

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MAIARA DE JESUS BASSI

PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS DE MATERIAIS ORGÂNICOS APLICADAS
EM CÉLULA SOLAR E BIOSSENSOR

CURITIBA

2021

MAIARA DE JESUS BASSI

PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS DE MATERIAIS ORGÂNICOS APLICADAS
EM CÉLULA SOLAR E BIOSSENSOR

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Física.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lucimara Stolz Roman.

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

B321p Bassi, Maiara de Jesus
Propriedades optoeletrônicas de materiais orgânicos aplicadas em célula solar e biossensor
[recurso eletrônico] / Maiara de Jesus Bassi. – Curitiba, 2021.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação
em Física, 2021.

Orientadora: Lucimara Stolz Roman.

1. Polímeros. 2. Energia - Transferência. 3. Nanopartículas. I. Universidade Federal do Paraná. II.
Roman, Lucimara Stolz. III. Título.

CDD: 541.2254

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **MAIARA DE JESUS BASSI** intitulada: "**Propriedades optoeletrônicas de materiais orgânicos aplicadas em célula solar e biossensor**", sob orientação da Profa. Dra. LUCIMARA STOLZ ROMAN, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 23 de Fevereiro de 2021.

Assinatura Eletrônica
24/02/2021 17:03:16.0
LUCIMARA STOLZ ROMAN
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
24/02/2021 13:36:53.0
CAMILLA KARLA BRITES QUEIROZ MARTINS DE OLIVEIRA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
24/02/2021 19:12:00.0
CAROLINA FERREIRA DE MATOS JAURIS
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA)

Assinatura Eletrônica
04/03/2021 15:58:11.0
MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

*Aos meus pais e ao meu amor Helio
com todo carinho*

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Nossa Senhora do Rocio por terem me dado força e coragem durante todo o meu doutorado, e por todas as oportunidades e bençãos recebidas.

À professora Lucimara Stolz Roman, pela orientação durante toda minha formação acadêmica. Agradeço por todas as conversas, sugestões e pela dedicação durante todos esses anos. Seu amor à ciência e à pesquisa me cativa.

A minha família, em especial aos meus pais e ao meu amor Helio, por todo amor, compreensão e por sempre estarem presentes em todos os momentos de minha vida, sempre com um apoio incondicional.

Aos amigos do Laboratório de Dispositivos NanoEstruturados (DiNE), em especial à Luana e ao Leandro, por todas as discussões de resultados, sugestões, aprendizado e amizade, ao Matheus pela parceria na impressão dos filmes e à Talitha pela ajuda com as fotos.

Aos professores das bancas do exame de qualificação e pré-defesa: Ismael Andre Heisler, Cristiano Francisco Woellner, Emerson Cristiano Barbano, Evaldo Ribeiro e Marlus Koehler.

Às professoras da banca de defesa: Camilla Karla Brites Queiroz Martins De Oliveira, Carolina Ferreira de Matos Jauris e Marcela Mohallem Oliveira.

À professora Camilla pela ajuda com as imagens de AFM e pela amizade.

Ao professor Ismael Andre Heisler e a Luana pelas ideias e dedicação no estudo com as nanopartículas.

Ao professor José Leonil e ao Wesley Renzi pelas medidas de fotoluminescência resolvida no tempo e por todo o apoio.

Ao Grupo de Núcleo de Fixação Biológica de Nitrogênio (NFN) do departamento de bioquímica e biologia molecular da UFPR. Um agradecimento especial ao professor Marcelo Müller e suas alunas Maritza e Malu pela parceria no desenvolvimento do biossensor.

A todos os membros do Grupo de Química e Materiais (GQM), pela disponibilidade dos equipamentos e por todos os auxílios necessários.

A todos os amigos do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná.

A CAPES, CNPq, COPEL e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

RESUMO

Neste trabalho, polímeros conjugados foram estudados e aplicados em células solares orgânicas e em um biossensor óptico.

Um estudo comparativo das propriedades ópticas, morfológicas e elétricas entre o copolímero PFO-DBT e seu análogo com silício, PSiF-DBT, foi demonstrado nesta tese. Devido à maior capacidade de absorção solar nas regiões de maiores comprimentos de onda, um melhor empilhamento entre as cadeias poliméricas e uma maior rugosidade nos filmes, os dispositivos fotovoltaicos orgânicos utilizando como camada ativa o PSiF-DBT exibiram um melhor desempenho em comparação com os dispositivos utilizando o PFO-DBT.

Nanopartículas poliméricas dispersas em meio aquoso foram sintetizadas pela técnica de miniemulsão. Neste estudo, nanopartículas compostas pelo copolímero F8T2, homopolímero MDMO-PPV e uma mistura de ambos foram investigadas com o objetivo de desvendar a interação entre esses materiais. Quanto menor a distância entre os materiais nanoestruturados uma maior transferência de energia de ressonância de Förster (FRET) foi observada do F8T2 para o MDMO-PPV. Essa maior transferência de energia pode gerar mais portadores de carga livre, aumentando a densidade de corrente de curto circuito, quando as nanopartículas foram aplicadas como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, influenciando no aumento da eficiência desses dispositivos.

Foi desenvolvido também um biossensor óptico a partir da espectroscopia de fotoluminescência, utilizando como material transdutor o copolímero F8T2. Esse estudo teve como objetivo a detecção da doença infecciosa COVID-19 causada pelo vírus SARS-CoV-2 através da interação antígeno/anticorpo. Foram realizados estudos utilizando o antígeno RBD da proteína Spike de SARS-CoV-2, o anticorpo IgG anti-RBD purificado produzido em coelhos, e por fim, foi utilizado, no lugar do anti-RBD, soro sanguíneo de pacientes que apresentaram resultados positivo e negativo para a COVID-19. Foi mostrado que as reações formadas pela ligação de um antígeno ao anticorpo podem transferir elétrons para o F8T2, alterando o espectro de fotoluminescência do mesmo.

Por fim, os primeiros esforços da transição do Laboratório DiNE para a tecnologia de impressão foram apresentados. Essa transição proporcionará o futuro desenvolvimento de dispositivos orgânicos em grandes áreas.

Palavras-chave: Polímeros Conjugados. Transferência de Energia Nanopartículas. Células Solares Orgânicas. Biossensor. Interação Antígeno/Anticorpo.

ABSTRACT

In this study, conjugated polymers were studied and applied to organic solar cells and an optical biosensor.

A comparative study of optical, morphological and electrical properties between the PFO-DBT copolymer and its silicon analog, PSiF-DBT, was also demonstrated. Due to the greater capacity of solar absorption in the regions of greater wavelengths, a better stacking between the polymer chains and a greater roughness in the films, the organic photovoltaic devices using the PSiF-DBT as an active layer have shown a higher performance compared to devices using PFO-DBT.

Polymeric nanoparticles dispersed in aqueous medium were synthesized using the miniemulsion technique. In this study, nanoparticles composed of F8T2 copolymer, MDMO-PPV homopolymer and a mixture of both were investigated in order to unveil the interaction between these materials. The shorter the distance between the nanostructured materials, the greater the transfer of Förster resonance energy (FRET) that was observed from the F8T2 to the MDMO-PPV. This greater energy transfer could generate more free charge carriers, increasing the short-circuit current density, when the nanoparticles were applied as an active layer in organic photovoltaic devices, influencing the increase in these devices' efficiency.

An optical biosensor was also developed from photoluminescence spectroscopy, using the copolymer F8T2 as the transducer material. This study aimed to detect the infectious disease COVID-19 caused by the SARS-CoV-2 virus through antigen/antibody interaction. Studies were performed using the SARS-CoV-2 Spike protein RBD antigen, the purified IgG anti-RBD antibody produced in rabbits, and finally, blood serum from patients who presented positive and negative results for COVID-19. It has been shown that the reactions formed by the binding of an antigen to the antibody can transfer electrons to the F8T2, changing its photoluminescence spectrum.

Finally, the first efforts of the transition from the DiNE Laboratory to printing technology were presented. This transition will provide for the future development of organic devices in large areas.

Keywords: Conjugated Polymers. Energy Transfer. Nanoparticles. Organic Solar Cells. Biosensor. Antigen/Antibody Interaction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplos de aplicações das células solares inorgânicas. Imagens retiradas das referências [9,10].	20
Figura 2: Exemplos de células solares orgânicas flexíveis. Imagens retiradas das referências [15,16].	21
Figura 3: Estrutura química de alguns polímeros conjugados: a) poliacetileno, b) politiofeno e c) poli(p-fenileno vinileno). Figura retirada da referência [28].	25
Figura 4: a) Hibridização sp^2 do átomo de carbono, b) Ligação dupla entre dois átomos de carbono onde a ligação π é formada pela sobreposição dos orbitais p_z adjacentes e a ligação σ entre os orbitais sp^2 no plano [30].	25
Figura 5: Desdobramento dos níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre carbonos, onde os orbitais moleculares ligante π e antiligante π^* possuem um deslocamento menor das energias comparado ao orbital molecular ligante σ e antiligante σ^* .	26
Figura 6: Diagrama de energia para a molécula de benzeno. A sobreposição entre os orbitais π e π^* produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelham a uma estrutura de bandas. Figura retirada da referência [28].	27
Figura 7: Esquema ilustrativo dos três tipos de éxcitons: a) Éxciton de Frenkel; b) Éxciton de transferência de carga; c) Éxciton de Wannier-Mott. Os círculos representam as unidades moleculares.	28
Figura 8: Conceito e níveis de energia para a obtenção de copolímeros D/A. Adaptado de [37].	29
Figura 9: Ilustração da sobreposição espectral (área tracejada) entre o espectro de emissão de um doador e o espectro de absorção de um aceitador.	30
Figura 10: Esquema da Transferência de Energia por Ressonância Förster (FRET) demonstrando a transferência de energia do doador excitado (D^*) para o aceitador (A). As linhas tracejadas representam a transição não radiativa.	32
Figura 11: Esquema da Transferência de Energia do tipo Dexter demonstrando a transferência de energia do doador excitado (D^*) para o aceitador (A). As linhas tracejadas representam a transição não radiativa.	33
Figura 12: Esquema Estrutura de um dispositivo fotovoltaico orgânico composto por um polímero conjugado como camada ativa.	35

Figura 13: Diagrama de energia de um dispositivo na estrutura monocamada. Os éxcitons formados por excitação óptica na camada ativa (1) difundem até encontrar a interface polímero/metal (2). Ocorre a dissociação dos éxcitons, assim os elétrons e buracos são transportados até os respectivos eletrodos (3).	36
Figura 14: Esquema da Estrutura de um dispositivo em heterojunção em bicamada onde a camada fotossensível é composta por um doador e um aceitador de elétrons.	36
Figura 15: Diagrama de energia ilustrando o processo de transferência de carga que ocorre na interface D/A de uma célula solar orgânica na estrutura bicamada. Os éxcitons formados por excitação óptica (1) no material doador difundem até encontrar a interface D/A (2). O elétron é transferido para o material aceitador (3), enquanto o buraco permanece no material doador. O elétron é transportado entre moléculas do material aceitador, assim como os buracos são transportados no material doador, até serem coletados pelos respectivos eletrodos (4).	37
Figura 16: Esquema da estrutura de um dispositivo em heterojunção em volume onde a camada ativa é constituída de uma mistura dos materiais, doador e aceitador de elétrons.	39
Figura 17: Diagrama de energia de um dispositivo heterojunção de volume. Os éxcitons formados por excitação óptica no material doador (1) difundem até encontrar a interface D/A (2). Ocorre a dissociação dos éxcitons por transferência de elétrons para as moléculas aceitadoras (3). O elétron é transportado entre moléculas aceitadoras, assim como os buracos são transportados no material doador até os respectivos eletrodos (4).....	39
Figura 18: Esquema da transferência de carga em células solares orgânicas ternárias baseadas no sistema com dois materiais doadores de elétrons e um material aceitador de elétrons.	42
Figura 19: Esquema da transferência de energia em células solares orgânicas ternárias baseadas no sistema com dois materiais doadores de elétrons e um material aceitador de elétrons.	43
Figura 20: Esquema de ligação paralela em células solares orgânicas ternárias baseadas no sistema com dois materiais doadores de elétrons e um material aceitador de elétrons.	44
Figura 21: Esquema do processo de miniemulsão.	45
Figura 22: Definição do espectro óptico AM 0, AM 1 e AM 1.5. Figura adaptada de [96]. .	47
Figura 23: Diagrama de níveis de energia para um dispositivo na estrutura ITO/polímero/ Al: a) na ausência de iluminação há o alinhamento dos potenciais eletroquímicos e b) sob iluminação, a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial de <i>built in</i> . (n.v significa nível de vácuo) [29].	48

Figura 24: a) Curva característica de um dispositivo fotovoltaico ideal, no escuro e sob iluminação, indicando os parâmetros V_{oc} , J_{sc} e FF adaptado de [97]. b) Diagrama de nível de energia para as situações de 1-4 [103].	49
Figura 25: a) DCE para uma célula solar sob iluminação: V é a tensão aplicada, J_{ph} é a fotocorrente, J_D a densidade de corrente escura, J_{sh} a densidade de corrente fluindo através da resistência shunt R_{sh} ; b) Curvas $I-V$ ideal e real ilustrando os efeitos da resistência em série R_s e da resistência de <i>shunt</i> R_{sh} . Para obter uma curva $I-V$ ideal exibindo altos valores de FF , J_{sc} e V_{oc} , R_s deve ser baixo e R_{sh} deve ser alto. Figura adaptada de [105].	52
Figura 26: As três gerações do biossensor.	55
Figura 27: Esquema representativo de um biossensor eletroquímico.	56
Figura 28: Esquema representativo de um biossensor piezoelétrico.	57
Figura 29: Esquema representativo de um biossensor óptico.	58
Figura 30: Estrutura química do F8T2. Imagem retirada da referência [123].	61
Figura 31: Estrutura química do MDMO-PPV. Imagem retirada da referência [129].	62
Figura 32: Estrutura química do PFO-DBT. Imagem retirada da referência [134].	62
Figura 33: Estrutura química do PSiF-DBT. Imagem retirada da referência [137].	63
Figura 34: Estrutura química do fulereno C_{60} . Imagem retirada da referência [143].	64
Figura 35: Representação esquemática da estrutura do SARS-CoV-2. Adaptado de [147].	66
Figura 36: Esquema de deposição de filmes via <i>drop casting</i> . Em (a) ocorre o gotejamento da solução no substrato; em (b) o processo de secagem é realizado e em (c) o filme resultante é apresentado.	67
Figura 37: Esquema de deposição de filmes via <i>spin coating</i> : (a) deposição da solução seguida da rotação da haste e (b) filme resultante.	68
Figura 38: Esquema das etapas de deposição de filmes por <i>slot-die</i> : a) ocorre a formação do menisco; b) processo de deposição da solução e c) filme resultante.	69
Figura 39: Arquitetura dos dispositivos fabricados na estrutura de heterojunção em bicamada com a camada ativa composta por PFO-DBT ou PSiF-DBT.	71
Figura 40: Arquitetura dos dispositivos na estrutura em bicamada utilizando como camada ativa nanopartículas dispersas em meio aquoso.	72
Figura 41: Arquiteturas do biossensor óptico.	73
Figura 42: Espectros de absorção (símbolos fechados) e fotoluminescência (símbolos abertos) dos filmes com PSiF-DBT e PFO-DBT.	80
Figura 43: Comparação da unidade de repetição PFO-DBT e PSiF-DBT [158].	81

Figura 44: Microscopia de Força Atômica dos filmes: a) PSiF-DBT e b) PFO-DBT. Os filmes foram depositados sobre substrato de vidro/ITO/PEDOT:PSS (escala z: 100 nm).	83
Figura 45: Curvas (J-V) de dispositivos na estrutura de heterojunção de bicamada com a camada ativa composta por PFO-DBT (círculo vermelho) e PSiF-DBT (quadrado azul). A inserção mostra as curvas J-V no escuro em uma escala log-log.	84
Figura 46: Eficiência quântica externa (IPCE) dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos com a camada ativa composta por PFO-DBT (círculo vermelho) e PSiF-DBT (quadrado azul).	86
Figura 47: Medidas de DLS para as NPs de: a) F8T2; b) MDMO-PPV; c) 5 % de MDMO-PPV; d) 10 % de MDMO-PPV.	87
Figura 48: Esquema representativo de nanopartículas de F8T2 e MDMO-PPV: a) nanopartículas com dois componentes, onde os F8T2 e o MDMO-PPV são misturados dentro da nanopartícula e b) nanopartículas com um componente, em que os materiais F8T2 e MDMO-PPV estão em nanopartículas diferentes.	88
Figura 49: Sobreposição dos espectros de absorção e emissão das nanopartículas de MDMO-PPV e F8T2 respectivamente.	89
Figura 50: a) Espectro de absorção normalizada das nanopartículas de F8T2 e MDMO-PPV; b) Espectro de fotoluminescência das nanopartículas de F8T2 e MDMO-PPV.	90
Figura 51: Propriedades ópticas dos filmes de nanopartículas com dois componentes: a) espectros de absorção normalizadas ; b) espectros de fotoluminescência normalizada (excitação em 400 nm); c) intensidade dos espectros de fotoluminescência (excitação em 400 nm). Espectros de absorção e fotoluminescência dos filmes com nanopartículas de F8T2 e MDMO-PPV foram plotados para comparação.	92
Figura 52: Propriedades ópticas dos filmes de nanopartículas com um componente: a) espectros de absorção; b) espectros de fotoluminescência normalizada (excitação em 400 nm); c) intensidade dos espectros de fotoluminescência (excitação em 400 nm). Espectros de absorção e fotoluminescência dos filmes de nanopartículas de F8T2 e MDMO-PPV foram plotados para comparação.	94
Figura 53: Espectros de fotoluminescência resolvida no tempo dos filmes de nanopartículas na configuração de um e dois componentes.	96
Figura 54: Curvas características (J-V) sob iluminação AM 1,5 (100 mW cm ⁻²) dos dispositivos na estrutura de heterojunção em bicamada com a camada ativa composta por nanopartículas na configuração de um e dois componentes.	97

Figura 55: Eficiência quântica externa (IPCE) dos dispositivos com nanopartículas de um e dois componentes.	99
Figura 56: Morfologia dos filmes de nanopartículas com 10 % de MDMO-PPV de um e dois componentes, depositados sobre substrato de vidro/ITO/PEDOT-PSS obtida por Microscopia de Força Atômica (escala Z: 50 nm).	99
Figura 57: Propriedades ópticas dos filmes para a construção do biossensor óptico: a) espectro de absorção normalizada; b) espectro de fotoluminescência normalizada (excitação em 450 nm). Espectros de absorção e fotoluminescência do filme com F8T2 foram plotados para comparação.	102
Figura 58: Propriedades ópticas dos filmes para a construção do biossensor óptico utilizando o BSA como bloqueador de superfície: a) espectro de absorção normalizada; b) espectro de fotoluminescência normalizada (excitação em 450 nm). Espectros de absorção e fotoluminescência do filme com F8T2 foram plotados para comparação.	104
Figura 59: Espectro de fotoluminescência normalizado do biossensor óptico para estudo da estabilidade. O Espectro de fotoluminescência do filme com F8T2 foi plotado para comparação.	105
Figura 60: Espectro de fotoluminescência normalizado do biossensor óptico para estudo da concentração. O Espectro de fotoluminescência do filme com F8T2 foi plotado para comparação.	106
Figura 61: a) Espectro de fotoluminescência normalizado do biossensor óptico utilizando soro sanguíneo para a detecção da COVID-19; b) Espectro de fotoluminescência da interação do soro com o F8T2 e do anti-RBD com o F8T2; c) Espectro de fotoluminescência normalizado do biossensor óptico fazendo a razão dos picos.	108
Figura 62: Foto da impressora <i>slot-die</i> do DiNE.	110
Figura 63: Fotos dos filmes: a) utilizando o <i>spin coating</i> ; b) utilizando a impressora <i>slot-die</i>	110
Figura 64: Fotos das tentativas de impressão do PEDOT:PSS.	111
Figura 65: Fotos das tentativas de impressão da camada ativa.	112
Figura 66: Fotos das tentativas de impressão das camadas PEDOT:PSS/CAMADA ATIVA.	112
Figura 67: Imagens de MEV dos filmes com: a) ITO:PEDOT:PSS e b) ITO:PEDOT:PSS/CAMADA ATIVA.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Energia de ligação intermolecular entre os oligômeros, acoplamento eletrônico entre HOMOs, β_{H-H} , energia de reorganização para transferência de buraco, λ_h , e taxa de transferência de buraco, k_h	82
Tabela 2: Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de heterojunção em bicamada com a camada ativa composta por PFO-DBT e PSiF-DBT.....	84
Tabela 3: Relação do diâmetro das nanopartículas determinados pela medida de DLS-Espalhamento Dinâmico de Luz.....	88
Tabela 4: Relação dos tempos de vida para os filmes de nanopartículas de um e dois componentes, juntamente com a porcentagem de transferência de energia dos mesmos.	96
Tabela 5: Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de heterojunção em bicamada com a camada ativa composta por nanopartículas na configuração de um e dois componentes.....	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AFM	<i>Atomic Force Microcopy</i> (Microscopia de Força Atômica)
AM	<i>Air Mass</i>
BHJ	<i>Bulk Heterojunction</i> (Heterojunção em volume)
BSA	<i>Bovine serum albumin</i> (albumina sérica bovina)
C ₆₀	<i>Buckminsterfullerene</i>
DCE	Diagramas de Circuito Equivalente
E_g	Energia de Gap (banda proibida)
F8T2	Poli [(9,9-di-n-octilfluorenil-2,7-di-il)-alt-2,2'-bitiofeno-5,5'-diilo]
FF	Fator de Preenchimento
FTO	Fluorine doped Tin Oxide (Óxido de Estanho dopado com fluor)
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular mais alto ocupado)
Igs	Imunoglobulinas
IPCE	<i>Incident Photon Converted in Electron Efficiency</i>
I_{ph}	Fotocorrente
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> (Óxido de Índio Estanho)
J_{sc}	Densidade de corrente de curto circuito
LUMO	<i>Lowest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular mais baixo desocupado)
MDMO-PPV	Poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloxi)-1,4-fenileno vinileno]
PEDOT:PSS	Poli(2,3-dihidrotieno-1,4-dioxin)-poli(estirenosulfonato)
PFO-DBT	poli[2,7- (9,9- dioctylfluorene) alt -4,7-bis (tiofen-2-il) benzo-2,1,3-tiadiazol]
PSiF-DBT	poli[2,7- (9,9-bis (2- etilhexil) -dibenzosilole) alt-4,7-bis (tiofen- 2-il) benzo-2,1,3-tiadiazol]
R_s	Resistência em série
R_{sh}	Resistência em paralelo
RBD	<i>Receptor Binding Domain</i> (domínio de ligação ao receptor)
UV-Vis	Ultravioleta- Visível
V_{oc}	Tensão de circuito aberto

η	Eficiência de Conversão de Potência
λ	Comprimento de onda
σ	Orbital molecular sigma Ligante
π	Orbital molecular pi Ligante
σ^*	Orbital molecular sigma anti ligante
π^*	Orbital molecular pi anti ligante

SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO	19
2	OBJETIVOS	23
2.1	Objetivos específicos	23
3	INTRODUÇÃO	24
3.1	Polímeros conjugados	24
3.1.1	Copolímeros	28
3.2	Transferência de energia	29
3.2.1	Transferência radiativa de energia	30
3.2.2	Transferência não radiativa de energia	31
3.2.2.1	Transferência de energia tipo Förster	31
3.2.2.2	Transferência de energia tipo Dexter	33
3.3	Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: estruturas e princípios de funcionamento	34
3.3.1	Monocamada	34
3.3.2	Heterojunção em Bicamada	36
3.3.3	Heterojunção em Volume	38
3.4	Blendas Ternárias em Células Solares Orgânicas	40
3.4.1	Transferência de Carga	41
3.4.2	Transferência de Energia	42
3.4.3	Ligação Paralela	43
3.5	Nanopartículas semicondutoras dispersas em meio aquoso	44
3.6	Caracterização elétrica de dispositivos fotovoltaicos	46
3.6.1	Radiação solar	46
3.6.2	Tensão de circuito aberto (V_{oc})	47
3.6.3	Densidade de corrente de curto circuito (J_{sc})	48
3.6.4	Curva característica J-V	48
3.6.5	Fator de preenchimento	50
3.6.6	Eficiência de conversão de potência (η)	50
3.6.7	Eficiência quântica externa (IPCE)	50
3.6.8	Origem física da tensão de circuito aberto	51

3.7	Biossensores	53
3.7.1	Classificação dos Biossensores.....	55
3.7.1.1	Biossensores Eletroquímicos.....	55
3.7.1.2	Biossensores Piezoelétricos.....	56
3.7.1.3	Biossensores Ópticos.....	57
3.7.2	A importância dos polímeros condutores para os biossensores	58
4	MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	60
4.1.	Materiais	60
4.1.1.	Poli [(9,9-di-n-octilfluorenil-2,7-di-il)-alt-2,2'-bitiofeno-5,5'-diilo] (F8T2).....	60
4.1.2	Poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloxi)-1,4-fenileno vinileno] (MDMO-PPV).....	61
4.1.3	Poli[2,7-(9,9-dioctilfluorene)-alt-4,7-bis (tiofen-2-il)benzo-2,1,3-tiadiazol] (PFO-DBT).....	62
4.1.4	Poli[2,7- (9,9-bis (2- etilhexil) -dibenzosilole) alt-4,7-bis (tiofen- 2-il) benzo-2,1,3-tiadiazol] (PSiF-DBT)	63
4.1.5	Fulereo C ₆₀	64
4.1.6	Antígeno RBD	65
4.1.7	Anticorpo anti-RBD.....	66
4.1.8	Albumina sérica bovina (BSA).....	67
4.2.	Métodos de deposição de filmes	67
4.2.1	<i>Drop casting</i>	67
4.2.2	<i>Spin coating</i>	68
4.2.3	<i>Slot-die coating</i>	68
4.3	Métodos para as preparações dos filmes, dos dispositivos fotovoltaicos e do biossensor.....	70
4.3.1	Preparação dos Filmes de PSiF-DBT e PFO-DBT.	70
4.3.2	Fabricação dos dispositivos na estrutura de heterojunção em bicamada dos filmes de PSiF-DBT e PFO-DBT	70
4.3.3	Síntese de Nanopartículas de F8T2 e MDMO-PPV.....	71
4.3.4	Fabricação dos dispositivos na estrutura de heterojunção em bicamada dos filmes de F8T2 e MDMO-PPV	72
4.3.5	Preparação das soluções para o biossensor	72
4.3.6	Fabricação do biossensor	73
4.4	Métodos de caracterização.....	74
4.4.1	Espectroscopia	74
4.4.1.1	Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	74
4.4.1.2	Fotoluminescência (PL)	74
4.4.1.3	Fotoluminescência resolvida no tempo	75

4.4.1.4	Espalhamento de luz dinâmico (DLS).....	76
4.4.2	Microscopia	76
4.4.2.1	Microscopia de Força Atômica (AFM)	76
4.4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	77
4.5	Curvas características J-V	77
4.6	Eficiência Quântica Externa (IPCE)	78
5	RESULTADOS	79
5.1	Comparação dos copolímeros PFO-DBT e PSiF-DBT	79
5.1.1	Propriedades ópticas	79
5.1.2	Propriedades Morfológicas	82
5.1.3	Dispositivos fotovoltaicos orgânicos com os copolímeros PSiF-DBT e PFO-DBT	83
5.2	Nanopartículas semicondutoras dispersas em água.	87
5.2.1	Propriedades ópticas	89
5.2.2	Propriedades elétricas	96
5.3	Biossensor óptico para a detecção da COVID-19 utilizando o copolímero F8T2	100
5.3.1	Propriedades ópticas	101
5.4	Transitando para a tecnologia de impressão: primeiros esforços	109
6	CONCLUSÃO	114
	REFERÊNCIAS.....	116
	APÊNDICE A- LISTA DE ARTIGOS/PATENTE	133

1 APRESENTAÇÃO

O progresso científico e tecnológico tem sido a principal causa para o desenvolvimento mundial, interferindo nos avanços econômicos, nas melhorias dos sistemas de saúde, educação e infraestrutura. As revoluções tecnológicas estão sendo marcadas pela convergência de tecnologias digitais, físicas e biológicas [1].

Dentro da classe da tecnologia, essa tese destaca o estudo de células solares orgânicas e os biossensores para a detecção de doenças infecciosas.

A energia é um dos princípios básicos vitais para a sociedade humana e sua manutenção na Terra. Além disso, o consumo de energia tem aumentado a cada ano para prosseguir o desenvolvimento tecnológico e industrial em todo o mundo. As previsões mostram uma demanda de energia aumentando em 28 % entre 2015 e 2040 [2]. Os combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) que produzem dióxido de carbono (CO_2) e outros gases do efeito estufa, ainda são as fontes de energia dominantes atualmente, sendo estes os principais componentes da mudança climática e, portanto, exibindo impactos ambientais relevantes.

Atualmente, a sociedade global passa por uma transição energética, que constitui o objetivo central de substituir os modelos baseados em combustíveis fósseis por tecnologias de energias renováveis. Menos poluentes, elas são vitais para o alcance da meta estabelecida no Acordo de Paris em 2015, onde os países concordaram em reunir esforços para cortar as emissões de gases do efeito estufa, limitando o aumento da temperatura a $1,5^\circ\text{C}$ acima dos níveis pré-industriais [3].

Em busca de novas alternativas ambientalmente amigáveis, uma grande atenção está sendo dedicada à tecnologia fotovoltaica que capta energia da luz solar proporcionando o fornecimento de energia limpa, segura e sustentável. O efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez por Edmond Becquerel, que descobriu uma fotocorrente quando eletrodos de platina, cobertos com brometo de prata ou cloreto de prata, foram iluminados em solução aquosa [4].

A tecnologia predominante na conversão de energia solar em elétrica é atualmente baseada em materiais inorgânicos, geralmente o silício, são as chamadas células solares inorgânicas. A primeira célula solar inorgânica foi desenvolvida nos laboratórios Bell em 1954 e apresentou uma eficiência de conversão de potência de 6 % [5]. Desde então, esses dispositivos vêm sendo utilizados como fontes de energia elétrica renovável em aplicações que vão de satélites a telhados residenciais, como mostrado na Figura 1 [6]. No entanto, os processos

de fabricação desses dispositivos são complexos, envolvendo várias etapas, utilizando temperaturas muito elevadas, além de serem rígidas e de difícil integralização em algumas superfícies [7,8].



Figura 1: Exemplos de aplicações das células solares inorgânicas. Imagens retiradas das referências [9,10].

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs- do inglês - *Organic Photovoltaic*) constituídos de materiais orgânicos, baseadas em polímeros conjugados, têm atraído interesse notável como uma possível alternativa às tecnologias fotovoltaicas convencionais, inorgânicas.

