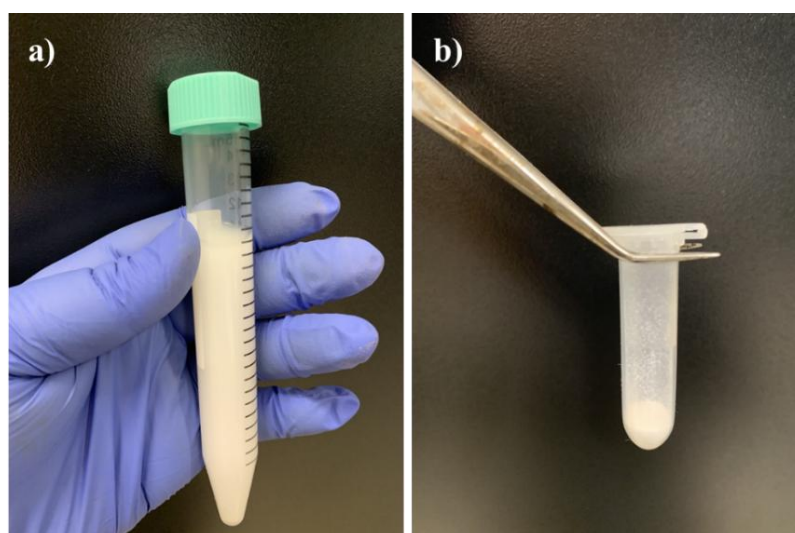
FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

3.2.2. Método de Stöber

NPs de SiO₂ foram sintetizadas a partir do método de Stöber da seguinte maneira: em um balão volumétrico de fundo redondo, foram adicionados isopropanol, 3,0 mL de água deionizada (Milli-Q), 1,15 mL de NH₄OH e 0,7 mL de TEOS, nessa

ordem. O isopropanol foi adicionado em dois volumes diferentes (7,2 mL, ou 0,09 mol, e 10,0 mL, ou 0,13 mol) a fim de variar o tamanho das NPs, uma vez que quanto maior a proporção de álcool no meio reacional, menores serão as NPs sintetizadas²⁰³. Essa mistura foi, então, agitada por 90 minutos a 500 rpm, utilizando-se um agitador magnético e mantida em banho de glicerina a uma temperatura de 30 °C. Passado esse tempo, o balão volumétrico é colocado em banho de gelo por cerca de 2 minutos a fim de cessar as reações em andamento. Feito isso, a suspensão coloidal obtida foi centrifugada a 10.000 rpm por 3 minutos e redispersada em etanol para eliminação do NH_4OH e de precursores remanescentes. Esse processo de centrifugação e redispersão foi repetido por 5 vezes. A suspensão coloidal final bem como as NPs de SiO_2 concentradas, após a remoção do etanol, estão mostradas na Figura 25.

Figura 25: a) Suspensão coloidal de NPs de SiO_2 e b) NPs de SiO_2 concentradas após a remoção do etanol.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

3.3. DEPOSIÇÃO DE FILMES E MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS

3.3.1. Preparação do substrato

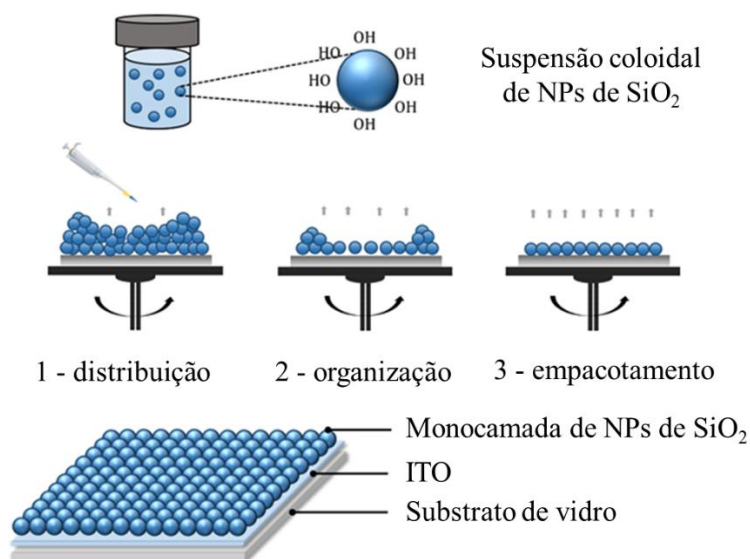
Antes de realizar a deposição das camadas que compõem os dispositivos OPVs deste trabalho, substratos de vidro recobertos com um filme fino de ITO de 100 nm de espessura e com resistência de folha de $15 \, \Omega/\square$, obtidos comercialmente e já litografados, foram limpos em banho de isopropanol e, em seguida, secos com jato de N_2 . Após essa limpeza, os substratos foram submetidos à radiação ultravioleta em

atmosfera de oxigênio por 30 minutos a 100 °C. Esse processo, conhecido como UV-ozônio, se mostrou importante neste trabalho, pois além de quebrar qualquer molécula orgânica remanescente da limpeza, também deixa o substrato hidrofílico, melhorando a aderência de soluções poliméricas em água.

3.3.2. Deposição da monocamada de NPs de SiO₂

A suspensão coloidal de NPs de SiO₂ foi utilizada na confecção de uma monocamada sobre o ITO pela técnica de *spin-coating* (por meio de um *spin-coater* da marca Laurell, modelo WS-650MZ-23NPPB 0), utilizando-se 100 µl da suspensão com concentração de 50 mg/mL. A deposição foi feita em três etapas: a primeira com velocidade de 300 rpm por 10 segundos, a fim de se alcançar uma boa distribuição do coloide sobre o substrato, a segunda com 1000 rpm por 240 segundos e a terceira com 2000 rpm por 20 segundos. As duas últimas etapas são essenciais para se garantir o empacotamento das NPs na monocamada. A deposição da monocamada de NPs de SiO₂ está esquematizada na Figura 26.

Figura 26: Etapas de deposição da monocamada de NPs de SiO₂.

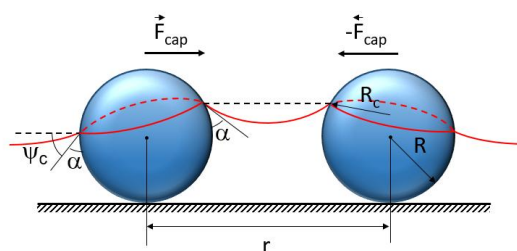


FONTE: Traduzida e adaptada de Faraco e colaboradores (2021)²⁰⁴.

A capilaridade ou ação capilar descreve a capacidade que um líquido tem de fluir em um espaço estreito sem a ajuda de, ou mesmo em oposição a, quaisquer

forças externas, como a gravidade. Quando um líquido entra em contato com um sólido, a tensão superficial fará com que a superfície do líquido se torne curva, formando o menisco. A força originada da deformação do menisco é denominada força capilar (F_{cap}), essencial para um empacotamento bem ordenado das NPs de SiO_2 . Essa força é originada da deformação do menisco do líquido, dando origem à atração entre as NPs separadas por uma distância r , como mostra a Figura 27.

Figura 27: Força capilar em duas NPs esféricas parcialmente imersas em uma camada de fluido sobre um substrato.



FONTE: Faraco e colaboradores (2021)²⁰⁴.

3.3.3. Deposição da HTL

Em todos os dispositivos fabricados neste trabalho, foi inserida uma HTL constituída de poli[3,4-etilenodioxítiofeno]: poli[estirenosulfonato] (PEDOT:PSS) a partir de uma solução comercialmente obtida da Sigma-Aldrich. Antes de realizar a deposição, a solução foi agitada por 24 horas a fim de se dissolver qualquer aglomerado que tenha se formado durante o armazenamento e filtrada utilizando um filtro de politetrafluoretileno (PTFE) com poros de 0,45 μm de diâmetro. Os filmes de PEDOT:PSS foram depositados por *spin-coating* (Laurell WS-650MZ-23NPPB 0) a partir de 100 μl da solução e por meio das duas seguintes rampas: i) 1000 rpm por 10 segundos (aceleração de 100 rpm/s); ii) 9500 rpm por 60 segundos (aceleração de 8500 rpm/s). Após a deposição, os filmes foram secos a 110 $^{\circ}C$ por 15 minutos. Os filmes depositados seguindo esse procedimento apresentaram espessura de aproximadamente 40 nm, valor obtido utilizando um perfilômetro KLA Tencor, modelo D-100.

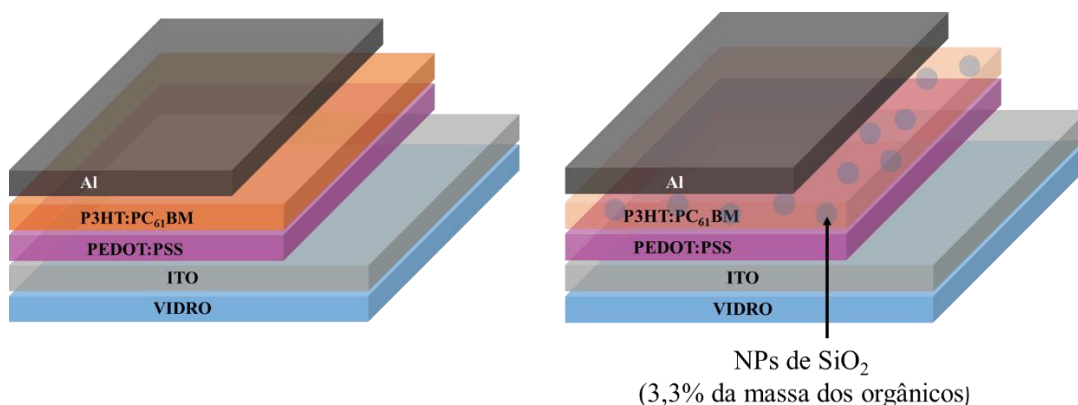
3.3.4. Deposição do filme de P3HT:PC₆₁BM

A camada de P3HT:PC₆₁BM foi fabricada da seguinte forma: primeiramente, diluíram-se 30 g da mistura de P3HT e PC₆₁BM com proporção de 1:1 em massa em 1 mL de 1,2-diclorobenzeno (99% de pureza, adquirido da Sigma-Aldrich). Essa solução permaneceu sob agitação magnética (400 rpm) por 24 horas a 50 °C. Em seguida, a solução foi filtrada utilizando-se um filtro de politetrafluoretileno (PTFE) com poros de 0,22 µm de diâmetro. Os filmes foram depositados pela técnica de *spin-coating*, primeiramente a 2000 rpm por 40 segundos e, logo em seguida, a 4000 rpm por 60 segundos. O *spin-coater* utilizado nessa deposição foi da marca Specialty Coating Systems (SCS), modelo G3P-8. Após a deposição, os filmes foram secos a uma temperatura de 150 °C por 30 minutos. Essa etapa não se trata apenas de um procedimento de evaporação do solvente, mas também de um processo de recozimento (ou *annealing*), no qual as moléculas de P3HT se organizam de maneira a formar domínios cristalinos, melhorando a eficiência dos dispositivos²⁰⁵. Os filmes obtidos apresentaram espessura de 300 nm.

3.3.5. Deposição do filme de P3HT:PC₆₁BM:(SiO₂)NPs

O procedimento para confecção dessa camada foi similar ao da seção 3.3.4. No entanto, após a filtragem da solução, foi adicionado 1,0 mg de NPs de SiO₂ para cada 1,0 mL de solução. Os filmes foram obtidos via *spin-coating* (SCS G3P-8) a partir das mesmas rampas de deposição descritas anteriormente e, após depositados, esses filmes também passaram pelo tratamento térmico a 150 °C por 30 minutos. A Figura 28 mostra a estrutura final do dispositivo de referência ITO/HTL/P3HT:PC₆₁BM/Al e do dispositivo com as NPs de SiO₂ ITO/HTL/P3HT:PC₆₁BM:(SiO₂)NPs/Al.

Figura 28: Estrutura final dos dispositivos ITO/HTL/P3HT:PC₆₁BM/Al (à esquerda) e ITO/HTL/P3HT:PC₆₁BM:(SiO₂)NPs/Al (à direita).



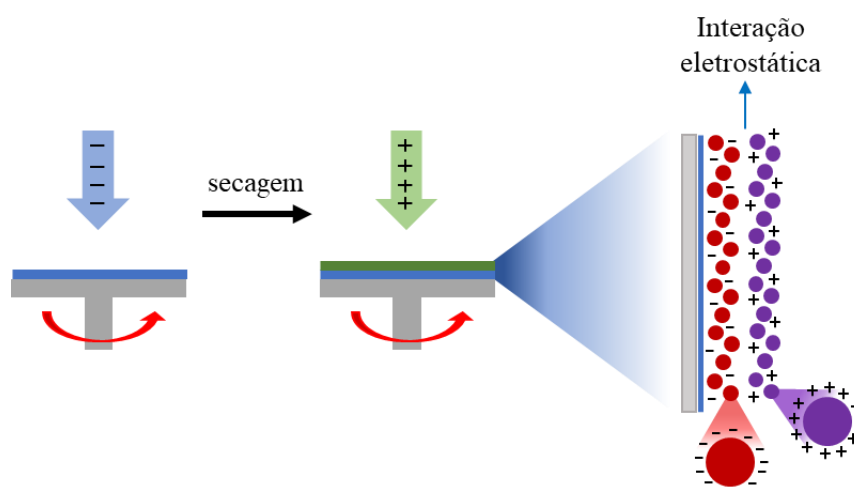
Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

3.3.6. Deposição de filmes de NPs sintetizadas por miniemulsão

Diferentemente de outros trabalhos já reportados^{112,206}, aqui a deposição sucessiva de camadas se fez necessária para se obter um filme suficientemente espesso para a montagem do dispositivo OPV. Devido ao fato de os filmes apresentarem baixa dureza mesmo após o tratamento térmico, foi inviável a medida de espessura utilizando-se o perfilômetro de contato, já que a agulha que percorre o filme para medir sua espessura a partir de um degrau arranhava os filmes. Assim sendo, a espessura ideal foi estimada a partir do comparativo das intensidades de absorção entre o filme do dispositivo de referência e o filme nanoparticulado. Como uma única deposição não foi suficiente para se obter uma espessura adequada, houve a tentativa de sucessivas deposições de NPs orgânicas sintetizadas por miniemulsão utilizando o mesmo surfactante por *spin-coating*, que resultou em uma qualidade insatisfatória do filme. A fim de se solucionar os problemas encontrados na deposição dessas NPs, foi realizada a deposição dos filmes a partir da técnica de automontagem (LbL, do inglês *layer-by-layer*) assistida por *spin-coating* (Laurell WS-650MZ-23NPPB 0). Na técnica de LbL, a formação do filme ocorre a partir da interação eletrostática entre eletrólitos e, embora essa interação seja baixa, existem alguns fenômenos que garantem a aderência desses filmes, tais como a supercompensação de cargas e interpenetração dos eletrólitos adsorvidos^{207,208}. Já foram reportados trabalhos na literatura utilizando a técnica de LbL para deposição de nanoestruturas^{209,210,211}, embora em nenhum deles tenha sido citada a LbL

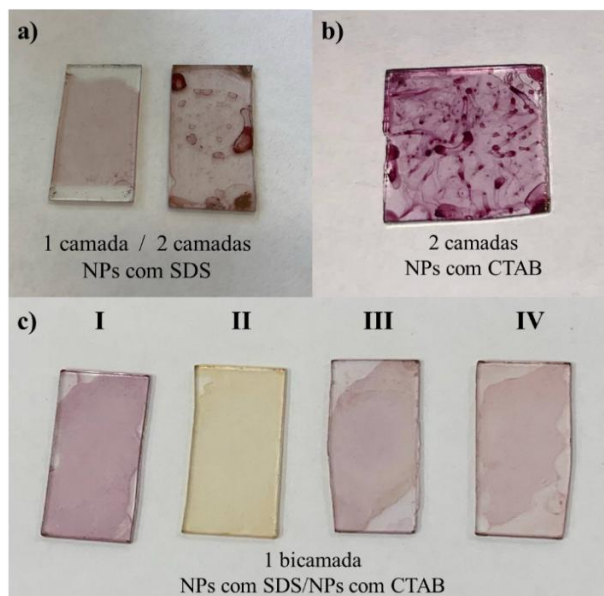
assistida por *spin-coating*. Primeiramente, foi depositada uma camada de NPs sintetizadas utilizando SDS como surfactante, a uma rotação de 4000 rpm por 30 segundos e à aceleração de 1000 rpm/s. Feito isso, o filme foi seco por 10 minutos a 110 °C. Após essa etapa, uma camada adicional de NPs, agora sintetizadas com o surfactante CTAB, foi depositada a 4000 rpm por 30 segundos e acelerada a 1000 rpm/s. Como o CTAB tem caráter catiônico e o SDS tem caráter aniônico, a interação eletrostática entre os dois surfactantes faz com que as NPs com CTAB consigam ser efetivamente depositadas sobre as NPs com SDS, formando uma bicamada, como mostra a Figura 29. As camadas foram depositadas nessa ordem porque o CTAB reage com a camada de PEDOT:PSS, degradando o filme anteriormente depositado. A Figura 30 mostra os filmes de P3HT, PC₆₁BM, P3HT:PC₆₁BM e da mistura de NPs de P3HT e NPs de PC₆₁BM (ou (P3HT+ PC₆₁BM)NPs) depositados com uma bicamada.

Figura 29: Esquema ilustrativo da técnica de deposição LbL assistida por *spin-coating*.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Figura 30: Filmes depositados por *spin-coating* a partir das suspensões coloidais obtidas pelo método de miniemulsão. a) Filmes de NPs de P3HT:PC₆₁BM com SDS em uma camada (esquerda) e tentativa de sobreposição de uma segunda camada (direita). b) Tentativa de deposição de duas camadas consecutivas de NPs de P3HT:PC₆₁BM com CTAB. c) Filmes de NPs de I) P3HT, II) PC₆₁BM, III) P3HT:PC₆₁BM e IV) da mistura (P3HT+PC₆₁BM)NPs, constituídos de uma bicamada de NPs com SDS/NPs com CTAB.



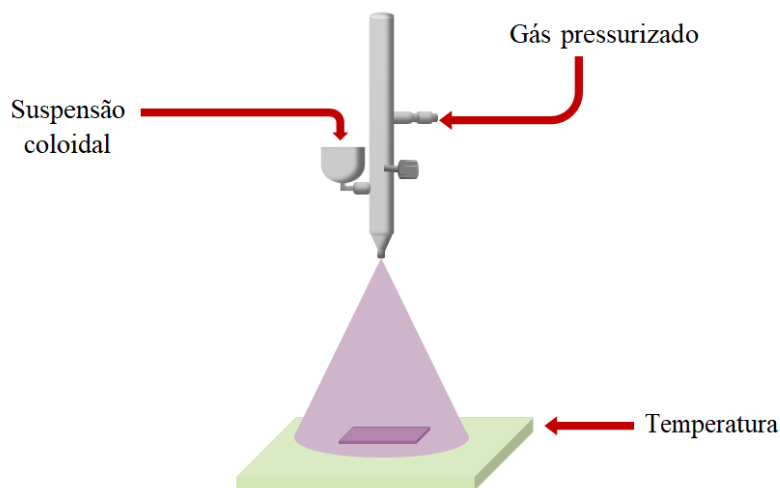
FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

3.3.7. Deposição de filmes de NPs nanoprecipitadas

A deposição dos filmes de NPs nanoprecipitadas não foi possível por meio da técnica de *spin-coating*, devido ao fato de que as suspensões coloidais obtidas a partir dessa rota serem demasiadamente diluídas. Para contornar esse problema, a deposição das NPs nanoprecipitadas foi realizada pela técnica de *spray-coating*, em que 4,0 mL de cada uma das suspensões foram jateados sobre o substrato aquecido a 150 °C. Esse jateamento foi realizado alternando-se 1 segundo de jato com 5 segundos de pausa, para garantir toda a evaporação da água e obter uma cobertura do substrato a mais homogênea possível. Foi utilizado um aerógrafo com ar atmosférico pressurizado da marca Steula, modelo BC 62, com bico de 0,3 mm e um pressurizador de ar da marca Wimpel, modelo Comp-3. Da mesma forma que ocorreu com os filmes de NPs sintetizadas por miniemulsão, os filmes de NPs nanoprecipitadas apresentaram baixa dureza, dificultando a medida da espessura por meio da perfilometria por contato. Sendo assim, a espessura ideal para a fabricação dos dispositivos foi estimada pela intensidade de absorção dos filmes comparada às intensidades de absorção do filme de

P3HT:PC₆₁BM que constitui a camada fotoativa do dispositivo de referência. A Figura 31 ilustra a deposição via *spray-coating*, enquanto na Figura 32 pode-se verificar os filmes de NPs depositados.

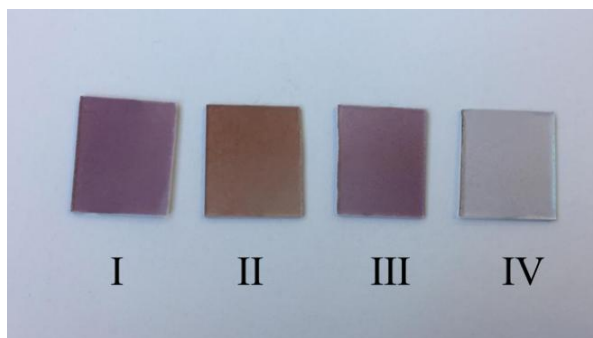
Figura 31: Esquema ilustrativo do processo de deposição por *spray-coating*.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Apesar de terem sido depositadas NPs de P3HT@PC₆₁BM a partir da técnica descrita acima, os filmes obtidos foram muito finos quando comparados às demais amostras, inviabilizando a aplicação dessas nos dispositivos fabricados neste trabalho. No entanto, é importante citar que a conformação dessas NPs, em que o núcleo de P3HT está envolvido em uma camada de PC₆₁BM, é de interesse para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, já que essa conformação garante um melhor contato entre o material aceitador e o eletrodo que coleta os elétrons quando o material aceitador está na parte externa da NP.

Figura 32: Filmes de NPs nanoprecipitadas depositados pela técnica de *spray-coating*. I) NPs de P3HT; II) NPs de PC₆₁BM; III) NPs de P3HT:PC₆₁BM; IV) NPs de P3HT@PC₆₁BM.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

3.3.8. Deposição do eletrodo de alumínio

Eletrodos de Al com 120 nm de espessura foram depositados por evaporação térmica resistiva em alto vácuo (da ordem de 10^{-6} mbar) sobre a camada fotoativa dos dispositivos, a uma taxa de 1,0 – 1,5 Å/s. Os pellets de Al foram obtidos da Kurt J. Lesker (99,99% de pureza) e a deposição foi realizada utilizando uma evaporadora da MBraun, modelo MB-ProVap-5.

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo, estão detalhadas as técnicas de caracterização, arranjos e equipamentos utilizados neste trabalho para obter informações acerca das propriedades físicas e químicas dos materiais e dispositivos produzidos.

4.1. ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS)

O espalhamento dinâmico de luz (DLS, do inglês *dynamic light scattering*) ou espectroscopia de correlação de fótons (PCS, do inglês *photon correlation spectroscopy*) é uma técnica utilizada para a determinação da distribuição das dimensões de partículas submicrômicas em suspensão.

O movimento browniano das partículas, causado por constantes colisões das moléculas do meio líquido com as partículas, faz com que estas estejam em constante movimento. Quando um feixe de luz (*laser*) incide na amostra, a luz é espalhada em várias direções e diferentes intensidades devido ao movimento das partículas. Essa técnica analisa a flutuação temporal da intensidade de luz espalhada pela amostra em um determinado ângulo, que é detectada pelo instrumento de medida durante um determinado intervalo de tempo para fazer o monitoramento do movimento browniano das partículas. Devido ao movimento, a intensidade de luz espalhada não é constante, sendo que partículas menores se movem com maior velocidade e provocam rápidas variações na intensidade da luz espalhada, enquanto partículas maiores são mais lentas e causam uma flutuação mais lenta na intensidade. Essa flutuação é traduzida matematicamente por uma função de correlação que descreve o tempo que uma partícula permaneceu na mesma posição. A princípio, a função de correlação se apresenta linear, o que indica que a partícula permaneceu na mesma posição. Em seguida, a função de correlação apresenta uma queda exponencial, indicando a mudança de posição da partícula e, caso a partícula não retorne à sua posição inicial, a função volta a apresentar o comportamento linear. Esse decaimento exponencial ocorre mais rapidamente para partículas menores, que se movem com maior velocidade, e mais lento para partículas maiores, cujo movimento é mais lento. A partir dessa função de correlação, é possível obter o coeficiente de difusão translacional D_T utilizando a seguinte expressão:

$$\Gamma = D_T q^2, \quad (\text{Equação 9})$$

em que Γ é a taxa de decaimento da função de correlação e q é o módulo do vetor que descreve a luz espalhada, que está relacionado com uma série de propriedades instrumentais e da luz e pode ser expresso por:

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin(\theta/2), \quad (\text{Equação 10})$$

onde θ é o ângulo de espalhamento, λ é o comprimento de onda do *laser* incidente e n_0 é o índice de refração do meio incidente. Sabendo-se o valor de D_T , pode-se calcular, então, o diâmetro hidrodinâmico (d_H) das partículas por meio da relação de Stokes-Einstein:

$$d_H = \frac{kT}{3\pi\mu D_t}, \quad (\text{Equação 11})$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em que o sistema se encontra e μ é a viscosidade da fase líquida em que as partículas estão dispersas^{212,213}.

O índice de polidispersividade (IPd) é uma medida da heterogeneidade de uma amostra com base no diâmetro das partículas. O valor do IPd pode variar de 0,01 a 1, sendo que quanto maior o IPd, menos monodispersa a amostra é. Foi estabelecido que amostras com IPd menor que 0,05 são consideradas monodispersas, enquanto amostras com IPd maior que 0,70 são consideradas polidispersas (padrões ISO 22412:2017 e ISO 22412:2017)²¹⁴.

As caracterizações por DLS apresentadas neste trabalho foram obtidas a partir de um analisador de tamanho de partícula da Malvern Panalytical, modelo Zetasizer Nano ZS90, pertencente ao Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM) do Departamento de Química da UFJF.