Os OPVs apresentam um grande potencial para fabricação em grandes áreas de substratos flexíveis leves, por processamento em solução, possibilitando a deposição por impressão, além da perspectiva de baixo custo. Essa estrutura mais versátil pode ser aplicada em diversas superfícies tais como, embalagens, roupas, guarda-sóis, teto de carro, entre outros, como apresentado na Figura 2, sendo estes, cobertos de células solares orgânicas finas e flexíveis, que fornecem energia para, por exemplo, carregar celulares e outros dispositivos portáteis [11–13].

Devido a estas características benéficas e atraentes, uma grande atenção à pesquisa e ao desenvolvimento de novos materiais foi dada nas duas últimas décadas e um avanço na eficiência de 2,5 % em 2001 para mais de 17 % em 2020 foi relatado para dispositivos fotovoltaicos orgânicos [14].



Figura 2: Exemplos de células solares orgânicas flexíveis. Imagens retiradas das referências [15,16].

Outra tecnologia destacada nesta tese é a de biossensores para a detecção de infecções virais.

Os vírus causam um grande impacto na sociedade por meio de seus efeitos na saúde pública. Todos os anos, milhares de pessoas morrem em todo o mundo como resultado de infecções que abrangem uma ampla gama de vírus. Os vírus são capazes de se espalhar rapidamente por meios naturais, e se transformarem em uma pandemia semelhante à do novo coronavírus SARS-CoV-2, que tem matado milhares de pessoas a cada dia. Devido a isso, a detecção precoce de doenças infecciosas virais tem sido determinante, levando ao desenvolvimento de novos sensores capazes de detectá-los de uma forma rápida e precisa [17–19].

Os biossensores representam uma nova tendência emergente na tecnologia de diagnóstico de diversas doenças. Um biossensor é definido como um dispositivo analítico compacto que incorpora um elemento sensor biológico ou derivado da biologia integrado ou intimamente associado com um transdutor físico-químico [20]. Dentro da classe dos biossensores é possível destacar os biossensores ópticos, que forneceram uma técnica altamente eficaz para detecção sensível, seletiva e quase imediata de uma série de analitos.

Neste contexto, os polímeros condutores têm propriedades únicas que os tornam alternativas atraentes para atuar como transdutores em biossensores. Esses materiais apresentam biocompatibilidade e são excelentes plataformas para a imobilização de biomoléculas.

Nesta tese de doutorado foram desenvolvidos vários estudos com o objetivo central de propor novas ideias que aumentem o conhecimento na área de materiais semicondutores orgânicos aperfeiçoando o desenvolvimento de células solares orgânicas e de biossensores.

Fundamentado nisso, foi realizado um estudo comparativo entre dois copolímeros, o poli[2,7-(9,9-dioctilfluorene)-alt-4,7-bis (tiofen-2-il)benzo-2,1,3-tiadiazol] (PFO-DBT) e seu análogo com silício, o poli[2,7- (9,9-bis (2- etilhexil) -dibenzosilole) alt-4,7-bis (tiofen- 2-il) benzo-2,1,3-tiadiazol] (PSiF-DBT). Esses dois materiais foram comparados e investigados através das propriedades ópticas, morfológicas e elétricas, com aplicação em células solares orgânicas.

Nesta tese também, foram sintetizadas nanopartículas dispersas em meio aquoso utilizando a mistura de dois materiais doadores de elétrons com absorções complementares e utilizadas como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. O copolímero poli [(9,9-di-n-octilfluorenil-2,7-di-il)-alt-2,2'-bitiofeno-5,5'-diilo] (F8T2) juntamente com o homopolímero poli[2-methoxi-5-(3',7'-dimethiloxiloxi)-1,4-fenilenevinilene] (MDMO-PPV) foram utilizados nesta análise com o intuito de investigar a interação entre esses materiais. Filmes com diferentes proporções na mistura foram estudados através de caracterizações ópticas, elétricas e morfológicas proporcionando um melhor entendimento dos fenômenos envolvidos na mistura de materiais, além de aplicar a proposta da utilização de solventes verdes nos processos de fabricação dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

Posteriormente foi realizado um estudo do desenvolvido de um biossensor óptico utilizando o copolímero F8T2 como transdutor de sinal, objetivando a detecção da infecção viral causada pelo novo coronavírus SARS-CoV-2.

Por fim, foi apresentado os primeiros esforços da transição do Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE) para a tecnologia de impressão proporcionando o futuro desenvolvimento de dispositivos em grandes áreas.

2 OBJETIVOS

Estudar as propriedades optoeletrônicas de materiais orgânicos com aplicações em células solares orgânicas e em um biossensor óptico para a detecção da COVID-19.

2.1 Objetivos específicos

- Preparar, caracterizar e comparar filmes de dois copolímeros análogos.
- Sintetizar e caracterizar nanopartículas dispersas em meio aquoso utilizando dois materiais semicondutores e a mistura de ambos.
- Aplicar os filmes em dispositivos fotovoltaicos orgânicos.
- Desenvolver e caracterizar um biossensor óptico capaz de detectar a COVID-19.
- Estudar a estabilidade e a sensibilidade do biossensor.
- Apresentar os primeiros testes de deposição de filmes pelo processo de impressão.

3 INTRODUÇÃO

Neste capítulo será apresentada uma introdução geral sobre as características e propriedades dos polímeros conjugados e suas aplicações como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos orgânicos e em biossensores. Serão abordados a evolução, os princípios de funcionamento e as estratégias para melhorar o desempenho dos dispositivos, seguido dos principais parâmetros empregados em sua caracterização elétrica. Por último, serão apresentados os princípios de funcionamento dos biossensores e as diferentes classificações do mesmo.

3.1 Polímeros conjugados

Os polímeros foram considerados por muitos anos como materiais isolantes, incapazes de conduzir eletricidade ou absorver a luz solar. Esta visão mudou quando foram desenvolvidos polímeros conjugados que mostraram condutividade após a dopagem. Em 1963, McNeill et al. relataram o primeiro exemplo de dopagem, tornando um polímero de polipirrol com uma condutividade modesta de 1 S cm^{-1} [21]. Em 1977, um trabalho publicado por Shirakawa, McDiarmid e Heeger resultou em uma condutividade máxima de aproximadamente 38 S cm^{-1} através do poliacetileno dopado com iodo [22]. Esse trabalho rendeu aos envolvidos o Prêmio Nobel de Química no ano 2000 [23].

As propriedades eletrônicas e ópticas dos polímeros conjugados, combinadas com suas propriedades mecânicas e vantagens intrínsecas de processamento, indicam que esses materiais são particularmente atraentes para a indústria eletrônica, e têm sido utilizados em diversas aplicações, incluindo diodos emissores de luz (OLEDs) [24], dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs) [25], transistores de efeito de campo orgânicos (OFETs) [26] e no desenvolvimento de biossensores [27].

Polímeros conjugados são cadeias formadas pela repetição de uma unidade fundamental (mero), tendo como principal característica a alternância de ligações simples e duplas entre átomos consecutivos de carbono ao longo de toda a cadeia. Essa propriedade é chamada de conjugação. A Figura 3 apresenta alguns exemplos de polímeros conjugados.

A grande sobreposição dos orbitais atômicos através da ligação σ causa um grande deslocamento da energia do orbital molecular ligante σ (sobreposição construtiva) e antiligante σ^* (sobreposição destrutiva). O orbital molecular ligante no estado fundamental está ocupado por dois elétrons e o antiligante vazio. A sobreposição dos orbitais p_z , por ser menos intensa, causa um deslocamento menor das energias dos orbitais moleculares ligante π e antiligante π^* , como exibido na Figura 5.

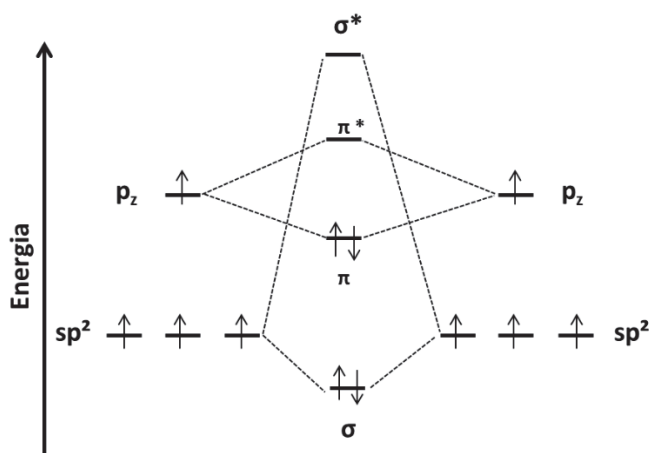


Figura 5: Desdobramento dos níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre carbonos, onde os orbitais moleculares ligante π e antiligante π^* possuem um deslocamento menor das energias comparado ao orbital molecular ligante σ e antiligante σ^* .

A interação de orbitais π , entre várias ligações de carbono ao longo de uma cadeia, gera uma deslocalização do elétron e produz uma distribuição de estados eletrônicos como se fosse uma estrutura de banda em semicondutores inorgânicos [31]. O estado π ligante está relacionado ao orbital molecular mais alto ocupado (HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*) e equivale a banda de valência, enquanto o estado π^* antiligante está relacionado ao orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e equivale a banda de condução, conforme a Figura 6. A energia que separa estas duas bandas é chamada de energia da banda proibida do material ou “*gap*” de energia (E_g), que determina em grande parte as propriedades elétricas e ópticas dos materiais. Na maioria dos polímeros conjugados, esse *gap* está em torno de 1,5 eV e 3,5 eV e assim, são frequentemente chamados de semicondutores orgânicos. Devido a essa característica, ocorrem facilmente transições eletrônicas entre os orbitais π e π^* , inclusive produzidas por excitações ópticas, podendo absorver e emitir luz na faixa do espectro visível, devido ao relaxamento do estado excitado.

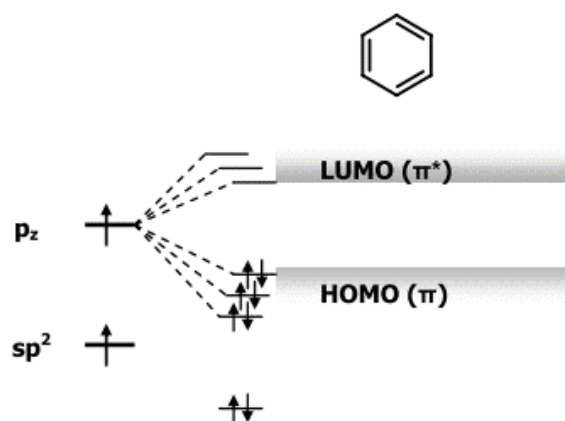


Figura 6: Diagrama de energia para a molécula de benzeno. A sobreposição entre os orbitais π e π^* produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelham a uma estrutura de bandas. Figura retirada da referência [28].

Como o gap de um sistema conjugado depende do seu tamanho, qualquer perturbação da conjugação do polímero ao longo de sua cadeia, como por exemplo, defeitos estruturais e impurezas, podem alterar as posições do HOMO e do LUMO, portanto polímeros conjugados estão sujeitos a uma desordem energética (tendendo a localizar os estados eletrônicos), e a densidade de estados desses sistemas é frequentemente aproximada por uma distribuição Gaussiana [32].

Em materiais orgânicos, a absorção de fótons provoca a excitação de um elétron para um estado de maior energia (LUMO) deixando um buraco positivamente carregado no estado de menor energia (HOMO) levando à formação de pares elétron-buraco fortemente ligados por uma atração Coulombiana, chamada de éxcitons. Isso é devido à baixa constante dielétrica relativa dos materiais orgânicos ($\epsilon_r = 2-4$), comparada aos materiais inorgânicos, uma vez que a energia potencial experimentada pelo elétron e pelo buraco é inversamente proporcional à constante dielétrica [33], que pode então interferir na energia de ligação Coulombiana do éxciton.

Após a formação dos éxcitons, eles podem dissociar-se em portadores de cargas livres, ou na ausência desse mecanismo, os éxcitons poderão passar por um decaimento radiativo e não radiativo, com um tempo de vida na faixa de 100 ps a 1 ns [33].

Os éxcitons podem ser classificados em três modelos, conforme esquematizado na Figura 7. Os éxcitons de Wannier-Mott, também chamados de éxcitons livres, apresentam pequena energia de ligação, em torno de 0,1 eV devido ao grande raio que engloba muitos átomos e, portanto, são estados deslocalizados e podem se mover livremente por todo o cristal.

Este caso é mais típico em semicondutores inorgânicos, que apresentam uma constante dielétrica alta. Os éxcitons de Frenkel, ao contrário, possuem maior energia de ligação podendo chegar a 1,5 eV. Têm um raio muito menor que é comparável ao tamanho da célula unitária (unidade molecular), isso os tornam estados localizados que estão fortemente ligados a átomos ou moléculas específicas e, portanto, são aplicados a sistemas orgânicos. Nos casos intermediários, que ocorrem também em sistemas orgânicos, os éxcitons se encontram sobre poucas unidades moleculares, sendo chamados de éxcitons de transferência de carga [34].

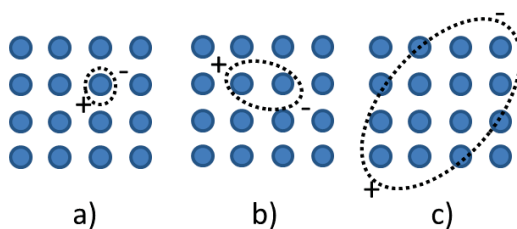


Figura 7: Esquema ilustrativo dos três tipos de éxcitons: a) Éxciton de Frenkel; b) Éxciton de transferência de carga; c) Éxciton de Wannier-Mott. Os círculos representam as unidades moleculares.

3.1.1 Copolímeros

Dentro da classe de polímeros conjugados, é possível destacar os copolímeros que são formados a partir de dois ou mais monômeros diferentes. Polímeros conjugados compostos por unidades doadoras (D) e aceitadoras (A) de elétrons vem atraindo atenção para a aplicação em dispositivos eletrônicos [35].

Tais materiais são planejados e sintetizados para que suas cadeias poliméricas sejam constituídas de segmentos alternados doadores (ricos em elétrons) e aceitadores (deficientes em elétrons), que permitem a modulação e o controle das propriedades físico-químicas dos materiais [36].

Nesse sistema, como mostrado na Figura 8, a unidade doadora (também chamada de doador fraco) apresenta um pequeno potencial de ionização (isto é, um HOMO energeticamente desestabilizado), enquanto a unidade aceitadora (também chamado de aceitador forte) tem uma grande afinidade eletrônica (isto é, um LUMO energeticamente estabilizado). Essa característica permite um maior controle do gap do material através de transferência interna de carga [36–38].

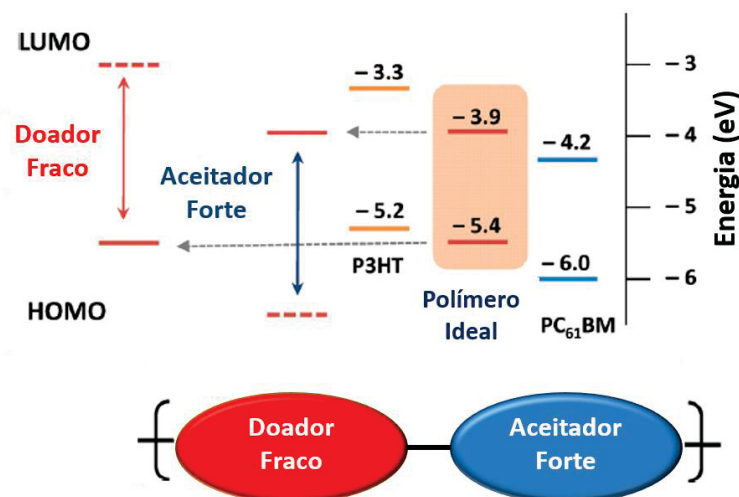


Figura 8: Conceito e níveis de energia para a obtenção de copolímeros D/A. Adaptado de [37].

Também é possível ressaltar, nesse âmbito, os copolímeros que possuem um heteroátomo pesado formando a ponte entre a cadeia conjugada e a cadeia lateral não conjugada. Em particular, os copolímeros que possuem átomos de silício para fazer essa ponte têm se mostrado promissores, devido a uma maior cristalinidade e um melhor empilhamento entre cadeias, comparado com copolímeros análogos, mas com ponte de carbono, podendo melhorar o desempenho de dispositivos fotovoltaicos orgânicos [39,40]. Devido a essas características, neste trabalho foi feito um estudo comparativo de dois copolímeros, o PFO-DBT que apresenta em sua estrutura química, um átomo de carbono na cadeia principal, e seu análogo, o PSiF-DBT, que apresenta na mesma região, um átomo de silício.

Seguidamente foi feito um estudo de transferência de energia em nanopartículas dispersas em meio aquoso com o copolímero F8T2 juntamente com o homopolímero MDMO-PPV. Além disso o copolímero F8T2 foi utilizado como transdutor em um biossensor óptico para a detecção da COVID-19.

3.2 Transferência de energia

O transporte de energia entre moléculas pode ser descrito como transferência de energia e migração de energia. A transferência de energia ocorre entre moléculas de diferentes espécies, e a migração de energia ocorre entre moléculas da mesma espécie [41,42]. Os mecanismos envolvidos na transferência de energia e migração de energia são frequentemente divididos em processos radiativos e não radiativos.

O processo radiativo envolve a emissão física de um fóton por uma molécula doadora e sua subsequente absorção por uma molécula aceitadora, frequentemente chamada de reabsorção, já o processo não radiativo é devido à interação entre a molécula doadora e a molécula aceitadora durante a vida útil do estado excitado do doador, antes da emissão de um fóton [43].

A sobreposição entre o espectro de fotoluminescência da molécula doadora com o espectro de absorção da molécula aceitadora é fundamental para que haja transferência de energia (Figura 9). Quanto maior a sobreposição, mais rápida é a taxa de transferência [41].

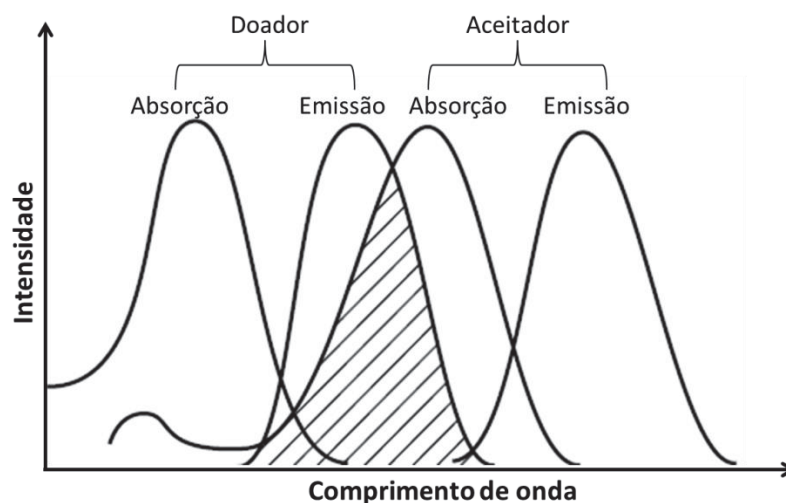


Figura 9: Ilustração da sobreposição espectral (área tracejada) entre o espectro de emissão de um doador e o espectro de absorção de um aceitador.

3.2.1 Transferência radiativa de energia

A transferência radiativa é um processo de duas etapas: um fóton emitido por um doador D e a posterior absorção por um aceitador quimicamente diferente (A) ou idêntico (D), isto é:



Como não há interação direta entre as moléculas doadoras (D) e aceitadoras (A), a transferência radiativa necessita exclusivamente de emissão e absorção eficientes, já que o tempo de decaimento do doador não é afetado pelo processo ou pela concentração de moléculas aceitadoras. Com isso, a eficiência da transferência de energia é governada pela quantidade de

sobreposição entre o espectro de fluorescência do doador e o espectro de absorção do aceitador, e à medida que a concentração do aceitador é aumentada, o rendimento de fluorescência do doador é diminuído, mas o tempo de decaimento da fluorescência do doador permanece inalterado [41].

Neste tipo de transferência, a viscosidade não é importante, ocorrendo em líquidos menos densos, onde as espécies estão suficientemente separadas. Assim, a distância de separação não permite uma interação por meios não radiativos [44].

3.2.2 Transferência não radiativa de energia

A transferência de energia não radiativa consiste em uma única etapa envolvendo o decaimento do doador e a excitação do aceitador simultaneamente, isto é:



Diferentemente da transferência radiativa, a transferência não radiativa apresenta uma interação entre as moléculas doadoras e aceitadoras, onde o tempo de decaimento das moléculas doadoras são afetadas pela presença das moléculas aceitadoras.

Neste caso, a transferência de energia pode resultar em diferentes mecanismos de interação, podendo ser interações Coulombianas que consiste em interações dipolo-dipolo de longo alcance, chamado de transferência de energia tipo Förster e as interações devido à sobreposição dos orbitais moleculares, que incluem a troca de elétrons do doador com o aceitador, conhecida como transferência de energia do tipo Dexter [42].

3.2.2.1 Transferência de energia tipo Förster

A transferência de energia do tipo Förster foi descoberta por Theodor Förster em 1948, e também é conhecida como Transferência de Energia por Ressonância Förster (FRET- do inglês, *Förster Resonance Energy Transfer*) [45].

O FRET é um processo pelo qual um estado excitado de uma molécula doadora transfere energia para uma molécula aceitadora de estado fundamental proximal, através do acoplamento dipolo-dipolo não radiativo de longo alcance [46,47]. Neste processo, o elétron que está inicialmente excitado no doador (D*) retorna ao orbital do estado fundamental (D), enquanto

simultaneamente um elétron no aceitador (A) é promovido ao estado excitado (A*), conforme esquematizado na Figura 10. Após a transferência, o aceitador está eletronicamente no estado excitado, enquanto que o doador no estado fundamental ocasionando a transferência de energia [42,44].

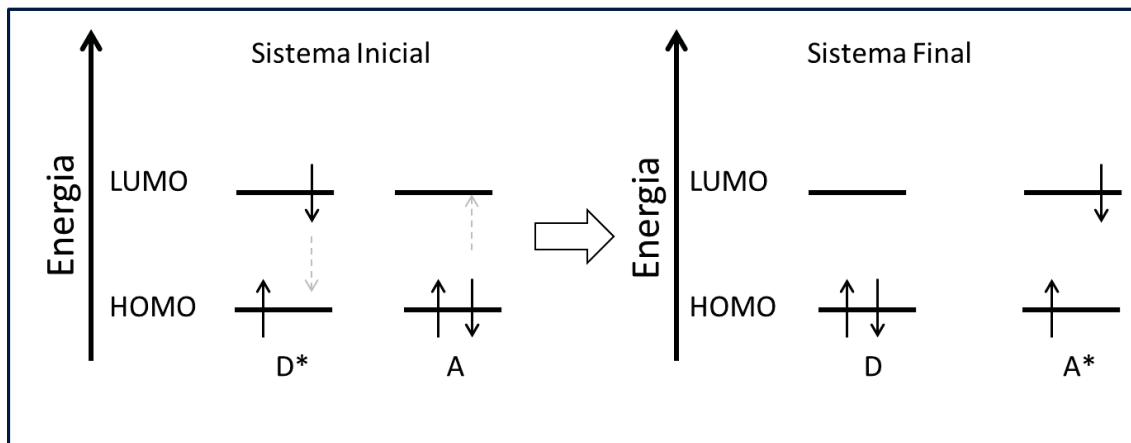


Figura 10: Esquema da Transferência de Energia por Ressonância Förster (FRET) demonstrando a transferência de energia do doador excitado (D*) para o aceitador (A). As linhas tracejadas representam a transição não radiativa.

Como a energia deve ser conservada, a molécula aceitadora deve ter estados de energia disponíveis de tal forma que o ganho de energia do aceitador seja igual à perda de energia da molécula doadora.

Förster determinou que a taxa de transferência de energia, K_{FRET} , do doador para o aceitador é dada por:

$$K_{FRET} = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6, \quad \text{Eq. 04}$$

onde τ_0 é o tempo de vida de fluorescência do éxciton, r é a distância entre doador e aceitador e R_0 é o raio de Förster. Quando $r = R_0$, a taxa de transferência de energia é igual à taxa de decaimento da molécula doadora na ausência da aceitadora, ou seja:

$$K_{FRET} = \frac{1}{\tau_0}. \quad \text{Eq. 05}$$

O raio de Förster é a distância crítica em ångstroms entre a molécula doadora e a aceitadora em que a probabilidade de transferência de energia de ressonância entre as moléculas é 50 %. O raio de Förster pode ser escrito como:

$$R_0 = 9,78 \times 10^2 \left[\frac{k^2 Q_D}{n^4} \int F_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right]^{\frac{1}{6}}, \quad \text{Eq. 06}$$

onde k^2 é o fator de orientação entre doador e aceitador, Q_D é a eficiência quântica de fotoluminescência do doador, n é o índice de refração, ϵ_A é o coeficiente de extinção molar do aceitador e F_D é o espectro de emissão do doador. A integral é referida como a integral de sobreposição e quantifica a interação dipolo-dipolo do doador e do aceitador.

Em células solares orgânicas, a transferência não radiativa do tipo Förster tem sido demonstrada como um meio eficaz de melhoria no desempenho de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, possuindo um papel importante no transporte, extração e dissociação do éxciton [48–52].

3.2.2.2 Transferência de energia tipo Dexter

A transferência de energia do tipo Dexter, formulada em 1953 [53], envolve uma permuta de elétrons, também chamada de super-troca, na qual ocorre a troca simultânea de dois elétrons entre o doador e o aceitador. Neste processo o elétron que está no estado excitado do doador (D^*) migra para o estado excitado do aceitador (A^*), enquanto o elétron que está no estado fundamental do aceitador (A) permuta para o estado fundamental do doador (D), conforme esquematizado na Figura 11. Após a transferência, o aceitador está eletronicamente no estado excitado, enquanto que o doador no fundamental.

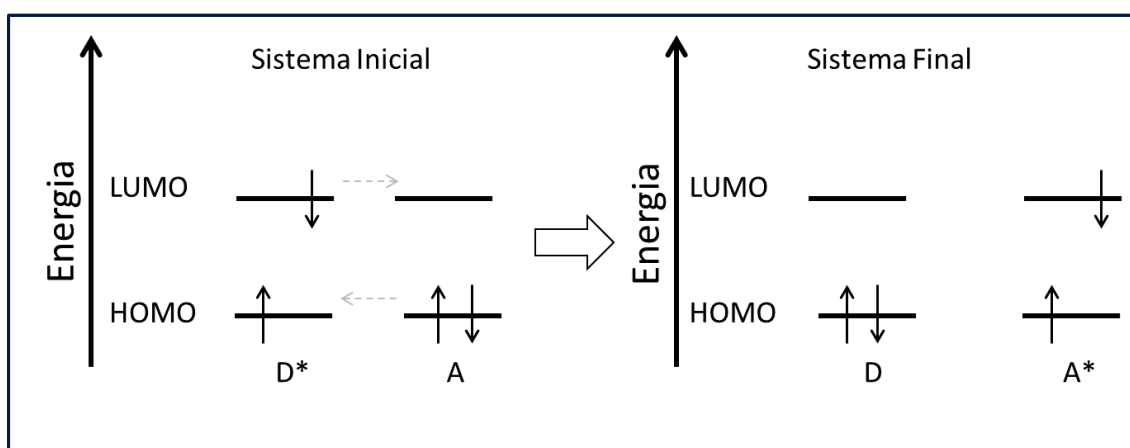


Figura 11: Esquema da Transferência de Energia do tipo Dexter demonstrando a transferência de energia do doador excitado (D^*) para o aceitador (A). As linhas tracejadas representam a transição não radiativa.

Dexter ampliou a análise de Förster para uma interação multipolo-multipolo e de troca de elétrons. Interações multipolares diminuem com a maior potência inversa da distância intermolecular, sendo, portanto, de alcance mais curto que as interações dipolo-dipolo [43].

O mecanismo de Dexter pode ocorrer em processos com transições de spin proibidas. A taxa de transferência K_{Dexter} é dependente da sobreposição espectral J , conforme o mecanismo de Förster, mas independe dos momentos de transição óptica [43]. A taxa de transferência K_{Dexter} pode ser escrita como:

$$K_{Dexter} = B e^{-2\frac{r}{L}J}, \quad \text{Eq. 07}$$

B é uma constante de acoplamento que não pode ser diretamente relacionada às propriedades ópticas, r é a distância entre o doador e o aceitador e L está relacionado ao raio do orbital dos estados das espécies envolvidas.

Recentemente essa teoria tem sido estudada no desenvolvimento de diodos orgânicos emissores de luz branca (WOLED- *White Organic Light Emitting Diode*) [54].

3.3 Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: estruturas e princípios de funcionamento

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos são considerados uma escolha promissora para as plataformas tecnológicas da próxima geração com vista à crescente demanda por energia renovável, devido às suas muitas vantagens, como baixo custo de processamento, flexibilidade mecânica e a possibilidade de deposição por impressão.

Nesta seção serão exibidas as principais arquiteturas dos dispositivos juntamente com os seus princípios de operação.

3.3.1 Monocamada

A estrutura monocamada é a estrutura mais simples em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Em geral, são constituídos por uma camada semicondutora orgânica de absorção de luz, também chamada de camada ativa, disposta entre dois eletrodos com funções trabalho assimétricas, como mostrado na Figura 12. O óxido de índio estanho (ITO, do inglês *Indium Tin Oxide*) e o óxido de estanho dopado com flúor (FTO, do inglês *Fluorine doped Tin Oxide*) são geralmente utilizados como um dos eletrodos, sendo estes, (semi)-transparentes para que uma quantidade grande de luz chegue à camada ativa. Estes são chamados de coletores de

buracos, ou seja, ânodo. O outro eletrodo pode ser composto de alumínio, cálcio, magnésio ou ouro, tendo como função coletar os elétrons, portanto, são os cátodos [55,56].

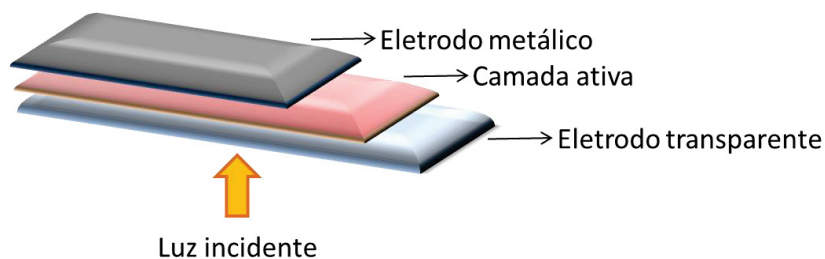


Figura 12: Esquema Estrutura de um dispositivo fotovoltaico orgânico composto por um polímero conjugado como camada ativa.

O primeiro passo para que ocorra o processo fotovoltaico é a absorção de luz. Quando a luz é absorvida pela camada ativa, um elétron é promovido do HOMO para o LUMO formando um par elétron-buraco, também chamados de éxcitons, que é ligado por uma força coulombiana. Isso só ocorre quando o material semicondutor absorve fótons com energia maior ou igual ao gap do material (E_g). De uma forma geral, a diferença na função trabalho dos eletrodos fornece um campo elétrico. Este campo elétrico raramente é suficiente para romper o éxciton fotogerado, em vez disso, o éxciton se difunde dentro da camada orgânica, onde pode ser dissociado na forma de cargas livres [57,58].

A fim de conseguir a separação da carga para produzir corrente elétrica, é necessário um campo elétrico alto, encontrado próximos às interfaces polímero/metal, que é fornecido pelas assimetrias de energia de ionização/função trabalho dos eletrodos [57,59,60]. Essas cargas, em seguida, precisam viajar para os respectivos eletrodos do dispositivo, os buracos para o ânodo e elétrons para o cátodo, como é mostrado na Figura 13.

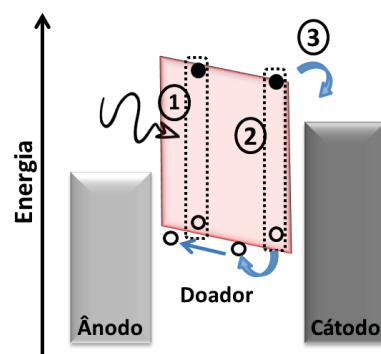


Figura 13: Diagrama de energia de um dispositivo na estrutura monocamada. Os éxcitons formados por excitação óptica na camada ativa (1) difundem até encontrar a interface polímero/metal (2). Ocorre a dissociação dos éxcitons, assim os elétrons e buracos são transportados até os respectivos eletrodos (3).

Como os fótons geram éxcitons fortemente ligados, que por sua vez, não se dissociam em cargas livres facilmente, os primeiros dispositivos, que foram construídos em um formato monocamada, tiveram eficiência de conversão de energia muito abaixo de 1% [61]. Com o intuito de melhorar o desempenho dos dispositivos, outras estruturas foram criadas, como por exemplo, as heterojunções, que são estruturas que possuem duas ou mais camadas de semicondutores orgânicos. As heterojunções são subdivididas em bicamada e de volume.

3.3.2 Heterojunção em Bicamada

Em 1986, Tang demonstrou uma célula solar orgânica com eficiência de conversão de potência igual a 1 % [62], sendo esse, 1-2 ordens de grandeza maior aos dispositivos daquela época. A principal inovação foi a introdução de uma interface entre dois semicondutores orgânicos com diferentes valores de eletroafinidade: um desses materiais é chamado de doador de elétrons e o outro, aceitador de elétrons, como é mostrado na Figura 14.

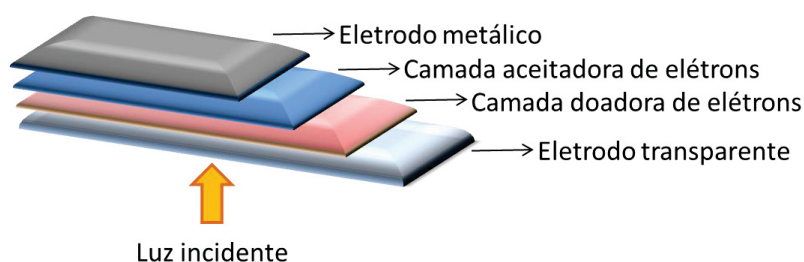


Figura 14: Esquema da Estrutura de um dispositivo em heterojunção em bicamada onde a camada fotossensível é composta por um doador e um aceitador de elétrons.

Como os estados excitados em moléculas orgânicas (os éxcitons) são caracterizados por grandes energias de ligação, tipicamente da ordem de 0,2-1 eV, a utilização de uma interface doador-aceitador (D/A), fornece uma *driving force*, para superar a energia de ligação do éxciton. Assim, os éxcitons podem ser dissociados eficientemente em elétrons e buracos, contribuindo para a fotocorrente [58].

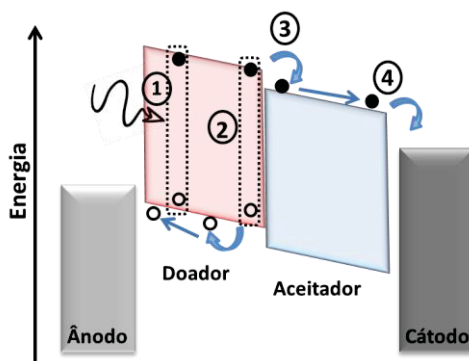


Figura 15: Diagrama de energia ilustrando o processo de transferência de carga que ocorre na interface D/A de uma célula solar orgânica na estrutura bicamada. Os éxcitons formados por excitação óptica (1) no material doador difundem até encontrar a interface D/A (2). O elétron é transferido para o material aceitador (3), enquanto o buraco permanece no material doador. O elétron é transportado entre moléculas do material aceitador, assim como os buracos são transportados no material doador, até serem coletados pelos respectivos eletrodos (4).

A Figura 15 ilustra o processo de transferência de carga. Em dispositivos de bicamada, os éxcitons foto gerados podem difundir dentro do doador no sentido da interface planar com o segundo material, o aceitador, o que é normalmente escolhido para ser fortemente eletronegativo. O material aceitador fornece a condição necessária para o éxciton ser separado, assim o elétron pode ir para um estado de energia muito menor dentro do aceitador. Esta transferência de carga dissocia o éxciton, os elétrons se movem para o material aceitador, ao passo que o buraco permanece no doador. Esta transferência de carga, ou transferência de elétrons, é muito rápida. Com efeito, verificou-se ser mais rápido do que 100 fs em sistemas doador/aceitador, e muito eficiente, já que os mecanismos de perda alternativos são muito mais baixos [63].

Um dos aceptadores mais usados em heterojunção de bicamada é a molécula de fulereno (C_{60} e C_{70}). O primeiro relato do uso de C_{60} em células solares orgânicas veio em 1993 por Sariciftci et al. [64]. A partir desse marco, vários estudos promissores foram sendo desenvolvidos, devido à descoberta da transferência de elétrons ultrarrápida entre polímeros conjugados e derivados de fulereno.

O estudo de dispositivos na estrutura bicamada em substrato flexível apresentando uma eficiência de 2,27 % [65], o efeito do tratamento térmico na configuração P*Si*F-DBT:C₆₀ atingindo uma eficiência superior a 4,00 % [66], e o efeito do uso de aditivos em um sistema utilizando F8T2:C₆₀ melhorando em mais de 100 % o desempenho dos dispositivos [67], são alguns exemplos reportados utilizando a heterojunção em bicamada.

O fator limitante dos dispositivos construídos na estrutura de heterojunção de bicamada, é que, para uma completa absorção de luz para a conversão da energia, a espessura do filme deve ser superior a 100 nm. Este é muito mais do que o comprimento de difusão dos éxcitons, cerca de 10 nm em polímeros desordenados e semicristalinos e pequenas moléculas. Com uma espessura tão grande, apenas uma pequena fração dos éxcitons podem alcançar a interface da heterojunção.

Este problema pode ser superado através do conceito de heterojunção em volume, onde os materiais, doador e aceitador de elétrons, são intimamente misturados por todo o volume do OPV.

3.3.3 Heterojunção em Volume

A estrutura de heterojunção em volume (BHJ) foi introduzida em dispositivos fotovoltaicos orgânicos para resolver o limitado comprimento de difusão do éxciton que tinha sido um problema para células solares orgânicas anteriormente relatadas. Este conceito foi demonstrado pela primeira vez por Hiramoto et al, através da coevaporação de moléculas doadoras e aceitadoras de elétrons sob condições de alto vácuo [68]. As primeiras heterojunções de volume eficientes foram realizadas de forma independente em 1995 pelos grupos de Heeger e Friend com a mistura de polímero/fulereno e polímero/polímero respectivamente [69,70].

Esta estrutura oferece uma junção distribuída entre o material doador e o aceitador: ambos os componentes se interpenetram, de modo que a interface entre eles não é mais plana como na estrutura bicamada, mas neste caso, espacialmente distribuída de modo que a interface doador/aceitador (D/A) está dentro de uma distância menor do que o comprimento de difusão do éxciton, conforme ilustrado na Figura 16. Como a interface está dispersa por todo o volume, essa estrutura contribui para que os éxcitons encontrem a interface D/A, podendo esses serem dissociados dentro do seu tempo de vida.

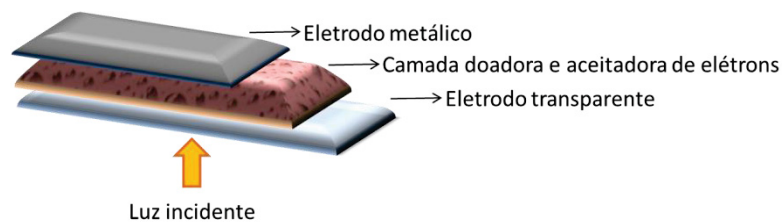


Figura 16: Esquema da estrutura de um dispositivo em heterojunção em volume onde a camada ativa é constituída de uma mistura dos materiais, doador e aceitador de elétrons.

Em uma BHJ, a luz é absorvida pelo material doador, neste caso um polímero, e um éxciton é criado. Este éxciton é dissociado em uma interface doador/aceitador, espacialmente separando o elétron do buraco que estão agora em dois meios diferentes. Em seguida, as cargas são transportadas através das respectivas redes de percolação aos eletrodos, conforme esquematizado na Figura 17.

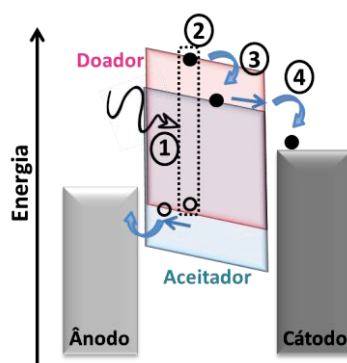


Figura 17: Diagrama de energia de um dispositivo heterojunção de volume. Os éxcitons formados por excitação óptica no material doador (1) difundem até encontrar a interface D/A (2). Ocorre a dissociação dos éxcitons por transferência de elétrons para as moléculas aceitadoras (3). O elétron é transportado entre moléculas aceitadoras, assim como os buracos são transportados no material doador até os respectivos eletrodos (4).

Embora o conceito de heterojunção em volume seja uma solução poderosa para resolver a questão da dissociação dos éxcitons, em 2005 os pesquisadores descobriram que a morfologia (a separação de fase do doador/aceitador) também desempenha um papel crítico na obtenção de canais de transportes de cargas apropriados para que os elétrons e os buracos sejam coletados de uma forma mais eficiente [71,72]. Métodos bastante simples de otimização foram realizados com sucesso na última década. A escolha de solventes, bem como o tratamento térmico das células e a utilização de aditivos, podem conduzir a uma estrutura interna mais favorável [73–75].

Por décadas, derivados solúveis de fulereno, entre eles o PC₆₁BM e o PC₇₁BM, foram os materiais aceitadores de elétrons mais comuns, atingindo as mais altas eficiências em BHJ. Apesar de todos os avanços, os dispositivos baseados nesses materiais apresentam sérias desvantagens, incluindo as propriedades de absorção de luz insatisfatória, ajuste de nível de energia limitado e instabilidade morfológica e/ou fotoquímica. Dessa forma, esforços foram dedicados no desenvolvimento de novos materiais aceitadores de elétrons, com o objetivo de aumentar o desempenho dos OPVs. Recentemente, pequenas moléculas de não-fulerenos têm atraído grande interesse devido a várias propriedades atraentes, em comparação com os fulerenos, entre elas: melhores propriedades de absorção, maior estabilidade térmica e fotoquímica, e maior vida útil dos dispositivos [76–78], levando a um rápido aumento nas eficiências de conversão de energia, excedendo 17 % [25].

Outra melhoria pode ser feita com a utilização de blendas ternárias em BHJ. A camada ativa dos OPVs geralmente contém dois semicondutores orgânicos: um doador de elétrons e um aceitador de elétrons. No entanto, esse sistema binário geralmente mostra cobertura insuficiente do espectro de irradiação solar devido à estreita absorção óptica de compostos orgânicos. A utilização de três materiais complementares de absorção (por exemplo, dois doadores e um aceitador, ou um doador e dois aceitadores) tem mostrado ser muito promissor, por apresentar melhor absorção de luz solar, com a perspectiva de apresentar melhor desempenho em comparação à estrutura binária [79,80].

3.4 Blendas Ternárias em Células Solares Orgânicas

A última década testemunhou o rápido progresso das células solares orgânicas binárias, atingindo eficiências de conversão de potência superiores a 10 %. No entanto, como as bandas de absorção dos semicondutores orgânicos são intrinsicamente estreitas, a luz visível não é completamente absorvida pelas camadas ativas, limitando as melhorias da eficiência desses dispositivos.

Alternativamente, as blendas ternárias em células solares orgânicas compreendendo dois materiais doadores e um material aceitador de elétrons (ou um doador e dois aceitadores) na camada fotossensível do dispositivo, foram demonstradas como uma abordagem útil para ampliar os espectros de absorção utilizando dois materiais doadores complementares com diferentes bandas de absorção. A utilização de um terceiro componente não só pode fornecer

uma coleta de luz ampliada, mas também pode facilitar a dissociação do éxciton, o transporte de carga e otimizar a morfologia do filme. Como resultado, alguns parâmetros como tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) e fator de preenchimento (FF) podem ser melhorados [81,82].

Com isso, a demonstração bem sucedida das misturas ternárias, atingindo 14 % de eficiência [79], está abrindo uma nova maneira de projetar células solares orgânicas de alto desempenho [83,84], além de impulsionar o desenvolvimento de novos materiais aceitadores de elétrons.

Devido às diferentes propriedades energéticas dos componentes ternários e várias características morfológicas resultantes, há três principais mecanismos que governam os processos fotovoltaicos em OPVs ternários: transferência de carga, transferência de energia e ligação paralela [81,85,86].

3.4.1 Transferência de Carga

Na transferência de carga, um alinhamento dos níveis de energia em cascata é necessário para uma transferência de carga eficiente, viabilizando a dissociação do éxciton. Como o terceiro componente depende do caminho de transporte de carga existente, ele deve estar localizado na interface do doador hospedeiro/aceitador. Nessa concepção, o tamanho e a orientação do material se tornam outro fator importante na escolha apropriada do terceiro componente. Os éxcitons gerados pelo terceiro componente se dissociarão na interface e, em seguida, os elétrons e buracos gerados serão transportados e poderão ser coletados pelo eletrodo correspondente através da rede interpenetrada.

A Figura 18 ilustra o processo de transferência de carga em uma blenda ternária, através de dois materiais doadores e um material aceitador de elétrons. No caso ilustrado, o Doador 1 fotoexcitado pode transferir um elétron para o Aceitador ou para o terceiro componente, o Doador 2. Neste último caso, o Doador 2 subsequentemente tem que transferir um elétron para o Aceitador. Alternativamente, o Doador 2 fotoexcitado pode transferir um buraco para o Doador 1 e em paralelo um elétron para o Aceitador. Além do mais, os elétrons e buracos podem ser transportados por meio dos três materiais até seus respectivos eletrodos.

A transferência de carga em cascata é uma estratégia eficaz para facilitar o processo de transferência de carga, fornecendo caminhos adicionais e, ao mesmo tempo, suprimindo

sutilmente a recombinação de carga, em vez de gerar armadilhas de carga nas camadas ativas ternárias.

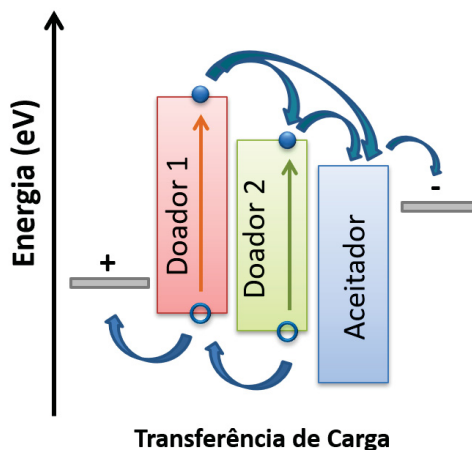


Figura 18: Esquema da transferência de carga em células solares orgânicas ternárias baseadas no sistema com dois materiais doadores de elétrons e um material aceitador de elétrons.

3.4.2 Transferência de Energia

Na transferência de energia em blendas ternárias, o terceiro componente utilizado não gera diretamente cargas livres, mas funciona como um agente de transferência de energia. Sabe-se que a transferência de energia do tipo Förster e a transferência de energia do tipo Dexter são os dois principais mecanismos de transferência, em que a sobreposição entre o espectro de emissão do doador de energia e o espectro de absorção do aceitador de energia é de extrema importância. Esses mecanismos foram detalhados nas seções anteriores.

Para ocorrer uma transferência de energia eficiente, e também levando em consideração a limitação do raio de transferência, o doador de energia e o aceitador precisam ter contato próximo entre si, entre os quais a distância deve ser mantida com um valor menor que 10 nm.

Através da Figura 19, é possível observar a transferência de energia em um sistema ternário utilizando dois doadores e um aceitador de elétrons. Neste caso a energia do éxciton em Doador 1 pode ser transferida para o Doador 2 através da transferência de energia de Förster ou Dexter, e os éxcitons gerados em Doador 2 podem ser dissociados em portadores de carga na interface de Doador 2/Aceitador. Assim os elétrons serão transportados para o cátodo através dos canais formados pelo aceitador e os buracos em Doador 2 podem ser transportados

diretamente para o anodo ou então serem transferidos para o Doador 1 e então transportados para o anodo através dos canais formados pelo Doador 1.

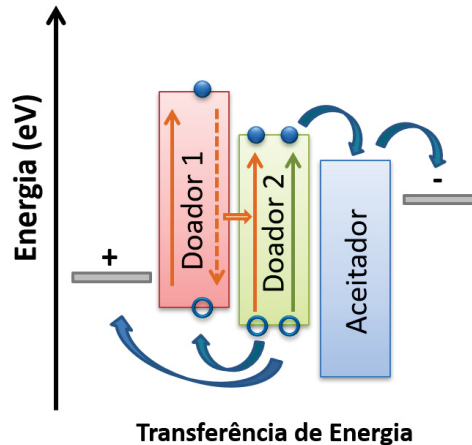


Figura 19: Esquema da transferência de energia em células solares orgânicas ternárias baseadas no sistema com dois materiais doadores de elétrons e um material aceitador de elétrons.

3.4.3 Ligação Paralela

O mecanismo de ligação paralela em células solares ternárias é diferente dos mecanismos de transferência de carga e transferência de energia, pelo fato de não necessitar da engenharia precisa dos níveis de energia e bandas de todos os materiais envolvidos.

Nesse mecanismo, considerando um sistema com dois doadores e um aceitador de elétrons, os éxcitons gerados em cada material doador individual migram para a respectiva interface doador/aceitador e, em seguida, dissociam-se em elétrons e buracos livres. Os elétrons são transportados através dos domínios aceitadores em direção ao cátodo como nas células solares binárias normais. No caso em que a transferência de carga entre os dois doadores está ausente, os buracos são transportados para o ânodo através das duas vias de percolação paralelas formadas pelos dois materiais doadores, conforme exemplificado na Figura 20. Sendo assim, o dispositivo funciona como se houvesse dentro dele duas células binárias.

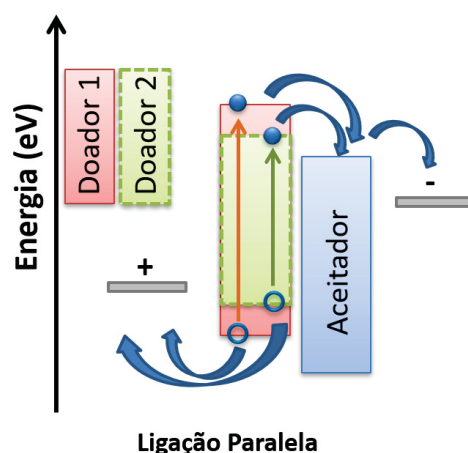


Figura 20: Esquema de ligação paralela em células solares orgânicas ternárias baseadas no sistema com dois materiais doadores de elétrons e um material aceitador de elétrons.

3.5 Nanopartículas semicondutoras dispersas em meio aquoso

A utilização de processos de impressão e materiais não tóxicos tornou os dispositivos fotovoltaicos orgânicos uma das mais promissoras tecnologias de células solares econômicas e ambientalmente amigáveis para o futuro fornecimento de energia. No entanto, os solventes halogenados ou aromáticos comumente utilizados, como o clorofórmio (CF), o clorobenzeno (CB) e o o-diclorobenzeno (o-DCB), inviabilizam a produção em grande escala e a ampliação dos OPVs. Além de aumentar o custo de fabricação, o uso desses solventes é prejudicial à saúde humana e tem um impacto negativo sobre o meio ambiente. Portanto, substituir os solventes malignos ao meio ambiente por solventes verdes, como a água, é de importância fundamental [87–89].

Uma estratégia para o processamento ecológico de materiais fotovoltaicos de última geração, a partir da água, é a síntese de nanopartículas semicondutoras orgânicas (NP) através do processo de miniemulsão. O conceito original desta técnica de miniemulsão foi desenvolvido por Landfester [90], e a partir daí vários estudos têm sido feitos utilizando esse método [87,88,91–93].

O processo de miniemulsão está esquematizado na Figura 21 e consiste basicamente em dissolver materiais semicondutores em um solvente orgânico adequado o qual é adicionado em uma solução aquosa contendo surfactante (a). Essa mistura é submetida à agitação magnética (b). Um processo de ultra-sonicação é realizado em seguida, com o objetivo de reduzir

consideravelmente as dimensões das esferas (c). Com isso, as dispersões contendo as nanopartículas e surfactante são aquecidas para a evaporação do solvente orgânico (d), e um processo de diálise por centrifugação é realizado com o intuito de concentrar as dispersões e eliminar o excesso de surfactante (e), formando então nanopartículas de polímeros, fulerenos ou outras moléculas orgânicas, além da mistura entre materiais.

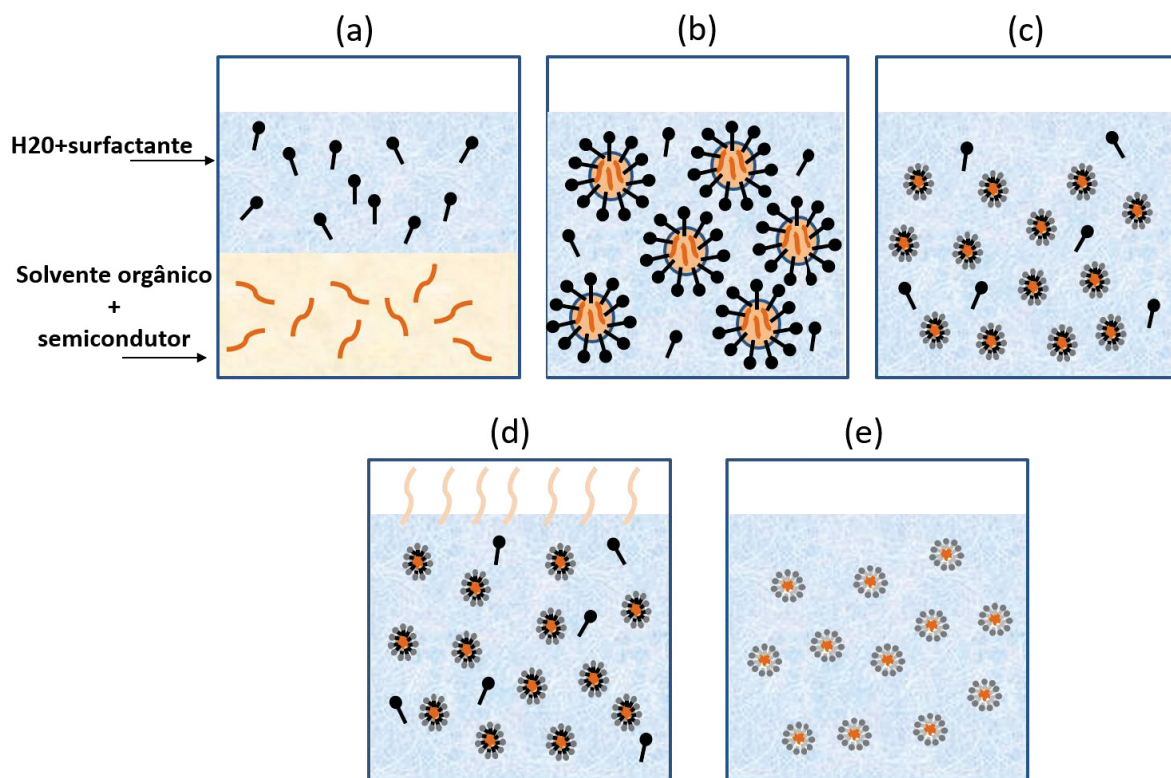


Figura 21: Esquema do processo de miniemulsão.

Além das vantagens técnicas do uso de solventes ecológicos, as nanopartículas orgânicas apresentam um nível de controle da morfologia da camada ativa inatingível pelos métodos convencionais de processamentos, pré-formando a estrutura de fase desejada em nanoescala das partículas antes da fabricação do dispositivo, eliminando controles morfológicos posteriores [92,94].

Foi reportado recentemente uma alta eficiência e estabilidade em dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseados em nanopartículas. Um recorde de 7,5 % foi alcançado com a utilização de nanopartículas de PBQ-QF:ITIC [88], sendo este valor muito maior aos relatados anteriormente. Este resultado é comparável à dispositivos processados com solventes halogenados, sendo, portanto, uma abordagem promissora para aplicação em larga escala e em

outros fotoeletrônicos orgânicos, como transistores de efeito de campo orgânico (OFET) e diodos emissores de luz orgânicos (OLED).

3.6 Caracterização elétrica de dispositivos fotovoltaicos

Para determinar o desempenho e estudar as características elétricas de células solares orgânicas, vários parâmetros podem ser definidos. Os parâmetros usados para caracterizar e comparar o desempenho de diferentes células solares são descritos nessa seção.

3.6.1 Radiação solar

O espectro solar é um fator ambiental que afeta o desempenho dos dispositivos fotovoltaicos. Como as distribuições espectrais solares externas variam com as condições atmosféricas e o ângulo do sol, uma distribuição de irradiância solar espectral representativa é padronizada para que as células solares possam ser comparadas em uma base comum.

O caminho óptico percorrido pela luz solar através da atmosfera é conhecido como massa de ar (AM). Conforme apresentado na Figura 22, o espectro AM 0 corresponde a radiação fora da atmosfera da Terra e o espectro AM 1 é quando a luz solar atinge a superfície da Terra com incidência direta. Para comparar e caracterizar diferentes tipos de células solares, é utilizado como condição padrão o espectro AM 1,5. A superfície de medição é definida nesse caso, como um plano inclinado de 37° em direção ao equador, apontando para o Sol, que está em um ângulo de $48,2^\circ$ em relação a incidência normal. A irradiância total da luz solar é definida como 100 mW/cm^2 para a medição padrão de '1 Sol' [95].

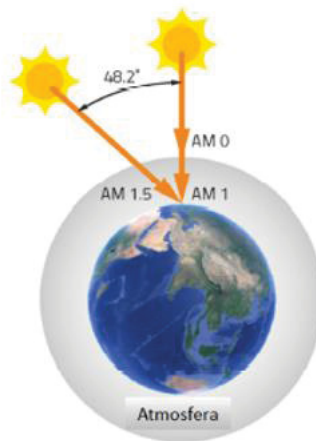


Figura 22: Definição do espectro óptico AM 0, AM 1 e AM 1.5. Figura adaptada de [96].

3.6.2 Tensão de circuito aberto (V_{oc})

Um dos parâmetros fotovoltaicos básicos que influenciam o desempenho de células solares orgânicas é a tensão de circuito aberto (V_{oc}).

A Figura 23 mostra um diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico na estrutura de monocamada no escuro (Figura 23 (a)) e sob iluminação (Figura 23 (b)). Quando os eletrodos com funções trabalho diferentes são colocados em contato com a camada ativa, ocorre um balanceamento de cargas. Quando o equilíbrio é atingido, o potencial eletroquímico dos eletrodos se iguala, criando um campo elétrico no interior do dispositivo, como mostrado na Figura 23 (a). Sob iluminação e após a dissociação dos éxcitons, os portadores de carga são transportados até os eletrodos devido à presença do campo elétrico interno (campo elétrico de *built in*). Isso fará com que o potencial químico do cátodo aumente e o potencial químico do ânodo diminua, atingindo uma condição próxima de banda plana (Figura 23 (b)), criando assim, uma diferença de potencial chamada de V_{oc} [97].

No caso de dispositivo monocamada, a V_{oc} está relacionada com a diferença entre as funções trabalho dos eletrodos. Para dispositivos com interface doador/aceitador, a tensão de circuito aberto tem sido demonstrada em vários trabalhos estar relacionada com a diferença de energia entre o HOMO do material doador e o LUMO do material aceitador [98–100], podendo ser estimada através de:

$$V_{oc} = \frac{1}{e} (E_{HOMO}^{Doador} - E_{LUMO}^{Aceitador}) - 0,3, \quad \text{Eq. 08}$$

onde e é a carga elementar e 0,3 é um fator empírico. Esta expressão foi deduzida baseada em uma pesquisa utilizando um total de 26 diferentes células solares orgânicas na estrutura de heterojunção de volume [99].

Para a obtenção de dispositivos mais eficientes, a relação entre o V_{oc} e a interação entre os materiais, doador e aceitador, deve ser melhor investigada, como será demonstrado posteriormente, onde será derivado uma expressão para o V_{oc} considerando os efeitos dos componentes do diagrama de circuito equivalente (DCE), juntamente com a equação de Shockley.

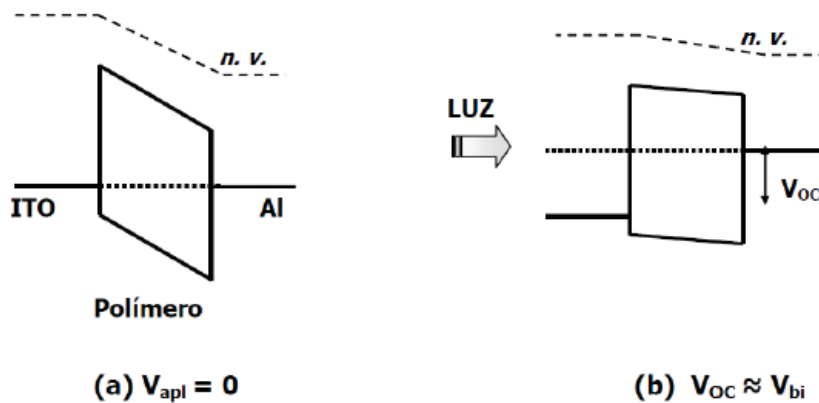


Figura 23: Diagrama de níveis de energia para um dispositivo na estrutura ITO/polímero/ Al: a) na ausência de iluminação há o alinhamento dos potenciais eletroquímicos e b) sob iluminação, a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial de *built in*. (n.v significa nível de vácuo) [29].