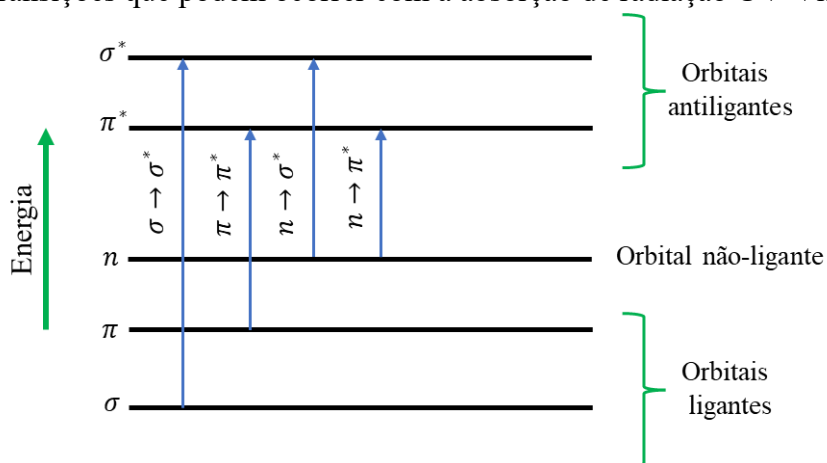
4.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

A espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) é uma técnica de caracterização na qual se analisam as transições eletrônicas que ocorrem em um material sob a incidência de radiação eletromagnética com comprimentos de onda na região do ultravioleta e visível. Quando a luz incide sobre um material orgânico, ela fornece

energia suficiente para que transições eletrônicas aconteçam, ou seja, os elétrons são promovidos de seus orbitais moleculares no estado fundamental, estado ocupado de maior energia (HOMO), para um orbital desocupado de menor energia (LUMO). As transições que podem ocorrer com a absorção de radiação ultravioleta-visível envolvem os orbitais ligantes σ e π , os orbitais não-ligantes n e os orbitais antiligantes σ^* e π^* e estão demonstradas na Figura 33.

Os espectros de absorção das amostras foram obtidos através do espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1800, que pertence ao Núcleo de Pesquisas Químicas (NUPEQ) do Departamento de Química da UFJF.

Figura 33: Esquema ilustrativo dos níveis energéticos de uma molécula orgânica e das transições que podem ocorrer com a absorção de radiação UV-Vis.



FONTE: Traduzida e adaptada de Karuppaiah e Krishnan (2020)²¹⁵.

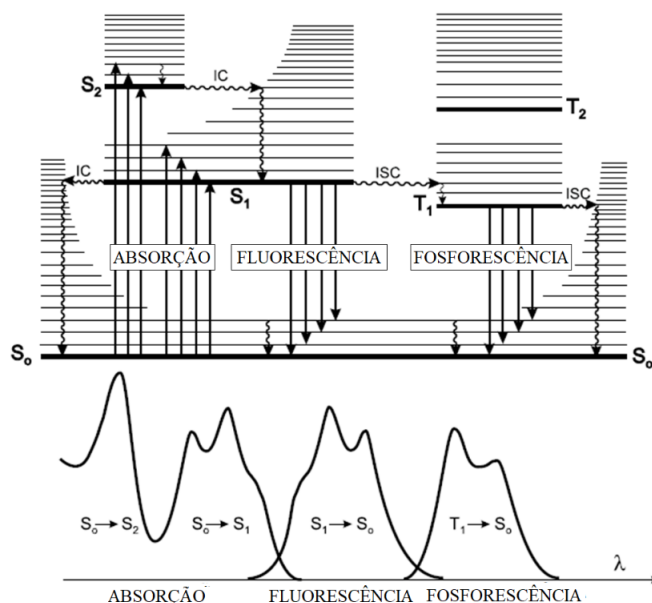
4.3. ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

Em sistemas moleculares orgânicos conjugados, existe uma região entre o HOMO e o LUMO com energias entre 1,8 e 3,1 eV²¹⁶, sendo que a absorção de fótons por esses sistemas provoca transições eletrônicas entre esses níveis. Essas moléculas, após serem excitadas por uma fonte externa de energia, podem voltar ao seu estado fundamental emitindo a energia absorvida por fluorescência, fosforescência ou por decaimentos não radiativos (ou não luminescentes). A Figura 34 mostra o diagrama de Perrin-Jablonski, que ilustra de forma simplificada os processos de transições energéticas que podem ocorrer quando um material conjugado absorve luz. Nesse diagrama, S_0 é o estado fundamental do elétron, S_1 e S_2 são estados singletos (estados com uma única configuração de spin possível) e T_1 e T_2 são estados tripletos (estados

com três possíveis configurações de spin cada um), sendo que diversos estados vibracionais estão associados a cada um desses níveis de energia. De acordo com esse diagrama, ao absorver a energia luminosa, o elétron pode ser promovido de seu estado fundamental (S_0) para o nível S_1 (transição 0-0) ou para o nível 2 (transição 0-1). A partir de S_2 , o elétron pode decair não radiativamente para S_1 por conversão interna, processo que ocorre entre dois níveis de mesma multiplicidade de spin. A partir de S_1 , o elétron pode decair para o estado fundamental S_0 de forma radiativa ou não. Quando o elétron decai diretamente de S_1 para S_0 , tem-se a fluorescência, e quando o elétron passa para o estado tripleto T_1 por cruzamento intersistema, ele pode decair radiativamente dando origem à fosforescência. No cruzamento intersistema, o elétron sofre uma inversão de spin, o que torna o efeito de fosforescência consideravelmente mais lento que a fluorescência. Embora a transição de T_1 para S_0 seja considerada proibida, o acoplamento spin-órbita, resultante da interação entre o momento magnético do spin e o momento magnético do orbital, resulta em uma mistura de estados singletos e tripletos, tornando a transição possível. Transições de S_0 para T_1 e T_2 também são consideradas proibidas, já que implicariam na violação da regra de multiplicidade de spin, mas também se tornam possíveis em caso de acoplamento spin-órbita. De T_1 , o elétron pode decair não radiativamente por meio de cruzamentos intersistema. Existe também a possibilidade de ocorrer a relaxação vibracional, que acontece quando o elétron é excitado para qualquer um dos níveis vibracionais S_1 ou S_2 e decai, posteriormente, de forma não radiativa.

É importante notar, conforme ilustrado nos espectros da Figura 34, que os comprimentos de onda de emissão são menores que os de absorção, o que significa que a fotoluminescência (PL, do inglês *photoluminescence*) ocorre com energias menores que a da absorção. Isso ocorre porque, embora a absorção de um fóton seja praticamente instantânea (na ordem de 10^{-15} s), os elétrons permanecem em estados excitados por tempo suficiente para que o sistema assuma uma configuração de equilíbrio nesses estados, isto é, o tempo que os elétrons permanecem em estados excitados permitem a rápida relaxação desses níveis para um de seus estados vibracionais, de menor energia, antes de decair de forma radiativa para S_0 . Esse deslocamento entre o máximo da absorção e o máximo da PL é conhecido como deslocamento Stokes. Em geral, as diferenças entre os níveis vibracionais são semelhantes nos estados fundamental e excitado, de modo que o espectro de fluorescência muitas vezes se mostra como uma imagem espelhada do espectro de absorção (regra da imagem espelhada)²¹⁷.

Figura 34: Diagrama de Perrin-Jablonski e ilustração das posições relativas de espectros de absorção, fluorescência e fosforescência. As setas retas representam processos radiativos, enquanto as setas onduladas representam os não radiativos.



FONTE: Traduzido de Valeur e Berberan-Santos (2012)²¹⁷.

A espectroscopia de PL é empregada para analisar os decaimentos luminosos que ocorrem no processo de relaxação das moléculas excitadas. Nessa caracterização, mantendo-se o comprimento de onda de excitação fixo, obtém-se um espectro de intensidade de PL em função do comprimento de onda de emissão.

A interação entre um composto fotoluminescente e um composto não fotoluminescente ou mesmo alguma impureza pode resultar na supressão da luminescência, processo também conhecido como *quenching* da fotoluminescência. Esse processo pode ocorrer de várias maneiras, dentre as quais se destacam o *quenching* estático, no qual o fluoróforo e um outro composto formam um complexo não luminescente, e o *quenching* dinâmico, que acontece devido a colisões do fluoróforo com um outro composto (*quencher*), resultando em decaimentos não radiativos^{218,219}.

No presente trabalho, a PL foi utilizada para investigar a supressão da luminescência do material doador de elétrons (P3HT) pelo material aceitador de elétrons (PC₆₁BM) em diferentes conformações de NPs. O espectrofluorímetro utilizado nessa caracterização é da marca PTI, modelo Quantamaster 40, pertencente ao

Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Molecular (LOEM) do Departamento de Física da PUC-Rio.

4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica bastante útil para a análise estrutural e dimensional de diversos materiais, uma vez que possui uma maior resolução quando comparada à resolução de um microscópio óptico, podendo gerar imagens com magnificação de mais de 500.000 vezes e com boa resolução. Nessa técnica, feixes de elétrons focalizados varrem a amostra, interagindo com ela e gerando diversos sinais eletrônicos que contribuem para a formação da imagem, sendo os sinais de maior interesse os que provêm de elétrons secundários e retroespalhados^{220,221}. As imagens obtidas em um microscópio eletrônico de varredura são de natureza virtual, resultado da decodificação dos sinais energéticos dos elétrons. Foram utilizados, neste trabalho, dois microscópios: o primeiro da marca JEOL, modelo JSM-7500F, do Laboratório Multiusuário de Análises Químicas do Instituto de Química da UNESP-Araraquara, e o segundo da marca FEI, modelo Quanta 250, do Laboratório Multiusuário de Microscopia da UFJF.

4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) também utiliza feixe de elétrons para se obter as imagens, porém, nessa técnica, o feixe de elétrons interage com a amostra enquanto a atravessa, sendo a imagem formada a partir dos elétrons transmitidos através dela. Os contrastes verificados nas imagens são resultados da absorção de energia pela amostra, devido a sua composição e espessura. Por meio dessa técnica, é possível avaliar estruturas da ordem de angstroms, tornando-a uma técnica bastante útil para análise morfológica, química e estrutural de materiais, sendo possível até mesmo analisar planos de uma estrutura cristalina^{221,222}. Para a realização das caracterizações por MET, as amostras devem estar dispostas em grades, em geral metálicas, recobertas por um substrato, normalmente um filme de carbono. É importante que as amostras sejam distribuídas uniformemente sobre o substrato para que as caracterizações sejam feitas de forma adequada. As grades utilizadas neste trabalho foram grades de cobre com furos de 300 mesh (54 μm) e recobertas com filme de carbono, obtidas da Electron Microscopy Sciences. O microscópio utilizado nas caracterizações por MET foi um

Philips modelo CM200, pertencente ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas do Instituto de Química da UNESP-Araraquara.

4.6. CONDUTIVIDADE EM REGIME DE CORRENTE CONTÍNUA (CURVAS J-V)

As curvas de condutividade DC dos dispositivos OPVs foram obtidas registrando-se a corrente que flui através dos dispositivos em função da tensão aplicada pela fonte de tensão Keithley modelo 2400. Essas caracterizações foram conduzidas no escuro e sob iluminação, utilizando como fonte de radiação uma lâmpada de xenônio com irradiância de 100 mW/cm^2 da Osram como fonte de radiação luminosa, a fim de se estudar o comportamento fotocondutivo das OPVs. O uso da lâmpada de xenônio é bastante conveniente na caracterização de células solares, uma vez que ela possui um espectro de emissão semelhante à radiação solar próxima à superfície terrestre. A incidência da iluminação nos dispositivos se fez através do eletrodo de ITO. Essas caracterizações foram realizadas no Laboratório de Eletrônica Orgânica (LEO) do Departamento de Física da UFJF.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES – NANOPARTÍCULAS ORGÂNICAS

Este capítulo discorre sobre os resultados das caracterizações das NPs orgânicas e dos dispositivos fabricados a partir delas. É conhecido que o P3HT sofre degradação quando exposto à água e ao oxigênio (O_2). O O_2 presente no ambiente pode formar um complexo de transferência de carga (CTC, do inglês *charge transfer complex*), que passa a atuar como aceitador dos elétrons excitados do P3HT, diminuindo a mobilidade dos portadores de carga à medida que a concentração de O_2 aumenta²²³. Esse CTC pode ser parcialmente reversível por meio de aquecimento, porém a formação de grupos carbonila (-CO) e carboxila (-COOH) devido à interação do O_2 com a cadeia do P3HT tem como consequência a quebra de ligações duplas do polímero e, consequentemente, diminuição do comprimento de conjugação²²⁴. Essa degradação, embora não apresente grandes impactos no espectro de absorção UV-Vis, impacta diretamente a intensidade da corrente fotogerada²²⁴. A exposição à luz acelera o processo de degradação do P3HT e, por mais que a água em si não reaja com P3HT de forma significativa, ela também contribui para o processo de foto-oxidação do P3HT²²⁵. Como ambas as rotas de síntese abordadas neste trabalho envolvem o meio aquoso e o contato com o oxigênio do ambiente, já é esperado que os dispositivos apresentem eficiência de conversão energética inferior à de um dispositivo fabricado e mantido em atmosfera inerte. No entanto, o objetivo deste trabalho não é aumentar a eficiência dos dispositivos à base desses materiais, mas sim o desenvolvimento de suspensões coloidais para a produção de OPVs que não utilizam solventes não favoráveis ao meio ambiente.

5.1. NPS SINTETIZADAS POR MINIEMULSÃO

5.1.1. Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

Na Tabela 1, são apresentados os diâmetros médios, o pico da distribuição de diâmetros (ou moda dos diâmetros) e o IPd para as NPs sintetizadas utilizando-se o SDS como surfactante. Os valores presentes na tabela são uma média dos resultados de três amostras produzidas com cada uma das concentrações. A concentração dos materiais orgânicos em $CHCl_3$ (solução estoque) foi variada de 30,0 a 5,0 mg/mL e, para todas as NPs, foi verificado que, à medida que a concentração da solução estoque diminuiu, o diâmetro também diminuiu, com exceção do caso das NPs de

P3HT. Nesse caso, as NPs sintetizadas a partir da solução de 30,0 mg/mL apresentaram diâmetro menor que as NPs produzidas com a solução de 20,0 mg/mL e as NPs feitas a partir da solução de 5,0 mg/mL apresentaram uma moda dos diâmetros maior que a das NPs fabricadas a partir da solução de 10 mg/mL. Para a formação de um filme para aplicação em OPV, é interessante que as NPs, ao menos aquelas sintetizadas de um único material (apenas P3HT ou PC₆₁BM), sejam as menores possíveis, uma vez que a intenção é diminuir o caminho de percolação do éxciton até à superfície D/A. Em outras aplicações, como por exemplo em tecidos biológicos, pode ser mais interessante que as NPs tenham um diâmetro maior (> 100 nm), pois, neste caso, as NPs devem permanecer em meio extracelular pelo maior tempo possível e, quanto maior o diâmetro das partículas, maior o tempo necessário para que elas adentrem as células^{117,118,226,227}.

Tabela 1: Dados obtidos pela caracterização por DLS das NPs sintetizadas por miniemulsão, utilizando SDS como surfactante.

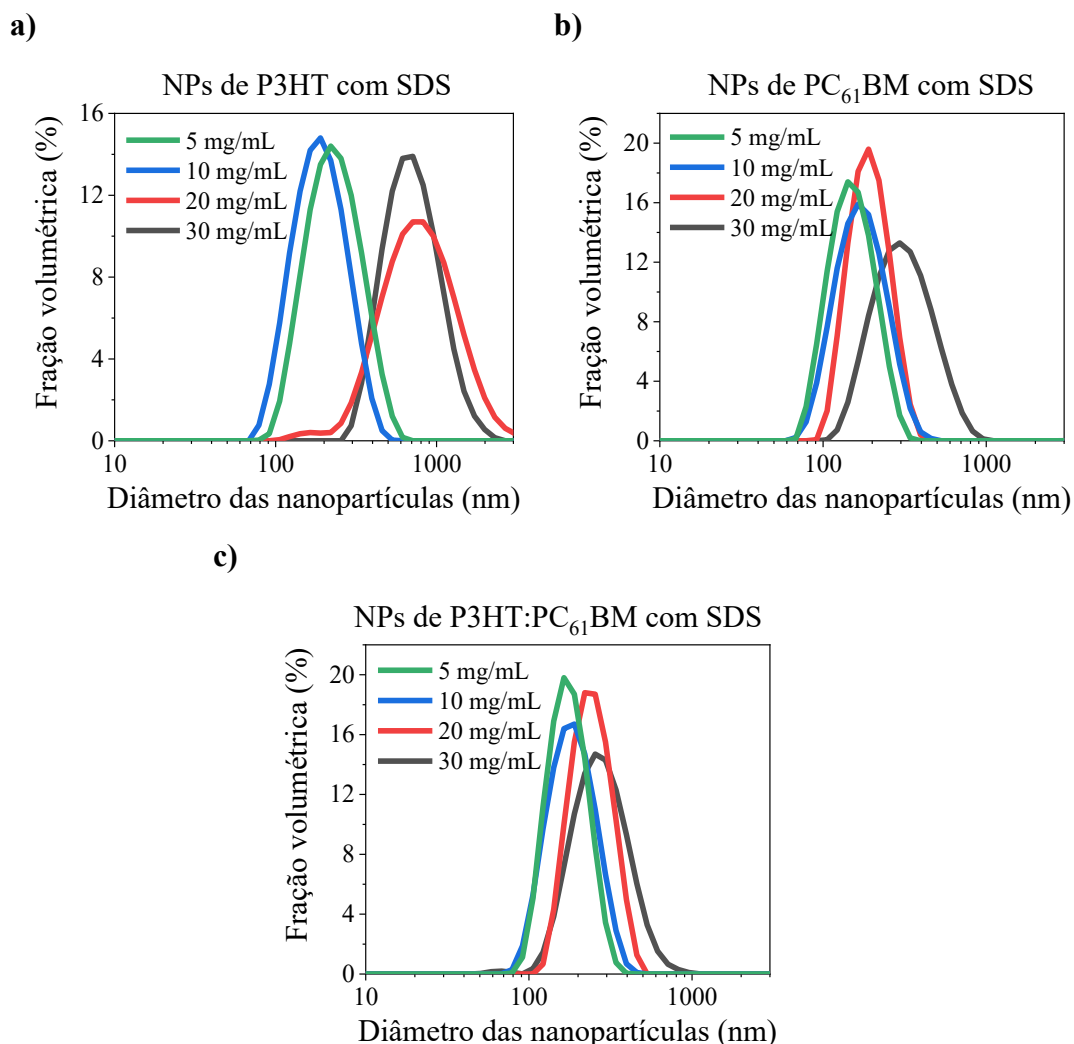
Material	Concentração da solução estoque em CHCl ₃ (mg/mL)	Moda dos diâmetros (nm)	Diâmetro médio (nm)	IPd
P3HT	30,0	674,5	$(8,0 \pm 3,0) \times 10^2$	0,279
	20,0	696,7	$(9,0 \pm 5,0) \times 10^2$	0,242
	10,0	172,2	$(2,0 \pm 0,7) \times 10^2$	0,123
	5,0	213,0	$(2,0 \pm 0,9) \times 10^2$	0,126
PC₆₁BM	30,0	284,3	$(3,0 \pm 1,0) \times 10^2$	0,152
	20,0	183,3	$(2,0 \pm 0,5) \times 10^2$	0,070
	10,0	159,1	$(1,8 \pm 0,6) \times 10^2$	0,099
	5,0	142,9	$(1,6 \pm 0,5) \times 10^2$	0,076
P3HT:PC₆₁BM	30,0	252,1	$(3,0 \pm 1,0) \times 10^2$	0,117
	20,0	230,8	$(2,5 \pm 0,7) \times 10^2$	0,056
	10,0	171,9	$(1,9 \pm 0,6) \times 10^2$	0,090
	5,0	166,2	$(1,8 \pm 0,5) \times 10^2$	0,056

FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

A concentração do coloide desempenha um papel importante na deposição dos filmes nanoparticulados, de forma que, quanto mais concentrada é a suspensão

coloidal, mais espesso será o filme depositado. Como o tamanho das NPs não variou consideravelmente entre as soluções estoque de 5,0 a 10,0 mg/mL, optou-se por dar continuidade nos estudos utilizando-se a suspensão mais concentrada, ou seja, utilizar o coloide de NPs sintetizadas a partir de soluções em CHCl_3 de 10,0 mg/mL. Os valores baixos de IPd de todas as dispersões coloidais escolhidas indicam que essas NPs são relativamente monodispersas, ou seja, o diâmetro da maioria das NPs é próximo da moda dos diâmetros. A distribuição de tamanhos dessas NPs está mostrada na Figura 35.

Figura 35: Distribuições dos tamanhos, obtidas via DLS, das NPs sintetizadas por miniemulsão utilizando SDS como surfactante e diferentes concentrações da solução estoque. Diâmetros em escala logarítmica.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

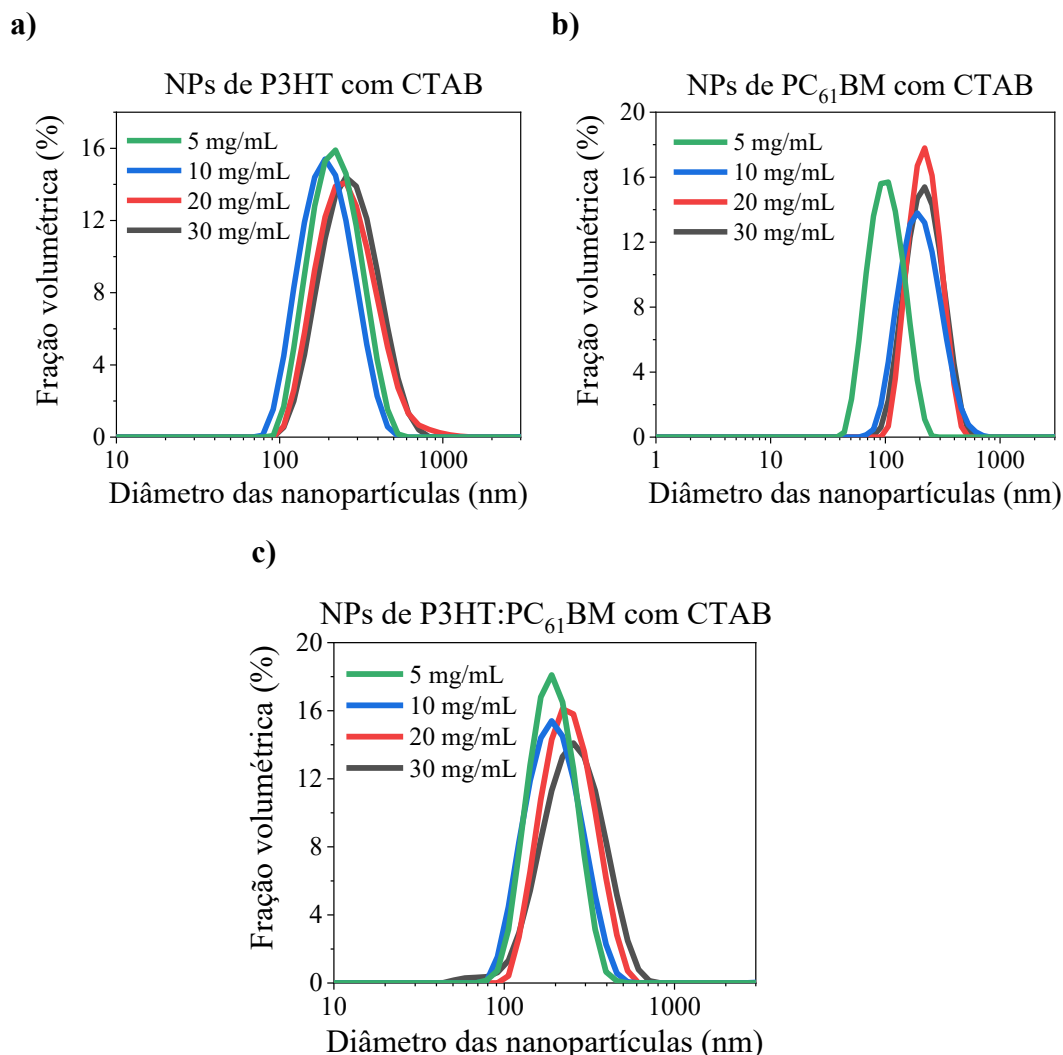
A Tabela 2 apresenta as mesmas informações da Tabela 1 para as NPs sintetizadas empregando o CTAB como surfactante. Nesse caso, também foi variada a concentração da solução estoque de 30,0 mg/mL até 5 mg/mL. Para todas as composições, foram consideradas as NPs sintetizadas a partir das soluções de 10,0 mg/mL e, mesmo que a diferença entre as modas dos diâmetros entre as NPs de PC₆₁BM sintetizadas a partir da solução estoque de 10,0 mg/mL e 5,0 mg/mL seja considerável, optou-se por escolher as NPs sintetizadas pela solução estoque de 10,0 mg/mL, com o objetivo de se manter a concentração do coloide e a espessura dos filmes depositado e para fins de comparação. Os valores de IPd para os coloides escolhidos também indicam que as amostras são pouco polidispersas. A Figura 36 mostra a distribuição dos tamanhos dessas NPs sintetizadas por miniemulsão utilizando CTAB como surfactante.

Tabela 2: Dados obtidos pela caracterização por DLS das NPs sintetizadas por miniemulsão, utilizando CTAB como surfactante.

Material	Concentração da solução estoque em CHCl ₃ (mg/mL)	Moda dos diâmetros (nm)	Diâmetro médio (nm)	IPd
P3HT	30,0	249,9	$(3,0 \pm 1,0) \times 10^2$	0,113
	20,0	240,0	$(3,0 \pm 1,0) \times 10^2$	0,141
	10,0	184,5	$(2,0 \pm 0,6) \times 10^2$	0,093
	5,0	205,1	$(2,0 \pm 0,7) \times 10^2$	0,100
PC₆₁BM	30,0	202,5	$(2,3 \pm 0,8) \times 10^2$	0,114
	20,0	209,4	$(2,3 \pm 0,7) \times 10^2$	0,070
	10,0	190,2	$(2,2 \pm 0,9) \times 10^2$	0,185
	5,0	95,31	$(1,0 \pm 0,3) \times 10^2$	0,097
P3HT:PC₆₁BM	30,0	226,0	$(3,0 \pm 1,0) \times 10^2$	0,168
	20,0	225,9	$(2,5 \pm 0,8) \times 10^2$	0,103
	10,0	184,6	$(2,0 \pm 0,7) \times 10^2$	0,123
	5,0	182,1	$(2,0 \pm 0,6) \times 10^2$	0,067

FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

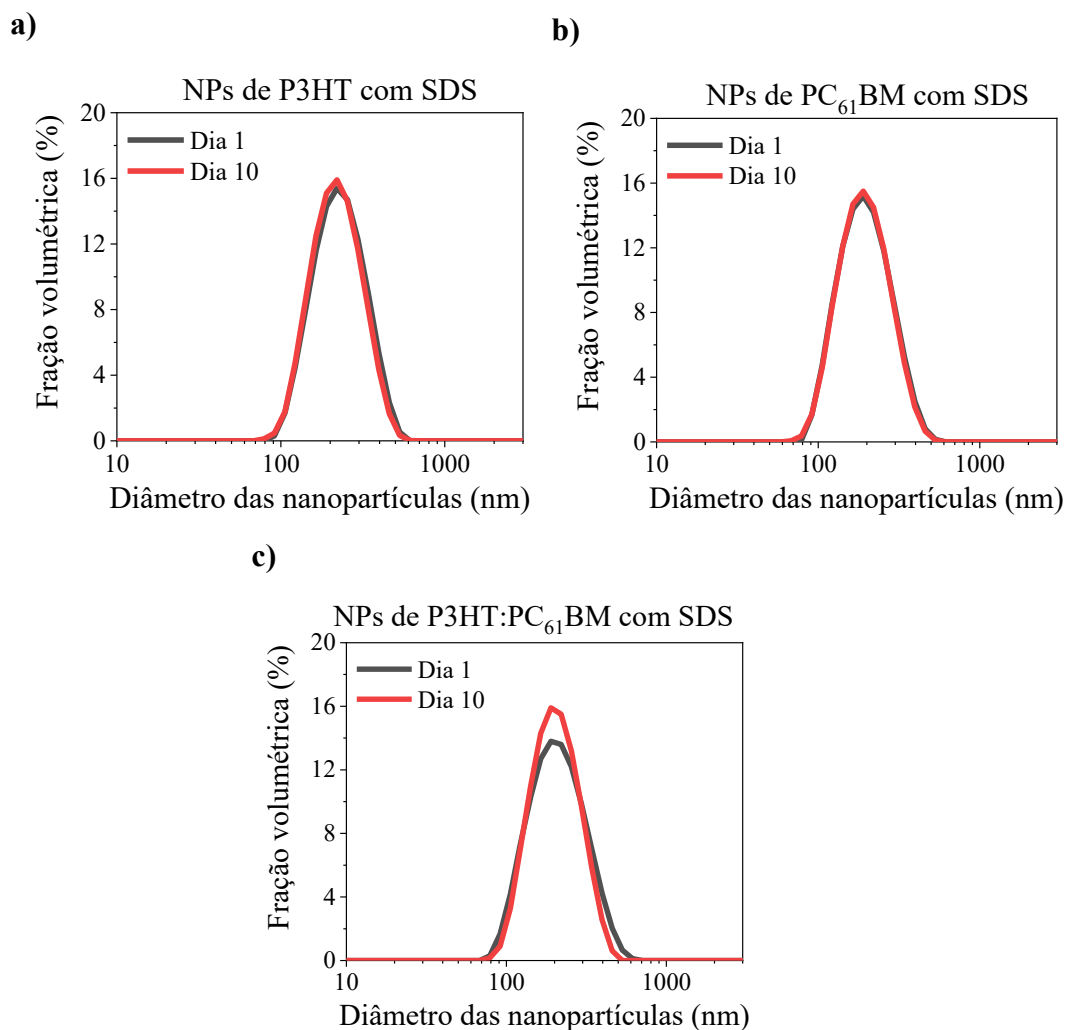
Figura 36: Distribuições dos tamanhos, obtidas via DLS, das NPs sintetizadas por miniemulsão utilizando CTAB como surfactante e diferentes concentrações da solução estoque. Diâmetros em escala logarítmica.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

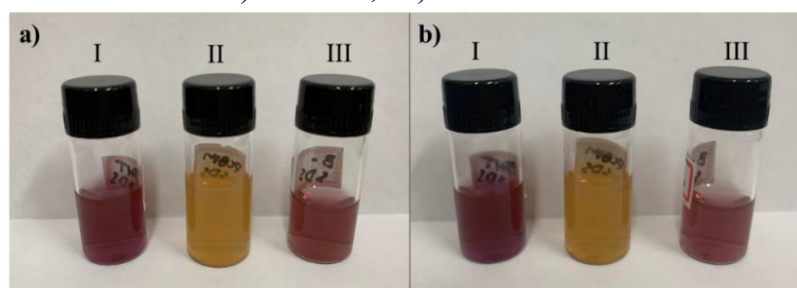
As amostras dos coloides sintetizados por miniemulsão utilizando ambos os surfactantes foram caracterizadas por DLS em um intervalo de dez dias após a síntese e, comparando-se os resultados entre o primeiro e o décimo dia, não foram observadas diferenças significativas no diâmetro ou no IPd, o que denota uma estabilidade dessas suspensões coloidais. As distribuições de diâmetros das NPs com SDS e com CTAB estão mostradas nas Figuras 37 e 39, respectivamente. Essas suspensões coloidais não apresentaram corpo de fundo precipitado após os dez dias, como pode ser observado nas Figuras 38 e 40.

Figura 37: Distribuições dos tamanhos, obtidas via DLS, das NPs sintetizadas por miniemulsão utilizando SDS como surfactante com intervalo de dez dias entre a primeira e a segunda análise. Diâmetros em escala logarítmica.



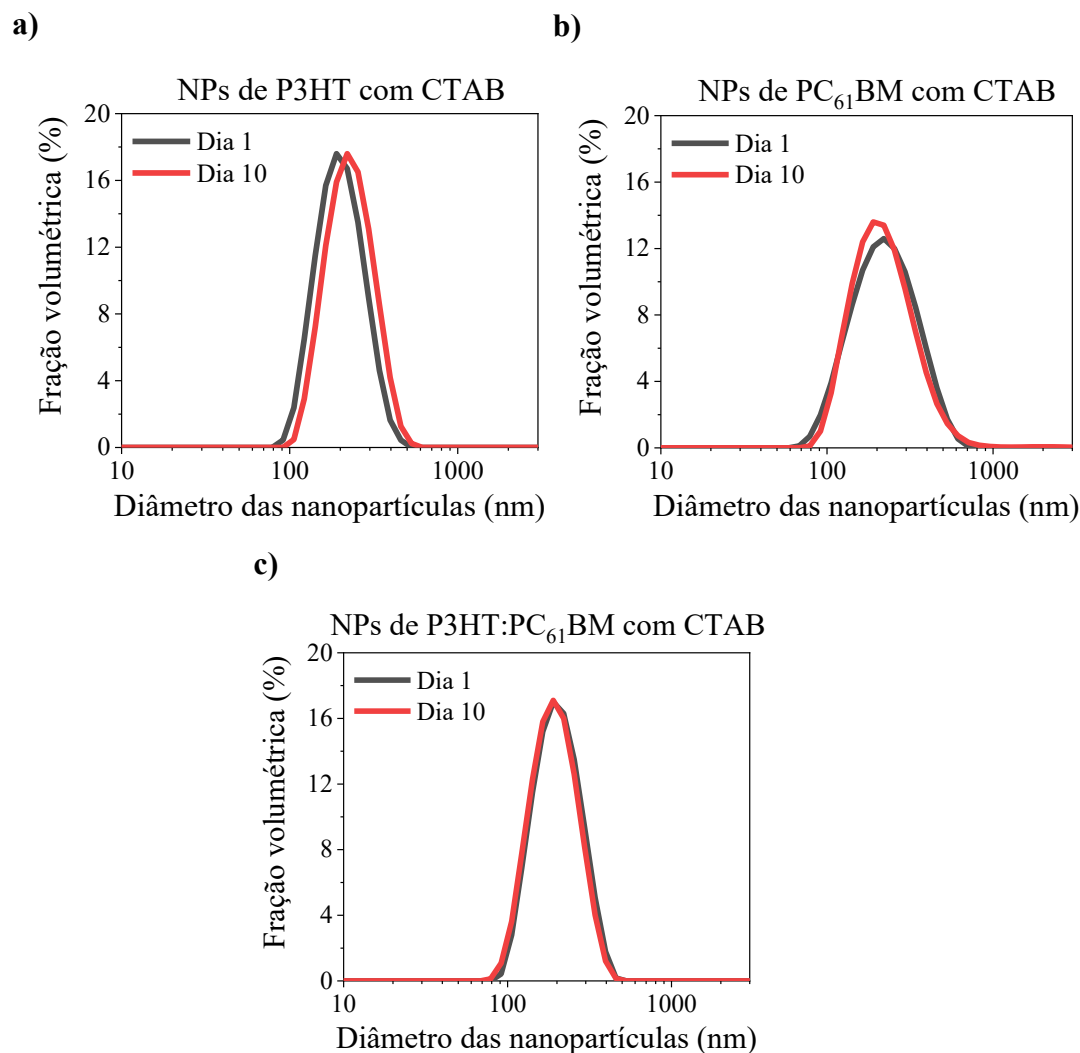
FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Figura 38: Imagens digitais dos coloides de NPs sintetizadas por miniemulsão utilizando SDS como surfactante no a) primeiro dia e no b) décimo dia. I) P3HT, II) PC₆₁BM, III) P3HT:PC₆₁BM.



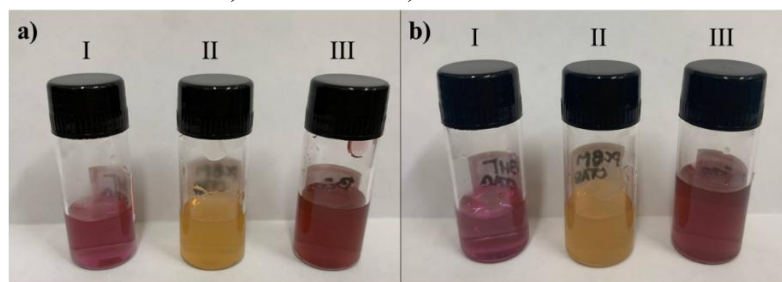
FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Figura 39: Distribuições dos tamanhos, obtidas via DLS, das NPs sintetizadas por miniemulsão utilizando CTAB como surfactante com intervalo de dez dias entre a primeira e a segunda análise. Diâmetros em escala logarítmica.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Figura 40: Imagens digitais dos coloides de NPs sintetizadas por miniemulsão utilizando CTAB como surfactante no a) primeiro dia e no b) décimo dia. I) P3HT, II) PC₆₁BM, III) P3HT:PC₆₁BM.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

A Tabela 3 mostra a comparação entre os dados obtidos via DLS das amostras no primeiro e no décimo dia após a síntese.

Tabela 3: Dados obtidos pela caracterização por DLS das NPs sintetizadas por miniemulsão, utilizando CTAB como surfactante.

Surfactante	Material	Dia 1		Dia 10	
		Moda dos diâmetros (nm)	IPd	Moda dos diâmetros (nm)	IPd
SDS	P3HT	210,4	0,109	207,2	0,098
	PC ₆₁ BM	182,8	0,111	180,5	0,115
	P3HT:PC ₆₁ BM	191,3	0,126	189,3	0,097
CTAB	P3HT	192,2	0,100	215,9	0,073
	PC ₆₁ BM	200,7	0,152	205,4	0,176
	P3HT:PC ₆₁ BM	189,1	0,085	182,2	0,080

FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

5.1.2. Espectroscopia de absorção no UV-Vis

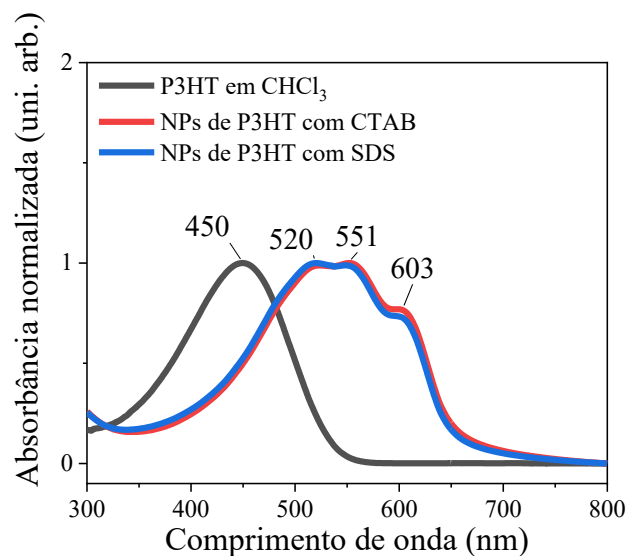
O comprimento de onda no qual um material irá absorver luz depende não somente da sua estrutura química, mas também da sua conformação e do meio em que se encontra. Na Figura 41, a solução de P3HT em CHCl₃ apresenta apenas uma banda de absorção com máximo em 450 nm, que é atribuída a transições intramoleculares π - π^* das cadeias aleatoriamente enoveladas do polímero²²⁸, enquanto na Figura 42, a banda pronunciada com máximo em 328 nm se deve a transições permitidas no núcleo de fulereno do PC₆₁BM²²⁹. A Figura 43 mostra o espectro UV-Vis para a solução de P3HT:PC₆₁BM em CHCl₃, apresentando uma combinação das principais transições de ambos os materiais em solução. Para todas as amostras, ao se comparar o espectro de absorção UV-Vis das soluções estoque com os espectros das suspensões coloidais, foi possível verificar deslocamentos para o vermelho (deslocamentos batocrômicos) dos máximos de absorção acompanhados de um alargamento das bandas. Isso pode ser explicado pelo fato de que, quando as NPs se formam, a concentração dos materiais orgânicos dentro delas aumenta, diminuindo a distância entre as cadeias, o que resulta em uma série de novas transições do tipo π - π^* com diferentes valores de energia²²⁸. Além disso, o aumento

da concentração de elétrons deslocalizados, responsáveis pela condução de cargas, resulta em uma diminuição da energia de transição entre o HOMO e o LUMO, ocasionando o deslocamento dos máximos dos espectros para o vermelho²³⁰.

Na Figura 44, são comparados os espectros das soluções estoque de P3HT e PC₆₁BM, bem como das suspensões coloidais formadas a partir da mistura entre os coloides de NPs de P3HT e de NPs de PC₆₁BM (proporção 1:1 em volume), tanto utilizando SDS quanto utilizando CTAB. Esses espectros se apresentaram como uma combinação dos espectros das NPs individuais. Para as amostras que contêm P3HT, verifica-se o aparecimento de ombros nas regiões em torno de 550 nm e 600 nm, que se devem a transições intra e intermoleculares entre as cadeias poliméricas, em especial entre os orbitais π dos anéis tiofênicos, que agora se organizam de forma coplanar, maximizando a sobreposição dos orbitais π , e, consequentemente, aumentando o comprimento da conjugação e a concentração de elétrons deslocalizados. Esses dois ombros que surgem quando as NPs são formadas são associados a fortes interações do tipo π - π^* intracadeia (agregados tipo J) e intercadeia (agregados tipo H) entre os anéis tiofênicos do P3HT, sendo as de menor energia (~600 nm) transições do tipo 0-0 relacionadas aos agregados tipo J e as de maior energia (~550 nm) transições do tipo 0-1 relacionadas aos agregados tipo H.^{231,232,233, 234, 235}

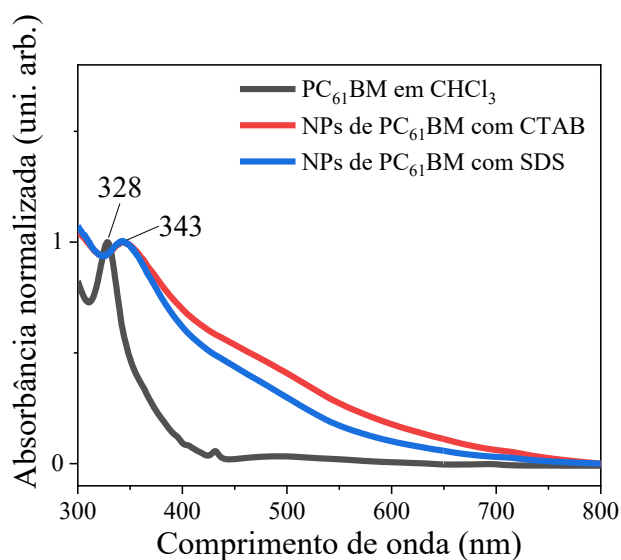
Por fim, existem evidências na literatura de que, à medida que o P3HT se cristaliza, formando estruturas ordenadas, o espectro de absorção na região UV-Vis se desloca para o vermelho^{228,230}. Cabe ressaltar que, para dispositivos conversores de luz, é interessante que o espectro de absorção na região UV-Visível seja o mais largo possível, para que assim seja capaz de absorver a maior quantidade possível de fótons.

Figura 41: Espectros de absorção UV-Vis da solução estoque de P3HT em CHCl_3 e das suspensões coloidais de NPs de P3HT utilizando CTAB e SDS.



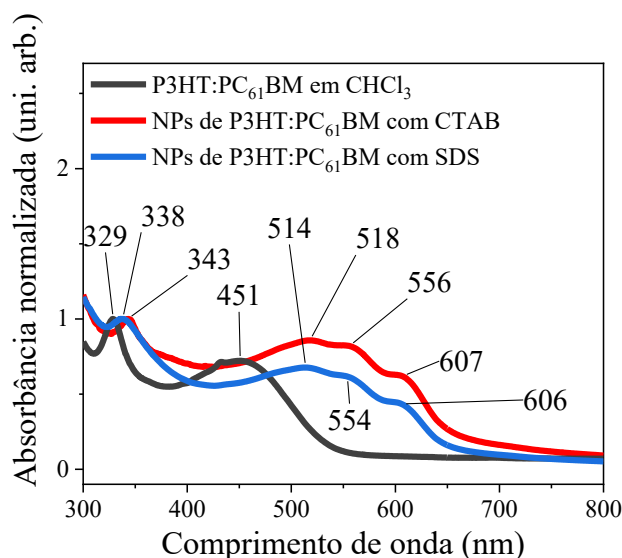
FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Figura 42: Espectros de absorção UV-Vis da solução estoque de PC_{61}BM em CHCl_3 e das suspensões coloidais de NPs de PC_{61}BM utilizando CTAB e SDS.



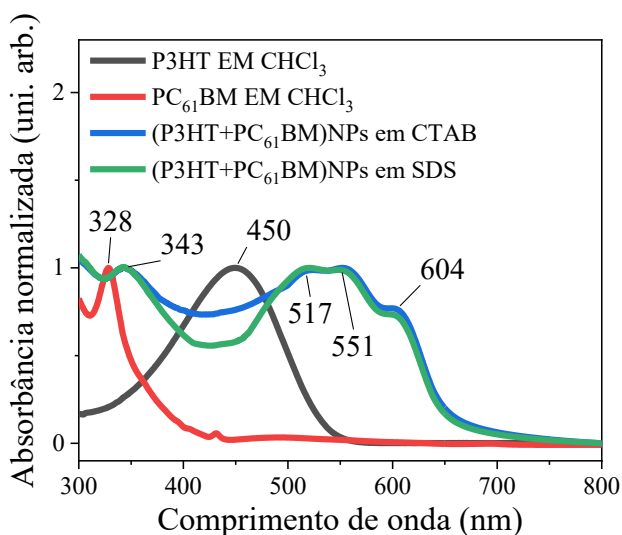
FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Figura 43: Espectros de absorção UV-Vis para a solução estoque de P3HT: PC₆₁BM em CHCl₃ e das suspensões coloidais de NPs de P3HT: PC₆₁BM utilizando CTAB e SDS.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Figura 44: Espectros de absorção UV-Vis para as soluções estoque de P3HT e de PC₆₁BM em CHCl₃, bem como das suspensões coloidais das combinações de NPs P3HT com NPs de PC₆₁BM (P3HT+PC₆₁BM) utilizando CTAB e SDS.

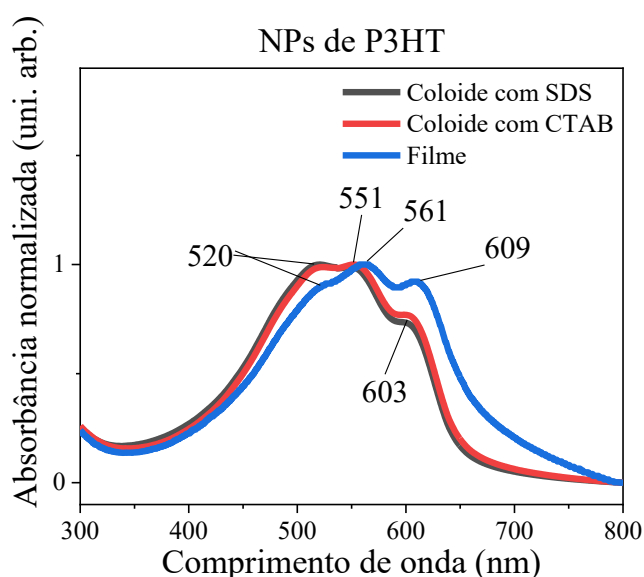


FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

As Figuras 45, 46, 47 e 48 mostram os espectros de absorção UV-Vis dos filmes de NPs de P3HT, de NPs de PC₆₁BM, de filmes de NPs de P3HT:PC₆₁BM ((P3HT:PC₆₁BM)NP) e dos filmes feitos a partir da mistura dos coloides de NPs de

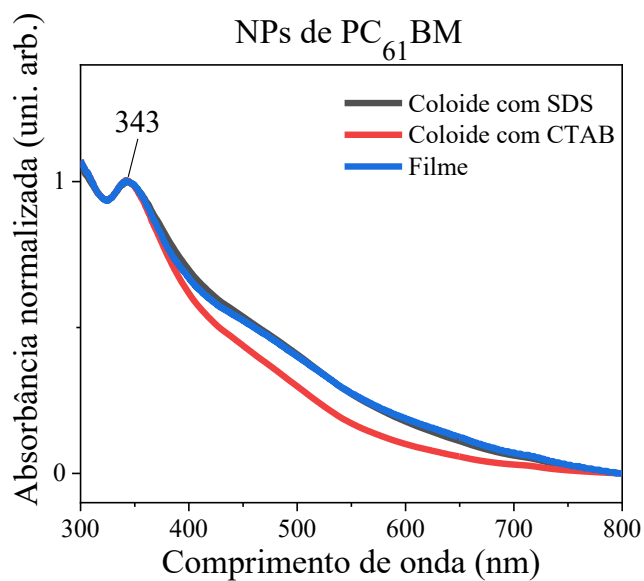
P3HT e de PC₆₁BM ((P3HT+PC₆₁BM)NP) utilizando os dois diferentes surfactantes, comparados às suas suspensões coloidais de origem. Em termos de alargamento das bandas, os espectros de absorção UV-Vis das NPs de PC₆₁BM em suspensão coloidal e em filme não apresentaram diferenças significativas entre si (Figura 46) e, para as amostras com NPs da blenda P3HT:PC₆₁BM (Figura 47), também nenhum deslocamento significativo do máximo das bandas foi observado. Já nos espectros de absorção apresentados nas Figuras 45 e 47, que abordam as amostras que contêm NPs de P3HT, dois efeitos ocorrem. O primeiro é o deslocamento batocrômico dos máximos de absorção, indicando um melhor ordenamento das moléculas de P3HT. Esse efeito de deslocamento também é observado em filmes de P3HT:PC₆₁BM após o processo de *annealing*, em que agregados de P3HT passam de uma fase amorfa para cristalina²³⁶. O segundo efeito é o pronunciamento das bandas relativas a transições vibracionais, em especial a relacionada à transição 0-1 com máximo em 609 nm, juntamente com a diminuição da intensidade de absorção da banda de absorção relativa às transições intramoleculares do P3HT, o que também sugere maior organização e agregação das moléculas do polímero^{237,238}. Como essas bandas já começaram a aparecer nos espectros dos coloides, pode-se concluir que o processo de cristalização do P3HT foi iniciado durante a síntese das NPs e foi melhorado após o *annealing* dos filmes.

Figura 45: Espectros de absorção UV-Vis das suspensões coloidais de NPs de P3HT empregando CTAB e SDS, bem como do filme de NPs de P3HT.



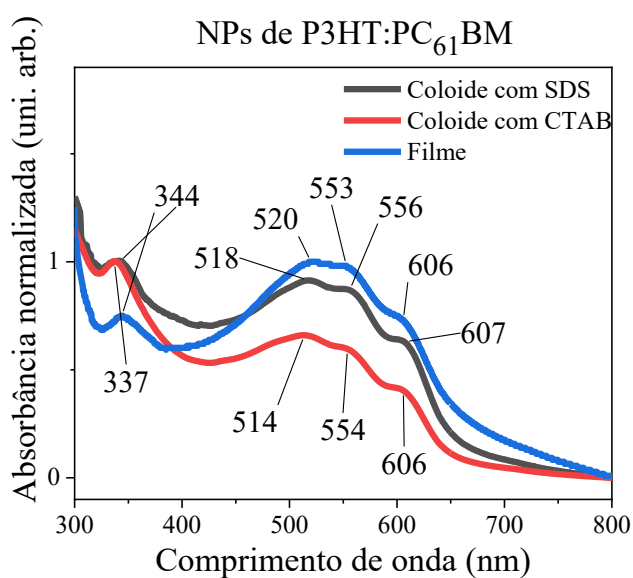
FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Figura 46: Espectros de absorção UV-Vis das suspensões coloidais de NPs de PC₆₁BM empregando CTAB e SDS, bem como do filme de NPs de PC₆₁BM.



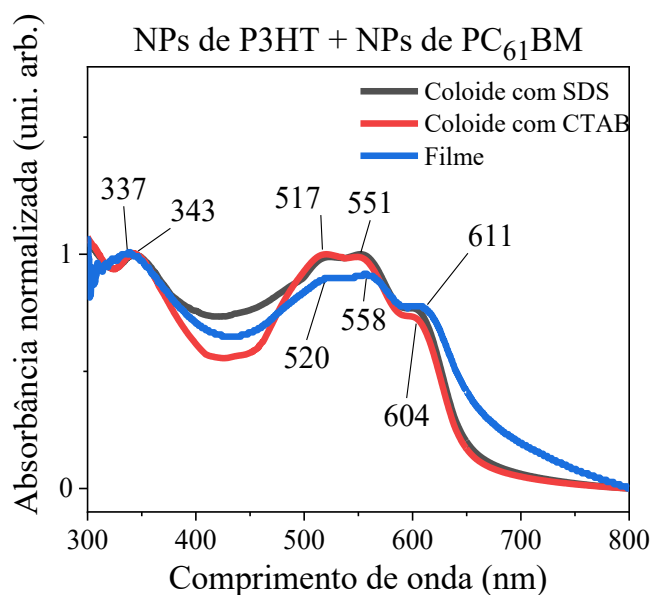
FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Figura 47: Espectros de absorção UV-Vis das suspensões coloidais de NPs de P3HT:PC₆₁BM empregando CTAB e SDS, bem como do filme de (P3HT:PC₆₁BM)NP_s.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Figura 48: Espectros de absorção UV-Vis das suspensões coloidais de NPs de P3HT com NPs de PC₆₁BM empregando CTAB e SDS, bem como filme de (P3HT+PC₆₁BM)NPs.