3.6.3 Densidade de corrente de curto circuito (J_{sc})

A densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) é a corrente máxima por unidade de área obtida de um dispositivo sem aplicação da tensão ($V = 0$) quando o dispositivo está submetido a uma iluminação [101]. J_{sc} está diretamente relacionada com a eficiência de conversão de fótons em portadores de cargas livres e com a mobilidade dos portadores de cargas nos materiais [102].

3.6.4 Curva característica J-V

A resposta elétrica de cada dispositivo fotovoltaico é obtida pela curva característica de densidade de corrente versus tensão aplicada (J - V). A Figura 24 (a) mostra uma curva característica hipotética para um dispositivo no escuro e sob iluminação.

A curva no escuro representa a resposta para um diodo retificador onde há corrente elétrica apenas para a tensão direta, ou seja, o eletrodo de maior função trabalho é polarizado positivamente e o eletrodo de menor função trabalho é polarizado negativamente. Na curva sob iluminação estão representadas a tensão de circuito aberto (V_{oc}) e a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}). Essa curva é deslocada para o terceiro e quarto quadrante onde $J < 0$, pois a absorção dos fótons provenientes da radiação promove a produção de pares elétron-buraco que geram uma corrente contrária à corrente de escuro, e a contribuição desses pares para corrente é importante e é responsável pelo deslocamento da curva [102]. Além dos parâmetros V_{oc} e J_{sc} , através da curva J - V sob iluminação é possível obter outros parâmetros fotovoltaicos como o fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência (η). As equações que definem e relacionam essas grandezas serão apresentadas a seguir.

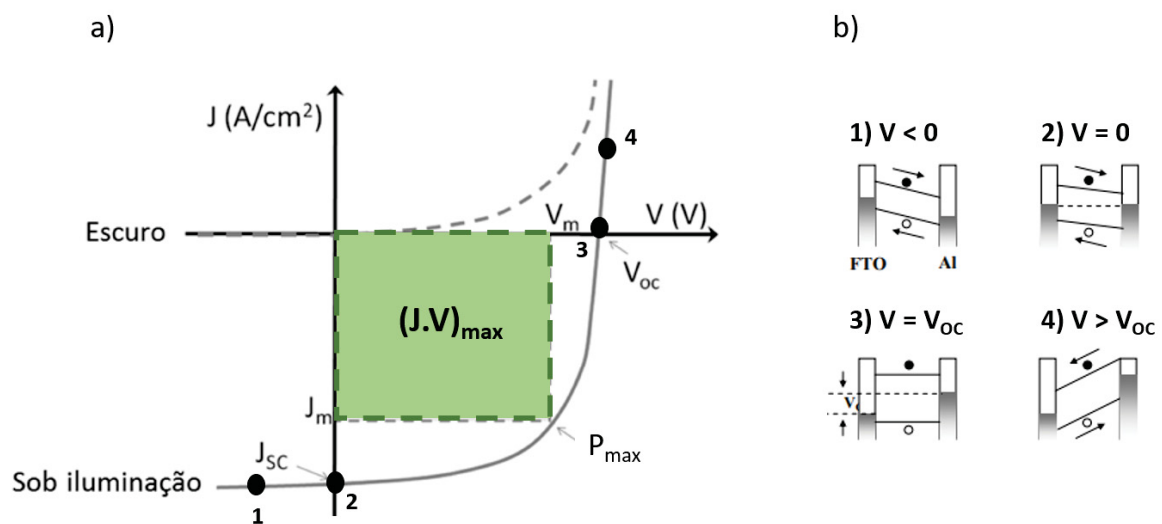


Figura 24: a) Curva característica de um dispositivo fotovoltaico ideal, no escuro e sob iluminação, indicando os parâmetros V_{oc} , J_{sc} e FF adaptado de [97]. b) Diagrama de nível de energia para as situações de 1-4 [103].

A Figura 24 (b) mostra o comportamento da curva sob iluminação através das representações em diagramas de níveis de energia, considerando bandas planas e negligenciando efeitos de carga espacial. Assume-se que a dissociação dos éxcitons ocorre em toda a camada ativa e a inclinação das bandas representa campos elétricos homogêneos que

direcionam as cargas aos respectivos eletrodos. Em (1) o dispositivo recebe tensão negativa, em (2) não há tensão aplicada no dispositivo, ou seja, $V=0$, neste caso obtém-se a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), em (3) a tensão aplicada é igual a tensão de circuito aberto (V_{oc}), e em (4) a tensão aplicada é maior que o V_{oc} [28].

3.6.5 Fator de preenchimento

O fator de preenchimento é definido como a razão entre a potência máxima $(JV)_{max}$ fornecida pelo dispositivo e a potência nominal ($J_{sc}V_{oc}$) do mesmo, conforme indicado na Figura 24 (a), ou seja:

$$FF = \frac{(JV)_{max}}{J_{sc}V_{oc}}. \quad \text{Eq. 09}$$

3.6.6 Eficiência de conversão de potência (η)

A Eficiência de conversão de potência (η) é um parâmetro essencial para descrever o desempenho de uma célula solar e é expressa pela potência elétrica máxima gerada pela célula (P) e pela potência de luz incidente (P_{in}) através da expressão:

$$\eta = \frac{P}{P_{in}} = \frac{(JV)_{max}}{I_0} = FF \frac{J_{sc}V_{oc}}{I_0}, \quad \text{Eq. 10}$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente no dispositivo.

3.6.7 Eficiência quântica externa (IPCE)

A resposta espectral é obtida pela medida da resposta elétrica do dispositivo sob iluminação monocromática em vários comprimentos de onda (λ), sem tensão aplicada, ou seja, é a medida da densidade de fotocorrente de curto circuito J_{sc} em função de λ . Essa medida é realizada em vários comprimentos de onda.

A partir dessas medidas se obtém o IPCE (do inglês “*Incident Photon Converted in Electron Efficiency*”), que é a razão entre o número de portadores de carga (N_c) que contribuem

para a fotocorrente, e o número de fótons (N_f) que incide na camada fotossensível para cada comprimento de onda.

O número de cargas geradas por unidade de tempo e por unidade de área é dado por [29]:

$$N_c = \frac{J_{sc}}{q}, \quad \text{Eq. 11}$$

onde q é a carga elétrica fundamental.

O número de fótons que incide sobre o dispositivo, por unidade de tempo e por unidade de área é dado por:

$$N_f = \frac{I_\lambda}{hc/\lambda}, \quad \text{Eq. 12}$$

sendo I_λ a intensidade da luz incidente, h a constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo e λ o comprimento de onda da luz incidente. A razão entre os valores de N_c e N_f corresponde ao IPCE, logo:

$$IPCE (\%) = \frac{N_c}{N_f} = \frac{hc}{q} \times \frac{J_{sc}}{I_\lambda \lambda} = 1240 \times \frac{J_{sc}}{I_\lambda \lambda}. \quad \text{Eq. 13}$$

Neste caso, o valor de 1240 aparece pelo ajuste das grandezas J_{sc} em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, I_λ em W/m^2 e λ em nm , que são valores usuais quando se trabalha com dispositivos fotovoltaicos orgânicos, proporcionando o resultado em porcentagem.

3.6.8 Origem física da tensão de circuito aberto

Uma compreensão mais completa das propriedades dos materiais moleculares que influenciam o V_{oc} é muito importante no desenvolvimento de novos materiais utilizados na fabricação de dispositivos fotovoltaicos. Para isso, é possível derivar uma expressão para a tensão de circuito aberto (V_{oc}) considerando os efeitos dos componentes do diagrama de circuito equivalente (DCE), juntamente com a equação de Shockley [104].

A Figura 25 mostra o DCE que é normalmente utilizado para as células solares inorgânicas, e a Eq. 14 descreve a equação de Shockley para o caso de um diodo ideal no escuro, onde J_0 é a densidade de corrente de saturação do diodo, q a carga fundamental, n o fator do diodo ideal, k a constante de Boltzman e T a temperatura. Embora os processos específicos em semicondutores orgânicos possam ser diferentes, e, portanto, levar a outros parâmetros, os

principais mecanismos de perda são os mesmos e podem, por conseguinte, aplicar-se o mesmo circuito.

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right], \quad \text{Eq. 14}$$

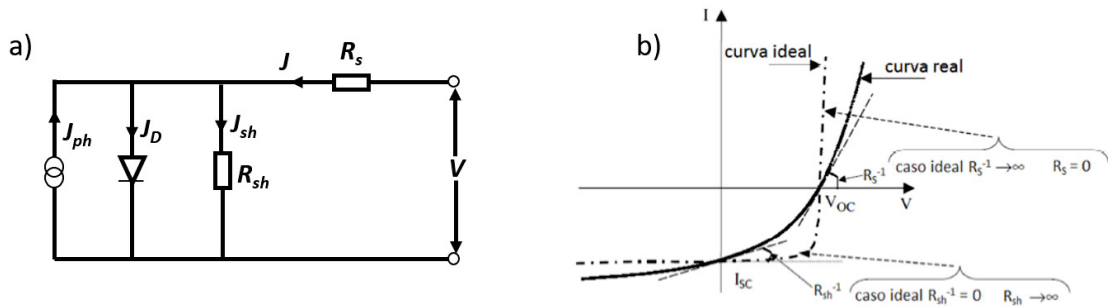


Figura 25: a) DCE para uma célula solar sob iluminação: V é a tensão aplicada, J_{ph} é a fotocorrente, J_D a densidade de corrente escura, J_{sh} a densidade de corrente fluindo através da resistência shunt R_{sh} ; b) Curvas I - V ideal e real ilustrando os efeitos da resistência em série R_s e da resistência de shunt R_{sh} . Para obter uma curva I - V ideal exibindo altos valores de FF , J_{sc} e V_{oc} , R_s deve ser baixo e R_{sh} deve ser alto. Figura adaptada de [105].

Sob iluminação, um termo adicional deve ser inserido na equação 14, a fim de descrever a presença de uma densidade de fotocorrente J_{ph} , resultando em:

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - J_{ph}, \quad \text{Eq. 15}$$

No entanto, este modelo não consegue descrever um dispositivo real, quando as perdas devido à resistência elétrica dos materiais usados na construção do dispositivo, bem como a resistência de contato se tornam relevantes. Neste caso, uma resistência em série (R_s) deve ser incluída para descrever uma queda de tensão associada a estas perdas e a corrente de fuga é levada em conta pela inclusão da resistência em paralelo no circuito equivalente. Esta resistência é chamada de resistência “shunt” (R_{sh}) [106,107]:

$$J = \frac{R_{sh}}{R_s + R_{sh}} \left\{ J_0 \left[\exp\left(q \frac{(V - JR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] + \frac{V}{R_{sh}} \right\} - J_{ph}(V). \quad \text{Eq. 16}$$

Para células solares com um mínimo de corrente de fuga ($R_{sh} \gg R_s$), a equação de Shockley pode ser simplificada:

$$J = J_0 \left[\exp \left(q \frac{(V - IR_s)}{nkT} \right) - 1 \right] - J_{ph}(V). \quad \text{Eq. 17}$$

O primeiro termo da Eq. 17 descreve a corrente gerada termicamente e é tipicamente dominada por recombinações na interface do material doador e aceitador. O segundo termo é devido aos portadores de cargas fotogerados, J_{ph} . Sob condições de circuito aberto ($J = 0$, $V = V_{oc}$), a taxa de recombinação de portadores é igual à taxa de produção de portadores ópticos. Para uma densidade de curto circuito J_{sc} que se iguala a $J_{ph}(0) \gg J_0$, e um baixo valor de R_s , a equação pode ser escrita em termos do V_{oc} [103,104,108,109]:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} \right). \quad \text{Eq. 18}$$

Assim, em um determinado J_{sc} uma corrente no escuro baixa (J_0) resulta em um V_{oc} alto. J_0 é a corrente resultante dos portadores gerados termicamente na interface doador/aceitador (interface D/A) que varia exponencialmente com a energia de banda proibida na interface D/A (ΔE_{DA}), sendo representada pela Eq. 19 para sistemas em que J_0 é dominado por recombinação ($n = 2$), como observado para a maioria dos OPVs [104]:

$$J_0 = J_{mat} \exp \left(- \frac{\Delta E_{DA}}{2kT} \right). \quad \text{Eq. 19}$$

A magnitude de J_{mat} depende de propriedades dos materiais que determinam a taxa de geração/recombinação independente da barreira de energia ΔE_{DA} . As propriedades dos materiais que afetam a magnitude de J_{mat} inclui a energia de reorganização para transferência de elétrons (D→A), a sobreposição intermolecular na interface D/A, a área efetiva da interface D/A e a densidade de estados de energia HOMO e LUMO dos materiais D/A [104].

3.7 Biossensores

Nas últimas décadas, a progressão e a investigação na área de sensores aumentaram de forma exponencial. Diferentes sensores foram desenvolvidos para uma variedade de analitos que abrangem as áreas da medicina, engenharia de alimentos e ambiental, bem como o monitoramento do controle de processos para pesquisa e indústria. Essa tecnologia surgiu como

um princípio alternativo de detecção poderosa e versátil, como o potencial para superar muitas das limitações dos métodos tradicionais, principalmente devido à velocidade de análise e simplicidade de operação [110–112].

Os rápidos avanços no campo da ciência dos materiais e inovação, juntamente com as preocupações ambientais, trouxeram novas oportunidades para o avanço dos biossensores.

Desde o sensor de glicose oxidase de Clark e Lyons para detectar glicose no sangue, em 1962 [113], as tecnologias de biossensorização se expandiram. As aplicações de biossensores variam de pequenas detecções de moléculas (pesticidas, herbicidas, anticorpos e explosivos) à quantificação de analitos médicos (de pequenas proteínas, vírus e patógenos bacterianos).

Os biossensores são frequentemente descritos como um sistema de três elementos, que consiste em um bioreceptor (antígeno, anticorpo, enzima, DNA/RNA, etc.), um transdutor e uma unidade de processamento de sinal. Uma vez que a interação entre o analito e bioreceptor ocorra, um sinal quantificável é gerado, podendo ser óptico, eletroquímico, termométrico, piezoelétrico, magnético ou micromecânico. [114,115].

Dependendo do nível de integração, os biossensores podem ser divididos em três gerações, como mostrado na Figura 26 [27]:

- **Primeira geração:** o elemento de biorreconhecimento ou a molécula do bioreceptor, está ligado ou preso em uma membrana, que por sua vez é fixada na superfície do transdutor (com base em biossensores Clark [113]).
- **Segunda geração:** mediadores específicos são usados entre a reação e o transdutor para melhorar a sensibilidade. Envolve a adsorção ou fixação covalente do componente biologicamente ativo à superfície do transdutor e permite a eliminação da membrana semipermeável.
- **Terceira geração:** é a ligação direta da molécula do bioreceptor ao elemento sensor e, assim, a molécula do bioreceptor torna-se parte integrante do biossensor. Portanto, nenhuma difusão de mediador está diretamente envolvido neste método.

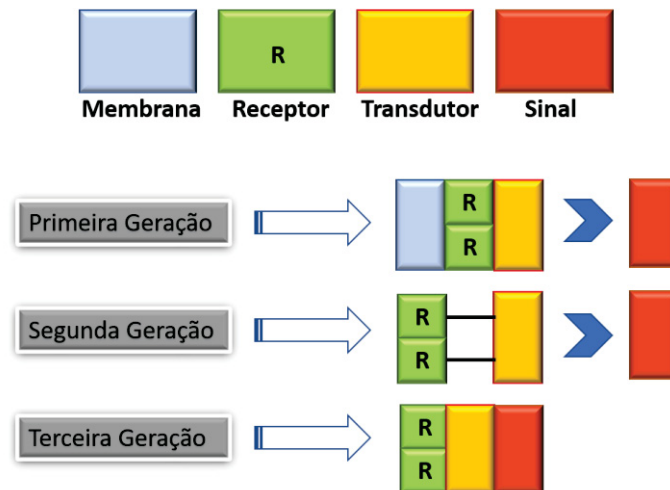


Figura 26: As três gerações do biossensor.

3.7.1 Classificação dos Biossensores

Os biossensores podem ser classificados com base no modo em que o sinal físico-químico é transmitido e detectado. Aqui serão destacados os biossensores: eletroquímicos, piezoelétricos e ópticos.

3.7.1.1 Biossensores Eletroquímicos

Os biossensores eletroquímicos têm sido utilizados há muito tempo para atingir uma sucessão de aplicações em diversas áreas. Têm sido empregados para detectar uma variedade de alvos biológicos, incluindo proteínas, biomarcador de câncer e ácido nucleico [110].

O biossensor eletroquímico é baseado em um transdutor eletroquímico acoplado a uma molécula biológica ligada à matriz, conforme a Figura 27. As enzimas são, na maioria das vezes, usadas como elementos de bio-reconhecimento devido à sua atividade biocatalítica e especificidade, mas outros elementos, como antígenos, microorganismos e fragmentos de anticorpos também podem ser usados [27,111].

O princípio subjacente deste tipo do biossensor é que a reação eletroquímica produz ou consome elétrons causando alterações nas características elétricas do analito, que pode ser determinado e usado como um parâmetro para medi-lo. Estes são sensores que usam interrogação eletroquímica, incluindo mudanças de corrente, potencial e impedância para transduzir o reconhecimento biológico.

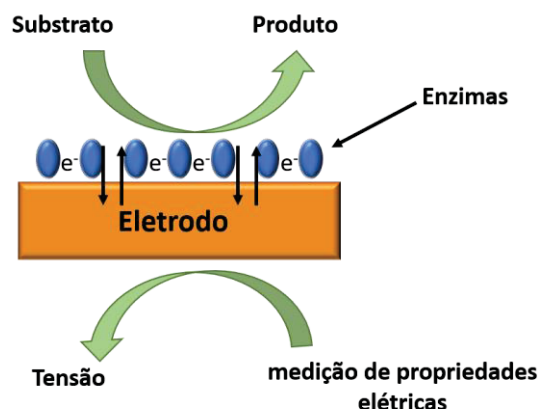


Figura 27: Esquema representativo de um biossensor eletroquímico.

3.7.1.2 Biossensores Piezoelétricos

Sauerbrey, no ano de 1959 [116], descreveu que uma mudança na frequência de ressonância de um ressonador no modo de cisalhamento de espessura, pode estar diretamente relacionada à massa colocada nele. Esta foi considerada uma ideia inovadora para a construção de aparelhos piezoelétricos sensíveis à massa, levando essa técnica a uma variedade de aplicações para detectar alvos, incluindo hormônios, bactérias e células [110].

Um dos biossensores piezoelétricos mais comuns é o biossensor de microbalança de cristal de quartzo, esquematizado na Figura 28, que mede qualquer mudança de massa e viscoelasticidade de materiais registrando a frequência e amortecimento de mudança de um ressonador de cristal de quartzo. Devido à alta sensibilidade às condições ambientais, o mecanismo de detecção requer um equipamento de isolamento significativo que minimize quaisquer fatores de impedimento, como a vibração [20,110].

A mudança de massa, como resultado da adsorção de biomoléculas na superfície do eletrodo, é usada para medir a atividade biológica específica. Estes são causados pela interação entre o analito e a biomolécula imobilizada na superfície do cristal. A frequência de vibração do cristal oscilante geralmente diminui quando o analito se liga ao bioreceptor na superfície [111].

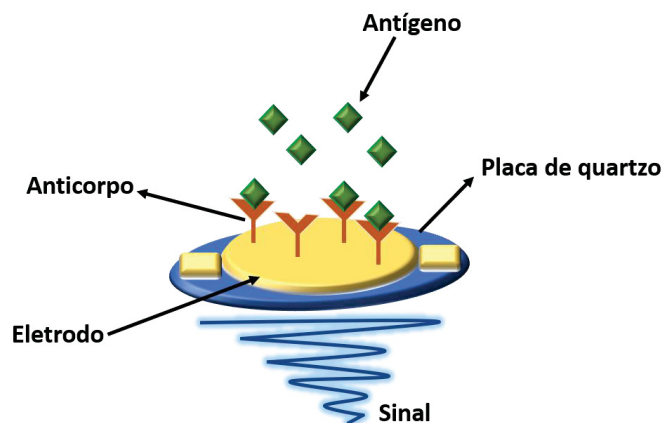


Figura 28: Esquema representativo de um biossensor piezoelétrico.

3.7.1.3 Biossensores Ópticos

Os biossensores ópticos têm recebido considerável interesse para a detecção de patógenos devido à sua sensibilidade e seletividade. Eles detectam ligações específicas entre analitos, como com outras tecnologias de detecção, mas fazem isso sem conexão elétrica direta [19,117,118].

Os biossensores ópticos são construídos com base na medição da variação nas propriedades ópticas do analito devido à reação bioquímica que ocorre durante o evento de reconhecimento biológico. Um exemplo do esquema de montagem de um biossensor óptico é apresentado na Figura 29. Diferentes propriedades ópticas, como absorção, fluorescência, bioluminescência, quimioluminescência, reflexão interna, ressonância plasmônica de superfície, podem ser exploradas para monitorar o bio-reconhecimento em biossensores [111,119,120].

Dois dos formatos de biossensores ópticos mais populares são baseados em fibras ópticas e superfícies de ressonância de plasma de superfície (SPR) [110].

Os biossensores disponíveis comercialmente, utilizam o SPR, são: o sistema BIAcore™ (GE Healthcare) e Spreeta™ (Texas Instrument). No entanto, a desvantagem desses equipamentos é que as máquinas apresentam um valor elevado.

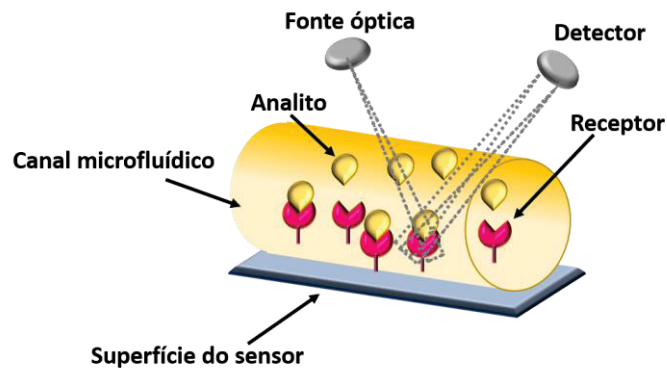


Figura 29: Esquema representativo de um biossensor óptico.

3.7.2 A importância dos polímeros condutores para os biossensores

Polímeros condutores têm sido estudados como materiais alternativos para o desenvolvimento de novos biossensores, devido às suas propriedades inerentes de transporte de carga e biocompatibilidade [27].

A pesquisa sobre polímeros condutores para aplicações biomédicas se expandiu muito com a descoberta na década de 1980 de que esses materiais eram compatíveis com muitas moléculas biológicas, como as usadas em biossensores. Em meados da década de 1990, esses materiais também mostraram, por meio de estimulação elétrica, modular as atividades celulares, incluindo os processos de adesão celular, migração, síntese de DNA e secreção de proteínas.

Polímeros condutores podem atuar como transdutores em biossensores. Um transdutor converte um sinal bioquímico resultante da interação de um componente biológico em um sinal mensurável. Além disso, os polímeros condutores são excelentes plataformas para a imobilização de biomoléculas em eletrodos, pois, além de fornecerem melhor transdução de sinal, apresentam maior sensibilidade, seletividade, durabilidade e flexibilidade. Essas características facilitam a transferência de elétrons formada a partir de reações bioquímicas sendo essa, um processo chave para o desenvolvimento de novos biossensores [20,119,121].

O biossensor baseado em polímero condutor mais comum é usado na detecção de glicose em pacientes diabéticos. Neste biossensor, a enzima glicose oxidase (GOx) que catalisa a reação de oxidação da β -D-glicose é imobilizada na superfície de PPy ou PEDOT. Essa conversão de β -D-glicose em D-gluconolactona promove a liberação de elétrons que alteram a corrente que passa pelo polímero condutor de forma diretamente proporcional à concentração de glicose que foi oxidada na solução [122].

Nesta tese será apresentado o desenvolvimento de um biossensor óptico que utiliza como material sensor o copolímero F8T2 objetivando a detecção da doença infecciosa causada pelo novo coronavírus SARS-CoV2, através da espectroscopia de fotoluminescência.

4 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O objetivo desse trabalho foi investigar as propriedades elétricas, ópticas e morfológicas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos utilizando diferentes materiais semicondutores e diferentes solventes, e também desenvolver um biossensor óptico capaz de detectar a infecção viral causada pelo SARS-CoV-2.

Na primeira parte do trabalho, um estudo comparativo entre os filmes de PSiF-DBT (Sigma Aldrich®) e PFO-DBT (Sigma Aldrich®) foi realizado. Já na segunda parte do trabalho foram feitas sínteses de nanopartículas dispersas em meio aquoso com os materiais F8T2 (Lumtec®), MDMO-PPV (Sigma Aldrich®) e a mistura de ambos. Por último o F8T2 (Lumtec®) também foi utilizado em um biossensor óptico.

Nas próximas seções serão descritos os materiais utilizados neste trabalho, os métodos de deposição e de preparações dos filmes e dos dispositivos fotovoltaicos, bem como as técnicas utilizadas para as caracterizações elétricas, espectroscópicas e microscópicas.

4.1. Materiais

4.1.1. Poli [(9,9-di-n-octilfluorenil-2,7-di-il)-alt-2,2'-bitiofeno-5,5'-diilo] (F8T2)

Os copolímeros à base de fluoreno são candidatos altamente atraentes para a eletrônica orgânica por apresentar altas mobilidades de portadores de carga, acompanhados de boa processabilidade e alta estabilidade química. Suas propriedades, em particular o *band gap*, podem ser ajustados através da combinação da unidade de fluoreno, deficiente em elétrons, com uma unidade de monômero rica em elétrons, levando ao termo polímero doador/aceitador. O poli [(9,9-di-n-octilfluorenil-2,7-di-il)-alt-2,2'-bitiofeno-5,5'-diilo] (F8T2) é um membro proeminente desta classe de polímeros.

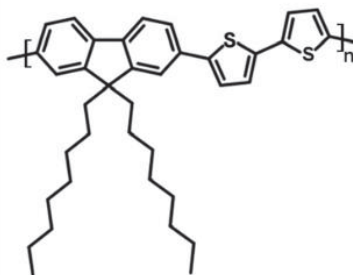


Figura 30: Estrutura química do F8T2. Imagem retirada da referência [123].

O mero do F8T2 é composto por uma unidade de dioctilfluoreno (F8) ligada a uma unidade de bitiofeno (T2) como é mostrado na Figura 30. Com HOMO localizado em -5,5 eV e o LUMO em -2,6 eV [124], o F8T2 tem sido amplamente aplicado em dispositivos eletrônicos devido à sua cristalinidade líquida termotrópica, o que permite filmes bem ordenados, maior cristalinidade comparada a outros polímeros semicondutores, estabilidade no ar, solubilidade em uma ampla gama de solventes, além de apresentar boas propriedades de transporte de buracos, com mobilidade de efeito de campo em torno de $0,02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [125,126].

Encontra-se na literatura a aplicação do F8T2 em diodos emissores de luz [24], transistores de efeito de campo [127] e também em células solares [128], sendo portanto um material que possui grande versatilidade.

Nesta tese, foram sintetizadas nanopartículas dispersas em meio aquoso do F8T2 e de sua mistura com o MDMO-PPV para aplicação em células solares orgânicas e também, esse copolímero foi utilizado como transdutor de sinal em um biossensor óptico.

4.1.2 Poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloctiloxi)-1,4-fenileno vinileno] (MDMO-PPV)

O MDMO-PPV é um dos polímeros conjugados considerado como pioneiro na área da eletrônica orgânica, e sua estrutura química está ilustrada na Figura 31.

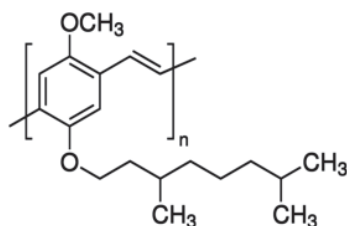


Figura 31: Estrutura química do MDMO-PPV. Imagem retirada da referência [129].

Como o nível de energia do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) do MDMO-PPV, é relativamente baixo, em torno de -5,4 eV, os dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseados nesse material podem oferecer uma tensão de circuito aberto tão altos quanto 0,82 V. No entanto, devido à sua grande energia de banda proibida ser em torno de 2,2 eV, a densidade de corrente de curto circuito se tornou limitada em 5-6 mA/cm² e os dispositivos atingiram eficiências de conversão de potência em torno de 3,0 % [37,38,130].

4.1.3 Poli[2,7-(9,9-dioctilfluorene)-alt-4,7-bis (tiofen-2-il)benzo-2,1,3-tiadiazol] (PFO-DBT)

Nos últimos anos o PFO-DBT tem atraído atenção devido às suas propriedades ópticas, e têm se tornado um material promissor na aplicação em dispositivos eletrônicos como as células solares orgânicas [131].

O PFO-DBT é um copolímero do tipo doador-aceitador, apresenta o HOMO em -5,40 eV e o LUMO em -3,53 eV [132,133]. Sua estrutura química exhibe uma unidade rica em elétrons (doadora) relacionada ao fluoreno, e uma unidade deficiente de elétrons (aceitadora) relacionada ao benzotiadiazol conforme é exibido na Figura 32.

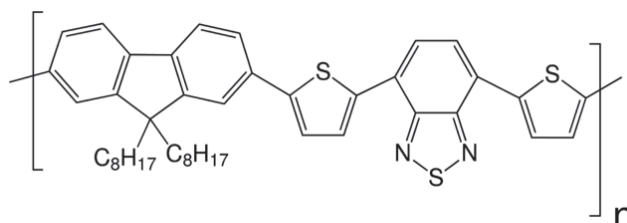


Figura 32: Estrutura química do PFO-DBT. Imagem retirada da referência [134].

Com uma alta eficiência de fotoluminescência e eletroluminescência, além de uma excelente estabilidade oxidante e boa solubilidade em solventes orgânicos comuns, estudos

mostram uma eficiência de conversão de potência em torno de 2 % utilizando o copolímero PFO-DBT em células solares orgânicas na estrutura de heterojunção em volume. Para melhorar o desempenho dos dispositivos, estudos relatam algumas mudanças na estrutura química do DBT, adicionando mais anéis de tiofeno à sua unidade, aumentando a eficiência para 2,63 % [135].

4.1.4 Poli[2,7- (9,9-bis (2- etilhexil) -dibenzosilole) alt-4,7-bis (tiofen- 2-il) benzo-2,1,3-tiadiazol] (PSiF-DBT)

O PSiF-DBT é um copolímero do tipo doador-aceitador, contendo um átomo de silício ligando a cadeia conjugada à cadeia lateral, como é possível observar em sua estrutura química mostrada na Figura 33. Estudos mostram que essa ligação pode modificar as interações entre cadeias, levando a graus mais elevados de cristalinidade e permitindo um melhor empilhamento entre cadeias podendo, assim, melhorar o desempenho de filmes fotovoltaicos orgânicos [40,136].