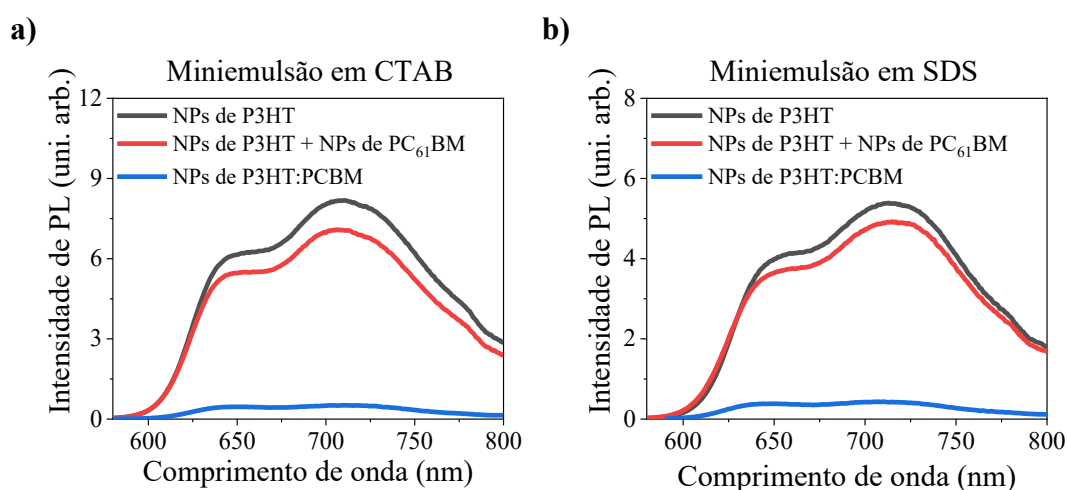
FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

5.1.3. Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

O P3HT é um material luminescente, o que significa que, ao absorver luz, seus elétrons são promovidos do HOMO ao LUMO e podem decair luminosamente por fluorescência²³⁹. Foi constatado em algumas pesquisas que, em sistemas constituídos de um derivado do tiofeno com PC₆₁BM, ocorre uma transferência ultrarrápida de elétrons entre as duas espécies, mostrando-se mais rápida que o tempo de recombinação geminada^{239,240}. Isso significa que, ao interagir com o PC₆₁BM, é esperado que haja a transferência dos elétrons excitados do material doador para o aceitador, o que resulta em uma supressão dessa luminescência, já que no processo de transferência do LUMO do P3HT para o LUMO do PC₆₁BM o elétron perde energia^{241,242}. Os espectros de PL apresentados na Figura 49 foram obtidos com a intenção de investigar a interação entre o P3HT e o PC₆₁BM quando conformados em NPs e obter, assim, informações acerca da transferência de carga entre esses dois materiais. Os comprimentos de excitação das amostras foram referentes ao comprimento de onda da transição mais energética do P3HT em cada uma das amostras, variando entre $\lambda = 514$ nm e $\lambda = 520$ nm, conforme os espectros de absorção. Ao se comparar os espectros de PL das amostras em suspensão coloidal de

P3HT com as que contêm P3HT e PC₆₁BM, para ambos os surfactantes utilizados, foi observado que, nas NPs da blenda P3HT:PC₆₁BM, a supressão da luminescência fica evidente, enquanto nas suspensões da mistura de NPs de P3HT com NPs de PC₆₁BM, essa supressão não foi observada. Neste caso, além da presença do surfactante, que pode ter isolado uma NP da outra, a suspensão coloidal pode ter sido suficientemente diluída de modo que as NPs se distanciaram fisicamente umas das outras e, juntamente com a ação do surfactante, a supressão da luminescência pelo contato físico entre os dois materiais não foi possível.

Figura 49: Espectros de PL dos coloides de NPs a) com CTAB e b) com SDS, excitados nos comprimentos de onda da transição mais energética do P3HT em cada amostra (obtidos pelos espectros de absorção).

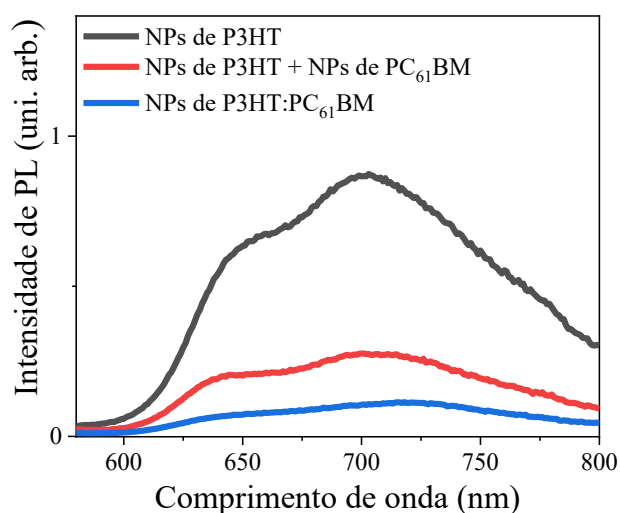


FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

A supressão da luminescência passou a ser mais expressiva para os filmes feitos a partir das misturas dos coloides de NPs de P3HT e NPs de PC₆₁BM em comparação à supressão apresentada pelo coloide, como mostra a Figura 50. Como as NPs estão compactadas na forma de filme, elas passam a ter mais contato umas com as outras, possibilitando uma melhor transferência de elétrons entre os materiais. Da mesma forma que foi observada no coloide, a supressão da luminescência foi verificada para o filme feito com NPs de P3HT:PC₆₁BM, sendo essa supressão mais evidenciada que a exibida pelo filme da mistura entre as NPs dos materiais puros. Essas análises mostram, portanto, que o PC₆₁BM, quando em contato direto com o P3HT, funciona efetivamente como material aceitador de elétrons, sendo útil na

confeção das OPVs, já que auxilia na separação e no transporte desses portadores de carga.

Figura 50: Espectros de PL dos filmes feitos a partir das NPs sintetizadas por miniemulsão, excitadas nos comprimentos de onda da transição mais energética do P3HT em cada amostra (obtidos pelos espectros de absorção).



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

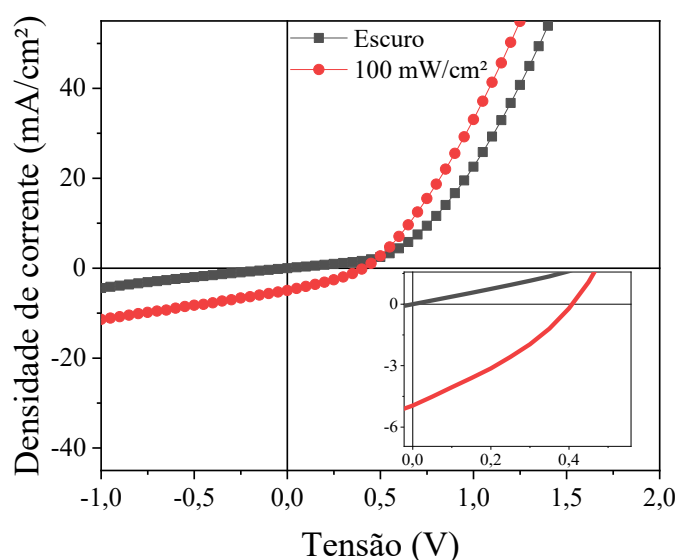
5.1.4. Curvas J-V

A seguir, são apresentados os resultados da caracterização em regime de corrente contínua dos dispositivos utilizando camadas nanoparticuladas como camada fotoativa, ITO/PEDOT:PSS/(P3HT:PC₆₁BM)NPs/Al e ITO/PEDOT:PSS/(P3HT+PC₆₁BM)NPs/Al, além da caracterização do dispositivo usado como referência neste trabalho, ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Al. A fim de se verificar o efeito fotovoltaico dos dispositivos fabricados, as curvas J-V foram coletadas no escuro e sob incidência luminosa (100 mW/cm²), a fim de serem comparadas entre si.

A Figura 51 mostra as curvas J-V para o dispositivo de referência ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Al no escuro (em preto) e sob iluminação (em vermelho), o qual apresentou $J_{SC} = 4,94 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 0,41 \text{ V}$, $FF = 0,31$ e $\eta = 0,63\%$. As resistências em série e em paralelo de acordo com o circuito equivalente são, respectivamente, de 43,1 e 120,6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Embora o dispositivo fabricado tenha sido menos eficiente que os fabricados da mesma forma e com os mesmos materiais

encontrados na literatura ²⁴³, o dispositivo de referência apresentou um comportamento típico de um diodo, exibindo aumento exponencial da corrente no modo direto e uma baixa corrente no modo reverso. Os demais dispositivos apresentados neste trabalho foram fabricados sob as mesmas condições ambientais que o dispositivo de referência, exceto pela deposição da camada fotoativa, que, para o dispositivo de referência, foi realizada em atmosfera inerte.

Figura 51: Curvas J-V para o dispositivo de referência ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Al no escuro e sob iluminação de 100 mW/cm²

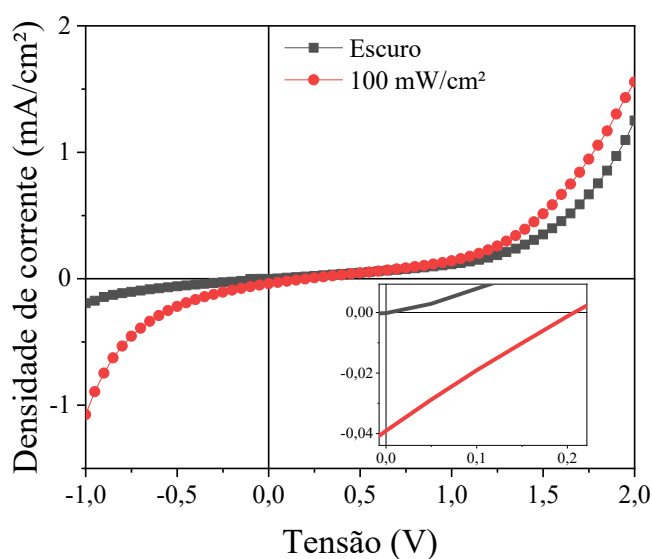


FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Na Figura 52, pode-se visualizar as curvas J-V para os dispositivos fabricados utilizando-se a camada nanoparticulada (P3HT:PC₆₁BM)NP como camada fotoativa. Esses dispositivos apresentaram comportamento de duplo diodo, com a curva em formato de S, na qual a corrente cresce negativamente quando polarizado no modo reverso e positivamente quando polarizado no modo direto²⁴⁴. Esse efeito afeta negativamente o FF e pode estar associado (i) à distribuição e mobilidade dos portadores de carga no filme nanoparticulado, (ii) à estrutura das bandas energéticas dos materiais que compõem o dispositivo, (iii) defeitos ou dipolos na interface entre os materiais ou (iv) a baixa taxa de recombinação de cargas na superfície do eletrodo, o que diminui a barreira Schottky. Apesar de as causas serem diversas, o mecanismo envolvido nesse efeito é o mesmo: o acúmulo de portadores de carga que altera a

distribuição do campo elétrico no dispositivo^{245,246}. Ainda que esse efeito de duplo diodo seja observado, é possível verificar na curva J-V do dispositivo sob iluminação um pequeno aumento nos módulos das densidades de corrente quando comparado à curva J-V do dispositivo no escuro. Esse aumento ocorre tanto no modo direto quanto no modo reverso, evidenciando o efeito de fotocondutividade.

Figura 52: Curvas J-V para o dispositivo ITO/PEDOT:PSS/(P3HT:PC₆₁BM)NP/Al no escuro (em preto) e sob iluminação de 100 mW/cm² (em vermelho).

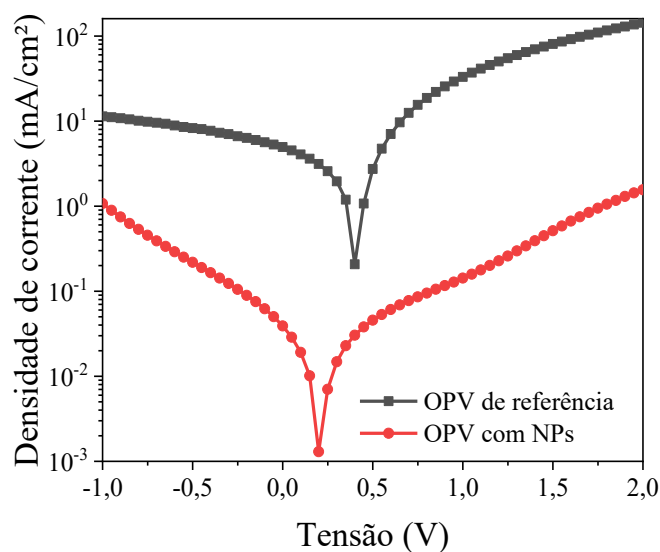


FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Esse dispositivo baseado em NPs apresentou um efeito fotovoltaico, que pode ser visualizado no quarto quadrante da curva sob iluminação, ressaltado na Figura 52. Os valores encontrados para V_{OC} , J_{SC} , FF e η foram, respectivamente, 0,21 V, 0,04 mA/cm², 0,23 e $1,9 \times 10^{-3}\%$. A diminuição desses valores em relação aos resultados do dispositivo de referência pode ser atribuída à influência dos surfactantes utilizados na síntese das NPs, uma vez que tanto o CTAB quanto o SDS apresentam caráter isolante quando secos, o que pode influenciar a dissociação e mobilidade das cargas. Embora os coloides tenham passado pelo processo de diálise para a remoção do excesso de surfactante, é possível que essa lavagem não tenha sido suficiente para que os surfactantes não afetassem a mobilidade e a taxa de recombinação das cargas no dispositivo. A Figura 53 compara as curvas do valor absoluto da densidade de corrente por tensão aplicada do dispositivo de referência e

do dispositivo fabricado com a camada de (P3HT:PC₆₁BM)NP. Nesse gráfico, fica mais bem evidenciada a ausência do efeito retificador no dispositivo com o filme nanoparticulado, além da grande diferença entre os valores de J_{SC} dos dois dispositivos.

Figura 53: Curvas do valor absoluto de densidade de corrente por tensão aplicada para os dispositivos ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Al (em preto) e ITO/PEDOT:PSS/(P3HT:PC₆₁BM)NP/Al (em vermelho).



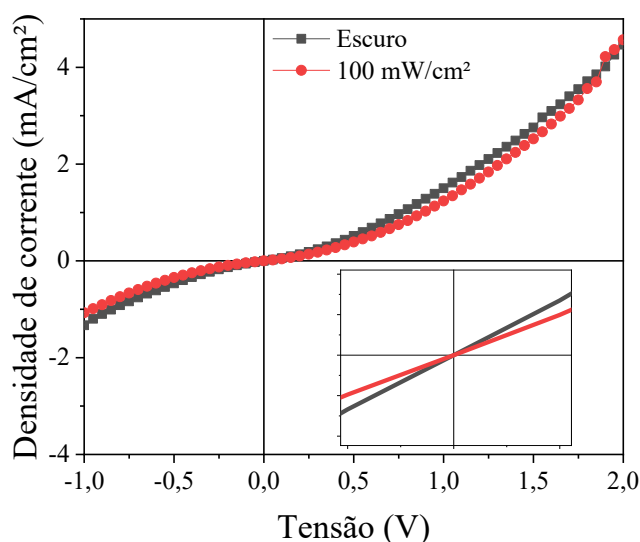
FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Uma das causas da baixa dissociação de cargas no dispositivo com camada fotoativa nanoparticulada é a morfologia das NPs da blenda P3HT:PC₆₁BM sintetizadas por miniemulsão, uma vez que o material aceitador de elétrons é encapsulado numa estrutura tipo *core-shell* (mostrada anteriormente na Figura 22), podendo ficar ilhado numa matriz do material doador sem contato com o eletrodo do dispositivo. Um outro fator que pode estar associado à baixa eficiência de conversão do dispositivo é a qualidade do filme depositado. É possível que a espessura da camada ainda não seja suficiente para que o dispositivo funcione de maneira satisfatória ou mesmo que a camada formada a partir das NPs seja defeituosa e não cubra a área total do substrato, levando a um mau funcionamento do dispositivo.

A curva J-V para o dispositivo ITO/PEDOT:PSS/(P3HT+PC₆₁BM)NP/Al no escuro (em preto) e sob iluminação (em vermelho) é mostrada na Figura 54. Nelas, pode-se observar que nenhum efeito fotocondutivo ou fotovoltaico foi verificado

para esses dispositivos. É possível que as moléculas de surfactante que envolvem cada uma das NPs, tanto de P3HT quanto de PC₆₁BM, tenham isolado um material do outro, impedindo a transferência de elétrons do P3HT para o PC₆₁BM e, conseqüentemente, afetando a dissociação dos éxcitons e a geração de fotocorrente. Ademais, as NPs de P3HT possuem diâmetro bem maior que a distância pela qual um éxciton pode se difundir, o que pode impactar numa fotogeração eficiente de cargas.

Figura 54: Curvas J-V para o dispositivo ITO/PEDOT:PSS/(P3HT+PC₆₁BM)NP/Al no escuro (em preto) e sob iluminação de 100 mW/cm² (em vermelho).



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Na Tabela 4 estão os valores de V_{OC} , J_{SC} , FF, η e os valores calculados das resistências em série (R_s) e em paralelo (R_p) do circuito equivalente dos dispositivos ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Al e ITO/PEDOT:PSS/(P3HT:PC₆₁BM)NP/Al.

Tabela 4: Valores de tensão de circuito aberto (V_{OC}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), fator de preenchimento (FF), eficiência de conversão (η) e os valores calculados para as resistências em série (R_S) e em paralelo (R_P) do circuito equivalente referentes aos dispositivos de referência com filme de P3HT:PC₆₁BM camada fotoativa e com camada de NPs da blenda P3HT:PC₆₁BM sintetizadas por miniemulsão como camada fotoativa. O dispositivo contendo a mistura de NPs de P3HT com NPs de PC₆₁BM como camada fotoativa não apresentou efeito fotovoltaico.

Camada fotoativa	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)	R_S ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_P ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
P3HT:PC ₆₁ BM	0,41	4,94	0,31	0,63	43,1	120,6
(P3HT:PC ₆₁ BM)NP	0,21	0,04	0,23	$1,9 \times 10^{-3}$	5698,4	4622,4
(P3HT+PC ₆₁ BM)NP	-	-	-	-	-	-

FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

5.2. NPs NANOPRECIPITADAS

5.2.1. Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

As NPs obtidas via nanoprecipitação foram sintetizadas variando-se a concentração da solução estoque em THF de 2,0 mg/mL a 0,5 mg/mL. Os resultados de DLS estão apresentados na Tabela 5 e consistem numa média entre uma série de caracterizações realizadas de amostras feitas sob as mesmas condições. No geral, as NPs sintetizadas a partir das soluções estoque de concentração 2,0 mg/mL e 1,5 mg/mL apresentaram IPd e diâmetros consideravelmente altos, dando indicativos de que um processo de aglomeração das NPs foi iniciado logo após a síntese das NPs. Esse efeito pode ter sido favorecido pela ausência de surfactante e impossibilitou a síntese de NPs a partir de soluções mais concentradas.

Tabela 5: Dados obtidos pela caracterização por DLS das NPs nanoprecipitadas.

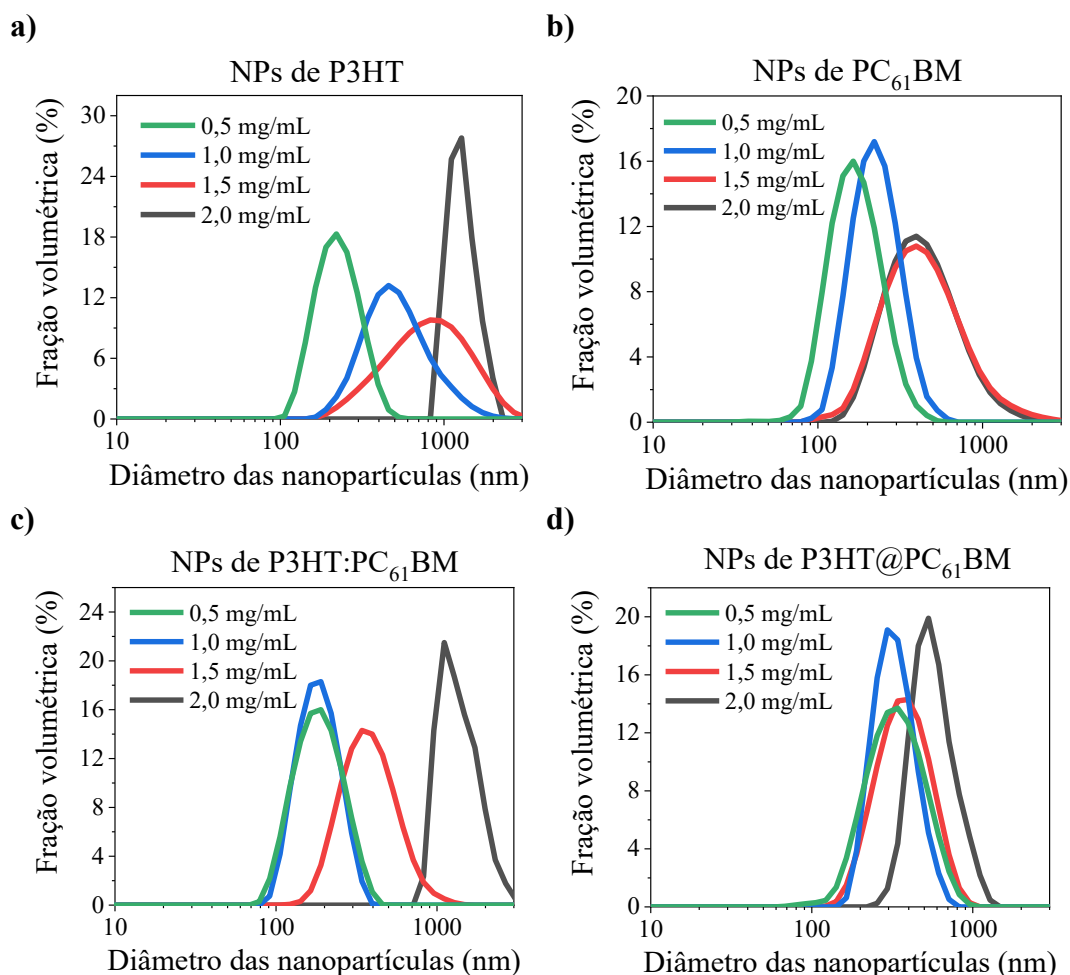
Tipo de nanopartícula	Concentração da solução em THF (mg/mL)	Moda dos diâmetros (nm)	Diâmetro médio (nm)	IPd
P3HT	2,0	1033	$(13,0 \pm 10,0) \times 10^2$	0,511
	1,5	675,4	$(9,0 \pm 5,0) \times 10^2$	0,229
	1,0	484,4	$(6,0 \pm 3,0) \times 10^2$	0,222
	0,5	213,3	$(2,3 \pm 0,7) \times 10^2$	0,104
PC₆₁BM	2,0	399,4	$(5,0 \pm 3,0) \times 10^2$	0,226
	1,5	376,3	$(5,0 \pm 3,0) \times 10^2$	0,229
	1,0	213,3	$(2,4 \pm 0,8) \times 10^2$	0,081
	0,5	162,2	$(1,8 \pm 0,7) \times 10^2$	0,150
P3HT:PC₆₁BM	2,0	2199	$(14,0 \pm 4,0) \times 10^2$	0,443
	1,5	385,2	$(4,0 \pm 2,0) \times 10^2$	0,218
	1,0	174,3	$(1,9 \pm 0,5) \times 10^2$	0,068
	0,5	172,9	$(1,9 \pm 0,6) \times 10^2$	0,095
P3HT@PC₆₁BM	2,0	709,1	$(6,0 \pm 2,0) \times 10^2$	0,387
	1,5	386,4	$(4,0 \pm 1,0) \times 10^2$	0,359
	1,0	374,5	$(3,0 \pm 1,0) \times 10^2$	0,377
	0,5	311,7	$(4,0 \pm 1,0) \times 10^2$	0,169

FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Levando em consideração que, conforme explicado na seção 5.1.1, os menores diâmetros são os mais vantajosos para a confecção de OPVs, as suspensões coloidais selecionadas para as próximas caracterizações são referentes ao coloide de NPs de P3HT sintetizado a partir da solução de 0,5 mg/mL (com moda de 213,3 nm), ao coloide de NPs de PC₆₁BM feito a partir da solução de 0,5 mg/mL (com moda de 162,2 nm), o coloide de NPs de P3HT:PC₆₁BM produzido a partir da solução de 1,0 mg/mL (com moda de 172,9 nm) e o coloide de NPs de P3HT@PC₆₁BM (com moda de 311,7 nm). A escolha da suspensão coloidal da blenda P3HT:PC₆₁BM, feita a partir da solução estoque de 1,0 mg/mL, se deu pelo baixo valor de IPd, maior concentração e apresentar pouca diferença de diâmetros médios em relação às NPs

sintetizadas pela solução com 0,5 mg/mL. A Figura 55 mostra a distribuição dos tamanhos das NPs nanoprecipitadas.

Figura 55: Distribuição do tamanho das NPs nanoprecipitadas de a) P3HT, b) PC₆₁BM, c) P3HT:PC₆₁BM e d) P3HT@PC₆₁BM, a partir de diferentes concentrações da solução estoque. Diâmetros em escala logarítmica.

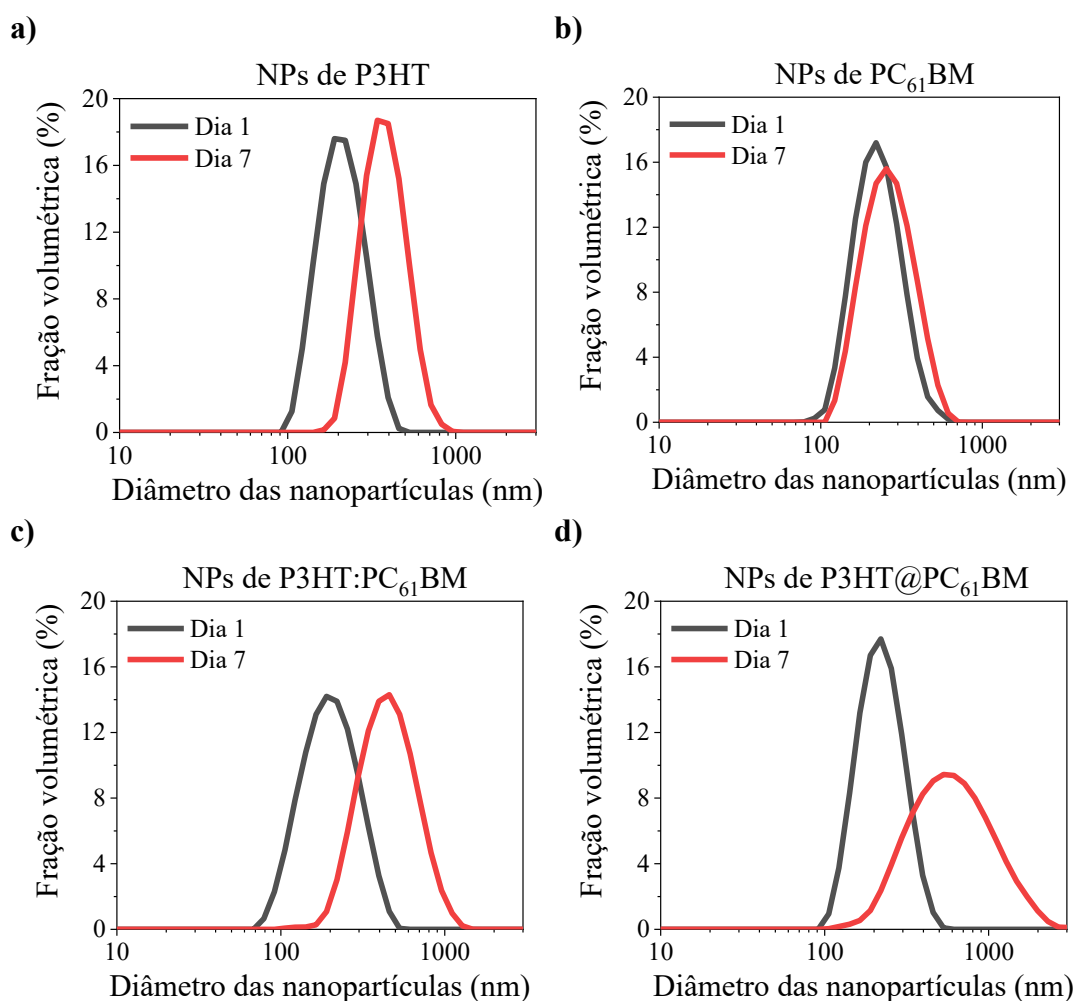


FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

O estudo da estabilidade dos coloides de NPs nanoprecipitadas foi feito em um intervalo de sete dias, e as distribuições são mostradas na Figura 56. Diferentemente dos coloides obtidos por miniemulsão, observou-se o aumento do diâmetro médio das NPs após o intervalo de tempo, indicando um processo de aglomeração. A aglomeração, nesse caso, ocorreu provavelmente pelo fato de essa rota de síntese não envolver o uso de surfactantes. No entanto, como as suspensões coloidais não apresentaram nenhum corpo de fundo (Figura 57) e apresentaram baixo valor de IPd após uma semana, é possível dizer que, mesmo se aglomerando, os

coloides se mantiveram estáveis, exceto no caso das NPs *core-shell*, que apresentaram um aumento considerável do IPd. A Tabela 6 mostra os dados obtidos por DLS para as amostras no dia em que foram sintetizadas e após sete dias da síntese.

Figura 56: Distribuição do tamanho das NPs nanoprecipitadas de a) P3HT, b) PC₆₁BM, c) P3HT:PC₆₁BM e d) P3HT@PC₆₁BM obtidas via DLS com intervalo de sete dias entre a primeira e a segunda análise. Diâmetros em escala logarítmica.



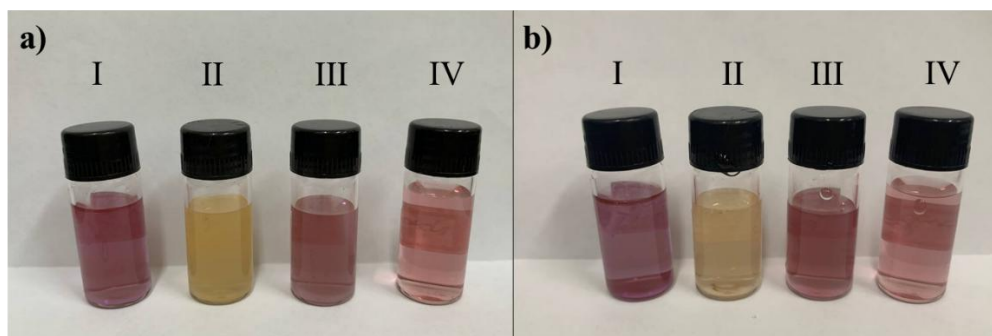
FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Tabela 6: Dados obtidos pela caracterização por DLS das NPs nanoprecipitadas no primeiro e no sétimo dia após a síntese.

Material	Dia 1		Dia 7	
	Moda dos diâmetros (nm)	IPd	Moda dos diâmetros (nm)	IPd
P3HT	198,0	0,088	359,3	0,104
PC₆₁BM	213,3	0,081	247,1	0,107
P3HT:PC₆₁BM	177,6	0,135	426,7	0,154
P3HT@PC₆₁BM	208,6	0,071	561,6	0,277

FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Figura 57: Imagens digitais dos coloides de NPs nanoprecipitadas no a) primeiro dia e no b) sétimo dia. I) P3HT, II) PC₆₁BM, III) P3HT:PC₆₁BM e IV) P3HT@PC₆₁BM.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

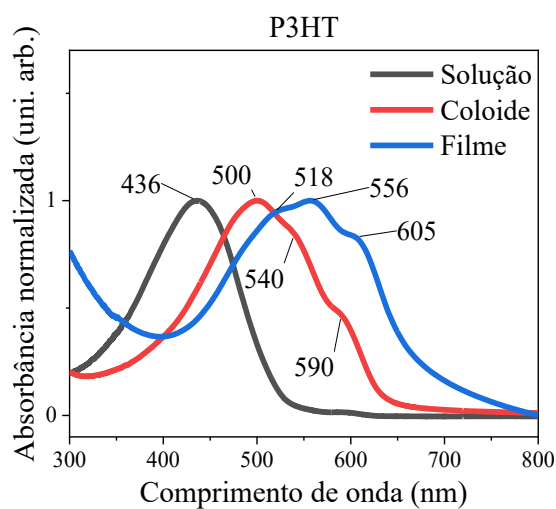
5.2.2. Espectroscopia de absorção no UV-Vis

Nas Figuras 58, 59, 60, 61 e 62, estão apresentados os espectros de absorção na região UV-Vis das soluções estoque de P3HT, PC₆₁BM e P3HT:PC₆₁BM em THF, das NPs em suspensões coloidais sintetizadas via nanoprecipitação e dos filmes nanoparticulados fabricados a partir dessas suspensões sobre substrato de quartzo. Da mesma forma que notado para as NPs sintetizadas pelo método da miniemulsão, foi observado um deslocamento batocrômico dos máximos de absorção referentes aos espectros dos coloides em relação aos das soluções estoque dos materiais orgânicos em THF. Para as NPs que contêm P3HT, o deslocamento foi ainda maior entre os filmes de NPs e a solução estoque. De forma análoga ao que ocorre na formação das NPs pelo método da miniemulsão, ao se conformar os materiais em

NPs, observou-se que eles apresentam bandas de absorção mais alargadas, que acontecem devido a uma série de transições π - π^* que passam a ocorrer devido à proximidade das moléculas quando conformadas em NPs. Além disso, foi observado o deslocamento para o vermelho do máximo de absorção relativo à transição intramolecular em 500 nm para NPs de P3HT, em torno de 520 nm para as NPs da blenda e cerca de 515 nm para as NPs *core-shell* P3HT@PC₆₁BM. Os espectros de absorção UV-Vis para as NPs de P3HT, P3HT:PC₆₁BM e P3HT@PC₆₁BM, seja em suspensões coloidais ou em filmes, apresentaram dois novos ombros, os quais são atribuídos a transições intermoleculares do tipo 0-0 (menor energia) e 0-1 (maior energia). No entanto, o efeito de pronunciamento dessas novas bandas de absorção, que está intimamente ligado à organização do material, não foi observado na deposição das NPs em filme, o que pode ser um indicativo de que os filmes das NPs sintetizadas via miniemulsão apresentaram mais regiões cristalinas de P3HT que os filmes das NPs nanoprecipitadas. Na Figura 62, são mostrados os espectros da suspensão coloidal de NPs de P3HT misturada à de PC₆₁BM (proporção 1:1 em volume) e do filme depositado a partir dessa mistura de coloides. O espectro da mistura das suspensões coloidais apresentou deslocamentos batocrômicos de todas as bandas de absorção em relação ao espectro do coloide de P3HT, enquanto a banda relacionada ao PC₆₁BM não sofreu mudança de posição em relação ao espectro das NPs puras. Em relação ao filme, tanto o máximo de absorção relacionado ao PC₆₁BM como o máximo de absorção do P3HT relativo a transições intramoleculares sofrem deslocamentos hipsocrômicos (para o azul), o que sugere quebra dos agregados do P3HT e mudança de orientação de suas moléculas, além de indicar a difusão do polímero para a região que contém o derivado do fullereno após o tratamento térmico dos filmes^{247,248}.

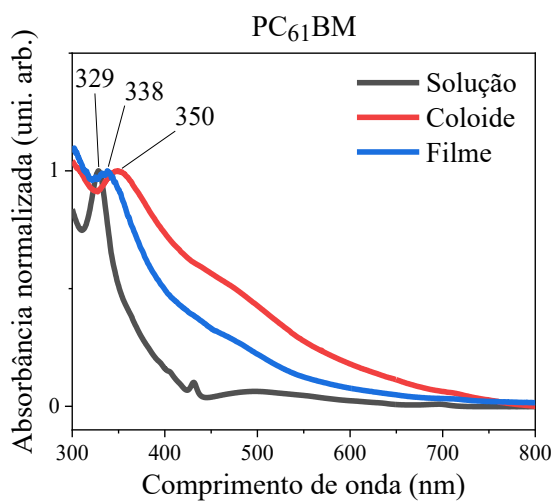
O desaparecimento da banda de absorção relativa ao PC₆₁BM nas Figuras 58, 59, 60 e 61 sugere que foram formados aglomerados de PC₆₁BM na matriz de P3HT, os quais passam a espalhar toda a radiação incidente²⁴⁹.

Figura 58: Espectros de absorção UV-Vis para a solução estoque de P3HT em THF (linhas pretas), suspensões coloidais de NPs (linhas vermelhas) e filmes nanoparticulados (linhas azuis) de P3HT.



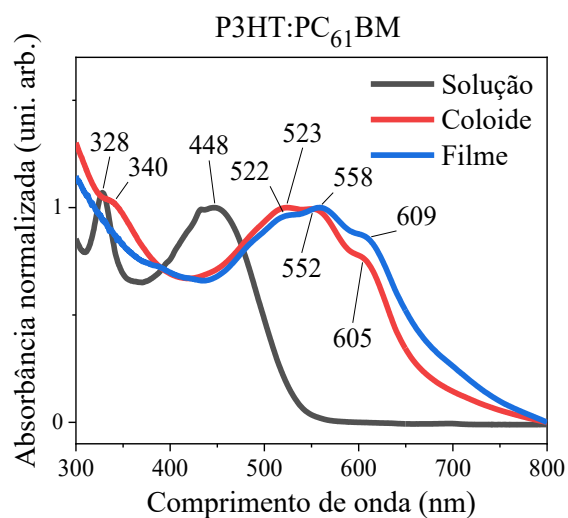
FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Figura 59: Espectros de absorção UV-Vis para a solução estoque de PC₆₁BM em THF (linhas pretas), suspensões coloidais de NPs (linhas vermelhas) e filmes nanoparticulados (linhas azuis) de PC₆₁BM.



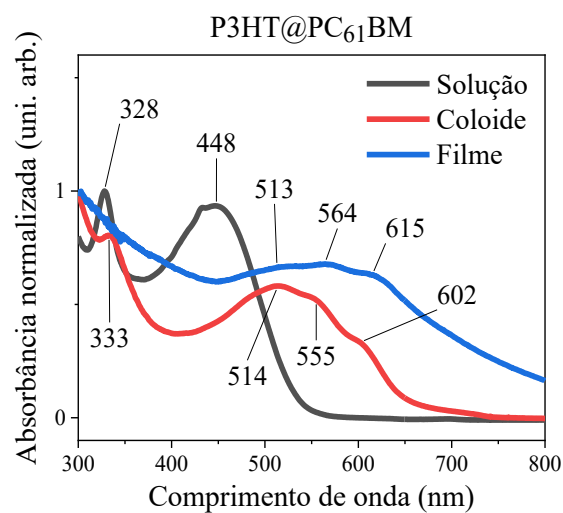
FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Figura 60: Espectros de absorção UV-Vis para a solução estoque de P3HT:PC₆₁BM em THF (linhas pretas), suspensões coloidais de NPs (linhas vermelhas) e filmes nanoparticulados (linhas azuis) de P3HT:PC₆₁BM.



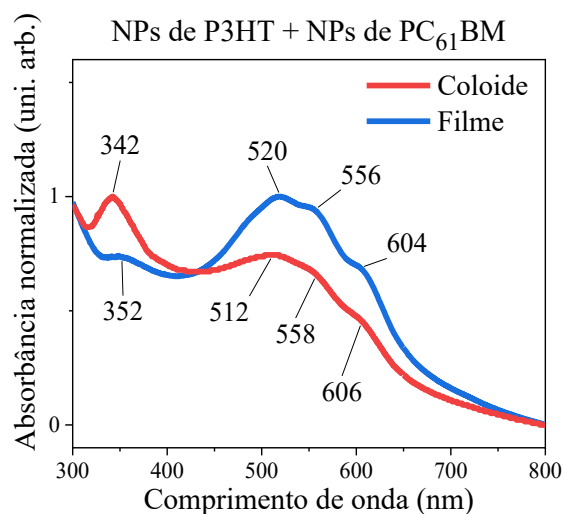
FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Figura 61: Espectros de absorção UV-Vis para a solução estoque de P3HT:PC₆₁BM em THF (linhas pretas), suspensões coloidais de NPs (linhas vermelhas) e filmes nanoparticulados (linhas azuis) de P3HT@PC₆₁BM.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Figura 62: Espectros de absorção UV-Vis das suspensões coloidais de NPs (linhas vermelhas) e filmes nanoparticulados (linhas azuis) da mistura de NPs de P3HT e NPs de PC₆₁BM.

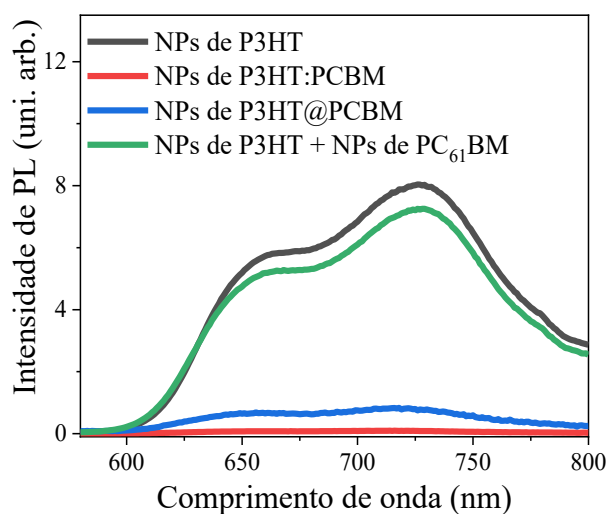


FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

5.2.3. Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

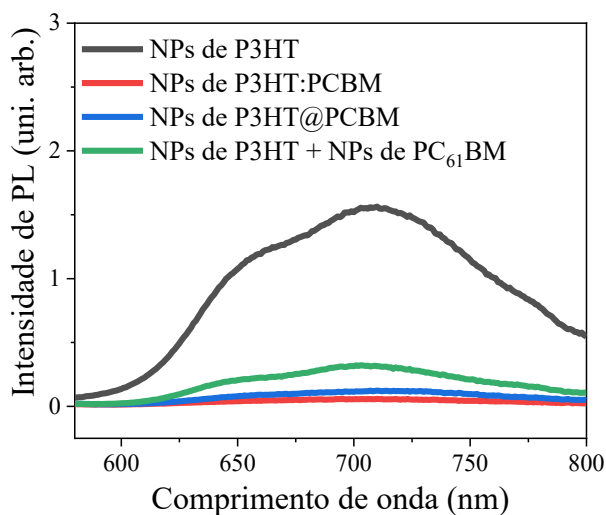
Os espectros de PL das suspensões coloidais das NPs de P3HT, P3HT:PC₆₁BM e P3HT@PC₆₁BM, bem como da mistura entre os coloides de NPs de P3HT e PC₆₁BM, estão apresentados na Figura 63. As amostras foram excitadas em seus máximos de absorção mais energéticos, que vão de $\lambda = 500$ nm e $\lambda = 523$ nm. Em relação ao espectro das NPs de P3HT, pode-se observar que as NPs da blenda P3HT:PC₆₁BM e *core-shell* P3HT@PC₆₁BM apresentaram o *quenching* da luminescência, indicando a efetiva transferência de cargas do polímero doador para o aceitador. No entanto, quando o coloide de NPs de P3HT é misturado ao coloide de NPs de PC₆₁BM, o efeito de supressão de PL não é observado. Embora não haja a presença de surfactantes na rota de síntese das NPs nanoprecipitadas, as suspensões coloidais obtidas são muito diluídas, o que prejudica o contato de umas com as outras para que haja transferência de cargas. Quando conformadas em filmes, as NPs de P3HT misturadas às NPs de PC₆₁BM passaram a apresentar uma melhor supressão da luminescência, como mostra a Figura 64. No entanto, essa supressão ainda é inferior à apresentada pelos filmes de (P3HT:PC₆₁BM)NPs.

Figura 63: Espectros de PL das suspensões coloidais das NPs de P3HT (em preto), P3HT:PC₆₁BM (em vermelho) e P3HT@PC₆₁BM (em azul), bem como da mistura entre os coloides de NPs de P3HT e NPs de PC₆₁BM (em verde).



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Figura 64: Espectros de PL dos filmes das NPs de P3HT (em preto), P3HT:PC₆₁BM (em vermelho) e P3HT@PC₆₁BM (em azul), bem como da mistura entre os coloides de NPs de P3HT e NPs de PC₆₁BM (em verde).



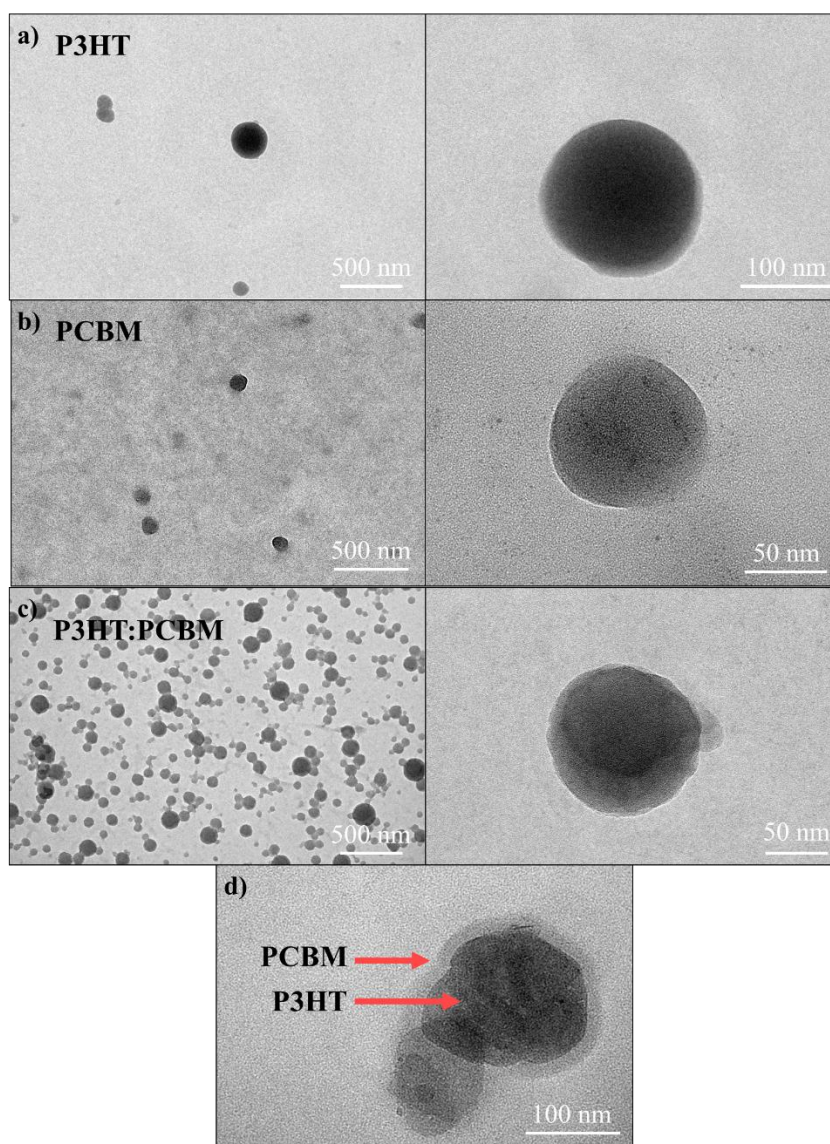
FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

5.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de MET das NPs nanoprecipitadas podem ser visualizadas na Figura 65. Nas imagens, é possível observar que as NPs não são perfeitamente

esféricas. As partículas com maior diâmetro apresentaram um tom mais escuro em relação às NPs menores, devido ao fato de as NPs maiores conterem maior quantidade de material, o que leva o feixe de elétrons a interagir com mais moléculas. Verificou-se também que as NPs apresentam diâmetros consistentes com os resultados das medidas de DLS.

Figura 65: Imagens de MET das NPs nanoprecipitadas de a) P3HT, b) PC₆₁BM, c) P3HT:PC₆₁BM e d) P3HT@PC₆₁BM.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Na Figura 65-d, é possível observar a formação da estrutura *core-shell* conforme esperado na síntese, na qual o material do interior (em tom mais escuro) é

o P3HT, enquanto o material externo (em tom mais claro) é o PC₆₁BM. Na MET, o contraste se dá a partir da espessura e da natureza da amostra observada²⁵⁰. Nesse caso, como o P3HT apresenta átomos de enxofre (S) em sua composição, os quais possuem número atômico maior ($Z = 16$), eles espalham menos o feixe de elétrons incidente, resultando em uma imagem mais escura em relação à porção correspondente ao PC₆₁BM. Além disso, nota-se que o núcleo de P3HT é mais espesso que a casca de PC₆₁BM.

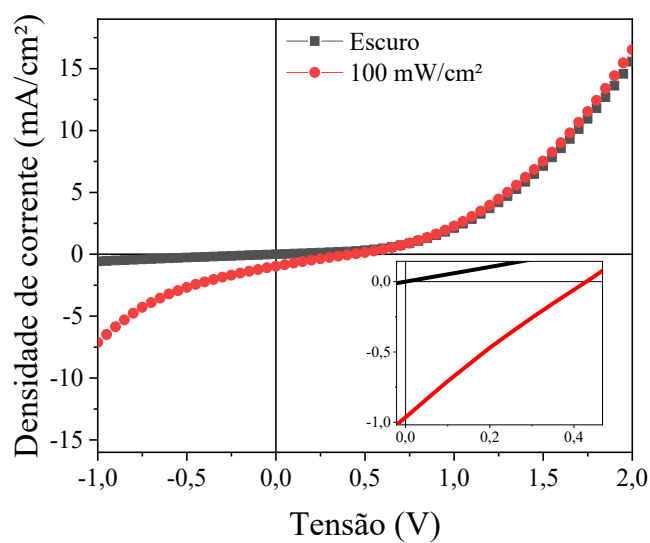
5.2.5. Curvas J-V

A Figura 66 mostra as curvas J-V do dispositivo cuja camada fotoativa é constituída pelo filme de NPs da blenda P3HT:PC₆₁BM, com estrutura ITO/PEDOT:PSS/(P3HT:PC₆₁BM)NP/Al, no escuro (em preto) e sob iluminação de 100 mW/cm² (em vermelho). Os efeitos de fotocondutividade e fotovoltaico foram observados para esse dispositivo, que apresentou $J_{SC} = 0,97$ mA/cm², $V_{OC} = 0,43$ V, $FF = 0,47$ e $\eta = 0,10\%$. A curva desse dispositivo sob iluminação também exibiu o formato de S, isto é, o dispositivo apresentou um aumento exponencial da corrente quando polarizado tanto no modo direto quanto no modo reverso.

Embora esse dispositivo tenha se apresentado menos eficiente que o dispositivo de referência, a ausência de surfactantes na síntese das NPs por nanoprecipitação fez com que a eficiência desse dispositivo fosse consideravelmente maior que aquela exibida pelo dispositivo feito com a camada de (P3HT:PC₆₁BM)NPs, com NPs sintetizadas via miniemulsão.

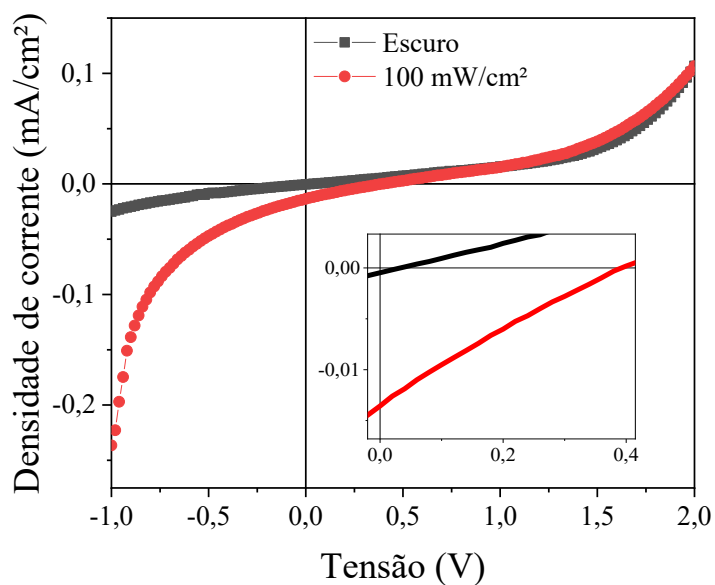
O filme fabricado a partir da mistura das suspensões coloidais de NPs de P3HT e NPs de PC₆₁BM foi inserido em um dispositivo com estrutura ITO/PEDOT:PSS/(P3HT+PC₆₁BM)NPs/Al e caracterizado a partir das curvas J-V no escuro e sob iluminação de 100 mW/cm², como mostra a Figura 67.

Figura 66: Curvas J-V para o dispositivo ITO/PEDOT:PSS/(P3HT:PC₆₁BM)NPs/Al no escuro e sob iluminação de 100 mW/cm².



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Figura 67: Curvas J-V para o dispositivo ITO/PEDOT:PSS/(P3HT+PC₆₁BM)NPs/Al no escuro e sob iluminação de 100 mW/cm²

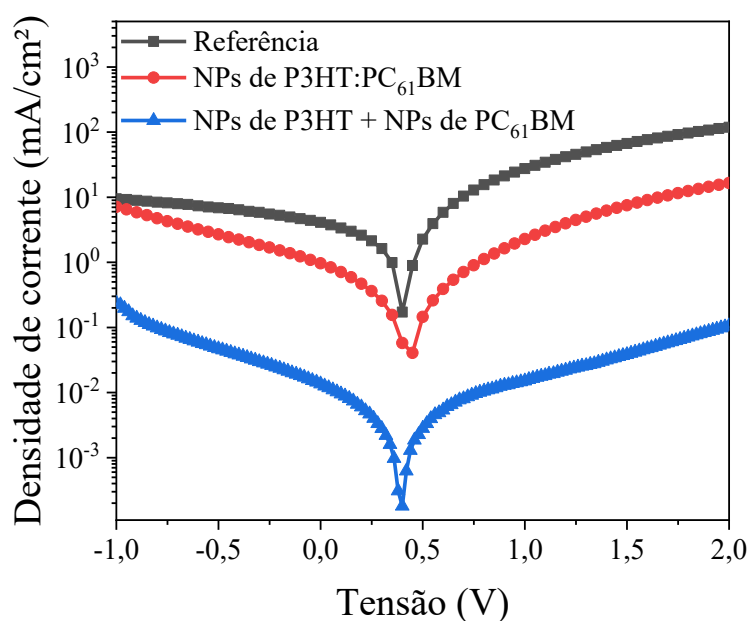


FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Assim como os demais dispositivos com camada fotoativa nanoparticulada, esse dispositivo também apresentou o comportamento de duplo diodo, porém, nesse caso, observa-se um aumento exponencial mais rápido da corrente quando o dispositivo está polarizado no modo reverso. O baixo crescimento da densidade de corrente quando o dispositivo está polarizado no modo direto juntamente com o formato de S apresentado pela curva característica J-V se dá pelo impedimento da transferência de elétrons entre o PC₆₁BM e o contato de Al, sugerindo que um bom contato não foi estabelecido entre os materiais²⁵¹.