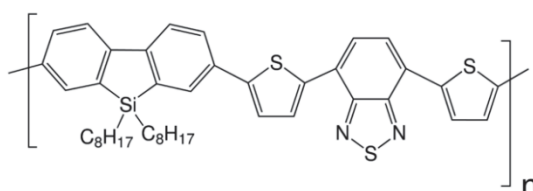


Figura 33: Estrutura química do PSiF-DBT. Imagem retirada da referência [137].

Dispositivos com eficiências de conversão de potência acima de 5,0 % foram relatados utilizando o copolímero PSiF-DBT [66,138]. Além disso, foram mostradas evidências espectroscópicas indicando que o tratamento térmico da blenda PSiF-DBT:PC₇₁BM é capaz de induzir um processo de ancoragem das moléculas de PC₇₁BM no átomo de silício da cadeia polimérica. Essa formação pode ter a vantagem adicional de evitar a segregação de fase que pode levar a degradação e redução do desempenho das células solares orgânicas após vários ciclos de operação [139].

O PSiF-DBT possui boa estabilidade térmica e elevado grau de deslocalização de elétrons-pi levando a alta mobilidade FET (transistor de efeito de campo) dos portadores de carga em torno de $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$.

Têm o HOMO localizado em -5,40 eV e o LUMO localizado em -3,60 eV [133], sendo estes, valores muito próximos dos relatados para um polímero ideal de um dispositivo fotovoltaico [140].

Neste trabalho, um estudo detalhado da comparação entre o P*SiF*-DBT e seu análogo sem silício (P*F*O-DBT) foi realizado, para um melhor entendimento das propriedades desses materiais.

4.1.5 Fulereno C₆₀

A molécula de fulereno foi descoberta em 1985 por Kroto et al [141], durante uma pesquisa destinada a compreender os mecanismos pelos quais moléculas de carbono de cadeia longa são formadas no espaço interestelar. Este trabalho rendeu-lhe um Prêmio Nobel de Química em 1996 [142]. Essa molécula apresenta uma estrutura semelhante a uma bola de futebol, numa forma geométrica icosaédrica, apresentando 32 faces, 20 hexagonais e 12 pentagonais (Figura 34) cujo diâmetro é de aproximadamente 10 Å [141]. Foi chamada inicialmente como buckminsterfullerene e é conhecida atualmente como fulereno C₆₀.

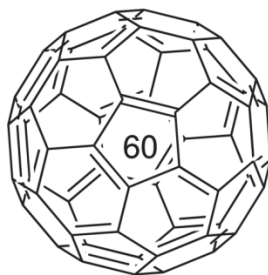


Figura 34: Estrutura química do fulereno C₆₀. Imagem retirada da referência [143].

O fulereno C₆₀ apresenta muitas propriedades importantes: é um sólido orgânico molecular, semicondutor na sua forma pura, podendo ter caráter metálico dependendo da temperatura e do grau de dopagem [97]. Apresenta os níveis de energia HOMO e LUMO em 6,35 eV e 4,10 eV respectivamente [144,145].

Com a descoberta da transferência de elétrons fotoinduzida ultrarrápida de polímeros conjugados para o C₆₀, abriu-se uma nova linha de pesquisa direcionada nas aplicações em

dispositivos fotovoltaicos, sendo este o material mais utilizado como aceitador de elétrons em células solares orgânicas, devido à sua elevada afinidade de elétrons [146].

4.1.6 Antígeno RBD

RBD (do inglês *Receptor Binding Domain*) é um domínio de ligação ao receptor localizado na proteína Spike (S) do novo coronavírus (SARS-CoV-2), como mostrado na Figura 35. A proteína Spike contém duas subunidades, S1 e S2. S1 contém um domínio de ligação ao receptor (RBD), que é responsável por reconhecer e se ligar ao receptor da superfície celular. A subunidade S2 contém outros elementos básicos necessários para a fusão da membrana lipídica do vírus com a membrana plasmática das células.

Acredita-se que o domínio RBD tenha um papel central na ligação, fusão e entrada viral induzida pela proteína Spike. O domínio RBD liga-se fortemente aos receptores da enzima conversora de angiotensina 2 (ACE2). Esses receptores estão localizados nas células da maioria dos órgãos, incluindo pulmões, rins, coração, artérias e córtex cerebral. Uma vez que a proteína Spike se liga aos receptores ACE2, o vírus entra na célula por endocitose e é logo depois transferido para o endossomo da célula-alvo.

A proteína Spike também é alvo dos anticorpos produzidos pelo sistema imunológico depois da contaminação pela COVID-19. Por isso, ela interessa muitas equipes de cientistas para produzir uma vacina contra o vírus e também no estudo de novos meios de detecção da doença.

O antígeno RBD utilizado nesta tese foi produzido através de técnicas de biologia molecular utilizando a bactéria *Escherichia coli* em colaboração com o Núcleo de Fixação Biológica de Nitrogênio (NFN) do Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular da UFPR.

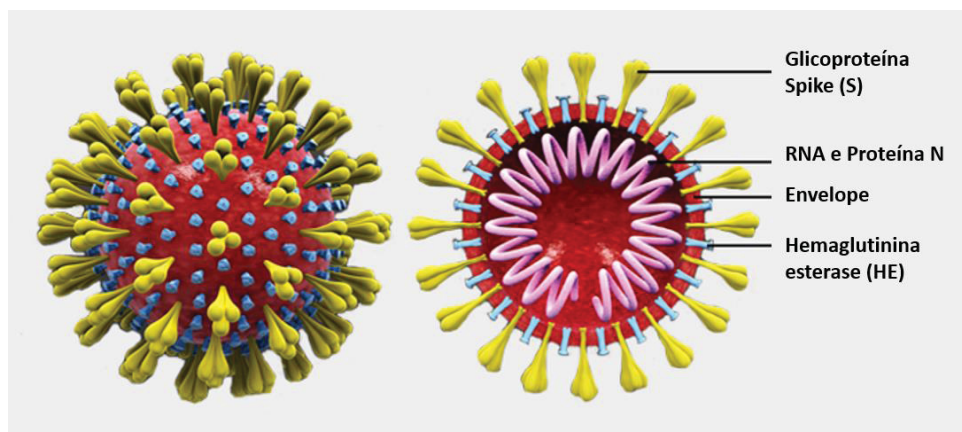


Figura 35: Representação esquemática da estrutura do SARS-CoV-2. Adaptado de [147].

4.1.7 Anticorpo anti-RBD

Os anticorpos são glicoproteínas produzidas em resposta a moléculas estranhas conhecidas como antígenos. Os anticorpos também conhecidos como imunoglobulinas são moléculas em forma de Y produzidas por células plasmáticas como uma reação do sistema imunológico para neutralizar patógenos, como bactérias ou vírus [148].

Em resposta às infecções, são produzidos três principais tipos de anticorpos Igs (Imunoglobulinas): IgA, IgM e IgG. A IgA está presente em secreções e nas mucosas, onde tem a função de proteger o organismo contra uma invasão. Já a IgM aumenta durante a fase aguda das doenças e normalmente diminui após a infecção. E ao contrário da IgM, a IgG está relacionada a uma resposta imunológica de longo prazo [149].

Um dos aspectos mais interessantes dos anticorpos é a sua especificidade que é conferida pela porção variável da estrutura, que muda de um anticorpo para outro e é justamente a porção que se liga ao antígeno. Geralmente, o anticorpo é denominado com a sigla anti-seguida do antígeno ao qual ele se liga. No caso do anticorpo específico para o domínio RBD da proteína S do vírus SARS-CoV-2, a denominação anti-RBD é adotada.

Nesta tese, o anticorpo comercial IgG anti-RBD (Sino Biological®, Beijing, China) produzido em coelhos foi utilizado nos ensaios com o biossensor óptico com a finalidade de avaliar o potencial dessa técnica na detecção de anticorpos contra a COVID-19.

4.1.8 Albumina sérica bovina (BSA)

Albumina sérica bovina é a proteína mais abundante do sangue bovino. É uma proteína globular que é usada em inúmeras aplicações bioquímicas devido à sua estabilidade e falta de interferência nas reações biológicas.

Como em outros testes imunológicos, nesse trabalho a BSA (Sigma-Aldrich®, EUA) será utilizada como um bloqueador de superfícies permitindo que as imunoglobulinas não se liguem de forma inespecífica às superfícies e fiquem disponíveis para realizar as ligações com os antígenos específicos.

4.2. Métodos de deposição de filmes

4.2.1 *Drop casting*

Esta é provavelmente a técnica de formação de filme mais simples disponível. A vantagem é que nenhum equipamento é necessário além de uma superfície de trabalho muito horizontal. Esse método é caracterizado por gotejar uma solução em um substrato (Figura 36 (a)) seguido de secagem e da formação do filme (Figura 36 (b) e (c)). Embora seja possível preparar filmes de boa qualidade e também filmes espessos, essa técnica apresenta a desvantagem de não se obter filmes uniformes devido à falta de controle da espessura [150].

Nesta tese, esse método de deposição de filmes foi utilizado para o estudo óptico do trabalho com as nanopartículas dispersas em meio aquoso e também foi utilizado para a formação dos filmes para o desenvolvimento do biossensor óptico.

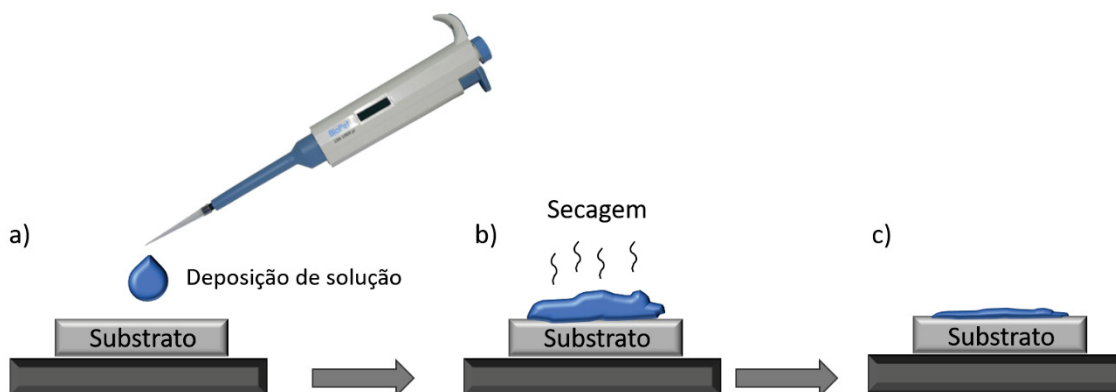


Figura 36: Esquema de deposição de filmes via *drop casting*. Em (a) ocorre o gotejamento da solução no substrato; em (b) o processo de secagem é realizado e em (c) o filme resultante é apresentado.

4.2.2 *Spin coating*

O *spin coating* é a técnica de deposição padrão usada na pesquisa de filmes finos. Nesse método, a solução é depositada em um substrato que já está girando (deposição dinâmica) ou imóvel (deposição estática) e, em seguida, girando após a deposição (Figura 37 (a)). A rotação do substrato irá distribuir a solução pela superfície (Figura 37 (b)), onde a eventual espessura do filme dependerá da viscosidade da solução e da velocidade e tempo de rotação. Essa técnica é vantajosa para procedimentos de pequenas escalas que requerem espessuras de filmes bem definidos. No entanto, é difícil de aplicá-la à fabricação em grande escala [150,151].

Nesta tese, essa técnica foi utilizada no trabalho da comparação dos copolímeros P*SiF*-DBT e PFO-DBT, na fabricação dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos utilizando as nanopartículas dispersas em meio aquoso e na deposição do copolímero F8T2 para o desenvolvimento do biossensor óptico

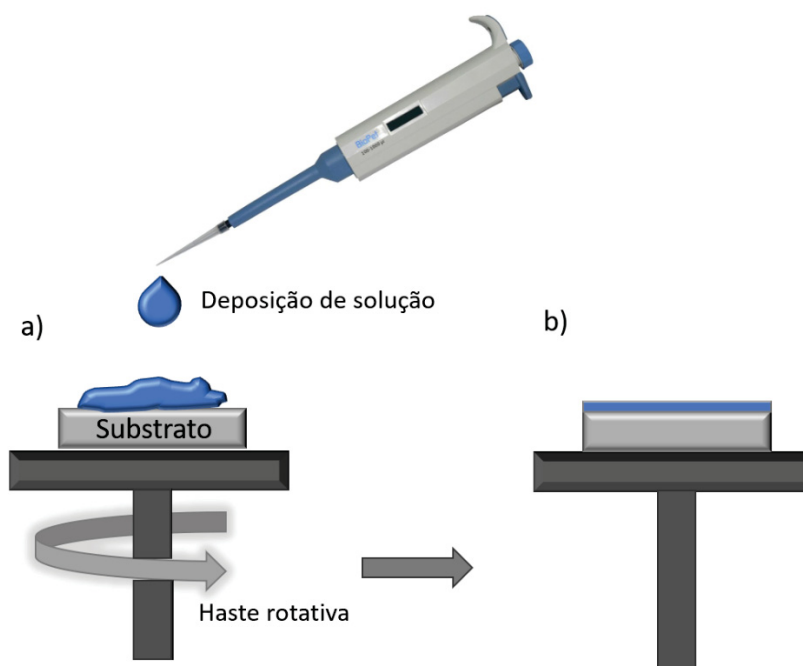


Figura 37: Esquema de deposição de filmes via *spin coating*: (a) deposição da solução seguida da rotação da haste e (b) filme resultante.

4.2.3 *Slot-die coating*

O método *slot-die* de deposição de filmes tem atraído muito interesse para pesquisadores que estão fazendo a transição da fabricação em escala de laboratório de filmes finos para a produção em nível piloto [151].

A Figura 38 ilustra o processo de deposição de filmes finos pelo método *slot-die*. Primeiramente, a solução é bombeada para a parte interna do *slot-die head* (cabeçote). Então, após seguir na máscara, a solução é ejetada através de uma fenda estreita formando um menisco entre o substrato e o cabeçote (Figura 38 (a)). Quando a solução é transferida do cabeçote para o substrato (que está em movimento) (Figura 38 (b)), ocorre a formação do filme (Figura 38 (c)). A solução permanece no substrato devido a três forças: tensão superficial, força coesiva da solução e a força adesiva entre a solução e o substrato. Além disso, a formação do filme é afetada também pelas propriedades da solução, como sua viscosidade, ponto de ebulição e molhabilidade [152].

Nesta tese será apresentada as primeiras tentativas de deposição via *slot-die* dos materiais que compõe as camadas de células solares orgânicas.

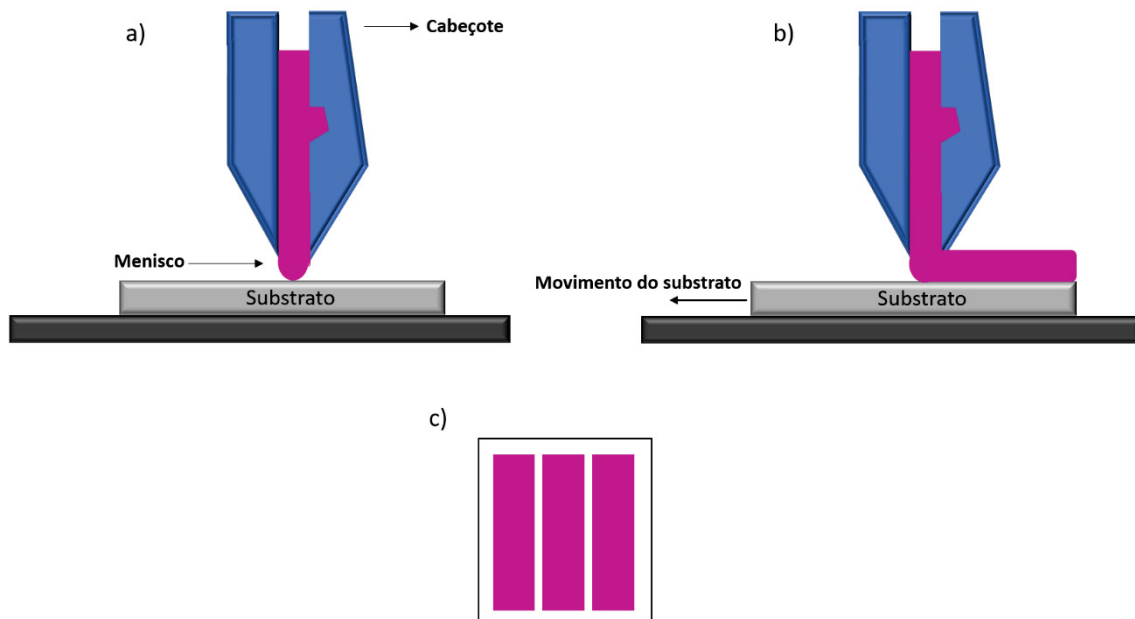


Figura 38: Esquema das etapas de deposição de filmes por *slot-die*: a) ocorre a formação do menisco; b) processo de deposição da solução e c) filme resultante.

4.3 Métodos para as preparações dos filmes, dos dispositivos fotovoltaicos e do biossensor

4.3.1 Preparação dos Filmes de PSiF-DBT e PFO-DBT.

Foram preparados filmes com os materiais semicondutores doadores de elétrons, PSiF-DBT e PFO-DBT utilizando como solvente o o-diclorobenzeno (O-DCB) que possui um ponto de ebulição em 180 °C. Uma concentração de 1,5 mg/mL foi preparada para o PSiF-DBT e para o PFO-DBT. As soluções foram mantidas agitando em atmosfera ambiente até a solubilidade dos materiais. Em seguida, os filmes foram depositados sobre substratos previamente lavados, onde a deposição dos filmes deu-se pelo método de *spin coating* a 1200 rpm por 60 s.

4.3.2 Fabricação dos dispositivos na estrutura de heterojunção em bicamada dos filmes de PSiF-DBT e PFO-DBT

Substratos de vidro com óxido de índio e estanho (ITO) foram utilizados na fabricação dos dispositivos fotovoltaicos. O ITO foi utilizado pela ótima combinação entre transparência e condutividade. Esses filmes possuem resistência de 15 Ω/\square e uma função trabalho entre 4,5 e 5,3 eV [153,154].

Sobre o substrato de vidro/ITO previamente limpo, foi depositado o poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poli(4- estireno sulfonado) (PEDOT:PSS- Sigma Aldrich®) pelo método *spin coating*, obtendo filmes homogêneos e com espessuras em torno de 40 nm. Esses filmes foram tratados termicamente a 100 °C por 20 minutos em uma estufa a vácuo.

Em seguida, também pelo método de *spin coating*, foi depositada a camada ativa doadora de elétrons de PSiF-DBT e PFO-DBT preparados conforme apresentado anteriormente.

Com isso, uma máscara de aproximadamente 1 mm² foi colocada sobre o filme de VIDRO/PEDOT:PSS/CAMADA DOADORA DE ELÉTRONS, e esta estrutura foi levada para o processo de evaporação. Ao atingir a pressão de 5x10⁻⁶ mBar, foi evaporado C₆₀ e alumínio com as espessuras aproximadas de 30 nm e 100 nm respectivamente. Por fim, os dispositivos passaram por um tratamento térmico a 70 °C. Os dispositivos foram fabricados de acordo com o esquema da Figura 39.

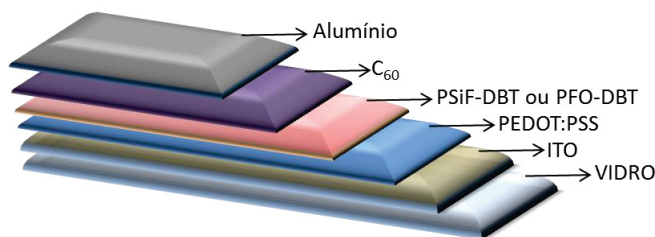


Figura 39: Arquitetura dos dispositivos fabricados na estrutura de heterojunção em bicamada com a camada ativa composta por PFO-DBT ou PSiF-DBT.

4.3.3 Síntese de Nanopartículas de F8T2 e MDMO-PPV

Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas poliméricas em um meio aquoso utilizando a técnica de miniemulsão. Essa técnica permite um bom controle do tamanho das partículas em escala nanométrica. Foram sintetizadas nanopartículas com os polímeros semicondutores F8T2, MDMO-PPV e a mistura de ambos.

A síntese consiste na dissolução do polímero semicondutor em um solvente orgânico (clorofórmio). Nesta etapa foi utilizado uma concentração de 3 mg/mL. Uma solução aquosa contendo 4 mL de água destilada e 1,5 mg de surfactante SDS (dodecil sulfato de sódio) foi adicionada à mistura orgânica que foi deixada agitando por aproximadamente 30 minutos.

Para obter o tamanho do diâmetro das esferas em ordem nanométrica, a mistura foi levada para dispersão por meio da ultrassonicação por 2 minutos. Nessa etapa foi utilizado o ultrassom de ponta da marca Cole Parmer®, Modelo CP505 - 20 kHz – 500 W, localizado no laboratório do grupo de química de materiais (GQM) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Em seguida, as dispersões contendo as nanopartículas e excesso de surfactante foram aquecidas em um *hot plate* (placa aquecedora) a 100 °C com agitação magnética para a evaporação do solvente orgânico. Por fim, foi realizado um processo de diálise por centrifugação com o objetivo de concentrar as dispersões e eliminar o excesso de surfactante. O procedimento de diálise consiste em colocar as dispersões em tubos de centrifugação equipados com uma membrana de diálise (Millipore®) e inseri-los numa centrífuga. Cada ciclo de centrifugação foi realizado a 3000 rpm durante 15 minutos. Ao fim de cada ciclo, a água contendo surfactante que foi filtrada é removida e então se acrescentou a mesma quantidade de água destilada na dispersão. Esse procedimento foi repetido por três vezes.

4.3.4 Fabricação dos dispositivos na estrutura de heterojunção em bicamada dos filmes de F8T2 e MDMO-PPV

Substratos de vidro com óxido de índio e estanho (ITO) foram utilizados na fabricação dos dispositivos fotovoltaicos.

Sobre o substrato de vidro/ITO previamente limpos, foi depositado o poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poli(4- estireno sulfonado) (PEDOT:PSS- Sigma Aldrich®) pelo método *spin coating*, obtendo filmes homogêneos e com espessuras em torno de 40 nm. Esses filmes foram tratados termicamente a 100 °C por 20 minutos em uma estufa a vácuo.

Em seguida, também pelo método de *spin coating* a 1500 rpm por 60 s, foi depositada a camada de nanopartículas. Os filmes de nanopartículas de F8T2, MDMO-PPV e da mistura de ambos foram formados a partir das dispersões de nanopartículas descrita anteriormente.

Com isso, uma máscara de aproximadamente 1 mm² foi colocada sobre o filme de VIDRO/ITO/PEDOT:PSS/NANOPARTÍCULAS, e esta estrutura foi levada para o processo de evaporação. Ao atingir a pressão de 5×10^{-6} mBar, foi evaporado C₆₀ e alumínio com as espessuras aproximadas de 30 nm e 100 nm respectivamente. Por fim, os dispositivos passaram por um tratamento térmico a 70 °C. Os dispositivos foram fabricados de acordo com o esquema apresentado na Figura 40.

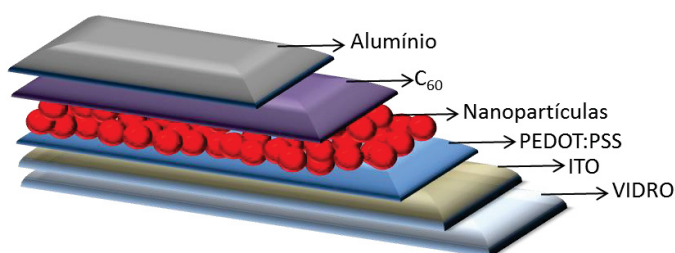


Figura 40: Arquitetura dos dispositivos na estrutura em bicamada utilizando como camada ativa nanopartículas dispersas em meio aquoso.

4.3.5 Preparação das soluções para o biossensor

Para este estudo foram utilizados os seguintes materiais: o copolímero F8T2 solubilizado em o-diclorobenzeno em uma concentração de 4 mg/mL; 100 µL do antígeno

recombinante RBD da proteína Spike de SARS-CoV-2 produzido na bactéria *Escherichia coli*, 100 μL do bloqueador de superfícies albumina sérica bovina (BSA) em uma concentração de 2 %; 100 μL do anticorpo IgG anti-RBD da proteína Spike de SARS-CoV-2 produzido em coelhos em uma concentração de 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ e 100 μL de soros sanguíneos com resultados positivo e negativo para a COVID-19 diluídos 1000 vezes. Com exceção do F8T2, todos os outros materiais foram depositados por gotejamento de solução (*drop casting*) e solubilizados no tampão Tris-HCl 50 mM, NaCl 150 mM.

4.3.6 Fabricação do biossensor

Após a solubilização do F8T2, este foi depositado por *spin coating* a 900 rpm por 60 s em um substrato de vidro previamente limpo, submetido a tratamento térmico de 100 $^{\circ}\text{C}$. A fim de detectar anticorpos IgG contra o vírus SARS-CoV-2, diversas estruturas, para uma melhor formação do biossensor foram testadas, sendo que nesta tese serão apresentadas três delas, conforme esquematizado na Figura 41. No primeiro teste o biossensor foi fabricado utilizando a configuração de VIDRO/F8T2/RBD/Anti-RBD. Para o segundo teste, foi utilizado o bloqueador de superfícies BSA entre as camadas de RBD e Anti-RBD. E no terceiro teste, o anti-RBD foi substituído por soros sanguíneos positivo e negativo para a COVID-19. Cada camada foi seca sob temperatura e pressão ambiente. Antes de cada deposição, os filmes foram mergulhados em água destilada e deixados secar sob temperatura e pressão ambiente, garantindo a eliminação dos solventes utilizados.

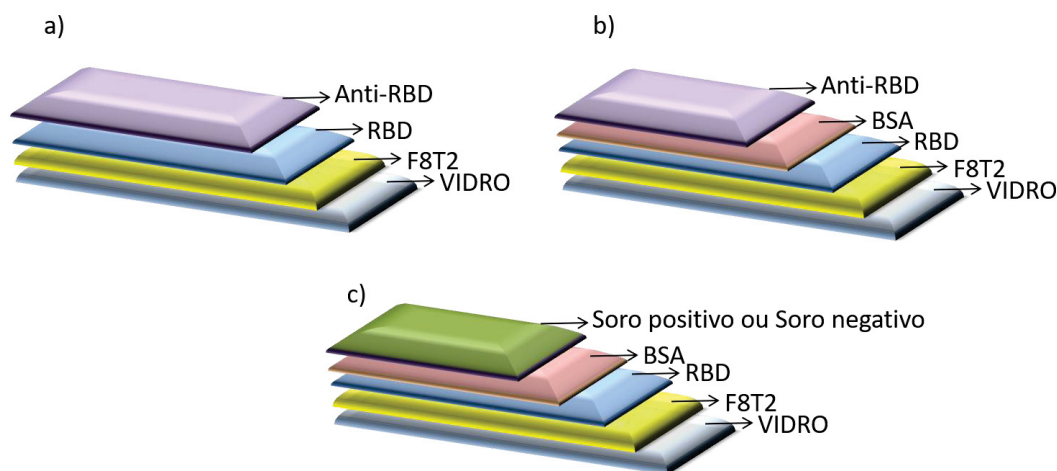


Figura 41: Arquiteturas do biossensor óptico.

4.4 Métodos de caracterização

4.4.1 Espectroscopia

4.4.1.1 Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

O instrumento usado na espectroscopia UV-Vis é chamado de espectrofotômetro, sendo utilizado para medir o quanto de luz é absorvida por uma determinada amostra, ou seja, por um material.

A incidência de uma radiação contínua (feixe de luz) sobre uma amostra resulta em absorção de radiação, onde átomos e moléculas passam de um estado de energia mais baixo (estado fundamental) para um estado de energia maior (estado excitado). A radiação absorvida é quantizada, ou seja, tem um valor igual à diferença de energia entre os estados excitados e fundamentais.

A medida realizada através de um espectrofotômetro UV-Vis é dada através de uma fonte que incide luz sobre um filtro ou um monocromador, o qual seleciona o comprimento de onda. O feixe de luz deste comprimento de onda selecionado atravessa a amostra. Uma fração da energia do feixe é absorvida pela amostra, uma parte é transmitida e uma parte é refletida. A energia que é transmitida é captada pelo fotodetector. Conhecida a energia incidente e a transmitida, determina-se a quantidade de energia absorvida pela amostra.

As medidas de absorbância realizadas neste trabalho, para o estudo com células solares, foram feitas em quartzo sob as mesmas condições das preparações dos filmes citadas nas seções anteriores. Para o estudo do biossensor, as medidas foram realizadas no próprio filme do biossensor. O equipamento utilizado para estas medidas foi um espectrofotômetro de duplo feixe modelo Shimadzu UV-Vis NIR2101, que fica localizado no laboratório do Grupo de Química de Materiais (GQM) no Departamento de Química da UFPR.

4.4.1.2 Fotoluminescência (PL)

A emissão de radiação óptica resultante de excitação é chamada de luminescência. No caso de absorção de luz é chamada de fotoluminescência. A fotoluminescência ocorre quando o sistema atômico absorve energia de um feixe incidente, transitando do estado fundamental

para outro de maior energia, posteriormente fazendo uma transição para um estado de menor energia e, decorrente desse processo, ocorre a liberação na forma de luz dessa energia absorvida. A análise dessa luz emitida contém informações sobre os níveis de energia envolvidos nessa transição, os quais são características de cada material, tornando seu espectro de emissão uma identidade única.

Neste trabalho as medidas de fotoluminescência realizadas para o estudo das células solares orgânicas, foram feitas em quartzo sob as mesmas condições das preparações dos filmes citadas nas seções anteriores. Para o estudo do biossensor, as medidas foram realizadas no próprio filme do biossensor. Para as medidas foi utilizado, o equipamento Fluorog® - 3 *spectrofluorometer*, localizado no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE) do Departamento de Física da UFPR.

4.4.1.3 Fotoluminescência resolvida no tempo

A espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo é uma extensão da espectroscopia normal que fornece a evolução espectral e temporal da emissão de uma amostra após sua iluminação por um pulso curto de luz. Mais precisamente, o pulso curto de luz gera pares de elétrons-buracos. Esses pares elétrons-buracos podem subsequentemente se recombinar e emitir luz. A luz emitida é composta por um conjunto de comprimentos de onda correspondentes às energias de transição da amostra e, como resultado, a medição do espectro óptico em função do tempo fornece um meio para medir as energias de transição e suas vidas úteis [155,156].

Essa técnica pode ser usada para medir a qualidade do material (material de maior qualidade tende a ter um tempo de emissão maior), para ajudar a identificar emissões espectrais com estados emissivos específicos e também pode oferecer informações como distâncias moleculares, difusão de éxcitons e transferência de energia de um material para outro em sistemas mistos, como nas células solares orgânicas [42].

As medidas de fotoluminescência resolvida no tempo realizadas nesse trabalho foram feitas em vidro sob as mesmas condições das preparações dos filmes citadas nas seções anteriores. As medidas do tempo de decaimento da fotoluminescência foram realizadas com Fluo Time 200, da PicoQuant, que utiliza a técnica de contagem de fóton único correlacionado no tempo (TCSPC) e está equipado com detector aMCP e laser pulsado de diodo 435 nm (10

MHz). Este equipamento está localizado no Laboratório de Espectroscopia da Central de Multiusuários na Universidade Estadual de Londrina.

4.4.1.4 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

O espalhamento de luz dinâmico (DLS - *Dinamic Light Scattering*) é uma técnica não invasiva utilizada para medição do tamanho de partículas baseada no movimento Browniano, sendo aplicado em sistemas aquosos e com solventes orgânicos como sistemas coloidais, dispersões, suspensões ou emulsões. O movimento browniano das partículas ou moléculas em suspensão faz com que a luz do laser seja espalhada com intensidades diferentes. A análise dessas flutuações de intensidade resulta na velocidade do movimento browniano e assim, o tamanho das partículas pode ser determinado utilizando a relação Stokes-Einstein.

Neste trabalho o espalhamento de luz dinâmico foi utilizado para medir o diâmetro das nanopartículas dispersas em água. Foi utilizando o equipamento MICROTRAC®, modelo Nanotrak 150, localizado no laboratório do Grupo de Química de Materiais (GQM) no Departamento de Química da UFPR.

4.4.2 Microscopia

4.4.2.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM- *Atomic Force Microscopy*) pertence às técnicas de varredura por sonda (SPM), onde as imagens geradas são de extrema importância na caracterização morfológica de dispositivos fotovoltaicos. As principais características para a análise morfológica e estrutural de materiais, em geral, são: possui alta resolução, as imagens são geradas em três dimensões, permite a quantificação direta da rugosidade da amostra, permite a medida da espessura de filmes ultrafinos sobre substratos e pode diferenciar fases com diferentes viscoelasticidades.

Neste tipo de microscópio as imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma sonda ou agulha bem fina que varre a amostra.

O modo de operação do microscópio utilizado neste trabalho foi de contato intermitente, usando um microscópio Shimadzu, modelo SPM-9700 localizado no Departamento de Química da UFPR pertencente ao Grupo de Química de Materiais (GQM).

As imagens de AFM foram feitas em filmes com a mesma estrutura utilizada para a fabricação dos dispositivos, ou seja, VIDRO/ITO/PEDOT:PSS/CAMADA ATIVA.

4.4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um tipo de microscopia capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido à maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV têm uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial da amostra.

Nesse tipo de microscópio, um feixe de elétrons focalizado varre a superfície da amostra, interagindo com a matéria, gerando diferentes tipos de sinais que podem oferecer informações sobre a morfologia e composição química do material.

As medições de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um microscópio Tescan VEGA3 LMU com um detector SDD de 80 mm² em temperatura ambiente. Essa técnica de medição foi utilizada para a análise dos filmes impressos pela técnica *slot-die*.

4.5 Curvas características J-V

As medidas das curvas características $J-V$ bem como toda a caracterização elétrica foram realizadas no Laboratório do Grupo de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE) do Departamento de Física da UFPR. As medidas permitem obter as curvas da densidade de corrente em função da tensão aplicada (curvas $J-V$) sem iluminação, que podem ser utilizadas como fonte de informações sobre o transporte nos materiais semicondutores, e sob iluminação, obtendo alguns parâmetros essenciais como V_{oc} , J_{sc} , FF e η . As curvas sob iluminação foram obtidas a partir de simulação solar utilizando uma lâmpada de xenônio Oriel 6902 com potência de 150 W, um filtro de ar AM 1.5, iluminação de 1 sol (100 mW/cm²), um picoamperímetro com fonte de tensão acoplada, marca Keithley e modelo 6487.

4.6 Eficiência Quântica Externa (IPCE)

A medida de IPCE foi realizada utilizando o mesmo sistema de caracterização elétrica, mas neste caso um monocromador é acoplado na saída de luz da fonte, fazendo com que a luz se difrate nos comprimentos de onda desejados. O monocromador utilizado é o Oriel 77700. O monocromador seleciona o comprimento de onda que irá incidir na amostra, varrendo um espectro de 300 nm a 800 nm mostrando a resposta da eficiência de fotoconversão para cada comprimento de onda.

5 RESULTADOS

Os resultados apresentados nesta tese estão divididos em quatro seções. Na primeira seção é feito um estudo comparativo de dois copolímeros análogos, diferindo apenas por um átomo de Si (PFO-DBT e PSiF-DBT) com aplicação fotovoltaica. Na segunda seção, nanopartículas poliméricas dispersas em água utilizando o F8T2, o MDMO-PPV e a mistura de ambos foram sintetizadas e aplicadas como camada ativa em células solares orgânicas. A terceira seção aborda o desenvolvimento de um biossensor óptico para a detecção da doença infecciosa causada pelo vírus SARS-CoV-2, utilizando como material transdutor o polímero F8T2. E a quarta seção exhibe os primeiros esforços para a impressão de filmes finos pelo método *slot-die*.

5.1 Comparação dos copolímeros PFO-DBT e PSiF-DBT

Neste estudo, foram investigadas e comparadas as propriedades ópticas, morfológicas e o desempenho de dispositivos fotovoltaicos orgânicos com filmes compostos pelos copolímeros PSiF-DBT (Poli [2,7-(9,9-dioctil-dibenzossilole)-alt-4,7-bis(tiofeno)2-il] benzo-2,1,3-tiadiazole]) e seu análogo sem Si, PFO-DBT (Poli-[2,7-(9,9-dioctilfluoreno)-alt-4,7-bis(tiofeno-2-il)benzo-2,1,3-tiadiazole]). As estruturas químicas desses dois materiais estão expostas na seção 4.1.

5.1.1 Propriedades ópticas

Nesta seção serão apresentados os espectros de absorção e fotoluminescência dos filmes com os copolímeros PFO-DBT e PSiF-DBT.

Os espectros de absorção dos filmes com PFO-DBT e PSiF-DBT apresentam dois máximos bem definidos, mostrados na Figura 42. O filme com PFO-DBT apresenta um pico em 390 nm e outro em 550 nm. O filme com PSiF-DBT exibe um pico em 400 nm e outro em 570 nm. Para ambos os materiais, o primeiro pico pode ser atribuído à transição π - π^* enquanto o segundo pico é devido à transferência de carga intramolecular entre a unidade doadora do copolímero, FO ou SiF, e a unidade aceitadora, DBT [157,158].

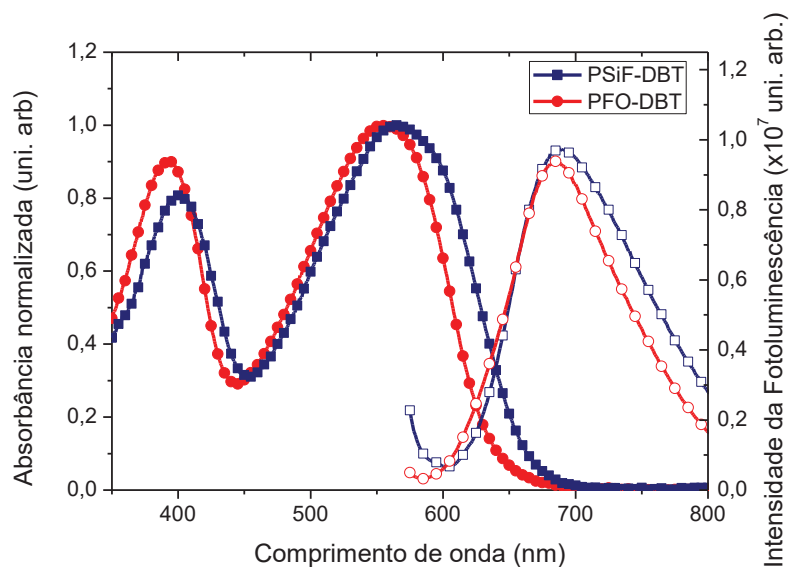


Figura 42: Espectros de absorção (símbolos fechados) e fotoluminescência (símbolos abertos) dos filmes com PSiF-DBT e PFO-DBT.

Ao comparar os dois espectros de absorção, um deslocamento para o vermelho é observado para filme com PSiF-DBT. Este efeito pode estar relacionado a uma tendência maior de empacotamento de copolímeros à base de Si. As cadeias poliméricas mais empacotadas possibilitam maior deslocalização dos orbitais moleculares e conseqüentemente menor energia de gap das transições eletrônicas.

Estudos mostram que a ligação C-Si significativamente mais longa do que a ligação C-C pode resultar em uma diminuição do impedimento estérico entre os grupos laterais e a cadeia principal, favorecendo o empacotamento dos polímeros [40].

Em parceria com o Dr. Leandro Benatto foi realizado uma análise teórica utilizando teoria do funcional da densidade (DFT) para auxiliar na interpretação dos resultados experimentais. Uma descrição detalhada da metodologia teórica utilizada pode ser vista na referência [158]. Ao comparar a estrutura química das unidades de repetição do PFO-DBT e do PSiF-DBT, foi observado que a ligação C-Si é 0,37 Å mais longa do que a ligação CC, afastando o grupo lateral da cadeia principal. Outro efeito da ligação C-Si mais longa é tornar o grupo SiF mais linear e mais longo do que o grupo FO, como pode ser visto na Figura 43.

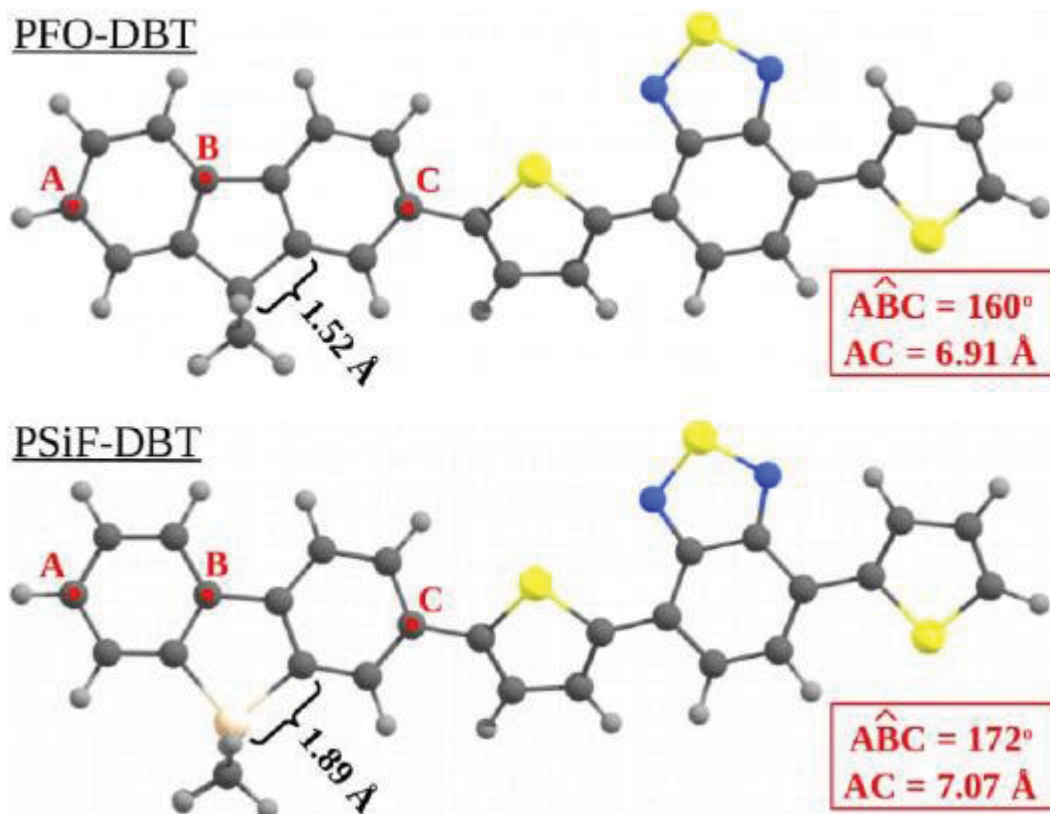


Figura 43: Comparação da unidade de repetição PFO-DBT e PSiF-DBT [158].

A análise teórica também mostrou que o complexo PSiF-DBT tem uma energia de ligação intermolecular superior em comparação com o PFO-DBT, conforme apresentado na Tabela 1. Este resultado está relacionado a uma tendência maior de empacotamento de PSiF-DBT e explica o desvio para o vermelho nos espectros de absorção. Além disso foi observado um acoplamento eletrônico muito maior entre os orbitais moleculares ocupados de fronteira (HOMOs), β_{H-H} , para o complexo PSiF-DBT. Em vista da teoria de Marcus para transferência de cargas, isso torna a taxa de transferência de buraco, k_h , uma ordem de magnitude maior para PSiF-DBT, embora tenha uma energia de reorganização ligeiramente maior para transferência de buraco (λ_h) do que PFO-DBT.

Esses fatores destacam a importância do átomo de Si para induzir um melhor empacotamento ao longo da direção π - π que melhora a absorção de luz e as propriedades de transporte de buracos no filme polimérico que podem contribuir para melhores resultados em dispositivos fotovoltaicos orgânicos [159,160].

Tabela 1: Energia de ligação intermolecular entre os oligômeros, acoplamento eletrônico entre HOMOs, β_{H-H} , energia de reorganização para transferência de buraco, λ_h , e taxa de transferência de buraco, k_h .

Complexos	Energia de Ligação (eV)	β_{H-H} (eV)	λ_h (eV)	k_h (s^{-1})
PFO-DBT	2,43	72,7	0,227	$2,06 \times 10^{13}$
PSiF-DBT	2,51	186,4	0,233	$1,26 \times 10^{14}$

Os espectros de fotoluminescência do PSiF-DBT e do PFO-DBT apresentam um máximo em 690 nm. Uma emissão levemente maior foi observada para o filme de PSiF-DBT, indicando mais estados excitados comparado com seu análogo, mas com átomo de carbono (PFO-DBT).

5.1.2 Propriedades Morfológicas

A Figura 44 apresenta as imagens de AFM dos filmes com PSiF-DBT (Figura 44 (a)) e PFO-DBT (Figura 44 (b)) depositados sobre substrato de vidro/ITO/PEDOT:PSS. Os filmes foram processados pelo solvente o-DCB.

As imagens de AFM demonstram um aspecto homogêneo tanto para o filme com PSiF-DBT quanto para o filme com PFO-DBT. Por outro lado, o filme com PSiF-DBT apresentou uma rugosidade média quadrática 34 % maior em comparação com o filme de PFO-DBT.

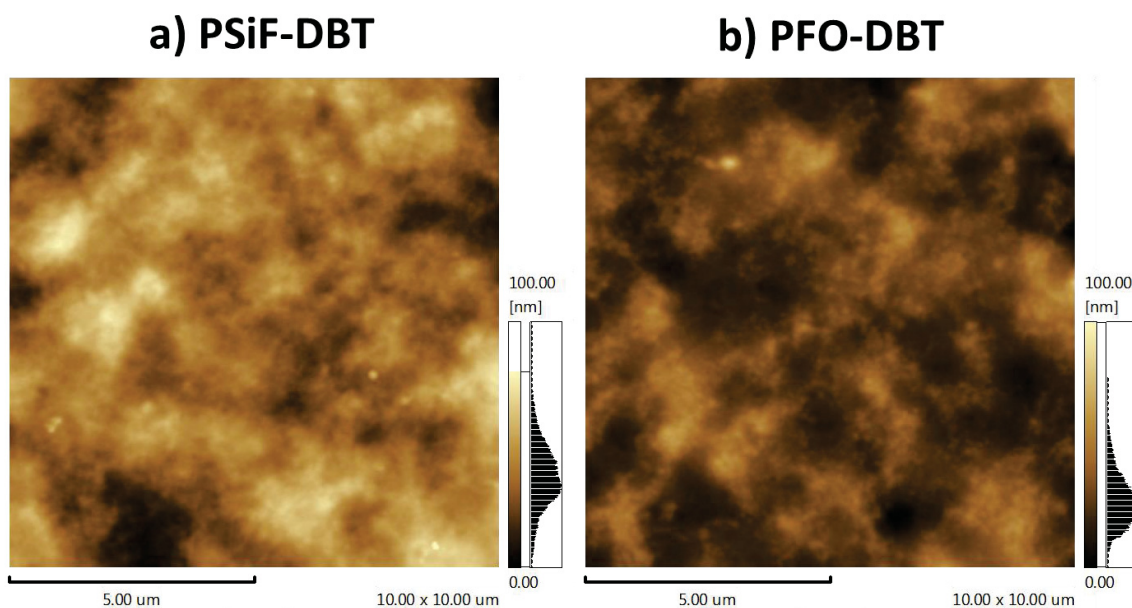


Figura 44: Microscopia de Força Atômica dos filmes: a) PSiF-DBT e b) PFO-DBT. Os filmes foram depositados sobre substrato de vidro/ITO/PEDOT:PSS (escala z: 100 nm).

A fim de tentar compreender as diferenças existentes entre filmes com o copolímero PFO-DBT e seu análogo, com silício PSiF-DBT, neste trabalho, foram fabricados dispositivos fotovoltaicos orgânicos, onde foram analisados e comparados os parâmetros elétricos envolvidos.

5.1.3 Dispositivos fotovoltaicos orgânicos com os copolímeros PSiF-DBT e PFO-DBT

As propriedades fotovoltaicas dos copolímeros PFO-DBT e PSiF-DBT foram investigadas como camada ativa em dispositivos orgânicos na estrutura de heterojunção em bicamada (Vidro/ITO/PFO-DBT ou PSiF-DBT/C₆₀/Al). A Figura 45 mostra as curvas J-V que representam os resultados dos dispositivos e a comparação dos parâmetros fotovoltaicos está resumida na Tabela 2. Na inserção da Figura 45 é possível observar as curvas J-V no escuro em uma escala log-log. Note que principalmente para altas tensões no escuro, os dispositivos que utilizam o PSiF-DBT apresentaram os maiores valores de densidade de corrente e isso está relacionado a melhores condições de transporte de carga.

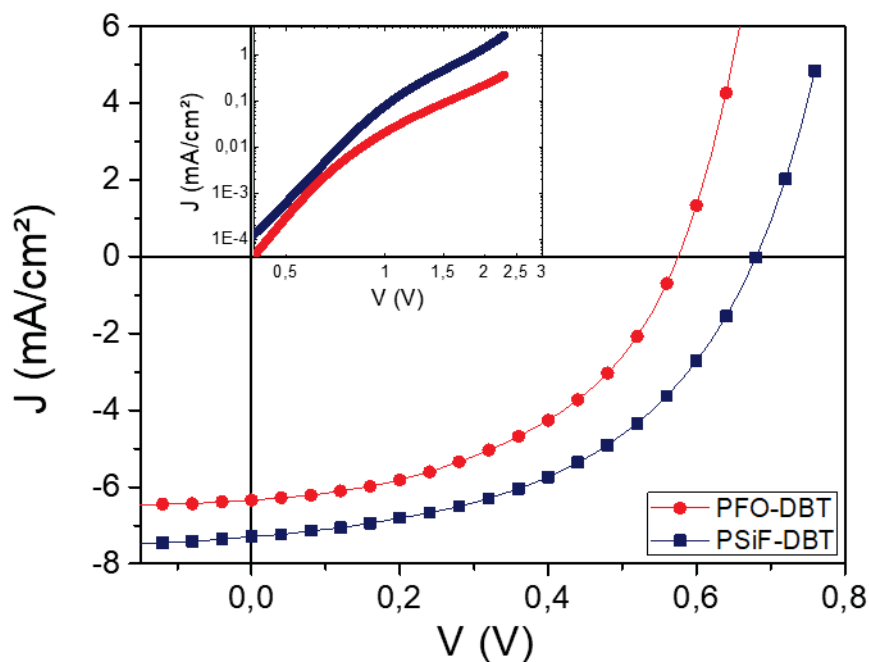


Figura 45: Curvas (J-V) de dispositivos na estrutura de heterojunção de bicamada com a camada ativa composta por PFO-DBT (círculo vermelho) e PSiF-DBT (quadrado azul). A inserção mostra as curvas J-V no escuro em uma escala log-log.

Tabela 2: Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de heterojunção em bicamada com a camada ativa composta por PFO-DBT e PSiF-DBT.

	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
PFO-DBT	0,57	6,4	47	1,7
PSiF-DBT	0,68	7,3	48	2,4

Com uma tensão de circuito aberto (V_{OC}) de 0,68 V, uma densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}) de 7,3 mA/cm² e um fator de preenchimento (FF) de 48 %, dispositivos com a camada ativa composta por PSiF-DBT apresentaram melhor desempenho, com uma eficiência de conversão de potência (η) de 2,4 %. A eficiência de conversão de potência para os dispositivos com PFO-DBT, atingiu 1,7 %, exibindo, portanto, uma eficiência 29 % menor comparado aos dispositivos fabricados com seu análogo, mas com ponte de silício. Melhores desempenhos também foram relatados com outros copolímeros apresentando um átomo de silício em sua estrutura química comparado a seus análogos com átomo de carbono [39,40,159].

Um resultado interessante da Tabela 2 é o V_{OC} mais alto para dispositivos com PSiF-DBT. Esse resultado pode estar relacionado com a maior fotoluminescência do filme PSiF-DBT em comparação com seu análogo com o átomo de carbono (Figura 42). A maior fotoluminescência do filme PSiF-DBT pode estar indicando que a taxa de decaimento não radiativo de estados excitados é menor neste sistema [161,162].

Um outro parâmetro que pode influenciar o V_{OC} é a *driving force* (aqui será utilizado ΔG para *driving force*) [163]. Como dito da fundamentação teórica, a heterojunção D/A fornece uma *driving force* para superar a energia de ligação do éxciton em semicondutores orgânicos. Embora a *driving force* seja importante para dissociação do éxciton, valores muito elevados de ΔG são prejudiciais para o dispositivo pois aumentam significativamente as perdas de tensão [164]. A *driving force* para a transferência de elétrons (ΔG_e) pode ser obtida a partir da diferença de energia entre o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO) dos materiais doadores e aceptadores. Por outro lado, a *driving force* para a transferência de buraco (ΔG_h) pode ser obtida a partir da diferença de energia entre o orbital molecular mais ocupado (HOMO) dos materiais doadores e aceptadores.

Como visto na seção 4.1, os copolímeros PFO-DBT e PSiF-DBT possuem a mesma energia HOMO de 5,40 eV, mas diferentes energias LUMO de 3,53 eV e 3,60 eV respectivamente. Os níveis de energia HOMO e LUMO de C_{60} são iguais a 6,35 eV e 4,10 eV respectivamente. Portanto, os sistemas PFO-DBT/ C_{60} e PSiF-DBT/ C_{60} apresentam o mesmo ΔG_h de 0,95 eV, mas diferentes ΔG_e de 0,57 eV e 0,50 eV. Dessa forma, para a interface PSiF-DBT/ C_{60} , ΔG_e é 0,07 eV menor em comparação com a interface PFO-DBT/ C_{60} . Essa diferença pode diminuir as perdas de tensão do dispositivo PSiF-DBT/ C_{60} e ajudar a explicar o maior V_{OC} .

Nessa comparação também é possível destacar que dispositivos com PSiF-DBT exibiram uma J_{SC} maior que em filmes com PFO-DBT. Esse aumento na J_{SC} pode ser explicado pela morfologia dos filmes. Conforme mostrado na caracterização morfológica, o filme com PSiF-DBT exibiu uma rugosidade 34 % maior que no filme com PFO-DBT. Uma rugosidade mais elevada pode aumentar efetivamente a área de contato do material doador com o material aceitador de elétrons, podendo melhorar a dissociação do éxciton [66]. Portanto, como o fulereno C_{60} utilizado como material aceitador pode se difundir durante o processo de sublimação, uma maior rugosidade pode aumentar a camada intermisturada de PSiF-DBT/ C_{60} resultando em um aumento na J_{SC} , podendo intensificar também o V_{OC} e consequentemente o desempenho dos dispositivos.

Os valores de J_{SC} também concordam com as curvas de eficiência quântica externa (IPCE) dos dispositivos, conforme mostrado na Figura 46. O IPCE dos dispositivos apresenta características semelhantes aos espectros de absorção dos copolímeros juntamente com a contribuição do C_{60} . Um espectro mais pronunciado foi observado para o dispositivo composto por PSiF-DBT na região em torno de 600 nm. Essa região corrobora com a região onde há a maior diferença dos espectros de absorção entre os copolímeros (Figura 42). Esse resultado contribui para uma melhor coleta de fótons interferindo no aumento da J_{SC} .

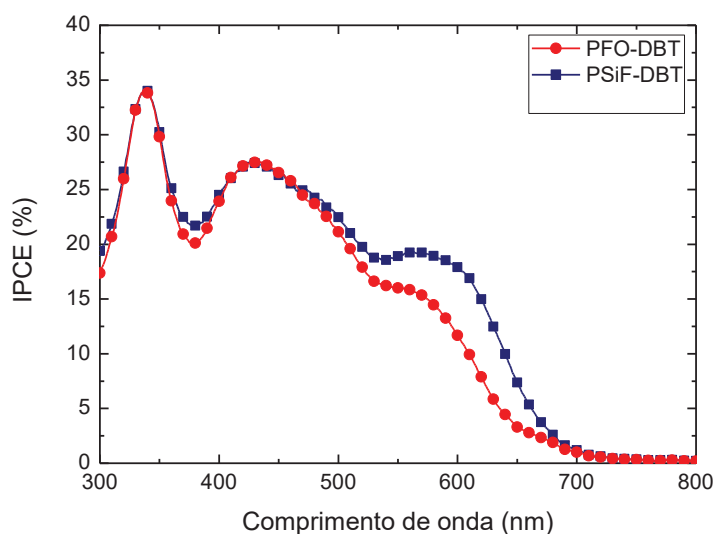


Figura 46: Eficiência quântica externa (IPCE) dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos com a camada ativa composta por PFO-DBT (círculo vermelho) e PSiF-DBT (quadrado azul).

No geral, o estudo comparativo entre o copolímero PFO-DBT e seu análogo com silício PSiF-DBT mostrou que a mudança de um átomo de carbono por um átomo de silício na estrutura química, induziu um desvio para o vermelho no espectro de absorção do PSiF-DBT, uma maior rugosidade nesses filmes apresentando uma eficiência de conversão de potência de 2,4 %, sendo regido principalmente pelo aumento da J_{SC} e da V_{oc} .

Este estudo demonstra que pequenas variações na estrutura química dos materiais podem levar a uma profunda influência nas interações intermoleculares, indicando uma perspectiva de desenvolvimento cada vez maior de novos polímeros com melhores propriedades e melhores performances em dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

5.2 Nanopartículas semicondutoras dispersas em água.

Neste trabalho, foram sintetizadas nanopartículas poliméricas dispersas em água do copolímero F8T2, do homopolímero MDMO-PPV e da mistura de ambos, com o objetivo de investigar a interação entre esses materiais. As nanopartículas poliméricas foram sintetizadas conforme descrito no capítulo 4.

Foram preparados dois conjuntos diferentes de nanopartículas: nanopartículas com dois componentes e nanopartículas com um componente, como mostrado na Figura 48.

As nanopartículas com dois componentes foram sintetizadas de tal forma que os materiais F8T2 e MDMO-PPV foram misturados dentro da mesma nanopartícula (Figura 48 (a)). Durante a síntese, os dois materiais foram diluídos na mesma solução orgânica com as proporções em massa de 5 % e 10 % de MDMO-PPV misturado ao F8T2. Como os dois materiais estão confinados na mesma nanopartícula, a interação entre eles é limitada pelo diâmetro das nanopartículas. Neste estudo, o diâmetro médio dessa formação foi determinado através da medida de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS- *Dinamic Light Scattering*) e está apresentado na Figura 47 e na Tabela 3.

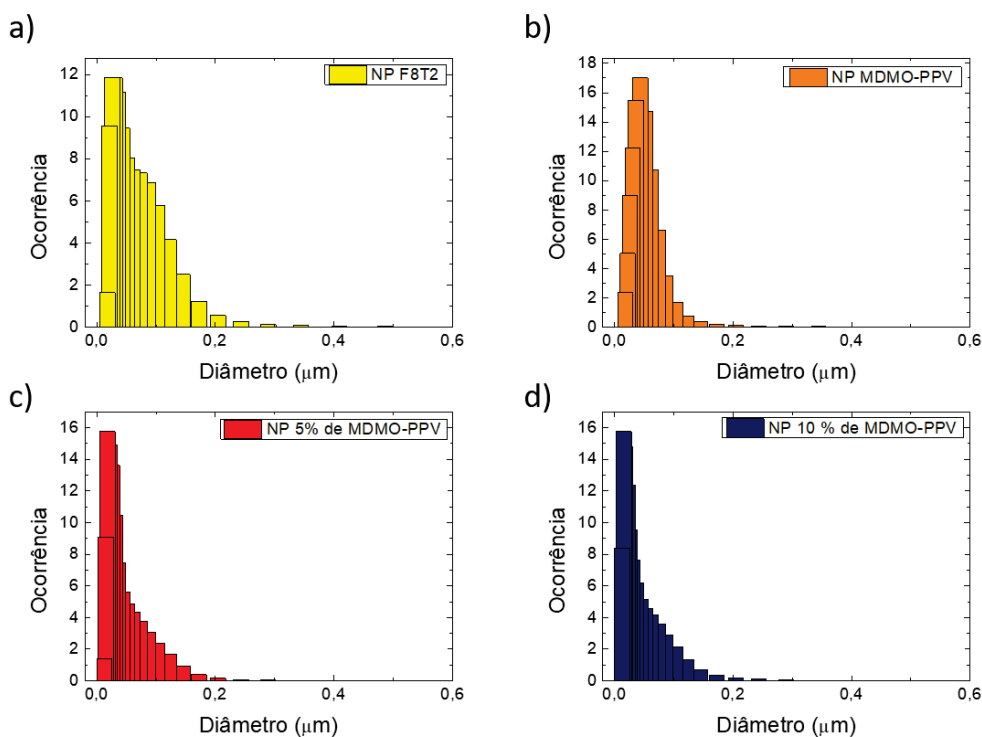


Figura 47: Medidas de DLS para as NPs de: a) F8T2; b) MDMO-PPV; c) 5 % de MDMO-PPV; d) 10 % de MDMO-PPV.

Tabela 3: Relação do diâmetro das nanopartículas determinados pela medida de DLS- Espalhamento Dinâmico de Luz.