A Figura 68 e a Tabela 7 mostram, para fins de comparação, os valores de V_{OC} , J_{SC} , FF e η , bem como os valores de R_S e R_P do circuito equivalente, calculados a partir da inclinação da reta tangente às curvas J-V nos pontos de V_{OC} (R_S) e J_{SC} (R_P), referentes aos dispositivos de referência, dispositivo com estrutura ITO/PEDOT:PSS/(P3HT:PC₆₁BM)NP/Al e dispositivo com estrutura ITO/PEDOT:PSS/(P3HT+PC₆₁BM)NP/Al.

Figura 68: Curvas do valor absoluto de densidade de corrente por tensão aplicada para os dispositivos: de referência ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Al (em preto), ITO/PEDOT:PSS/(P3HT:PC₆₁BM)NP/Al (em vermelho) e ITO/PEDOT:PSS/(P3HT+PC₆₁BM)NP/Al (em azul). As camadas nanoparticuladas foram produzidas a partir de NPs nanoprecipitadas.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

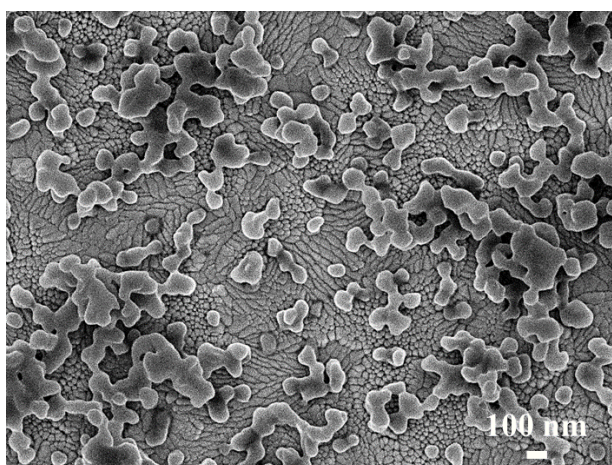
Um dos motivos pelos quais os dispositivos com camadas nanoparticuladas produzidas a partir de suspensões coloidais obtidas via nanoprecipitação não mostram altas eficiências de conversão é a qualidade e espessura dos filmes depositados. A Figura 69 mostra uma imagem de MEV de um filme de NPs da blenda P3HT:PC₆₁BM depositado pela técnica de *spray-coating*. Nessa imagem, é possível verificar um acúmulo de nanopartículas sobrepostas em algumas regiões, enquanto em outras regiões, observa-se ausência de NPs cobrindo o substrato. Essas imperfeições nos filmes podem ocasionar a perda de corrente, diminuindo a eficiência de conversão energética dos dispositivos OPVs.

Tabela 7: Valores de tensão de circuito aberto (V_{OC}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), fator de preenchimento (FF), eficiência de conversão (η), e os valores calculados para as resistências em série (R_S) e em paralelo (R_P) do circuito equivalente dos dispositivos de referência com camada fotoativa de P3HT:PC₆₁BM, de NPs da blenda P3HT:PC₆₁BM nanoprecipitadas da mistura de NPs de P3HT com NPs de PC₆₁BM nanoprecipitadas.

Camada fotoativa	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)	R_S ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_P(\Omega)$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
P3HT:PC ₆₁ BM	0,41	4,94	0,31	0,63	43,1	120,6
(P3HT:PC ₆₁ BM)NP	0,43	0,97	0,24	0,10	514,9	403,0
(P3HT+PC ₆₁ BM)NP	0,39	0,01	0,23	$9,0 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^4$	$2,1 \times 10^4$

FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Figura 69: Imagem obtida por MEV de uma parte do filme de NPs de P3HT:PC₆₁BM nanoprecipitadas depositado pelo método de *spray-coating* sobre substrato de ITO.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

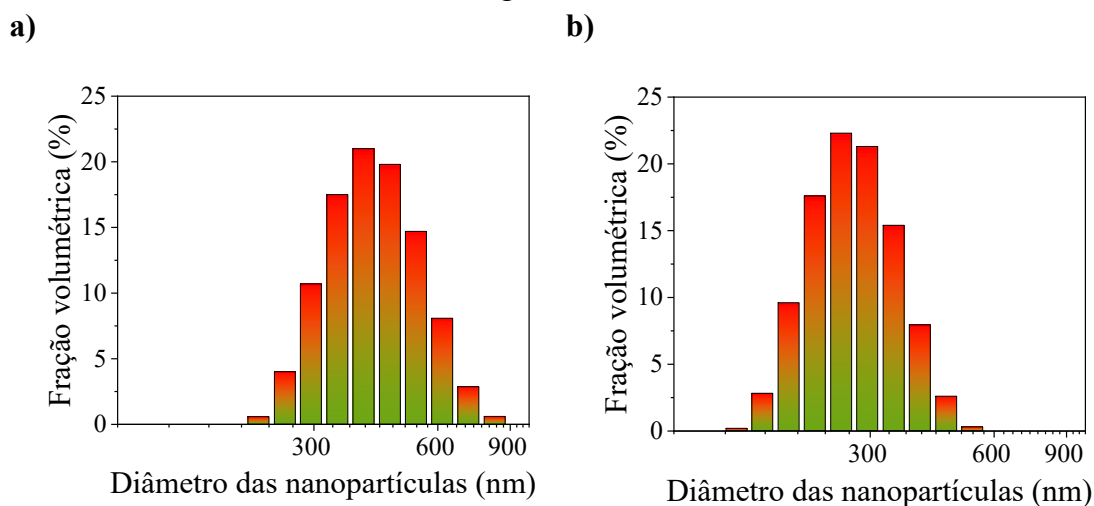
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES - NANOPARTÍCULAS DE SiO₂

Neste capítulo, serão apresentadas as caracterizações e as discussões acerca das NPs de SiO₂ e dos dispositivos nos quais elas foram inseridas.

6.1. ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS)

A distribuição de diâmetros das NPs de SiO₂ sintetizadas pelo método de Stöber está apresentada na Figura 70. Os resultados da caracterização das NPs de SiO₂ por DLS demonstraram que essas NPs são monodispersas. Os valores de diâmetro médio, moda dos diâmetros e IPd para as NPs sintetizadas com diferentes quantidades de isopropanol são mostrados na Tabela 8.

Figura 70: Distribuição do tamanho das NPs de SiO₂ sintetizadas pelo método de Stöber a partir de a) 0,09 e b) 0,13 mol de isopropanol. Diâmetros em escala logarítmica.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Tabela 8: Dados obtidos pela caracterização por DLS das NPs de SiO₂ sintetizadas a partir de diferentes quantidades de isopropanol.

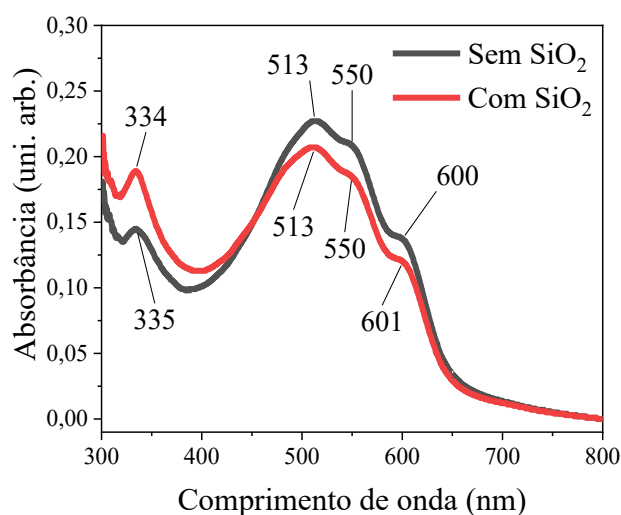
Volume de isopropanol (mol)	Moda dos diâmetros (nm)	Diâmetro médio (nm)	IPd
0,09	402,7	$(4,0 \pm 1,0) \times 10^2$	0,062
0,13	266,8	$(2,8 \pm 0,7) \times 10^2$	0,053

FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

6.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS

A Figura 71 mostra os espectros de absorção na região UV-Vis para os filmes de P3HT:PC₆₁BM sem e com NPs de SiO₂ com diâmetros de 266,8 nm inseridas em sua matriz. Comparando os espectros, observou-se uma pequena diminuição da intensidade de absorção de luz no filme que contém as NPs de SiO₂ na região entre 500 e 700 nm, que compreende os máximos de absorção relativos às transições do P3HT. Isso significa que a inserção de NPs transparentes a esses comprimentos de onda faz com que menos luz seja absorvida no volume total da camada, diminuindo a intensidade de absorção. No entanto, a intensidade de absorção no máximo que representa a transição do PC₆₁BM em 335 nm aumentou. O que ocorre nesse ponto é que as NPs de SiO₂ também apresentam absorção acentuada nessa região^{204, 252} e somando-se a contribuição do PC₆₁BM com a contribuição das NPs de SiO₂, observa-se o aumento dessa banda de absorção.

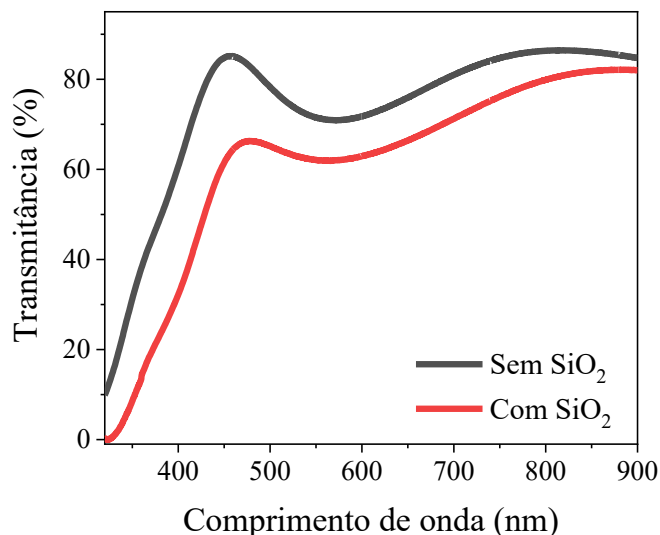
Figura 71: Espectros de absorção UV-Vis para filmes P3HT:PC₆₁BM sem NPs de SiO₂ (linha preta) e com NPs de SiO₂ inseridas em sua matriz.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

Essa mesma técnica foi utilizada para investigação da transmitância da monocamada de NPs de SiO₂ depositada sobre o substrato de vidro com ITO, e a comparação entre os espectros de transmitância dos substratos com ITO sem e com a monocamada de NPs é mostrada na Figura 72.

Figura 72: Espectro de transmitância óptica do substrato de vidro revestido com ITO (em preto) e substrato de vidro/ITO revestido de monocamada de NPs de sílica (em vermelho).



FONTE: Traduzido e adaptado de Faraco e colaboradores (2021)²⁰⁴

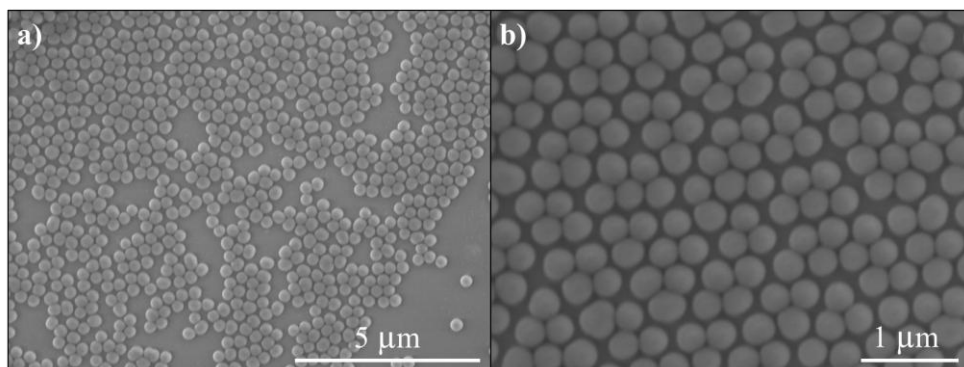
O substrato de vidro/ITO com monocamada de SiO₂ apresentou transmitância nas regiões do visível (550 nm) e do infravermelho próximo (900 nm) de 62% e 82%, respectivamente. A monocamada de NPs de SiO₂ reduziu a transmitância do substrato de vidro com ITO em apenas 10% para a região do visível e 3% para a região do infravermelho, demonstrando potencial aplicação em dispositivos conversores de radiação na região do infravermelho próximo.

6.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens obtidas por MEV das NPs de SiO₂ sintetizadas com 0,13 mol de isopropanol são mostradas na Figura 73. Em ambas as imagens, é possível observar que as NPs de SiO₂ possuem diâmetros compatíveis com os obtidos por DLS, com formatos quase esféricos. Para as NPs de maior diâmetro, como as NPs de SiO₂ apresentadas neste trabalho (diâmetros de 266,8 nm), o formato não esférico de algumas das partículas das NPs acarreta uma superfície irregular. Essa irregularidade no formato das NPs de SiO₂ é de interesse para a aplicação em dispositivos conversores de luz, uma vez que, além de culminar no espalhamento da luz em mais direções²⁵³, haverá também um aumento das subseqüentes reflexões dentro das NPs, aumentando ainda mais o

efeito de aprisionamento da luz e, conseqüentemente, acarretando um possível aumento da eficiência dos dispositivos^{90,91}.

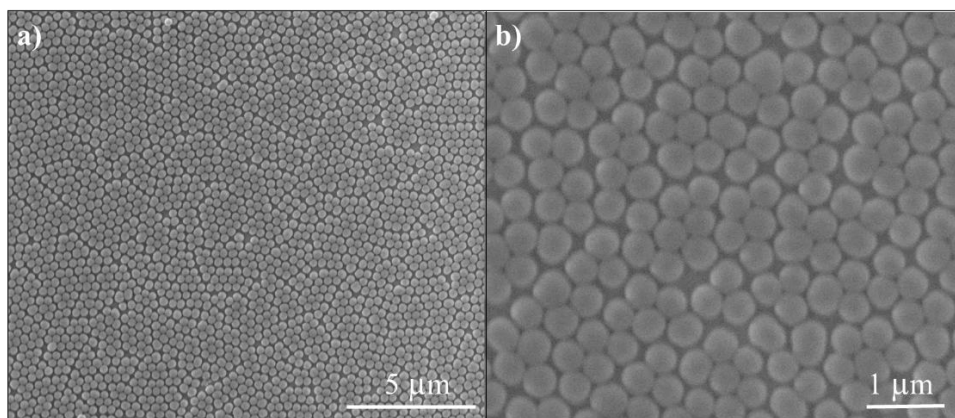
Figura 73: Imagens de MEV, com aumento de a) 8000 e b) 30.000 vezes, das NPs de SiO₂ sintetizadas pelo método de Stöber a partir de 0,13 mol de isopropanol.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

As NPs de SiO₂ obtidas com 0,09 mol de isopropanol (diâmetros de 402,7 nm) depositadas em substratos de vidro recobertos com filme de ITO formaram uma monocamada muito homogênea, com grande cobertura de superfície e uma periodicidade 2D. Essa monocamada apresentou uma estrutura hexagonal ordenada, composta por sete NPs: seis NPs nos vértices do hexágono e uma localizada no centro do hexágono, como se pode verificar na Figura 74.

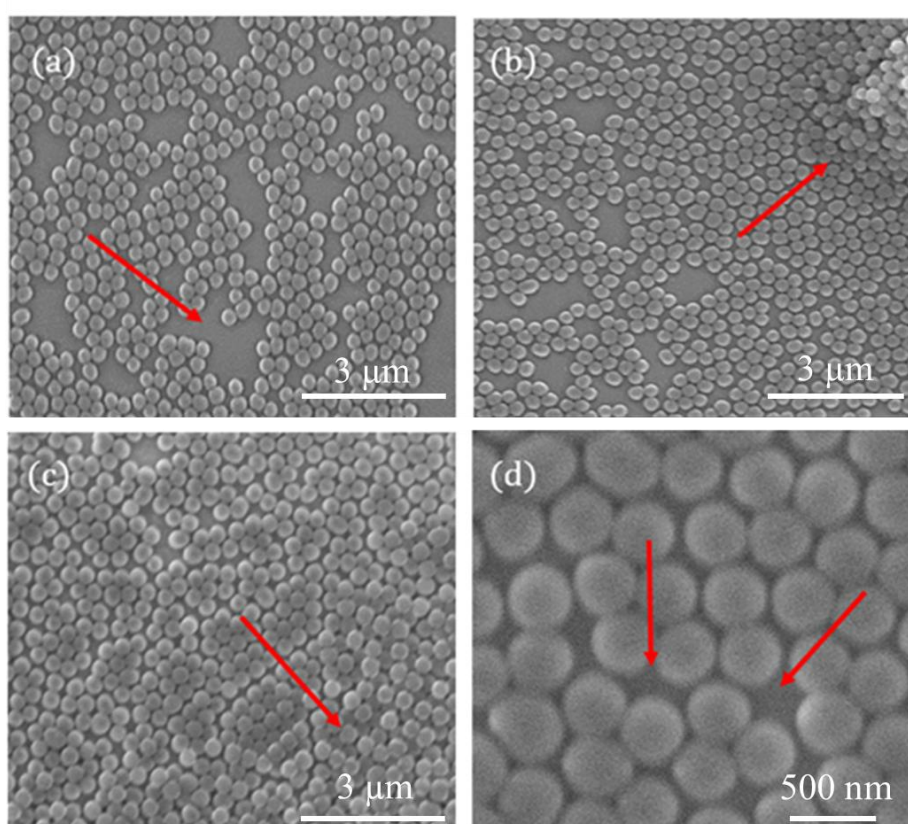
Figura 74: Imagens de MEV das NPs de SiO₂ sintetizadas pelo método de Stöber a partir de 0,09 mol de isopropanol, com aumento de a) 8000 e b) 30.000 vezes:



FONTE: Adaptado de Faraco e colaboradores (2021)²⁰⁴.

Embora a cobertura tenha se apresentado bastante uniforme, ela ainda apresentou alguns pequenos defeitos nas bordas da monocamada, tais como algumas regiões descobertas (Figura 75-a), aglomerados de NPs (Figura 75-b) e formação de múltiplas camadas (Figura 75-c). Além desses defeitos, ao longo da monocamada foram observados alguns defeitos lineares e vacâncias (Figura 75-d), que podem ser atribuídos às diferenças nos tamanhos das NPs e à rugosidade inerente ao filme ITO.

Figura 75: Imagens de MEV mostrando os defeitos apresentados nas monocamadas de NPs de SiO_2 , tais como a) regiões do substrato descobertas, b) aglomerados de NPs, c) formação de múltiplas camadas e d) defeitos lineares e vacâncias.



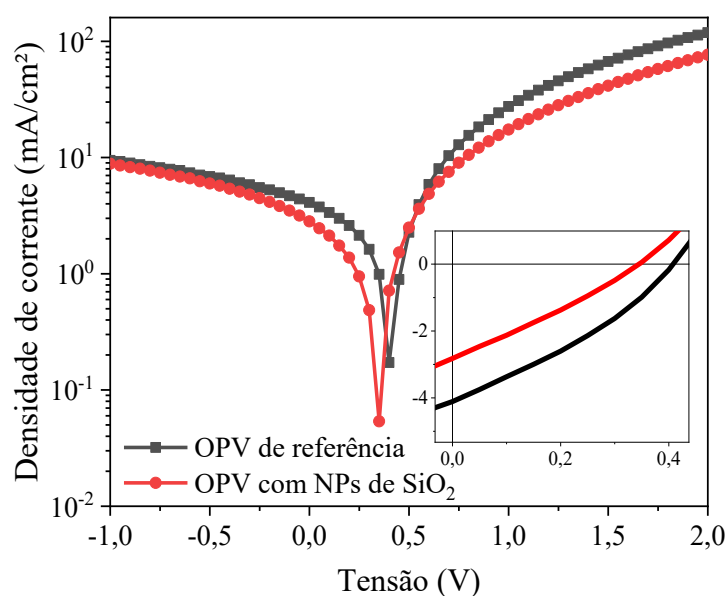
FONTE: Faraco e colaboradores (2021)²⁰⁴.

6.4. CURVAS J-V

A Figura 76 apresenta a comparação entre as curvas J-V do dispositivo de referência e do dispositivo contendo NPs de SiO_2 inseridas na matriz da camada fotoativa. Embora fosse esperado que as NPs dielétricas aumentassem a eficiência dos dispositivos por meio do aprisionamento da luz por espalhamento, o que se observou foi o oposto. Com a inserção das NPs, notou-se uma diminuição em todos os parâmetros

obtidos pela caracterização elétrica do dispositivo em relação ao dispositivo de referência. Na curva do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM:(SiO₂)NP/Al (em vermelho) da Figura 76, observou-se não apenas uma pequena redução no valor de V_{OC} em relação à curva do dispositivo de referência ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Al, mas também uma leve diminuição da inclinação da curva ao passar pelo valor de V_{OC} , o que indica um aumento na resistência em série no circuito equivalente do dispositivo. A resistência em série leva em consideração a resistividade de cada um dos materiais que compõem o dispositivo OPV e, como as NPs de SiO₂ são isolantes, é possível que a alta concentração, bem como o diâmetro relativamente grande das NPs, tenha afetado negativamente a condutividade da camada fotoativa.

Figura 76: Curvas do valor absoluto de densidade de corrente por tensão aplicada para os dispositivos ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Al (em preto) e ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM:(SiO₂)NP/Al (em vermelho). No interior do gráfico, o quarto quadrante da curva J-V para ambos os dispositivos é mostrado.



FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

É possível que a concentração escolhida de NPs de SiO₂ tenha sido alta o suficiente para que a camada fotoativa se tornasse mais isolante, já que um grande volume de P3HT:PC₆₁BM foi substituído por um material dielétrico. De maneira similar, o diâmetro das NPs de SiO₂ sintetizadas neste trabalho também pode ter sido grande o suficiente para que, em vez de aumentar a eficiência do dispositivo (por meio

do espalhamento de luz), tenha se comportado como um defeito na matriz da blenda dos materiais que compõem a camada fotoativa, prejudicando a transferência de cargas entre o material doador e aceitador e, conseqüentemente, afetando a eficiência do dispositivo. Embora o espectro de absorção na região do UV-Vis não tenha mostrado uma diminuição expressiva das intensidades de absorção nos filmes de P3HT:PC₆₁BM com NPs de SiO₂ inseridas em sua matriz, o impacto da introdução dessas NPs na eficiência de conversão energética foi bastante significativo, como mostrado na Tabela 9.

Tabela 9: Valores de tensão de circuito aberto (V_{OC}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), fator de preenchimento (FF), eficiência de conversão (η) e os valores calculados para as resistências em série (R_S) e em paralelo (R_P) do circuito equivalente, referentes ao dispositivo de referência com camada fotoativa de P3HT:PC₆₁BM e ao dispositivo com NPs de SiO₂ inseridas na matriz da camada fotoativa de P3HT:PC₆₁BM.

Camada fotoativa	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)	R_S ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_P(\Omega)$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
P3HT:PC ₆₁ BM	0,41	4,94	0,31	0,63	43,1	120,6
P3HT:PC ₆₁ BM:(SiO ₂)NP	0,35	2,82	0,28	0,28	86,6	138,5

FONTE: Elaborado pela própria autora (2022).

7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Na primeira parte do trabalho, focou-se na produção e caracterização de NPs sintetizadas a partir do P3HT e do PC₆₁BM com o intuito de aplicá-las em dispositivos conversores de luz. O principal interesse da síntese dessas NPs é diminuir o uso de solventes que não são favoráveis ao meio ambiente, tais como os solventes halogenados, a partir da produção de suspensões coloidais em água. Além disso, a síntese dessas NPs ainda exibe a vantagem de permitir uma pré-organização dos materiais antes de serem conformados em filmes para aplicação em dispositivos.

Pelo método de miniemulsão, foram fabricadas NPs de P3HT, PC₆₁BM e P3HT:PC₆₁BM utilizando dois surfactantes diferentes, o CTAB e o SDS. Por nanoprecipitação, foram sintetizadas NPs de P3HT, PC₆₁BM, P3HT:PC₆₁BM e NPs do tipo *core-shell* P3HT@PC₆₁BM, sendo essa uma rota que não requer o uso de surfactante. Embora a nanoprecipitação não requeira surfactantes, a miniemulsão resultou em suspensões coloidais bem mais concentradas, o que facilita bastante a disposição das NPs em filmes. As NPs orgânicas aqui apresentadas são de interesse para aplicações biológicas, pois além de estarem em suspensão coloidal em meios não-tóxicos, o diâmetro dessas NPs, mensurado por DLS e que varia entre 159 e 312 nm, permite que elas sejam aplicadas sobre tecidos biológicos sem que sejam rapidamente absorvidas pelas células.

Os espectros de absorção na região UV-Vis mostraram que as NPs absorvem em boa parte do espectro visível e, para as NPs contendo P3HT, a espectroscopia de PL demonstrou a transferência de carga entre o P3HT (doador de elétrons) e o PC₆₁BM (aceitador de elétrons). Dessa forma, observamos que as conformações que melhor exibem a transferência de cargas entre material doador e aceitador foram as NPs da blenda P3HT:PC₆₁BM por miniemulsão utilizando tanto SDS quanto CTAB como surfactantes, NPs da blenda P3HT:PC₆₁BM nanoprecipitadas e NPs de P3HT@PC₆₁BM. Embora as misturas entre NPs de P3HT e NPs de PC₆₁BM sintetizadas por ambos os métodos mostrem alguma supressão de luminescência em filme, essa supressão ainda não foi tão efetiva quanto a exibida pelas demais NPs que contêm ambos os materiais. Praticamente nenhuma supressão de luminescência foi verificada na mistura entre os coloides contendo NPs de P3HT e NPs de PC₆₁BM por ambos os métodos.

Algumas dificuldades foram encontradas para se depositar as NPs orgânicas em filmes finos, sendo que os métodos de deposição utilizados neste trabalho (LbL assistida por *spin-coating* para as NPs obtidas por miniemulsão e *spray-coating* para as NPs obtidas via

nanoprecipitação) são alternativos àqueles já descritos na literatura. Os dispositivos OPVs utilizando-se as NPs orgânicas como camada fotoativa apresentaram eficiência de conversão energética bastante inferior ao dispositivo de referência, que possui um filme de P3HT:PC₆₁BM como camada ativa. Esse efeito pode ter sido causado pela presença dos surfactantes nas amostras sintetizadas por miniemulsão e pela qualidade dos filmes de NPs depositados. Por outro lado, o melhor resultado para as células OPVs com camada ativa nanoparticulada foi obtido no dispositivo em que se inseriu um filme das NPs da blenda P3HT:PC₆₁BM sintetizadas por nanoprecipitação, que apresentou eficiência de conversão energética da mesma ordem de grandeza que a eficiência do dispositivo de referência. Isso sugere que a presença de surfactantes no filme pode piorar a fotogeração de corrente, além de demonstrar que a conformação dos materiais dentro das NPs nanoprecipitadas é melhor em termos de dissociação dos éxcitons do que a conformação exibida pelas NPs obtidas via miniemulsão. Ademais, isso demonstra que a técnica de *spray-coating* é adequada para a confecção de dispositivos com camadas nanoparticuladas de P3HT:PC₆₁BM, técnica que pode ser ainda aprimorada para aplicação em escala industrial. Dispositivos com NPs de P3HT@PC₆₁BM não foram fabricados devido à enorme dificuldade em se depositar suspensões extremamente diluídas em filmes finos. No entanto, essa conformação de NP, com um núcleo de P3HT envolvido em uma camada de PC₆₁BM, é de interesse para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, já que essa conformação garante um melhor contato entre o material aceitador (na parte externa da NP) e o eletrodo que coleta os elétrons.

Para melhorar a eficiência dos dispositivos que apresentaram baixo desempenho, é necessário melhorar a deposição dos filmes nanoparticulados e estudar a utilização de eletrodos metálicos alternativos que sejam melhor compatíveis com os níveis energéticos do PC₆₁BM, ou mesmo a inserção de uma ETL nesses dispositivos. Ainda assim, o resultado obtido foi satisfatório para um dispositivo que não utiliza solventes tóxicos em sua produção e mostra que as NPs sintetizadas neste trabalho podem ser aplicadas, por exemplo, em implantes subretinianos, dada a eficiência de conversão energética apresentada.

Todas as rotas de síntese apresentadas neste trabalho são altamente reprodutíveis e tanto as rotas de síntese quanto os métodos de deposição apresentam baixo custo. Os resultados aqui apresentados acerca da síntese de NPs puramente orgânicas aplicadas como camada fotoativa em dispositivos OPVs são pioneiros em âmbito nacional.

Num segundo foco do trabalho, estudou-se a inserção de NPs de SiO₂ tanto como uma monocamada sobre o eletrodo de ITO quanto dispersas na matriz de filmes finos de P3HT:PC₆₁BM. O propósito era de melhorar a eficiência dos dispositivos a partir do efeito

de aprisionamento da luz, aumentando seu caminho óptico pelo dispositivo e promovendo uma maior geração de éxcitons. As NPs sintetizadas aqui pelo método de Stöber neste trabalho apresentaram diâmetros de 266,8 e 402,7 nm. Por serem ligeiramente menores que a espessura do filme da camada fotoativa (300 nm), as NPs menores foram inseridas na camada fotoativa, enquanto as maiores foram utilizadas na confecção da monocamada. A síntese das NPs de SiO₂ pelo método de Stöber utilizando as quantidades de reagentes descritas neste trabalho se mostrou bastante reprodutível em termos de tamanho de partícula. As imagens de MEV mostraram que as partículas são quase esféricas, sendo que o fato de não serem perfeitamente esféricas faz com que o efeito de espalhamento da luz seja mais bem aproveitado, o que é de interesse para a aplicação desejada neste trabalho. No entanto, o espectro de absorção UV-Vis apresentou uma pequena diminuição da intensidade de absorção na região visível e as curvas J-V indicaram uma diminuição da eficiência de conversão energética do dispositivo, ao contrário do que era esperado. Conclui-se, então, que o ajuste do diâmetro das NPs de SiO₂ bem como da concentração dessas NPs inseridas no filme de P3HT:PC₆₁BM é fator fundamental para que as NPs de SiO₂ cumpram a função esperada quando essa investigação foi proposta.

Foi possível confeccionar uma monocamada de NPs de SiO₂ que se apresenta bastante uniforme ao longo do substrato. Como perspectivas futuras de trabalho, pretende-se depositar uma nova camada de ITO via pulverização catódica sobre as NPs de SiO₂ a fim de se confeccionar um eletrodo semitransparente funcionalizado para que, por fim, possa ser aplicado em dispositivos conversores de luz.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Our World in Data, 2019. Disponível em <<https://ourworldindata.org/energy-production-consumption>>. Acessado em 24 de novembro de 2021.
- ² RASHID, M. H. Electric Renewable Energy Systems. Elsevier, 2015.
- ³ GÜR, T. M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage. *Energy & Environmental Science*, v. 11, n. 10, p. 2696-2767, 2018.
- ⁴ BECQUEREL, M. E. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, v. 9, p. 561-567, 1839.
- ⁵ GREEN, M. A. Photovoltaics: coming of age. In: *IEEE Conference on Photovoltaic Specialists*. IEEE, p. 1-8, 1990.
- ⁶ ADAMS, W. G.; DAY, R. E. V. The action of light on selenium. *Proceedings of the Royal Society of London*, v. 25, n. 171-178, p. 113-117, 1877.
- ⁷ GREEN, M. A. et al. Very high efficiency silicon solar cells-science and technology. *IEEE Transactions on electron devices*, v. 46, n. 10, p. 1940-1947, 1999.
- ⁸ PHILIPPS, S. Photovoltaics Report, 2020. Fraunhofer ISE. Disponível em: <<https://www.ise.fraunhofer.de/en/publications/studies/photovoltaics-report.html>>. Acessado em 7 de dez. 2021.
- ⁹ WERNER, J. H. Second and Third Generation Photovoltaics -Dreams and Reality. *Advances in Solid State Physics*, Springer, p. 51-66, 2004.
- ¹⁰ DYNDAL, K.; SANETRA, J.; MARSZALEK, K. W. Study of the second-generation of CdTe and CIGS thin film PV modules under natural sunlight conditions. 2021.
- ¹¹ LITTLE, R. G.; NOWLAN, Michael J. Crystalline silicon photovoltaics: the hurdle for thin films. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 5, n. 5, p. 309-315, 1997.
- ¹² IQBAL, M. A. et al. Materials for Photovoltaics: Overview, Generations, Recent Advancements and Future Prospects. *Thin Films Photovoltaics*, v. 5, 2022.
- ¹³ SU, Y. -W.; LAN, S. -C.; WEI, K.-H. Organic photovoltaics. *Materials Today*, v. 15, n. 12, p. 554-562, 2012.
- ¹⁴ HEEGER, A. J. 25th anniversary article: bulk heterojunction solar cells: understanding the mechanism of operation. *Advanced Materials*, v. 26, n. 1, p. 10-28, 2014.

- ¹⁵ FRAAS, L. M.; PARTAIN, L. D. Solar cells and their applications. John Wiley & Sons, 2010.
- ¹⁶ SO, F. (Ed.). Organic electronics: materials, processing, devices and applications. CRC press, 2009.
- ¹⁷ ALLISON, T. C.; COSKUNER, O.; GONZÁLEZ, C. A. (Ed.). Metallic Systems: A Quantum Chemist's Perspective. CRC Press, 2011.
- ¹⁸ JOSEPH, S. et al. Theoretical Study on Tuning Band Gap and Electronic Properties of Atomically Thin Nanostructured MoS₂/Metal Cluster Heterostructures. ACS omega, v. 6, n. 10, p. 6623-6628, 2021.
- ¹⁹ MURPHY, J. P. Novel Hybrid Perovskite Composites and Microstructures: Synthesis and Characterization. 2018. Tese de Doutorado. Montana Tech of The University of Montana.
- ²⁰ HILL, I. G. et al. Charge-separation energy in films of π -conjugated organic molecules. Chemical Physics Letters, v. 327, n. 3-4, p. 181-188, 2000.
- ²¹ POCHETTINO, A. Sul comportamento foto-elettrico dell'antracene. Atti della Reale Accademia Nazionale dei Lincei, Rendiconti della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, v. 15, p. 355, 1906.
- ²² SPANGGAARD, H.; KREBS, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 83, n. 2-3, p. 125-146, 2004.
- ²³ TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. Applied Physics Letters, v. 48, p. 183, 1986.
- ²⁴ CUI, Y. et al. Single-Junction Organic Photovoltaic Cell with 19% Efficiency. Advanced Materials, v. 33, n. 41, p. 2102420, 2021.
- ²⁵ BI, P. et al. Reduced non-radiative charge recombination enables organic photovoltaic cell approaching 19% efficiency. Joule, v. 5, n. 9, p. 2408-2419, 2021.
- ²⁶ NELSON, J. Organic photovoltaic films. Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 6, n. 1, p. 87-95, 2002.
- ²⁷ RAFIQUE, S. et al. Fundamentals of bulk heterojunction organic solar cells: An overview of stability/degradation issues and strategies for improvement. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 84, p. 43-53, 2018.
- ²⁸ BRABEC, C. J. Organic photovoltaics: technology and market. Solar energy materials and solar cells, v. 83, n. 2-3, p. 273-292, 2004.

- ²⁹ MATEKER, W. R.; MCGEHEE, M. D. Progress in understanding degradation mechanisms and improving stability in organic photovoltaics. *Advanced materials*, v. 29, n. 10, p. 1603940, 2017.
- ³⁰ SUTHERLAND, L. J.; WEERASINGHE, H. C.; SIMON, G. P. A Review on Emerging Barrier Materials and Encapsulation Strategies for Flexible Perovskite and Organic Photovoltaics. *Advanced Energy Materials*, v. 11, n. 34, p. 2101383, 2021.
- ³¹ PLANES, E. et al. Encapsulation Effect on Performance and Stability of Organic Solar Cells. *Advanced Materials Interfaces*, v. 7, n. 15, p. 2000293, 2020.
- ³² BURLINGAME, Q. et al. Reliability of small molecule organic photovoltaics with electron-filtering compound buffer layers. *Advanced Energy Materials*, v. 6, n. 21, p. 1601094, 2016.
- ³³ BURLINGAME, Q. et al. Intrinsically stable organic solar cells under high-intensity illumination. *Nature*, v. 573, n. 7774, p. 394-397, 2019.
- ³⁴ KREBS, Frederik C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar energy materials and solar cells*, v. 93, n. 4, p. 394-412, 2009.
- ³⁵ NIEUWENDAAL, R. C. et al. Measuring Domain Sizes and Compositional Heterogeneities in P3HT-PCBM Bulk Heterojunction Thin Films with ¹H Spin Diffusion NMR Spectroscopy. *Advanced Functional Materials*, v. 22, n. 6, p. 1255-1266, 2012.
- ³⁶ HE, Z. et al. Simultaneous spin-coating and solvent annealing: manipulating the active layer morphology to a power conversion efficiency of 9.6% in polymer solar cells. *Materials Horizons*, v. 2, n. 6, p. 592-597, 2015.
- ³⁷ FU, H. et al. A generally applicable approach using sequential deposition to enable highly efficient organic solar cells. *Small Methods*, v. 4, n. 12, p. 2000687, 2020.
- ³⁸ SAMPAIO, P. G. V. et al. Overview of printing and coating techniques in the production of organic photovoltaic cells. *International Journal of Energy Research*, v. 44, n. 13, p. 9912-9931, 2020.
- ³⁹ VAK, D. et al. Optically monitored spray coating system for the controlled deposition of the photoactive layer in organic solar cells. *Applied Physics Letters*, v. 106, n. 3, p. 7_1, 2015.
- ⁴⁰ COLELLA, S. et al. Spray coating fabrication of organic solar cells bypassing the limit of orthogonal solvents. *Applied Physics Letters*, v. 102, n. 20, p. 98_1, 2013.
- ⁴¹ NIE, W. et al. Exploring spray-coating techniques for organic solar cell applications. *International Journal of Photoenergy*, v. 2012, 2012.

- ⁴² AZIZ, F.; ISMAIL, A. F. Spray coating methods for polymer solar cells fabrication: A review. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 39, p. 416-425, 2015.
- ⁴³ SØNDERGAARD, R. R.; HÖSEL, M.; KREBS, F. C. Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 51, n. 1, p. 16-34, 2013.
- ⁴⁴ ZHU, C. et al. Spin-coated 10.46% and blade-coated 9.52% of ternary semitransparent organic solar cells with 26.56% average visible transmittance. *Solar Energy*, v. 204, p. 660-666, 2020.
- ⁴⁵ KREBS, F. C.; FYENBO, J.; JØRGENSEN, M. Product integration of compact roll-to-roll processed polymer solar cell modules: methods and manufacture using flexographic printing, slot-die coating and rotary screen printing. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, n. 41, p. 8994-9001, 2010.
- ⁴⁶ CHATURVEDI, N. et al. All Slot-Die Coated Non-Fullerene Organic Solar Cells with PCE 11%. *Advanced Functional Materials*, v. 31, n. 14, p. 2009996, 2021.
- ⁴⁷ EGGENHUISEN, T. M. et al. High efficiency, fully inkjet printed organic solar cells with freedom of design. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, n. 14, p. 7255-7262, 2015.
- ⁴⁸ VOHRA, V. et al. A comparative study of low-cost coating processes for green & sustainable organic solar cell active layer manufacturing. *Optical Materials: X*, v. 13, p. 100127, 2022.
- ⁴⁹ ZHANG, L. et al. Blade-cast nonfullerene organic solar cells in air with excellent morphology, efficiency, and stability. *Advanced Materials*, v. 30, n. 22, p. 1800343, 2018.
- ⁵⁰ ZHAO, W. et al. Environmentally friendly solvent-processed organic solar cells that are highly efficient and adaptable for the blade-coating method. *Advanced Materials*, v. 30, n. 4, p. 1704837, 2018.
- ⁵¹ CUI, Y. et al. Organic photovoltaic cell with 17% efficiency and superior processability. *National Science Review*, v. 7, n. 7, p. 1239-1246, 2020.
- ⁵² SCHARBER, M. C.; SARICIFTCI, N. S.. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Progress in polymer science*, v. 38, n. 12, p. 1929-1940, 2013.
- ⁵³ KREBS, F. C. et al. 25th Anniversary article: rise to power—OPV-based solar parks. *Advanced Materials*, v. 26, n. 1, p. 29-39, 2014.
- ⁵⁴ JOHNSON, B.; KENDRICK, M. J.; OSTROVERKHOVA, O. Charge carrier dynamics in organic semiconductors and their donor-acceptor composites: numerical modeling of time-resolved photocurrent. *Journal of Applied Physics*, v. 114, n. 9, p. 094508, 2013.

- ⁵⁵ WAN, Xiangjian et al. Acceptor–donor–acceptor type molecules for high performance organic photovoltaics—chemistry and mechanism. *Chemical Society Reviews*, v. 49, n. 9, p. 2828-2842, 2020.
- ⁵⁶ LEE, K. H. et al. Morphology of all-solution-processed “bilayer” organic solar cells. *Advanced Materials*, v. 23, n. 6, p. 766-770, 2011.
- ⁵⁷ MIKHENKO, O. V.; BLOM, P. W. M.; NGUYEN, T.-Q. Exciton diffusion in organic semiconductors. *Energy & Environmental Science*, v. 8, n. 7, p. 1867-1888, 2015.
- ⁵⁸ DEIBEL, C.; DYAKONOV, V. Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. *Reports on Progress in Physics*, v. 73, n. 9, p. 096401, 2010.
- ⁵⁹ WINDER, C.; SARICIFTCI, N. S. Low bandgap polymers for photon harvesting in bulk heterojunction solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, v. 14, n. 7, p. 1077-1086, 2004.
- ⁶⁰ SARICIFTCI, N. S. et al. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*, v. 258, n. 5087, p. 1474-1476, 1992.
- ⁶¹ YU, G. et al. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, v. 270, n. 5243, p. 1789-1791, 1995.
- ⁶² SHAHEEN, Sean E. et al. 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Applied Physics Letters*, v. 78, n. 6, p. 841-843, 2001.
- ⁶³ KIM, Y., COOK, S., TULADHAR, S. et al. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells. *Nature Materials*, v. 5, p. 197–203, 2006.
- ⁶⁴ LIAO, Sih-Hao et al. Fullerene derivative-doped zinc oxide nanofilm as the cathode of inverted polymer solar cells with low-bandgap polymer (PTB7-Th) for high performance. *Advanced materials*, v. 25, n. 34, p. 4766-4771, 2013.
- ⁶⁵ HE, Zhicai et al. Single-junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage. *Nature Photonics*, v. 9, n. 3, p. 174-179, 2015.
- ⁶⁶ LIU, Y. et al. Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells. *Nature communications*, v. 5, n. 1, p. 1-8, 2014.
- ⁶⁷ LI, S. et al. Energy-level modulation of small-molecule electron acceptors to achieve over 12% efficiency in polymer solar cells. *Advanced Materials*, v. 28, n. 42, p. 9423-9429, 2016.
- ⁶⁸ CHEN, W. et al. A perylene diimide (PDI)-based small molecule with tetrahedral configuration as a non-fullerene acceptor for organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 3, n. 18, p. 4698-4705, 2015.

- ⁶⁹ LI, Y. et al. High efficiency near-infrared and semitransparent non-fullerene acceptor organic photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, v. 139, n. 47, p. 17114-17119, 2017.
- ⁷⁰ CHENG, P. et al. Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors. *Nature Photonics*, v. 12, n. 3, p. 131-142, 2018.
- ⁷¹ KOCAK, G.; GEDEFAW, D.; ANDERSSON, M. R. Optimizing polymer solar cells using non-halogenated solvent blends. *Polymers*, v. 11, n. 3, p. 544, 2019.
- ⁷² ZHANG, S. et al. Green-solvent-processable organic solar cells. *Materials Today*, v. 19, n. 9, p. 533-543, 2016.
- ⁷³ JOSHI, D. R.; ADHIKARI, N. An overview on common organic solvents and their toxicity. *Journal of Pharmaceutical Research International*, v. 28, n. 3, p. 1-18, 2019.
- ⁷⁴ PRAT, D.; HAYLER, J.; WELLS, A. A survey of solvent selection guides. *Green Chemistry*, v. 16, n. 10, p. 4546-4551, 2014.
- ⁷⁵ MCDOWELL, C.; BAZAN, G. C. Organic solar cells processed from green solvents. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 5, p. 49-54, 2017.
- ⁷⁶ ZHAO, J. et al. Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents. *Nature Energy*, v. 1, n. 2, p. 1-7, 2016.
- ⁷⁷ FAN, B. et al. Optimisation of processing solvent and molecular weight for the production of green-solvent-processed all-polymer solar cells with a power conversion efficiency over 9%. *Energy & Environmental Science*, v. 10, n. 5, p. 1243-1251, 2017.
- ⁷⁸ YU, G. et al. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, v. 270, n. 5243, p. 1789-1791, 1995.
- ⁷⁹ SHAHEEN, S. E. et al. 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Applied Physics Letters*, v. 78, n. 6, p. 841-843, 2001.
- ⁸⁰ ARIAS, A. C. et al. Photovoltaic performance and morphology of polyfluorene blends: a combined microscopic and photovoltaic investigation. *Macromolecules*, v. 34, n. 17, p. 6005-6013, 2001.
- ⁸¹ KIETZKE, T. et al. Novel approaches to polymer blends based on polymer nanoparticles. *Nature materials*, v. 2, n. 6, p. 408-412, 2003.
- ⁸² SAXENA, Shailendra K. et al. Current advances in nanotechnology and medicine. In: *NanoBioMedicine*. Springer, Singapore, 2020. p. 3-16.
- ⁸³ SALATA, O. V. Applications of nanoparticles in biology and medicine. *Journal of nanobiotechnology*, v. 2, n. 1, p. 1-6, 2004.

- ⁸⁴ MURTHY, S. K. Nanoparticles in modern medicine: state of the art and future challenges. *International journal of nanomedicine*, v. 2, n. 2, p. 129, 2007.
- ⁸⁵ JEEVANANDAM, J. et al. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein journal of nanotechnology*, v. 9, n. 1, p. 1050-1074, 2018.
- ⁸⁶ SANITÀ, G.; CARRESE, B.; LAMBERTI, A.. Nanoparticle surface functionalization: How to improve biocompatibility and cellular internalization. *Frontiers in Molecular Biosciences*, p. 381, 2020.
- ⁸⁷ STRATAKIS, Emmanuel; KYMAKIS, Emmanuel. Nanoparticle-based plasmonic organic photovoltaic devices. *Materials Today*, v. 16, n. 4, p. 133-146, 2013.
- ⁸⁸ GOLLU, S. R. et al. Incorporation of SiO₂ dielectric nanoparticles for performance enhancement in P3HT: PCBM inverted organic solar cells. *Organic Electronics*, v. 24, p. 43-50, 2015.
- ⁸⁹ PARK, Y. et al. PEDOT: PSS with embedded TiO₂ nanoparticles as light trapping electrode for organic photovoltaics. *Applied Physics Letters*, v. 108, n. 25, p. 253302, 2016.
- ⁹⁰ FURASOVA, A. et al. Resonant silicon nanoparticles for enhanced light harvesting in halide perovskite solar cells. *Advanced Optical Materials*, v. 6, n. 21, p. 1800576, 2018.
- ⁹¹ NUNOMURA, S. et al. Mie scattering enhanced near-infrared light response of thin-film silicon solar cells. *Applied Physics Letters*, v. 97, n. 6, p. 063507, 2010.
- ⁹² GRANDIDIER, J. et al. Thin-Film Solar Cells: Light Absorption Enhancement in Thin-Film Solar Cells Using Whispering Gallery Modes in Dielectric Nanospheres (*Adv. Mater.* 10/2011). *Advanced Materials*, v. 23, n. 10, p. 1171-1171, 2011.
- ⁹³ GRANDIDIER, J. et al. Solar cell efficiency enhancement via light trapping in printable resonant dielectric nanosphere arrays. *physica status solidi (a)*, v. 210, n. 2, p. 255-260, 2013.
- ⁹⁴ JIA, B. Nanophotonics silicon solar cells: status and future challenges. *Nanotechnology Reviews*, v. 4, n. 4, p. 337-346, 2015.
- ⁹⁵ AKHTER, F. et al. A Comprehensive Review of Synthesis, Applications and Future Prospects for Silica Nanoparticles (SNPs). *Silicon*, p. 1-16, 2022.
- ⁹⁶ NARAYAN, R. et al. Mesoporous silica nanoparticles: A comprehensive review on synthesis and recent advances. *Pharmaceutics*, v. 10, n. 3, p. 118, 2018.
- ⁹⁷ ASEFA, T.; TAO, Z. Biocompatibility of mesoporous silica nanoparticles. *Chemical research in toxicology*, v. 25, n. 11, p. 2265-2284, 2012.
- ⁹⁸ TARN, D. et al. Mesoporous silica nanoparticle nanocarriers: biofunctionality and biocompatibility. *Accounts of chemical research*, v. 46, n. 3, p. 792-801, 2013.

- ⁹⁹ LI, Z.; ZHANG, Y.; FENG, N. Mesoporous silica nanoparticles: Synthesis, classification, drug loading, pharmacokinetics, biocompatibility, and application in drug delivery. *Expert opinion on drug delivery*, v. 16, n. 3, p. 219-237, 2019.
- ¹⁰⁰ MILLSTONE, J. E. et al. Synthesis, properties, and electronic applications of size-controlled poly (3-hexylthiophene) nanoparticles. *Langmuir*, v. 26, n. 16, p. 13056-13061, 2010.
- ¹⁰¹ BAG, M. et al. Efficient Charge Transport in Assemblies of Surfactant-Stabilized Semiconducting Nanoparticles. *Advanced materials*, v. 25, n. 44, p. 6411-6415, 2013.
- ¹⁰² GÄRTNER, Stefan et al. Eco-Friendly Fabrication of 4% Efficient Organic Solar Cells from Surfactant-Free P3HT: ICBA Nanoparticle Dispersions. *Advanced materials*, v. 26, n. 38, p. 6653-6657, 2014.
- ¹⁰³ DARWIS, Darmawati et al. Surfactant-free nanoparticulate organic photovoltaics. *Solar energy materials and solar cells*, v. 121, p. 99-107, 2014.
- ¹⁰⁴ WANG, S. et al. Surfactant-free, low band gap conjugated polymer nanoparticles and polymer: fullerene nanohybrids with potential for organic photovoltaics. *Nanotechnology*, v. 27, n. 24, p. 245601, 2016.
- ¹⁰⁵ SCHWARZ, K. N. et al. Charge generation and morphology in P3HT:PCBM nanoparticles prepared by mini-emulsion and reprecipitation methods. *Nanoscale*, v. 7, n. 47, p. 19899-19904, 2015.
- ¹⁰⁶ PAN, Xun et al. Environmentally friendly preparation of nanoparticles for organic photovoltaics. *Organic Electronics*, v. 59, p. 432-440, 2018.
- ¹⁰⁷ D'OLIESLAEGER, L. et al. Tuning of PCDTBT:PC₇₁BM blend nanoparticles for eco-friendly processing of polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 159, p. 179-188, 2017.
- ¹⁰⁸ D'OLIESLAEGER, L. et al. Eco-friendly fabrication of PBDTTPD: PC₇₁BM solar cells reaching a PCE of 3.8% using water-based nanoparticle dispersions. *Organic Electronics*, v. 42, p. 42-46, 2017.
- ¹⁰⁹ MA, Z. et al. Green-solvent-processable strategies for achieving large-scale manufacture of organic photovoltaics. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 7, n. 40, p. 22826-22847, 2019.
- ¹¹⁰ SUBIANTO, S. et al. Sulfonated thiophene derivative stabilized aqueous poly (3-hexylthiophene): phenyl-C61-butyric acid methyl ester nanoparticle dispersion for organic solar cell applications. *ACS applied materials & interfaces*, v. 10, n. 50, p. 44116-44125, 2018.

- ¹¹¹ CHO, Ja. et al. Universal selection rule for surfactants used in miniemulsion processes for eco-friendly and high performance polymer semiconductors. *Energy & Environmental Science*, v. 10, n. 11, p. 2324-2333, 2017.
- ¹¹² XIE, C. et al. Overcoming efficiency and stability limits in water-processing nanoparticulate organic photovoltaics by minimizing microstructure defects. *Nature communications*, v. 9, n. 1, p. 1-11, 2018.
- ¹¹³ ZANGOLI, M. et al. Engineering thiophene-based nanoparticles to induce phototransduction in live cells under illumination. *Nanoscale*, v. 9, n. 26, p. 9202-9209, 2017.
- ¹¹⁴ LI, W. et al. Remote modulation of neural activities via near-infrared triggered release of biomolecules. *Biomaterials*, v. 65, p. 76-85, 2015.
- ¹¹⁵ MIYAKO, E. et al. Photofunctional nanomodulators for bioexcitation. *Angewandte Chemie*, v. 126, n. 48, p. 13337-13341, 2014.
- ¹¹⁶ GHEZZI, D. et al. A hybrid bioorganic interface for neuronal photoactivation. *Nature communications*, v. 2, n. 1, p. 1-7, 2011.
- ¹¹⁷ MAYA-VETENCOURT, J. F. et al. Subretinally injected semiconducting polymer nanoparticles rescue vision in a rat model of retinal dystrophy. *Nature Nanotechnology*, v. 15, n. 8, p. 698-708, 2020.
- ¹¹⁸ GHEZZI, D. et al. A polymer optoelectronic interface restores light sensitivity in blind rat retinas. *Nature Photonics*, v. 7, n. 5, p. 400-406, 2013.
- ¹¹⁹ ZUCCHETTI, E. et al. Poly (3-hexylthiophene) nanoparticles for biophotonics: study of the mutual interaction with living cells. *Journal of Materials Chemistry B*, v. 5, n. 3, p. 565-574, 2017.
- ¹²⁰ Optobionics, 2008. Disponível em < <https://optobionics.com/theeye.shtml>>. Acessado em 03 de julho de 2022.
- ¹²¹ LONGSTRETH-SPOOR, L. et al. Nanostructure of room temperature deposited TiB₂ on Si (001) by pulsed laser ablation. *Thin solid films*, v. 516, n. 18, p. 5981-5984, 2008.
- ¹²² SEMALTIANOS, N. G. Nanoparticles by laser ablation. *Critical reviews in solid state and materials sciences*, v. 35, n. 2, p. 105-124, 2010.
- ¹²³ ASAHI, T.; SUGIYAMA, T.; MASUHARA, H. Laser fabrication and spectroscopy of organic nanoparticles. *Accounts of chemical research*, v. 41, n. 12, p. 1790-1798, 2008.
- ¹²⁴ DAMONTE, L. C. et al. Nanoparticles of ZnO obtained by mechanical milling. *Powder Technology*, v. 148, n. 1, p. 15-19, 2004.