Nanopartículas (NP)	Diâmetro médio (nm)
F8T2	$52,6 \pm 30,1$
MDMO-PPV	$42,7 \pm 16,3$
5 % de MDMO-PPV	$34,0 \pm 18,3$
10 % de MDMO-PPV	$31,5 \pm 18,1$

Para o segundo conjunto de amostras, as sínteses de nanopartículas foram feitas separadamente (Figura 48 (b)). Dessa forma a síntese de nanopartículas de F8T2 foi misturada com a síntese de nanopartículas de MDMO-PPV, sob as mesmas condições do caso anterior.

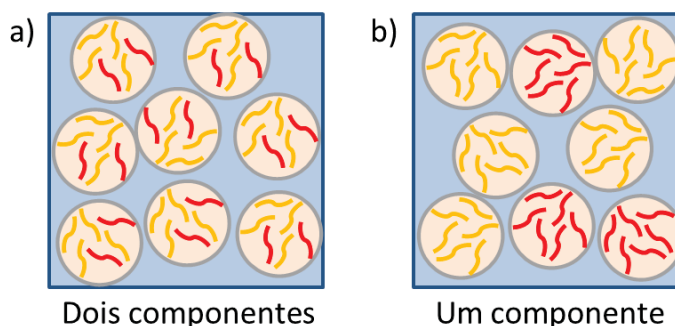


Figura 48: Esquema representativo de nanopartículas de F8T2 e MDMO-PPV: a) nanopartículas com dois componentes, onde os F8T2 e o MDMO-PPV são misturados dentro da nanopartícula e b) nanopartículas com um componente, em que os materiais F8T2 e MDMO-PPV estão em nanopartículas diferentes.

Como mostrado na Figura 49, a utilização desses dois materiais para atuar juntos foi escolhida devido à sobreposição do espectro de fotoluminescência do F8T2 e o espectro de absorção do MDMO-PPV. Dessa forma o F8T2 pode atuar como material doador e o MDMO-PPV como material aceitador em um sistema de transferência de energia não radiativa do tipo Förster. Isso implica que o F8T2 pode transferir toda a sua energia para o MDMO-PPV na região de sobreposição via FRET.

As nanopartículas foram investigadas através das propriedades ópticas, com medidas de absorção, fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo, através das propriedades morfológicas, com imagens de AFM e através de propriedades elétricas pelas curvas J-V de células solares orgânicas utilizando como camada ativa as nanopartículas juntamente com o aceitador C₆₀.

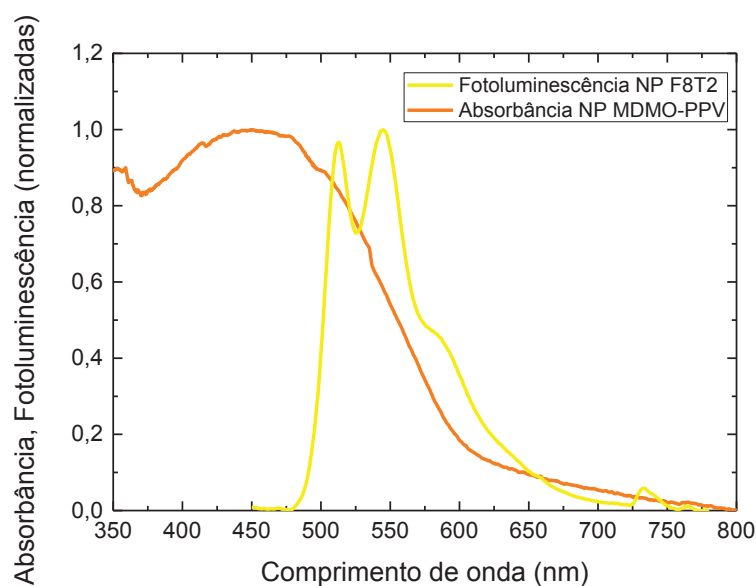


Figura 49: Sobreposição dos espectros de absorção e emissão das nanopartículas de MDMO-PPV e F8T2 respectivamente.

5.2.1 Propriedades ópticas

A Figura 50 exibe os espectros de absorção e fotoluminescência dos filmes de nanopartículas de F8T2 e nanopartículas de MDMO-PPV. O espectro de absorção do filme com nanopartículas de F8T2 apresenta dois picos definidos na região de 450 nm e 485 nm. Comparada à absorção, a emissão apresenta também dois picos bem definidos em 510 nm e 545 nm e um pico mais discreto em 590 nm.

O espectro de absorção das nanopartículas de MDMO-PPV é mais amplo comparado ao F8T2, cobrindo uma faixa de 350 nm a 700 nm com um pico máximo em 450 nm, e a emissão apresenta um máximo em 560 nm.

Como a região de maior absorção do filme das nanopartículas de MDMO-PPV coincide com a região de menor absorção do filme de nanopartícula de F8T2, ao misturar esses dois materiais, a faixa de absorção do espectro solar pode aumentar.

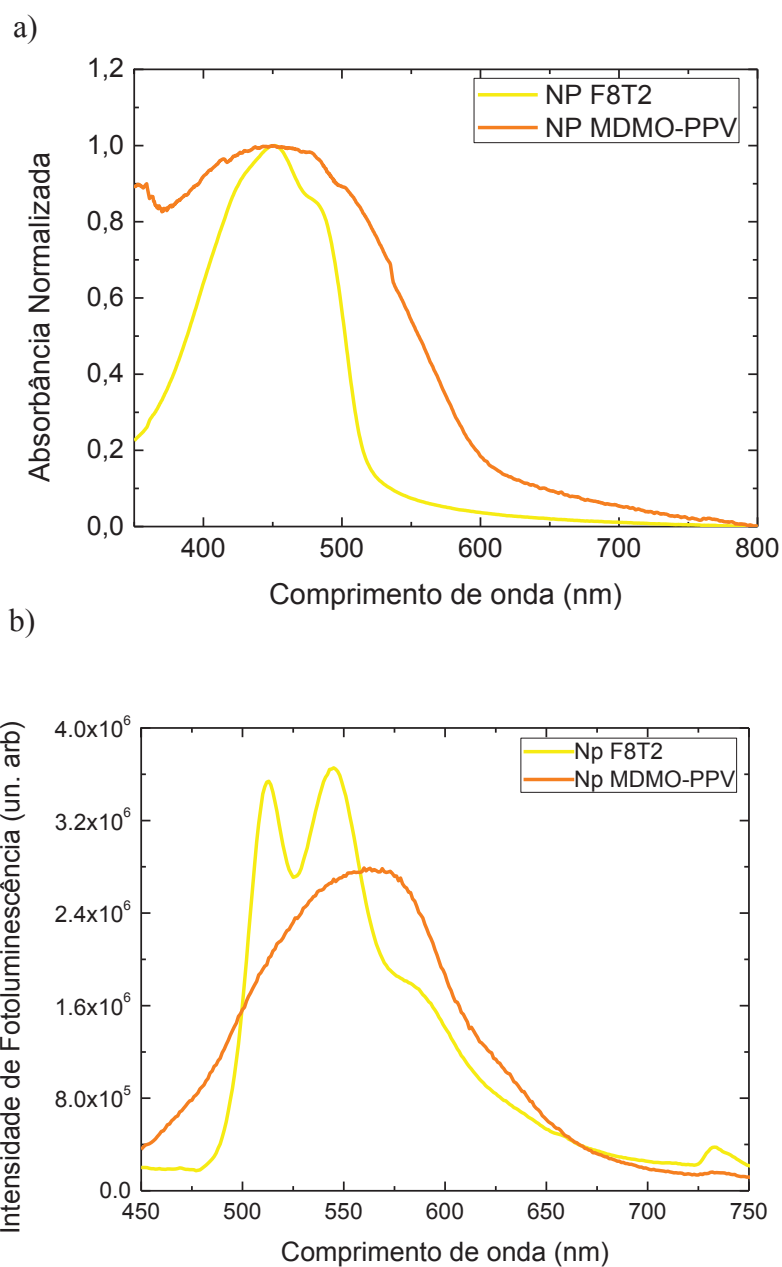
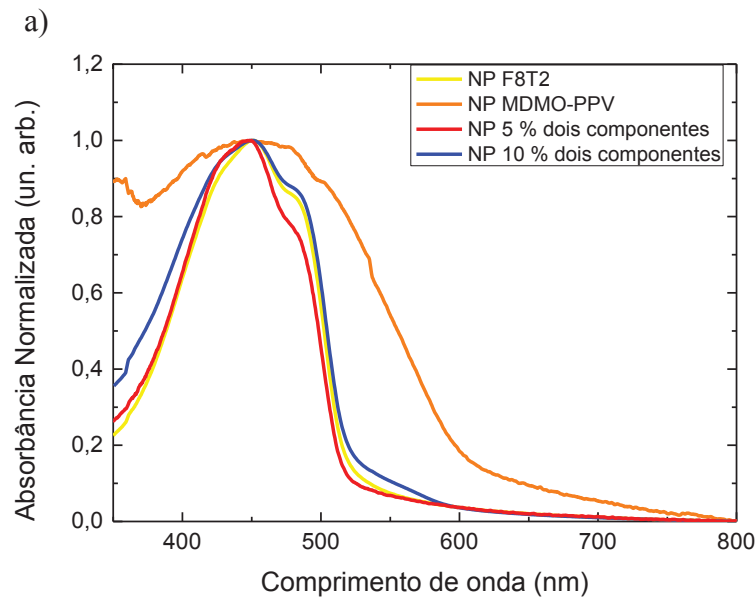


Figura 50: a) Espectro de absorção normalizada das nanopartículas de F8T2 e MDMO-PPV; b) Espectro de fotoluminescência das nanopartículas de F8T2 e MDMO-PPV.

Ao misturar os materiais F8T2 e MDMO-PPV na situação de nanopartículas com dois componentes, onde os dois materiais estão presentes na mesma nanopartícula, é possível observar na Figura 51 (a), que o espectro de absorção possui um pequeno alargamento à medida que a proporção de MDMO-PPV foi aumentada. Dessa forma o filme de nanopartículas com 10 % em massa de MDMO-PPV mostrou uma maior ampliação na região correspondente ao MDMO-PPV (350 nm a 416 nm e 520 nm a 575 nm).

Analisando os espectros de fotoluminescência de nanopartículas com dois componentes na Figura 51 (b) o filme com nanopartículas de 5 % de MDMO-PPV aponta uma pequena emissão correspondente ao MDMO-PPV, ao mesmo tempo que ocorre uma diminuição na emissão referente ao F8T2. A emissão do filme com 10 % de MDMO-PPV mostra uma maior extinção na região do F8T2 e um aumento da emissão na região do MDMO-PPV. Isso indica que filmes de nanopartículas com dois componentes podem apresentar uma transferência de energia não radiativa do tipo Förster, onde o éxciton criado no doador F8T2 pode ser transferido para o aceitador MDMO-PPV. Além disso, uma emissão mais intensa (Figura 51 (c)) pode indicar que há mais estados excitados (éxcitons) disponíveis nesse filme, para serem dissociados, podendo então contribuir com a fotocorrente em dispositivos fotovoltaicos.



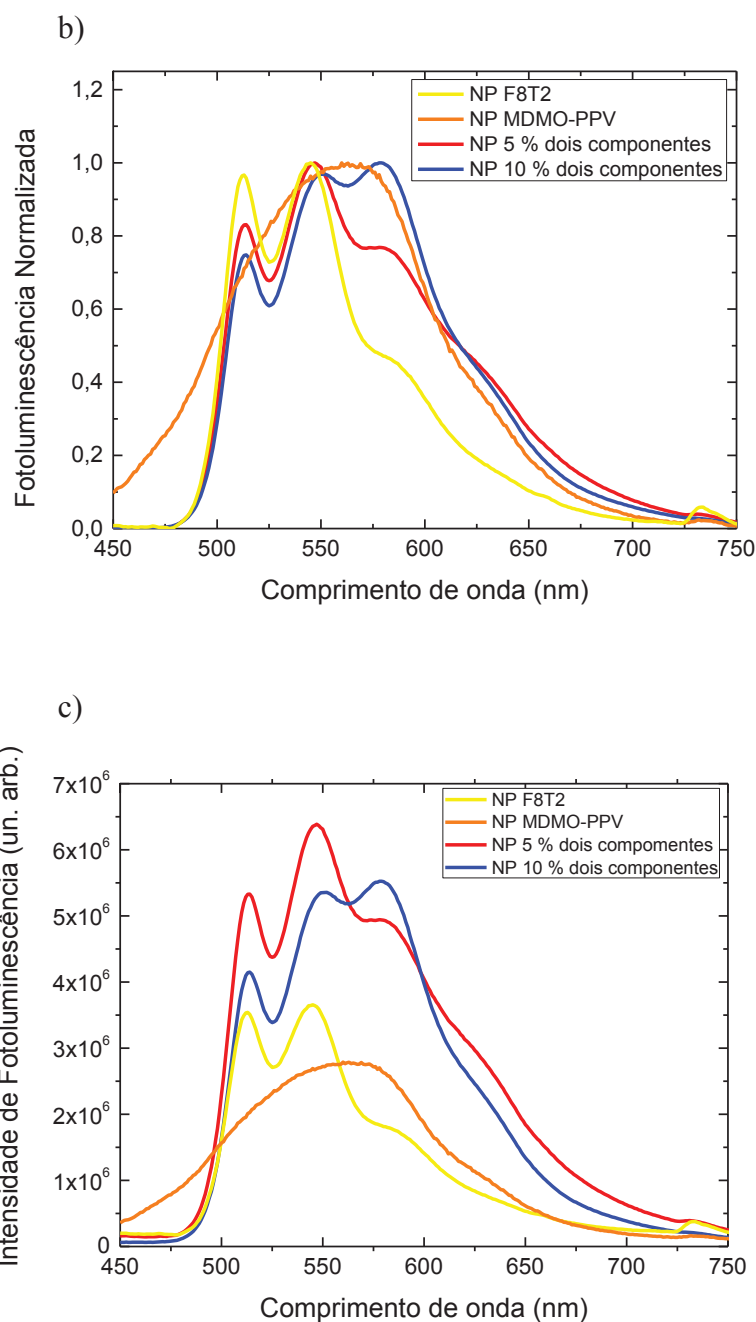
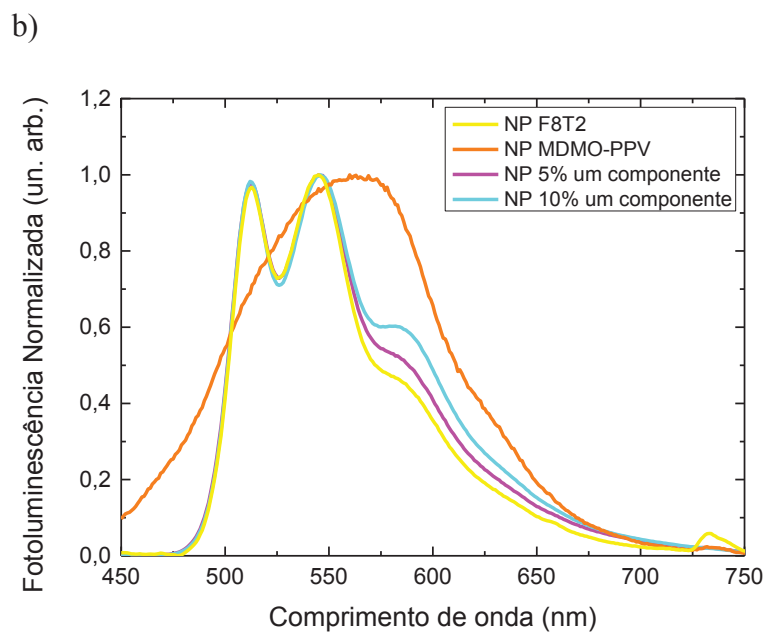
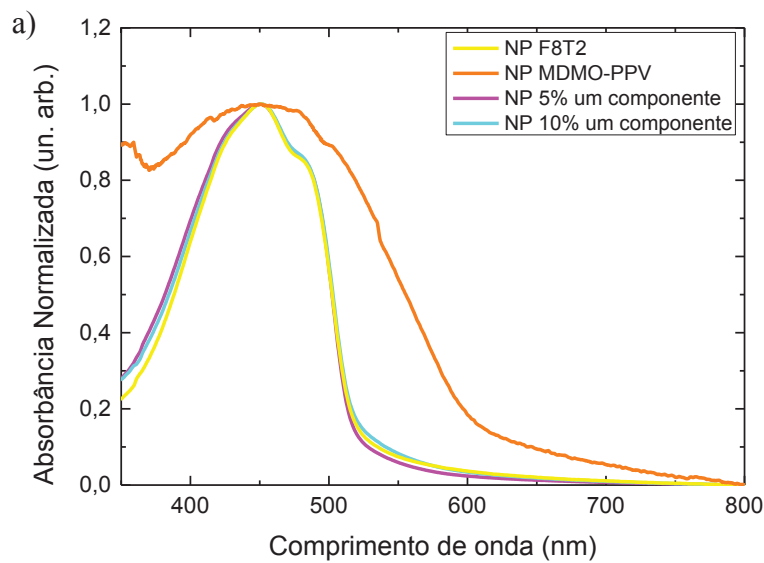


Figura 51: Propriedades ópticas dos filmes de nanopartículas com dois componentes: a) espectros de absorção normalizadas ; b) espectros de fotoluminescência normalizada (excitação em 400 nm); c) intensidade dos espectros de fotoluminescência (excitação em 400 nm). Espectros de absorção e fotoluminescência dos filmes com nanopartículas de F8T2 e MDMO-PPV foram plotados para comparação.

Os filmes de nanopartículas com um componente, na qual a síntese de nanopartículas de MDMO-PPV foi misturada com a síntese de nanopartículas de F8T2, também apresentaram uma pequena ampliação no espectro de absorção na região correspondente ao material MDMO-PPV à medida que a proporção do mesmo é aumentada (Figura 52 (a)). Já os espectros de

fotoluminescência dos filmes com nanopartículas de 5 % e 10 % de MDMO-PPV não mostraram a diminuição da emissão na região correspondente ao F8T2 com o aumento da proporção de MDMO-PPV, ao invés disso, está ocorrendo a emissão dos dois materiais (Figura 52 (b)). A teoria de Förster explica que, como a energia deve ser conservada, o material aceitador de energia MDMO-PPV deve ter estados de energia disponíveis de tal forma que o ganho de energia do MDMO-PPV seja igual à perda de energia do F8T2, portanto filmes utilizando nanopartículas com um componente podem não estar apresentando transferência de energia eficaz.



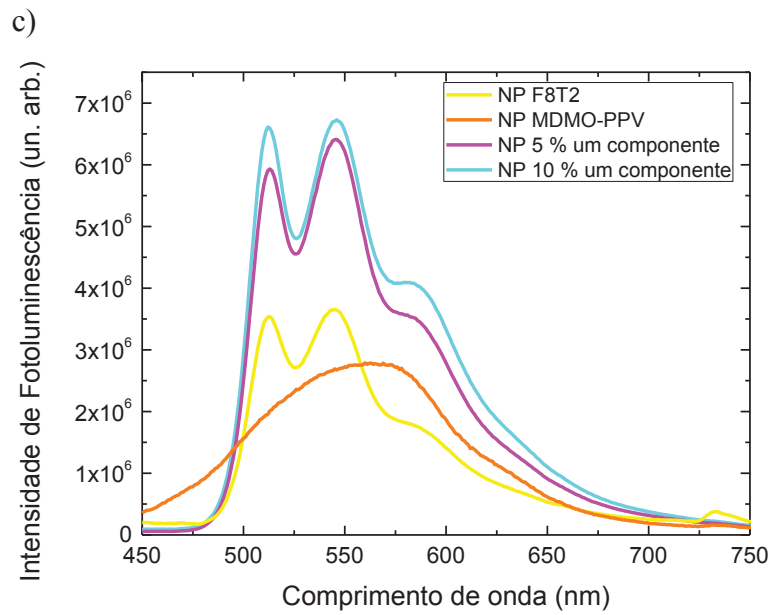


Figura 52: Propriedades ópticas dos filmes de nanopartículas com um componente: a) espectros de absorção; b) espectros de fotoluminescência normalizada (excitação em 400 nm); c) intensidade dos espectros de fotoluminescência (excitação em 400 nm). Espectros de absorção e fotoluminescência dos filmes de nanopartículas de F8T2 e MDMO-PPV foram plotados para comparação.

Segundo a teoria de Förster, explícita na fundamentação teórica desse trabalho, a taxa de transferência de energia, K_{FRET} , do doador para o aceitador é inversamente proporcional à sexta potência da distância entre os materiais:

$$K_{FRET} = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6, \quad \text{Eq. 20}$$

onde τ_0 é o tempo de vida de fluorescência do éxciton, r é a distância entre doador e aceitador e R_0 é o raio de Förster.

Dessa forma, no sistema correspondente às nanopartículas com dois componentes, uma maior transferência de energia entre o F8T2 e o MDMO-PPV pode estar ocorrendo, por estarem confinados dentro da mesma nanopartícula, ao contrário dos filmes de nanopartículas com um componente, onde cada material está em uma nanoesfera diferente, portanto, esses materiais podem estar a uma distância maior que o raio de Förster, o que pode contribuir para uma recombinação radiativa dos mesmos, resultando em uma transferência de energia menos eficiente [165].

A teoria FRET prevê um decréscimo do tempo de vida do estado excitado do doador de energia com o aumento da concentração do aceitador, uma vez que o FRET oferece uma via alternativa de desagregação não radiativa do doador para o aceitador [49,166]. Assim sendo, medidas para avaliar o tempo de vida do estado excitado dos filmes de nanopartículas de um e dois componentes foram realizadas. A eficiência de transferência de energia foi calculada como se segue:

$$E = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}, \quad \text{Eq. 21}$$

onde τ_{DA} é o tempo de decaimento da emissão do material doador na presença do aceitador, e τ_D é o tempo de decaimento da emissão do material doador sozinho.

As medidas de tempo de vida confirmam o tempo mais curto para filmes de nanopartículas com dois componentes. À medida que a proporção de MDMO-PPV foi aumentada, ocorreu um decréscimo nos tempos, de 0,147 ns (NP 5% dois componentes) para 0,091 ns (NP 10 % dois componentes), indicando uma eficiência de transferência de energia não radiativa do tipo Förster de 49,0 % e 68,4 % respectivamente. Como esperado, para filmes com nanopartículas de um componente, os tempos foram muito semelhantes ao filme de NP F8T2, exibindo um tempo de 0,280 ns (NP 5 % um componente) e 0,269 ns (NP 10 % um componente), com uma transferência de energia não radiativa de Förster de 2,8 % e 6,6 % respectivamente. Esses dados estão sumarizados na Tabela 4 e Figura 53. Dessa forma, as medidas de tempo de vida corroboram com as medidas de fotoluminescência apresentada anteriormente.

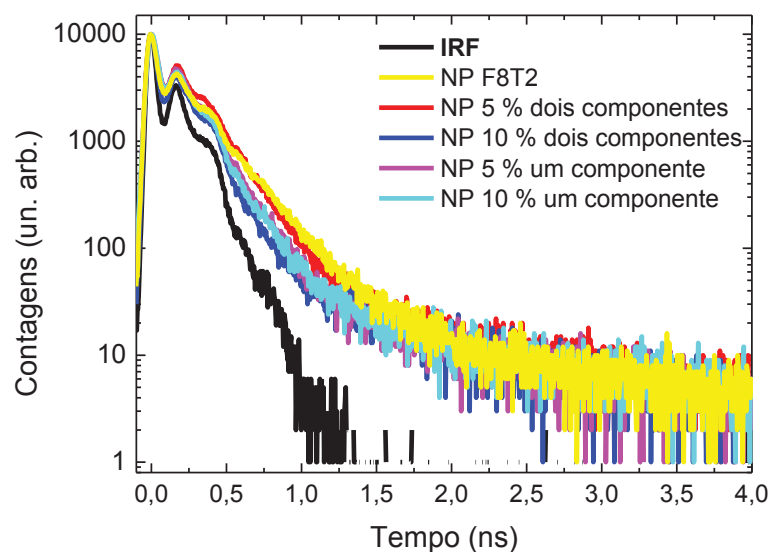


Figura 53: Espectros de fotoluminescência resolvida no tempo dos filmes de nanopartículas na configuração de um e dois componentes.

Tabela 4: Relação dos tempos de vida para os filmes de nanopartículas de um e dois componentes, juntamente com a porcentagem de transferência de energia dos mesmos.

	τ (ns)	% Transferência de energia – Calculado através dos tempos de decaimento
NP F8T2	$0,288 \pm 0.006$	
NP 5 % dois componentes	$0,147 \pm 0.007$	$49,0 \pm 3,5 \%$
NP 10 % dois componentes	$0,091 \pm 0.003$	$68,4 \pm 1,7 \%$
NP 5 % um componente	$0,280 \pm 0.006$	$2,8 \pm 4,1 \%$
NP 10 % um componente	$0,269 \pm 0.006$	$6,6 \pm 3,9 \%$

5.2.2 Propriedades elétricas

As propriedades fotovoltaicas das sínteses de nanopartículas com um e dois componentes, foram investigadas como camada ativa em dispositivos orgânicos na estrutura de heterojunção em bicamada (ITO/PEDOT:PSS/NANOPARTÍCULAS/C₆₀/Al). As curvas características J-V que representam os resultados dos dispositivos, serão apresentadas nessa seção, juntamente com os respectivos parâmetros fotovoltaicos orgânicos, resumidos na Tabela 5.

A Figura 54 apresenta as curvas J-V dos dispositivos utilizando como camada ativa, nanopartículas com F8T2 e MDMO-PPV, sendo dispositivos binários utilizados como referência, e a mistura de ambos os materiais nas situações de um e dois componentes.

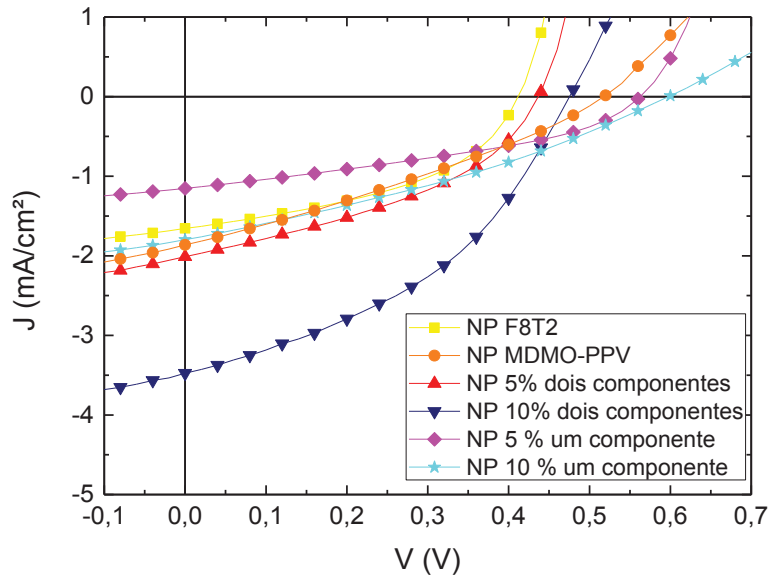


Figura 54: Curvas características (J-V) sob iluminação AM 1,5 (100 mW cm^{-2}) dos dispositivos na estrutura de heterojunção em bicamada com a camada ativa composta por nanopartículas na configuração de um e dois componentes.

Tabela 5: Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de heterojunção em bicamada com a camada ativa composta por nanopartículas na configuração de um e dois componentes.

	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
NP F8T2	0,41	1,6	46	0,30
NP MDMO-PPV	0,51	1,8	31	0,29
NP 5 % dois componentes	0,43	2,0	40	0,35
NP 10 % dois componentes	0,48	3,5	41	0,69
NP 5 % um componente	0,56	1,1	38	0,25
NP 10% um componente	0,59	1,8	32	0,34

Os dispositivos com nanopartículas de F8T2 apresentam o V_{OC} de 0,41 V, J_{sc} de 1,6 mA/cm² obtendo η de 0,30 %. Os dispositivos que a camada ativa é composta por nanopartículas de MDMO-PPV apresentam um V_{OC} 0,51 V, J_{SC} de 1,8 mA/cm², e η de 0,29 %.

Ao misturar os materiais (F8T2 e MDMO-PPV) na forma de nanopartículas dispersas em meio aquoso, um V_{OC} maior comparado com dispositivos fabricados com nanopartículas de

F8T2 foi observado. O aumento no V_{OC} das células solares com três componentes pode ser explicado de uma forma dominante pela relação da geração de carga com a recombinação de carga, podendo ser expressa como:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_0}\right) \quad \text{Eq. 22}$$

onde, n é o fator de idealidade, J_{ph} é a densidade de fotocorrente e J_0 é a densidade da corrente de saturação, como explicado na fundamentação teórica. Portanto, uma melhora no V_{OC} pode ser atribuída à fotocorrente aprimorada das células após a introdução do terceiro componente [85]. Além disso, foi demonstrado que o ligeiro aumento do V_{OC} pode se originar da alteração da composição dos materiais [167].

Também é possível observar que os dispositivos com nanopartículas de dois componentes e 10 % de MDMO-PPV apresentaram uma maior densidade de corrente de curto circuito J_{SC} comparado com todos os outros dispositivos.

O aumento na J_{SC} pode estar relacionado com a distância entre os materiais F8T2 e o MDMO-PPV. Devido à limitação do raio de transferência de energia, o doador de energia e o aceitador precisam ter contato próximo entre si, entre os quais a distância deve ser mantida <10 nm para ocorrer transferência de energia eficiente [81]. Neste caso a introdução de um terceiro componente atuando como doador de energia pode coletar fótons e transferir estados excitados fotogerados para o aceitador de energia, a partir do qual os estados excitados podem se dissociar e gerar mais portadores de carga livre, resultando em uma maior densidade de corrente de curto circuito [80,82].

Como as nanopartículas com dois componentes apresentam os materiais F8T2 e MDMO-PPV confinados dentro da mesma nanopartícula, estes estão mais propícios de ter uma transferência maior de energia comparada às nanopartículas com um componente. Isso foi confirmado pelos espectros de fotoluminescência e fotoluminescência resolvido no tempo. Além disso, as nanopartículas de dois componentes com 10 % de MDMO-PPV apresentaram maior FRET e menor diâmetro (Tabela 3) comparado às nanopartículas com 5 % de MDMO-PPV, o que pode estar contribuindo para um melhoramento da densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}) e consequentemente da eficiência de conversão de potência (η).

A resposta espectral dos dispositivos fotovoltaicos é consistente com os respectivos valores das eficiências de conversão de potência apresentados na Figura 55. Os espectros de eficiência quântica externa dos dispositivos seguem próximos das bandas de absorção dos

filmes com F8T2, MDMO-PPV e a mistura de ambos juntamente com a contribuição do fulereno C₆₀. A eficiência de conversão máxima de aproximadamente 26 % foi apresentada para dispositivos de nanopartículas com 10 % de MDMO-PPV em dois componentes.