- ¹²⁵ DE CARVALHO, J. F. et al. Synthesis of magnetite nanoparticles by high energy ball milling. *Applied Surface Science*, v. 275, p. 84-87, 2013.
- ¹²⁶ KONNERTH, C. et al. Impact of stressing conditions and polymer–surfactant interactions on product characteristics of organic nanoparticles produced by media milling. *Powder Technology*, v. 294, p. 71-79, 2016.
- ¹²⁷ BILGILI, E.; HAMEY, R.; SCARLETT, B. Nano-milling of pigment agglomerates using a wet stirred media mill: Elucidation of the kinetics and breakage mechanisms. *Chemical engineering science*, v. 61, n. 1, p. 149-157, 2006.
- ¹²⁸ SWIHART, M. T. Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Current opinion in colloid & interface science*, v. 8, n. 1, p. 127-133, 2003.
- ¹²⁹ MALEKZADEH, M.; SWIHART, M. T. Vapor-phase production of nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, v. 50, n. 12, p. 7132-7249, 2021.
- ¹³⁰ GARCÍA-BARRASA, J.; LÓPEZ-DE-LUZURIAGA, J. M.; MONGE, M.. Silver nanoparticles: synthesis through chemical methods in solution and biomedical applications. *Central European journal of chemistry*, v. 9, n. 1, p. 7-19, 2011.
- ¹³¹ AMMAR, S.; FIÉVET, F. Polyol synthesis: A versatile wet-chemistry route for the design and production of functional inorganic nanoparticles. *Nanomaterials*, v. 10, n. 6, p. 1217, 2020.
- ¹³² RAMIMOGHADAM, D.; BAGHERI, S.; ABD HAMID, S. B. Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 368, p. 207-229, 2014.
- ¹³³ TUNCEL, D.; DEMIR, Hilmi Volkan. Conjugated polymer nanoparticles. *Nanoscale*, v. 2, n. 4, p. 484-494, 2010.
- ¹³⁴ MÜLLER, K.; KLAPPER, M.; MÜLLEN, K. Synthesis of conjugated polymer nanoparticles in non-aqueous emulsions. *Macromolecular rapid communications*, v. 27, n. 8, p. 586-593, 2006.
- ¹³⁵ DEBUIGNE, F. et al. Synthesis of organic nanoparticles in different W/O microemulsions. *Langmuir*, v. 16, n. 20, p. 7605-7611, 2000.
- ¹³⁶ PENG, X.; WICKHAM, J.; ALIVISATOS, A. P. Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: “focusing” of size distributions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 120, n. 21, p. 5343-5344, 1998.
- ¹³⁷ HORN, D.; RIEGER, J. Organic nanoparticles in the aqueous phase—theory, experiment, and use. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 40, n. 23, p. 4330-4361, 2001.

- ¹³⁸ LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the american chemical society*, v. 72, n. 11, p. 4847-4854, 1950.
- ¹³⁹ NAITO, Makio et al. (Ed.). *Nanoparticle technology handbook*. Elsevier, 2018.
- ¹⁴⁰ DERJAGUIN, B. V.; LANDAU, L. D. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes: *Acta Physicochim URSS*, v. 14, p. 633-622, 1941
- ¹⁴¹ VERWEY, E. J. W.; OVERBEEK, J. T. G. Theory of the stability of lyophobic colloids. *Journal of Colloid Science*, v. 10, n. 2, p. 224-225, 1955.
- ¹⁴² ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and surface forces*. Academic press, 2011.
- ¹⁴³ ZHANG, W. *Nanoparticle aggregation: principles and modeling*. *Nanomaterial*, p. 19-43, 2014.
- ¹⁴⁴ HOTZE, E. M.; PHENRAT, T.; LOWRY, G. V. Nanoparticle aggregation: challenges to understanding transport and reactivity in the environment. *Journal of environmental quality*, v. 39, n. 6, p. 1909-1924, 2010.
- ¹⁴⁵ FRENKEL, Y. V. et al. Concentration and pH dependent aggregation of hydrophobic drug molecules and relevance to oral bioavailability. *Journal of medicinal chemistry*, v. 48, n. 6, p. 1974-1983, 2005.
- ¹⁴⁶ GANESH, A. N. et al. Colloidal aggregation: From screening nuisance to formulation nuance. *Nano Today*, v. 19, p. 188-200, 2018.
- ¹⁴⁷ KIM, J. -W. et al. Colloid surfactants for emulsion stabilization. *Advanced materials*, v. 20, n. 17, p. 3239-3243, 2008.
- ¹⁴⁸ VAN OSS, C. J. The extended DLVO theory. *Interface Science and Technology*, v. 16, p. 31-48, 2008
- ¹⁴⁹ EOM, N.; PARSONS, D. F.; CRAIG, V. S. J. Roughness in surface force measurements: Extension of DLVO theory to describe the forces between hafnia surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 121, n. 26, p. 6442-6453, 2017.
- ¹⁵⁰ PETSEV, Dimiter N.; VEKILOV, Peter G. Evidence for non-DLVO hydration interactions in solutions of the protein apoferritin. *Physical review letters*, v. 84, n. 6, p. 1339, 2000.
- ¹⁵¹ HOEK, E. M. V; AGARWAL, G. K. Extended DLVO interactions between spherical particles and rough surfaces. *Journal of Colloid and Interface science*, v. 298, n. 1, p. 50-58, 2006.

- ¹⁵² CHOU, Y. J.; EL-AASSER, M. S.; VANDERHOFF, J. W. Mechanism of emulsification of styrene using hexadecyltrimethylammonium bromide-cetyl alcohol mixtures. In: *Polymer colloids II*. Springer, Boston, MA, 1980. p. 599-618.
- ¹⁵³ LANDFESTER, K. Synthesis of colloidal particles in miniemulsions. *Annu. Rev. Mater. Res.*, v. 36, p. 231-279, 2006.
- ¹⁵⁴ MUJUMDAR, S.; KUMAR, P. S.; PANDIT, A. B. Emulsification by ultrasound: Relation between intensity and emulsion quality. 1997.
- ¹⁵⁵ ASUA, J. M. Miniemulsion polymerization. *Progress in polymer science*, v. 27, n. 7, p. 1283-1346, 2002.
- ¹⁵⁶ FONSECA, L. B. et al. Production of PMMA nanoparticles loaded with praziquantel through “in situ” miniemulsion polymerization. *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 7, n. 1, p. 54-63, 2013.
- ¹⁵⁷ DURAND, A.; MARIE, E. Macromolecular surfactants for miniemulsion polymerization. *Advances in colloid and interface science*, v. 150, n. 2, p. 90-105, 2009.
- ¹⁵⁸ HECHT, L. L. et al. Determination of the ideal surfactant concentration in miniemulsion polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 214, n. 7, p. 812-823, 2013.
- ¹⁵⁹ FESSI, H. P. F. D. et al. Nanocapsule formation by interfacial polymer deposition following solvent displacement. *International journal of pharmaceutics*, v. 55, n. 1, p. R1-R4, 1989.
- ¹⁶⁰ NAGAVARMA, B. V. N. et al. Different techniques for preparation of polymeric nanoparticles-a review. *Asian j pharm clin res*, v. 5, n. 3, p. 16-23, 2012.
- ¹⁶¹ MORA-HUERTAS, C. E.; FESSI, H.; ELAISSARI. A. Influence of process and formulation parameters on the formation of submicron particles by solvent displacement and emulsification–diffusion methods: Critical comparison. *Advances in colloid and interface science*, v. 163, n. 2, p. 90-122, 2011.
- ¹⁶² CHAMBON, S. et al. Organic semiconductor core–shell nanoparticles designed through successive solvent displacements. *Materials Horizons*, v. 1, n. 4, p. 431-438, 2014.
- ¹⁶³ PATEL, G. et al. Mycophenolate co-administration with quercetin via lipid-polymer hybrid nanoparticles for enhanced breast cancer management. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, v. 24, p. 102147, 2020.
- ¹⁶⁴ BIAN, X. et al. Development of PLGA-based itraconazole injectable nanospheres for sustained release. *International Journal of Nanomedicine*, v. 8, p. 4521, 2013.

- ¹⁶⁵ HAN, F. Y. et al. Sustained-release ketamine-loaded nanoparticles fabricated by sequential nanoprecipitation. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 581, p. 119291, 2020.
- ¹⁶⁶ TORRES-FLORES, G.; NAZENDE, G. T.; EMRE, T. A. Preparation of fenofibrate loaded eudragit 1100 nanoparticles by nanoprecipitation method. *Materials Today: Proceedings*, v. 13, p. 428-435, 2019.
- ¹⁶⁷ BILATI, U.; ALLÉMANN, E.; DOELKER, E. Development of a nanoprecipitation method intended for the entrapment of hydrophilic drugs into nanoparticles. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 24, n. 1, p. 67-75, 2005.
- ¹⁶⁸ STAINMESSE, S. et al. Formation and stabilization of a biodegradable polymeric colloidal suspension of nanoparticles. *Colloid and Polymer Science*, v. 273, n. 5, p. 505-511, 1995.
- ¹⁶⁹ QUINTANAR-GUERRERO, D. et al. Preparation techniques and mechanisms of formation of biodegradable nanoparticles from preformed polymers. *Drug development and industrial pharmacy*, v. 24, n. 12, p. 1113-1128, 1998.
- ¹⁷⁰ GANACHAUD, F.; KATZ, J. L. Nanoparticles and nanocapsules created using the ouzo effect: spontaneous emulsification as an alternative to ultrasonic and high-shear devices. *ChemPhysChem*, v. 6, n. 2, p. 209-216, 2005.
- ¹⁷¹ VITALE, S. A.; KATZ, J. L. Liquid droplet dispersions formed by homogeneous liquid-liquid nucleation: "The Ouzo effect". *Langmuir*, v. 19, n. 10, p. 4105-4110, 2003.
- ¹⁷² STÖBER, Werner; FINK, Arthur; BOHN, Ernst. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid and interface science*, v. 26, n. 1, p. 62-69, 1968.
- ¹⁷³ IBRAHIM, Ismail AM; ZIKRY, A. A. F.; SHARAF, Mohamed A. Preparation of spherical silica nanoparticles: Stober silica. *J. Am. Sci*, v. 6, n. 11, p. 985-989, 2010.
- ¹⁷⁴ CHOMA, J. et al. New opportunities in Stöber synthesis: preparation of microporous and mesoporous carbon spheres. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 25, p. 12636-12642, 2012.
- ¹⁷⁵ MATSOUKAS, Themis; GULARI, Erdogan. Dynamics of growth of silica particles from ammonia-catalyzed hydrolysis of tetra-ethyl-orthosilicate. *Journal of colloid and interface science*, v. 124, n. 1, p. 252-261, 1988.
- ¹⁷⁶ MATSOUKAS, Themis; GULARI, Erdogan. Monomer-addition growth with a slow initiation step: a growth model for silica particles from alkoxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 132, n. 1, p. 13-21, 1989.

- ¹⁷⁷ BOGUSH, G. H.; ZUKOSKI IV, C. F. Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 142, n. 1, p. 1-18, 1991.
- ¹⁷⁸ BOGUSH, G. H.; ZUKOSKI IV, C. F. Uniform silica particle precipitation: An aggregative growth model. *Journal of colloid and interface science*, v. 142, n. 1, p. 19-34, 1991.
- ¹⁷⁹ VAN BLAADEREN, Av; VAN GEEST, J.; VRIJ, A. Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes: particle formation and growth mechanism. *Journal of colloid and interface science*, v. 154, n. 2, p. 481-501, 1992.
- ¹⁸⁰ HARRIS, Michael T.; BRUNSON, Ronald R.; BYERS, Charles H. The base-catalyzed hydrolysis and condensation reactions of dilute and concentrated TEOS solutions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 121, n. 1-3, p. 397-403, 1990.
- ¹⁸¹ KLEMPERER, W. G. et al. Structural characterization of polysilicate intermediates formed during sol-gel polymerization. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, v. 121, 1988.
- ¹⁸² HAN, Yandong et al. Unraveling the growth mechanism of silica particles in the stober method: in situ seeded growth model. *Langmuir*, v. 33, n. 23, p. 5879-5890, 2017.
- ¹⁸³ QI, D. et al. Size regulation and prediction of the SiO₂ nanoparticles prepared via Stöber process. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 38, n. 1, p. 70-74, 2017.
- ¹⁸⁴ GREEN, D. L. et al. Chemical reaction kinetics leading to the first Stober silica nanoparticles—NMR and SAXS investigation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 315, n. 1-2, p. 166-179, 2003.
- ¹⁸⁵ WANG, X.-D. et al. Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate. *Journal of colloid and interface science*, v. 341, n. 1, p. 23-29, 2010.
- ¹⁸⁶ CHANG, Y.-W.; KIM, W.-S.; KIM, W.-S. Effect of reaction conditions on size and morphology of SiO₂ powder in a sol-gel process. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 13, n. 5, p. 496-502, 1996.
- ¹⁸⁷ BARI, A. H.; JUNDALE, R. B.; KULKARNI, A. A. Understanding the role of solvent properties on reaction kinetics for synthesis of silica nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, v. 398, p. 125427, 2020.
- ¹⁸⁸ DIMITRIEV, O. P. Dynamics of Excitons in Conjugated Molecules and Organic Semiconductor Systems. *Chemical Reviews*, 2022.

- ¹⁸⁹ KHAN, M. I.; BAZAN, G. C.; POPOVIC, Z. D.: Evidence for electric field-assisted dissociation of the excited singlet state into charge carriers in MEH-PPV. *Chemical physics letters*, v. 298, n. 4, p. 309-314, 1998.
- ¹⁹⁰ ANTONIADIS, H. et al.: Enhanced carrier photogeneration by defects in conjugated polymers and its mechanism. *Physical Review B*, v. 50, n. 20, p. 14911, 1994.
- ¹⁹¹ PERSSON, B. N. J.; LANG, N. D.: Electron-hole-pair quenching of excited states near a metal. *Physical Review B*, v. 26, p. 5409-5415, 1982.
- ¹⁹² SAJJAD, M. T.; RUSECKAS, A.; SAMUEL, I. D. W. Enhancing exciton diffusion length provides new opportunities for organic photovoltaics. *Matter*, v. 3, n. 2, p. 341-354, 2020.
- ¹⁹³ FORREST, S. R. Excitons and the lifetime of organic semiconductor devices. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 373, n. 2044, p. 20140320, 2015.
- ¹⁹⁴ PROCTOR, C. M.; KUIK, M.; NGUYEN, T.-Q. Charge carrier recombination in organic solar cells. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 12, p. 1941-1960, 2013.
- ¹⁹⁵ KOSTER, L. J. A.; MIHAILETCHI, V. D.; BLOM, P. W. M. Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Applied physics letters*, v. 88, n. 5, p. 052104, 2006.
- ¹⁹⁶ RHODERICK, E. H.; WILLIAMS, R. H.: *Metal-semiconductor contacts*. Oxford: Clarendon Press, 1988.
- ¹⁹⁷ BRABEC, Christoph Joseph et al. (Ed.). *Organic photovoltaics: concepts and realization*. Springer Science & Business Media, 2003.
- ¹⁹⁸ SARICIFTCI, N. S.; SUN, S.-S. (Ed.). *Organic Photovoltaics: Mechanism, Materials, and Devices*. New York: Taylor & Francis, 2005.
- ¹⁹⁹ 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.
- ²⁰⁰ CHIRVASE, Dana et al. Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer-fullerene composites. *Nanotechnology*, v. 15, n. 9, p. 1317, 2004.
- ²⁰¹ DANG, Minh Trung; HIRSCH, Lionel; WANTZ, Guillaume. P3HT: PCBM, best seller in polymer photovoltaic research. 2011.
- ²⁰² MALGAS, G. F. et al. Interfacial analysis and properties of regioregular poly (3-hexyl thiophene) spin-coated on an indium tin oxide-coated glass substrate. *Journal of materials science*, v. 43, n. 16, p. 5599-5604, 2008.

- ²⁰³ GAO, W.; RIGOUT, M.; OWENS, H. Facile control of silica nanoparticles using a novel solvent varying method for the fabrication of artificial opal photonic crystals. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 18, n. 12, p. 1-10, 2016.
- ²⁰⁴ FARACO, T. A. et al. Monolayer of silica nanospheres assembled onto ITO-coated glass substrates by spin-coating. *Nanotechnology*, v. 32, n. 20, p. 205603, 2021.
- ²⁰⁵ LI, G. et al. Manipulating regioregular poly (3-hexylthiophene):[6, 6]-phenyl-C 61-butyric acid methyl ester blends—route towards high efficiency polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, v. 17, n. 30, p. 3126-3140, 2007.
- ²⁰⁶ STAPLETON, A. et al. A multilayered approach to polyfluorene water-based organic photovoltaics. *Solar energy materials and solar cells*, v. 102, p. 114-124, 2012.
- ²⁰⁷ HOOGEVEEN, N. G. et al.: Formation and stability of multilayers of polyelectrolytes. *Langmuir*, v. 12, n. 15, p. 3675-3681, 1996.
- ²⁰⁸ SCHMITT, J. et al.: Internal structure of layer-by-layer adsorbed polyelectrolyte films: a neutron and X-ray reflectivity study. *Macromolecules*, v. 26, n. 25, p. 7058-7063, 1993.
- ²⁰⁹ DE, S.; PATEL, A.; LUTKENHAUS, J. L. Layer-by-layer assembly of polymers and anisotropic nanomaterials using spray-based approach. *Journal of Materials Research*, v. 35, n. 9, p. 1163-1172, 2020.
- ²¹⁰ OLIVEIRA, D. A.; GASPAROTTO, L. H. S.; SIQUEIRA, J. R. Processing of nanomaterials in Layer-by-Layer films: Potential applications in (bio) sensing and energy storage. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 91, 2019.
- ²¹¹ NABOK, A. et al. Graphene-based LbL deposited films: further study of electrical and gas sensing properties. *MATEC Web of Conferences*, v. 98, 04001, 2017.
- ²¹² GOLDBURG, W. I. Dynamic light scattering. *American Journal of Physics*, v. 67, n. 12, p. 1152-1160, 1999.
- ²¹³ STETEFELD, J.; MCKENNA, S. A.; PATEL, T. R. Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. *Biophysical reviews*, v. 8, n. 4, p. 409-427, 2016.
- ²¹⁴ AMPARO, L. R. et al. *Nanomaterials for food applications*. Elsevier, 2018.
- ²¹⁵ KARUPPAIAH, S., KRISHNAN, M. *UV-Visible Spectroscopy for Colorimetric Applications*. Colorimetry, 2020.
- ²¹⁶ NALWA, H. S.; ROHWER, L. S.: *Handbook of luminescence, display materials, and devices*. Vol. 1, Organic light-emitting diodes. American scientific publishers, 2003.
- ²¹⁷ VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. *Molecular fluorescence: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2012.

- ²¹⁸ LAKOWICZ, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. Springer US, 2006.
- ²¹⁹ GEDDES, C. D. Optical halide sensing using fluorescence quenching: theory, simulations and applications-a review. *Measurement Science and Technology*, v. 12, n. 9, p. R53, 2001.
- ²²⁰ GOLDSTEIN, Joseph I. et al. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer, 2017.
- ²²¹ BRANDON, D.; KAPLAN, W. D. Microstructural characterization of materials. John Wiley & Sons, 2013.
- ²²² HAYAT, M. Basic techniques for transmission electron microscopy. Elsevier, 2012.
- ²²³ ABDOU, M. S. A. et al. Interaction of oxygen with conjugated polymers: Charge transfer complex formation with poly (3-alkylthiophenes). *Journal of the American Chemical Society*, v. 119, n. 19, p. 4518-4524, 1997.
- ²²⁴ SEEMANN, A. et al. Reversible and irreversible degradation of organic solar cell performance by oxygen. *Solar Energy*, v. 85, n. 6, p. 1238-1249, 2011.
- ²²⁵ HINTZ, H. et al. Photodegradation of P3HT– a systematic study of environmental factors. *Chemistry of Materials*, v. 23, n. 2, p. 145-154, 2011.
- ²²⁶ SALATIN, S.; MALEKI DIZAJ, S.; YARI KHOSROUSHAHI, A.. Effect of the surface modification, size, and shape on cellular uptake of nanoparticles. *Cell biology international*, v. 39, n. 8, p. 881-890, 2015.
- ²²⁷ LU, F. et al. Size effect on cell uptake in well-suspended, uniform mesoporous silica nanoparticles. *Small*, v. 5, n. 12, p. 1408-1413, 2009.
- ²²⁸ RAHIMI, K. et al. Light absorption of poly (3-hexylthiophene) single crystals. *Rsc Advances*, v. 4, n. 22, p. 11121-11123, 2014.
- ²²⁹ WANG, H. et al. Photophysical and electronic properties of five PCBM-like C₆₀ derivatives: spectral and quantum chemical view. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 116, n. 1, p. 255-262, 2012.
- ²³⁰ BÖCKMANN, M. et al. Structure of P3HT crystals, thin films, and solutions by UV/Vis spectral analysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 43, p. 28616-28625, 2015.
- ²³¹ BROWN, P. J. et al. Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly (3-hexylthiophene). *Physical Review B*, v. 67, n. 6, p. 064203, 2003.
- ²³² FAROUIL, L.; ALARY, F.; BEDEL-PEREIRA, E.; HEULLY, J.L. Revisiting the vibrational and optical properties of P3HT: A combined experimental and theoretical study. *J. Phys. Chem. A*, v. 122, p. 6532–6545, 2018.

- ²³³ PAN, H.; TAN, B.; YAZDANI, A.; BUDHLALL, B.; SOBKOWICZ, M.J. Controlling the particle size of aqueous conjugated polymer colloids and impact on transistor performance. *Colloids Surf. A Physicochemical and Engineering Aspects* v.594, p.124633, 2020.
- ²³⁴ PARK, Y.D. et al. Solubility-induced ordered polythiophene precursors for high-performance organic thin-film transistors. *Advanced Functional Materials*, v. 19, n.8, p. 1200–1206, 2009.
- ²³⁵ LEE, S.H.; et al. Tuning optical properties of poly(3-hexylthiophene) nanoparticles through hydrothermal processing. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 12, n. 2, p. 025002, 2011
- ²³⁶ FAN, X. et al. Rapid phase segregation of P3HT: PCBM composites by thermal annealing for high-performance bulk-heterojunction solar cells. *Applied Physics A*, v. 105, n. 4, p. 1003-1009, 2011.
- ²³⁷ CLARK, J. et al. Determining exciton bandwidth and film microstructure in polythiophene films using linear absorption spectroscopy. *Applied Physics Letters*, v. 94, n. 16, p. 117, 2009.
- ²³⁸ HYNENEN, J. et al. Enhanced electrical conductivity of molecularly p-doped poly (3-hexylthiophene) through understanding the correlation with solid-state order. *Macromolecules*, v. 50, n. 20, p. 8140-8148, 2017.
- ²³⁹ XIE, Y. et al. Femtosecond time-resolved fluorescence study of P3HT/PCBM blend films. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 34, p. 14590-14600, 2010.
- ²⁴⁰ HWANG, I.-W. et al. Bulk heterojunction materials composed of poly (2, 5-bis (3-tetradecylthiophen-2-yl) thieno [3, 2-b] thiophene): Ultrafast electron transfer and carrier recombination. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 21, p. 7853-7857, 2008.
- ²⁴¹ JANSSEN, G. et al. Optimization of morphology of P3HT/PCBM films for organic solar cells: effects of thermal treatments and spin coating solvents. *The European Physical Journal-Applied Physics*, v. 37, n. 3, p. 287-290, 2007.
- ²⁴² TROTZKY, S et al. Femtosecond up-conversion technique for probing the charge transfer in a P3HT: PCBM blend via photoluminescence quenching. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, n. 5, p. 055105, 2009.
- ²⁴³ LI, G. et al. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. In: *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*. 2011. p. 80-84.

- ²⁴⁴ WAGENPFAHL, A. et al. S-shaped current-voltage characteristics of organic solar devices. *Physical Review B*, v. 82, n. 11, p. 115306, 2010.
- ²⁴⁵ QI, B.; WANG, J. Fill factor in organic solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, n. 23, p. 8972-8982, 2013.
- ²⁴⁶ TRESS, W. et al. Imbalanced mobilities causing S-shaped IV curves in planar heterojunction organic solar cells. *Applied Physics Letters*, v. 98, n. 6, p. 23, 2011.
- ²⁴⁷ BHATTA, R.; TSIGE, M.; PERRY, D. S. Torsionally-induced blue shift of the band gap in poly (3-hexylthiophene). *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, v. 11, n. 10, p. 2157-2164, 2014.
- ²⁴⁸ SHABAN, M. et al. Optimization of the active layer P3HT:PCBM for organic solar cell. *Coatings*, v. 11, n. 7, p. 863, 2021.
- ²⁴⁹ LIU, H.-W. et al. Fullerene bisadduct as an effective phase-separation inhibitor in preparing poly (3-hexylthiophene)-[6, 6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester blends with highly stable morphology. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 31, p. 15586-15591, 2012.
- ²⁵⁰ BROWNING, N. D.; CHISHOLM, M. F.; PENNYCOOK, S. J. Atomic-resolution chemical analysis using a scanning transmission electron microscope. *Nature*, v. 366, n. 6451, p. 143-146, 1993.
- ²⁵¹ SAIVE, R. et al. Understanding S-shaped current-voltage characteristics of organic solar cells: Direct measurement of potential distributions by scanning Kelvin probe. *Applied Physics Letters*, v. 103, n. 24, p. 233_1, 2013.
- ²⁵² VENKATATHRI, N.; NANJUNDAN, S. Synthesis and characterization of a mesoporous silica microsphere from polystyrene. *Materials Chemistry and Physics*, v. 113, n. 2-3, p. 933-936, 2009.
- ²⁵³ PENTTILÄ, A.; LUMME, K. The effect of particle shape on scattering—a study with a collection of axisymmetric particles and sphere clusters. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 89, n. 1-4, p. 303-310, 2004.