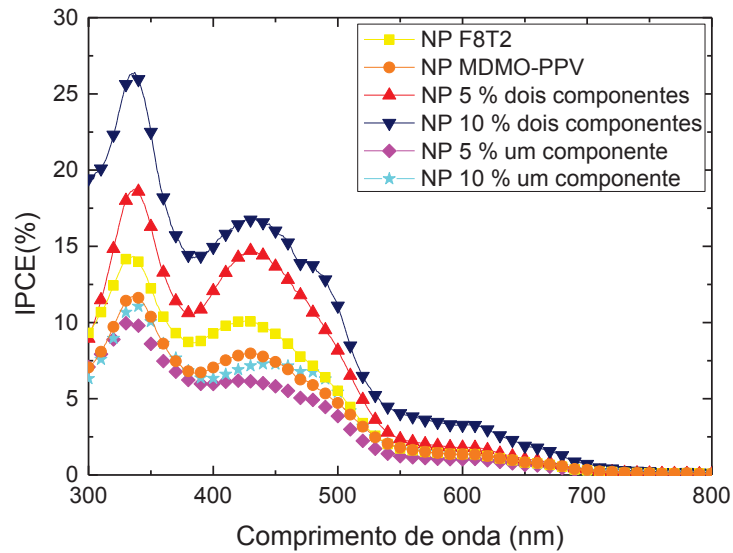
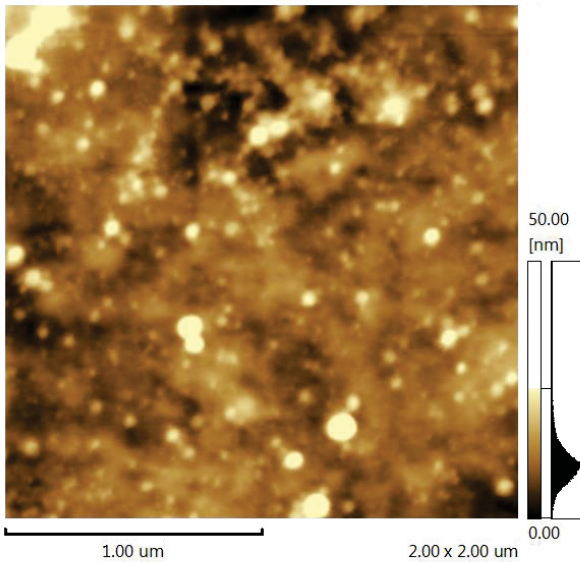


Figura 55: Eficiência quântica externa (IPCE) dos dispositivos com nanopartículas de um e dois componentes.

10 % de MDMO-PPV - dois componentes



10 % de MDMO-PPV - um componente

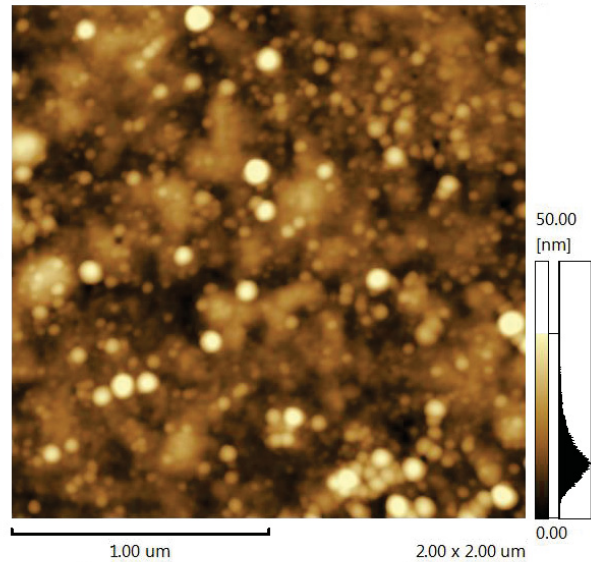


Figura 56: Morfologia dos filmes de nanopartículas com 10 % de MDMO-PPV de um e dois componentes, depositados sobre substrato de vidro/ITO/PEDOT-PSS obtida por Microscopia de Força Atômica (escala Z: 50 nm).

Comparando as imagens de AFM dos dispositivos com nanopartículas de 10 % de MDM-PPV com um e dois componentes (Figura 56) foi possível observar que ambos os filmes apresentaram nanoesferas distribuídas por toda a amostra. Dessa forma, devido à maior capacidade de absorção e às melhores propriedades de transporte, uma eficiência de conversão de potência (Tabela 5) acima de 100 % foi constatado em dispositivos com nanopartículas de dois componentes e com 10 % de MDMO-PPV.

Portanto, a técnica da síntese de nanopartículas através do método de miniemulsão, além de proporcionar a promissora utilização de solventes “verdes” na fabricação de dispositivos fotovoltaicos, mostrou ser um método eficiente na transferência de energia não radiativa do tipo Förster, podendo ter um controle maior da estruturação dos materiais em menor escala, resultando em um aumento da densidade de corrente de curto circuito com a mistura dos materiais compatíveis na situação de nanopartículas de dois componentes, melhorando significativamente a eficiência de conversão de potência, mesmo sendo valores ainda muito baixos.

5.3 Biossensor óptico para a detecção da COVID-19 utilizando o copolímero F8T2

Neste trabalho, foi desenvolvido um biossensor óptico para o diagnóstico da doença infecciosa COVID-19, baseada na reação antígeno-anticorpo, também chamado de imunossensor, utilizando como material transdutor o copolímero F8T2. Devido a inovação desse estudo, um depósito de patente foi realizado.

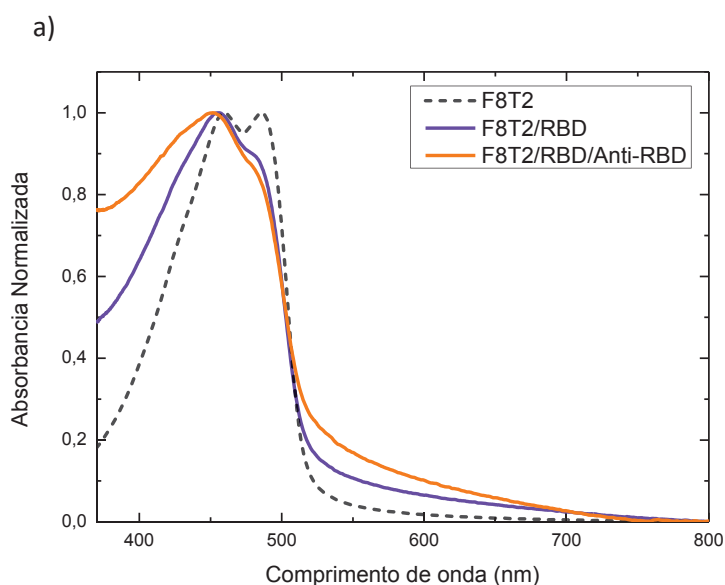
Para um melhor entendimento, e uma maior confiabilidade dos resultados, foram realizadas medidas de espectroscopia de UV-Vis e Fotoluminescência da interação de cada material utilizado para a fabricação do biossensor, com o F8T2, além das medidas com todas as camadas necessárias para tal desenvolvimento. Neste trabalho, foram realizados estudos utilizando o antígeno RBD da proteína Spike de SARS-CoV-2, o anticorpo IgG anti-RBD purificado produzido em coelhos, e por fim, foi utilizado, no lugar do anti-RBD, soro humano de pacientes que apresentaram resultados positivo e negativo no exame de RT-PCR para a COVID-19. Esse teste é considerado o padrão ouro na investigação da COVID-19, pois identifica a doença através do material genético do vírus.

5.3.1 Propriedades ópticas

No primeiro teste, desta tese, para a construção do biossensor óptico, foi utilizado o copolímero F8T2 como superfície primária na qual ele atua como um transdutor físico-químico, seguido do antígeno RBD e do anticorpo anti-RBD, sendo esse o analito alvo, ou seja, o elemento de reconhecimento de interesse. Esta configuração está esquematizada no capítulo 4 (Figura 41 (a)).

A Figura 57 exibe os espectros de absorção e fotoluminescência após a deposição de cada camada, até a formação completa do biossensor. Como referência para essa análise o espectro de absorção do copolímero F8T2 apresenta dois máximos definidos na região de 460 nm e 486 nm. Com a imobilização do antígeno RBD na superfície do F8T2, juntamente com o analito alvo anti-RBD é possível observar que o espectro de absorção é suavizado, apresentando um pico máximo em 450 nm. Também é observado uma ampliação no espectro na região de 370 nm a 450 nm e na região de 515 nm a 635 nm, onde a maior ampliação é referente ao filme com todas as camadas do biossensor.

Comparada à absorção, o espectro de fotoluminescência do F8T2 também apresenta dois picos máximos em 510 nm e 543 nm e um pico mais discreto na região de 585 nm. Com a imobilização do antígeno RBD seguido do anti-RBD, a intensidade no pico na região de 543 nm é menor, e o filme apresentando todas as camadas do biossensor, exibe uma pequena variação na intensidade na região de 570 nm a 650 nm.



b)

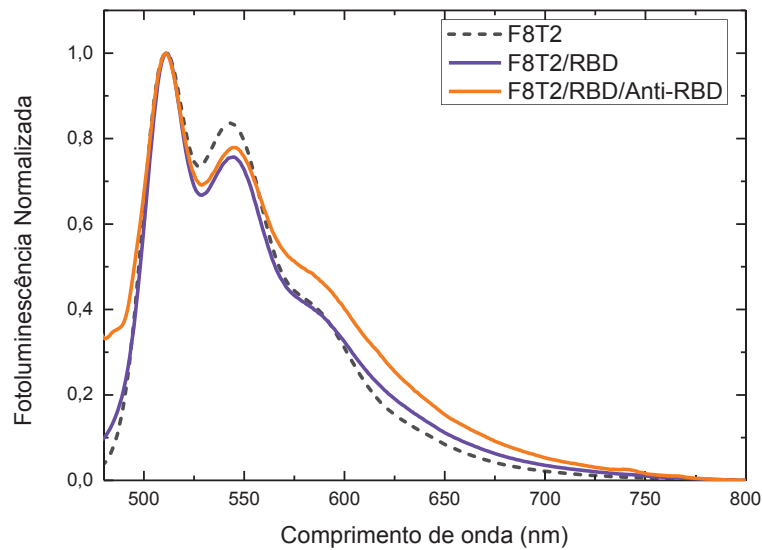


Figura 57: Propriedades ópticas dos filmes para a construção do biossensor óptico: a) espectro de absorção normalizada; b) espectro de fotoluminescência normalizada (excitação em 450 nm). Espectros de absorção e fotoluminescência do filme com F8T2 foram plotados para comparação.

Um problema comum em biossensores é a adsorção inespecífica. O sinal de adsorção inespecífica pode cobrir o sinal de detecção real. Por isso, a fim de minimizar as interações não específicas do biossensor óptico, o segundo teste realizado nesse trabalho foi utilizando o bloqueador de superfícies BSA após a imobilização do antígeno RBD no F8T2, garantindo que o antígeno RBD interaja somente com o analito alvo anti-RBD. A utilização do BSA como bloqueador é amplamente estudado e aplicado em diferentes biossensores [168–171]. Esta segunda configuração está esquematizada na Figura 41 (b).

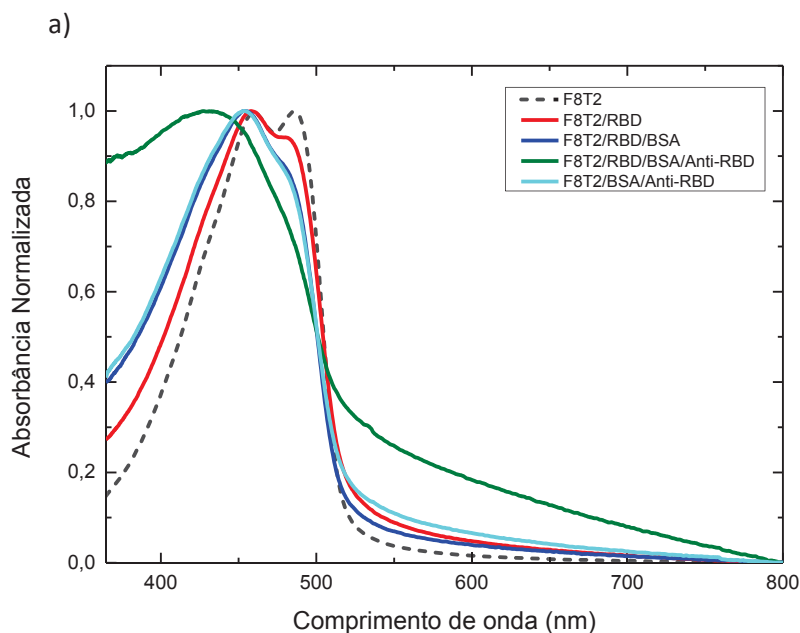
Os espectros de absorção (Figura 58 (a)) apresentam o mesmo aspecto do caso anterior. À medida que as camadas dos filmes são preenchidas, há um aumento do espectro na região 350 nm a 442 nm e também na região de 510 nm a 750 nm, onde o maior aumento está relacionado ao filme do biossensor completo, ou seja, com todas as camadas para o estudo da detecção da COVID-19. Nesse estudo também foi analisado a interação do anti-RBD com o F8T2, na configuração de F8T2/BSA/Anti-RBD. Nessa situação, o espectro de absorção do filme não apresentou mudanças significativas.

Para o espectro de fotoluminescência (Figura 58 (b)), é possível observar, que o espectro do filme composto por todas as camadas do biossensor é bem diferente de todos os outros casos (incluindo o estudo da interação do anti-RBD com o F8T2 na configuração F8T2/BSA/Anti-

RBD). Ele apresenta três picos bem definidos em 510 nm, 550 nm e 585 nm. Portanto, uma maior emissão na região de 565 nm a 750 nm é apresentada. Essa maior emissão, pode estar sendo ocasionada pela interação do antígeno RBD com o anticorpo anti-RBD.

O biossensor anticorpo-antígeno é um dispositivo analítico compacto que utiliza a reação imunoquímica do antígeno RBD com o anticorpo anti-RBD. Os anticorpos são moléculas de proteína complexa em forma de "Y". Com a ajuda do bloqueador de superfícies BSA, o anti-RBD se ajusta de maneira altamente específica ao antígeno RBD. Ao utilizar um outro antígeno ou outro anticorpo, essa ligação não acontece [111].

Como visto na fundamentação teórica, os polímeros condutores quando utilizados em biossensores, além de apresentarem biocompatibilidade, convertem um sinal bioquímico resultante da interação de um componente biológico, em um sinal mensurável [20,119,121]. Estudos mostram, que as reações bioquímicas formadas pela ligação de um anticorpo específico ao antígeno, podem transferir elétrons para esses materiais através de reações redox ou enzimáticas [172]. Neste caso, a transferência de elétrons, para o F8T2, ocasionada pela ligação do antígeno RBD ao anti-RBD gerou uma maior emissão na região de 565 nm a 750 nm, levando ao entendimento que essa estrutura fornece um possível meio de detecção do anticorpo da doença infecciosa causada pelo novo coronavírus, através da espectroscopia de fotoluminescência.



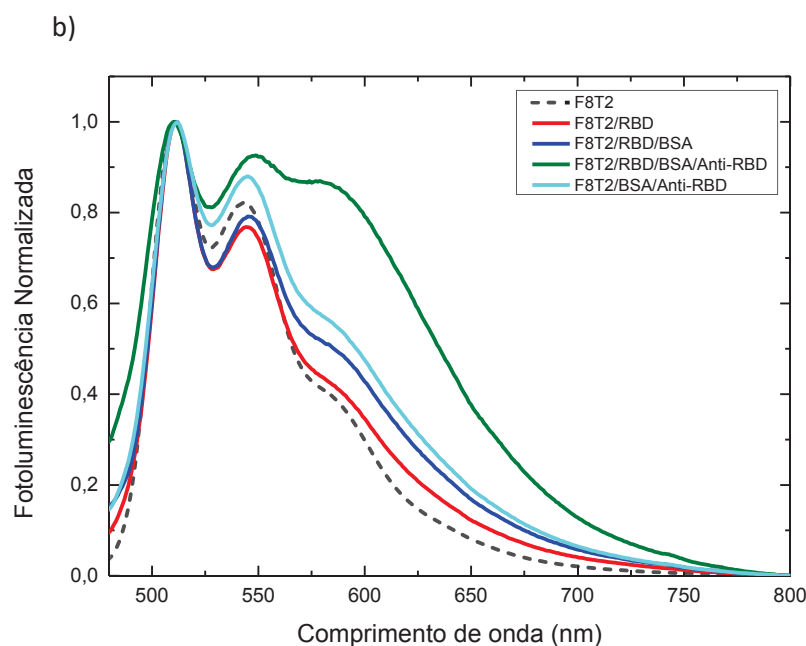


Figura 58: Propriedades ópticas dos filmes para a construção do biossensor óptico utilizando o BSA como bloqueador de superfície: a) espectro de absorção normalizada; b) espectro de fotoluminescência normalizada (excitação em 450 nm). Espectros de absorção e fotoluminescência do filme com F8T2 foram plotados para comparação.

Com o objetivo de estudar a estabilidade do biossensor óptico, tanto a amostra sem BSA quanto a amostra com BSA passaram pelo processo de medidas de fotoluminescência após 25 dias da fabricação, ou seja, 25 dias da medida primária. Para este estudo, as amostras foram armazenadas sob temperatura e pressão ambiente.

Nesta comparação foi observado, na Figura 59, que a amostra sem BSA, apesar de apresentar um leve aumento no espectro de fotoluminescência, comparada ao espectro realizado no mesmo dia da fabricação, não exibe a característica de uma possível ligação antígeno/anticorpo, devido às ligações inespecíficas que ocorrem sem a utilização de um bloqueador de superfícies. Em contrapartida, a amostra com BSA apresentou uma emissão mais acentuada, na região de 510 nm a 595 nm, quando comparada com a medida realizada no dia da fabricação. Também exibiu uma suavização nos três picos característicos da medida primária. Esse fenômeno pode ser explicado pela ocorrência de uma maior evaporação de água do filme, após 25 dias. Com menos água, uma diminuição da distância da ligação antígeno/anticorpo pode estar ocorrendo, facilitando essa ligação e fortalecendo o seu vínculo, resultando em uma intensificação do sinal detectado pelo biossensor [173].

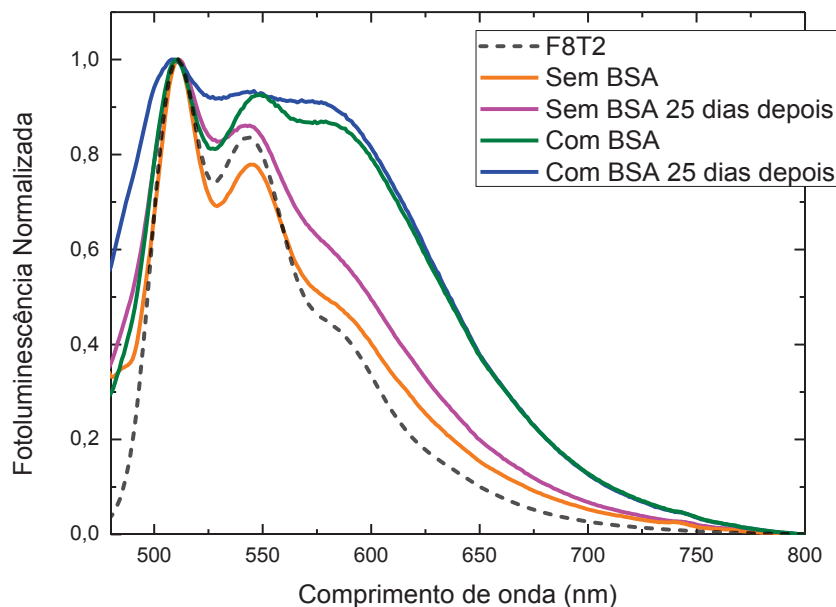


Figura 59: Espectro de fotoluminescência normalizado do biossensor óptico para estudo da estabilidade. O Espectro de fotoluminescência do filme com F8T2 foi plotado para comparação.

Também foi realizado um estudo da concentração do anti-RBD no biossensor óptico utilizando BSA. Conforme apresentado na Figura 60, foram analisadas três concentrações diferentes: 1 $\mu\text{g/mL}$; 0,125 $\mu\text{g/mL}$ e 0,0125 $\mu\text{g/mL}$. Ao comparar as concentrações de 1 $\mu\text{g/mL}$ e 0,125 $\mu\text{g/mL}$, o sinal detectado da ligação antígeno/anticorpo quase não apresenta variação, e mesmo com uma concentração muito abaixo (0,0125 $\mu\text{g/mL}$), a ligação antígeno/anticorpo é detectada, apesar do menor sinal. À vista disso, o biossensor óptico desenvolvido apresentou alta sensibilidade mesmo com a utilização de concentrações muito baixas de anticorpos, sendo esta, uma importante contribuição para o desenvolvimento de novos detectores, visando baixo custo e menor geração de resíduos.

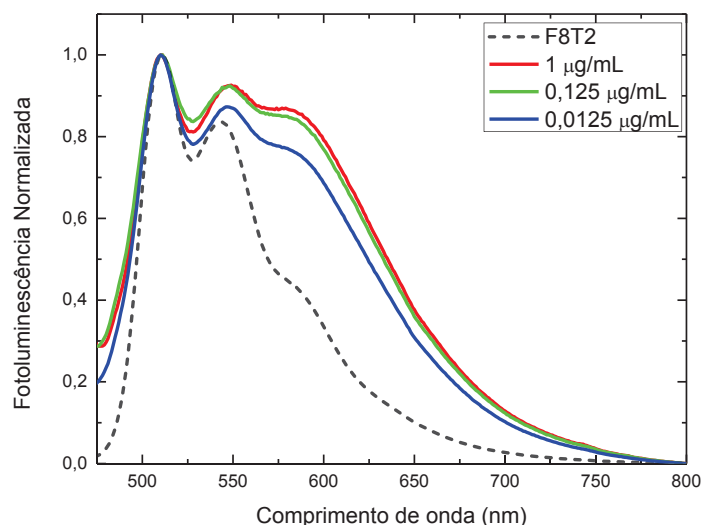


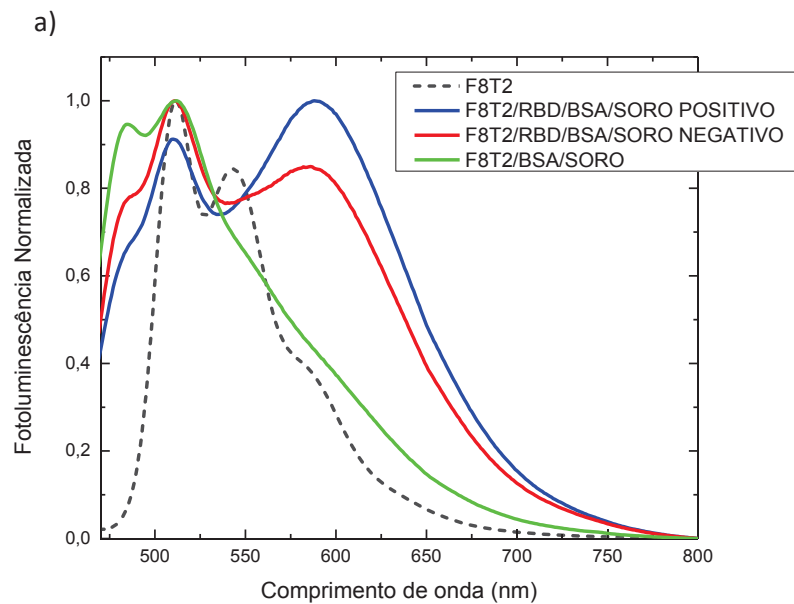
Figura 60: Espectro de fotoluminescência normalizado do biossensor óptico para estudo da concentração. O Espectro de fotoluminescência do filme com F8T2 foi plotado para comparação.

Por fim, foi realizado um estudo utilizando soro sanguíneo. Neste estudo a camada do anticorpo anti-RBD produzido em coelhos, foi substituída por soros de pacientes que apresentaram diagnóstico positivo e negativo para a COVID-19. Essa estrutura está esquematizada na Figura 41 (c).

Nesta comparação, exibida na Figura 61 (a), é notável que a interação do soro com todo o sistema se comporta de uma forma diferente do caso anterior. Primeiramente a medida realizada no filme composto por F8T2/BSA/SORO exibiu uma alta interação do soro com o transdutor F8T2, apresentando em seu espectro de fotoluminescência um pico em 483 nm. Essa interação tão acentuada não foi observada no estudo anterior, utilizando o anti-RBD purificado, como mostrado na Figura 61 (b). O anti-RBD purificado, garantia a presença somente do anticorpo desejado nas amostras. Logo, com a utilização do soro, estão sendo realizadas medidas com amostras que contém diversos componentes como: água, proteínas, peptídeos, eletrólitos, resíduos orgânicos e uma variedade de outras pequenas moléculas [174]. Esses componentes mostraram uma maior interação com o F8T2 nessa região, tornando esse pico irrelevante para o estudo da interação antígeno/anticorpo.

Apesar dessa maior interação do soro com o transdutor, é possível observar nas medidas uma diferença na razão dos picos do filme completo utilizando soro positivo. O filme só com F8T2 apresenta, em seu espectro de fotoluminescência, o primeiro pico mais intenso que o segundo, e um terceiro pico mais discreto. O espectro de fotoluminescência do filme completo

utilizando soro negativo, apesar de mais alargado, possivelmente por uma soma do segundo pico com o terceiro, mantém a proporção dos picos semelhante ao observado para F8T2. Utilizando o soro positivo no biossensor, a proporção dos picos inverte. Essa inversão dos picos pode estar sugerindo que a interação do antígeno RBD com o anticorpo anti-RBD presente no soro está sendo detectada. Conforme apresentado na Figura 61 (c), ao fazer a razão dos picos (A/B) pode ser possível avaliar se o material analisado apresentou resultado positivo para a COVID-19 (resultado da razão <1) ou resultado negativo (resultado da razão >1). Para essas amostras, a razão A/B exibiu o valor 0,83 para o biossensor com soro positivo e 1,3 para o biossensor com soro negativo.



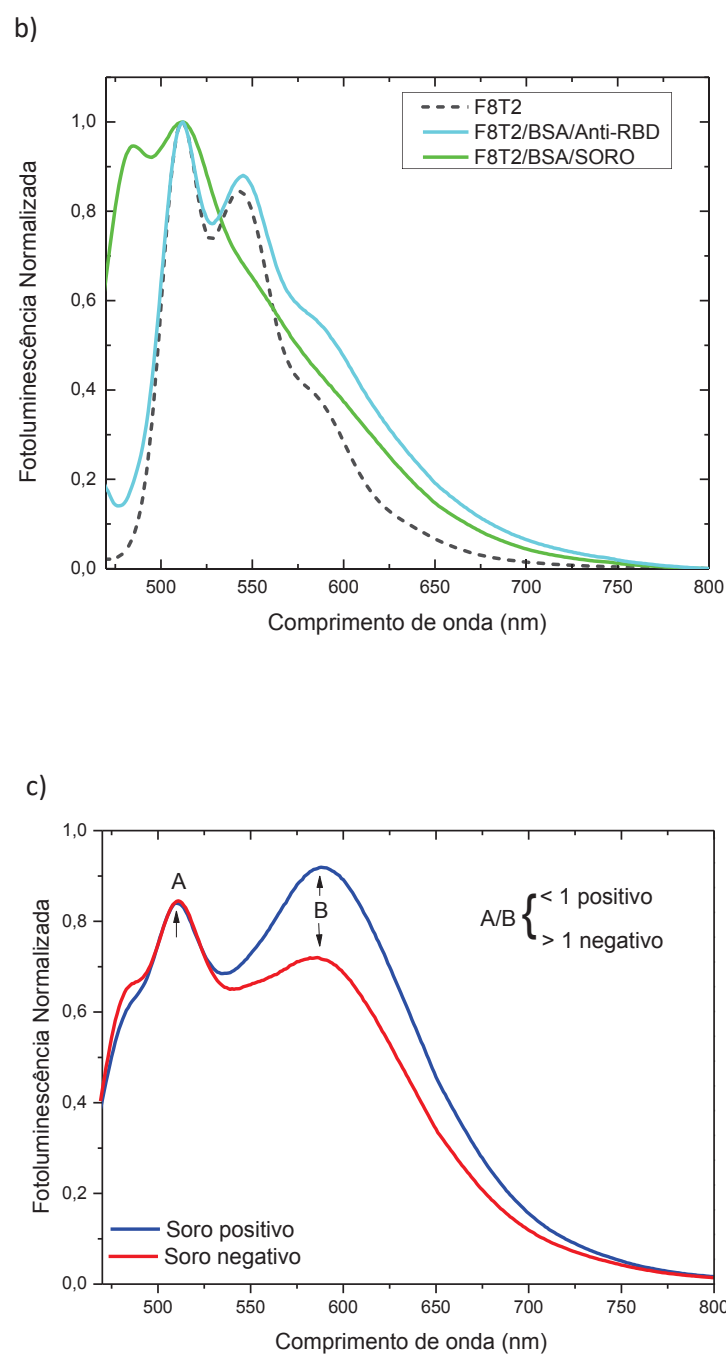


Figura 61: a) Espectro de fotoluminescência normalizado do biossensor óptico utilizando soro sanguíneo para a detecção da COVID-19; b) Espectro de fotoluminescência da interação do soro com o F8T2 e do anti-RBD com o F8T2; c) Espectro de fotoluminescência normalizado do biossensor óptico fazendo a razão dos picos.

Dessa forma, nossos resultados sugerem que, além da simplicidade da confecção do biossensor óptico demonstrado nesse trabalho, a utilização do copolímero F8T2 como transdutor de sinal se mostrou promissor para a detecção da doença infecciosa causada pelo SARS-CoV-2. O biossensor apresentou alta sensibilidade, boa estabilidade e curto tempo de resposta,

proporcionando uma perspectiva de sua aplicação para a detecção de outras doenças infecciosas causadas por uma ampla gama de vírus.

5.4 Transitando para a tecnologia de impressão: primeiros esforços

Estudar diferentes tipos de materiais orgânicos, criar estratégias para solubilizá-los em solventes ecologicamente aceitáveis e aplicá-los em células solares e em biossensores foram algumas das estratégias estudadas nesta tese que podem contribuir para desenvolvimento de dispositivos flexíveis utilizando processos de fabricação de alto rendimento.

Habitualmente nos laboratórios de pesquisa, os dispositivos orgânicos são fabricados utilizando o método de *spin coating* para a deposição das camadas que compõe tais dispositivos. Esse método de deposição apesar de proporcionar filmes homogêneos e com alta reprodutividade, apresenta restrição de tamanho e incompatibilidade com diferentes tipos de substratos, não estabelecendo um método eficaz para uma produção em massa [175,176].

Em setembro de 2019, o laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE) foi equipado com uma impressora slot-die (Figura 62). A utilização desse equipamento tem como um dos objetivos o futuro desenvolvimento de dispositivos orgânicos em maiores áreas de substratos flexíveis.

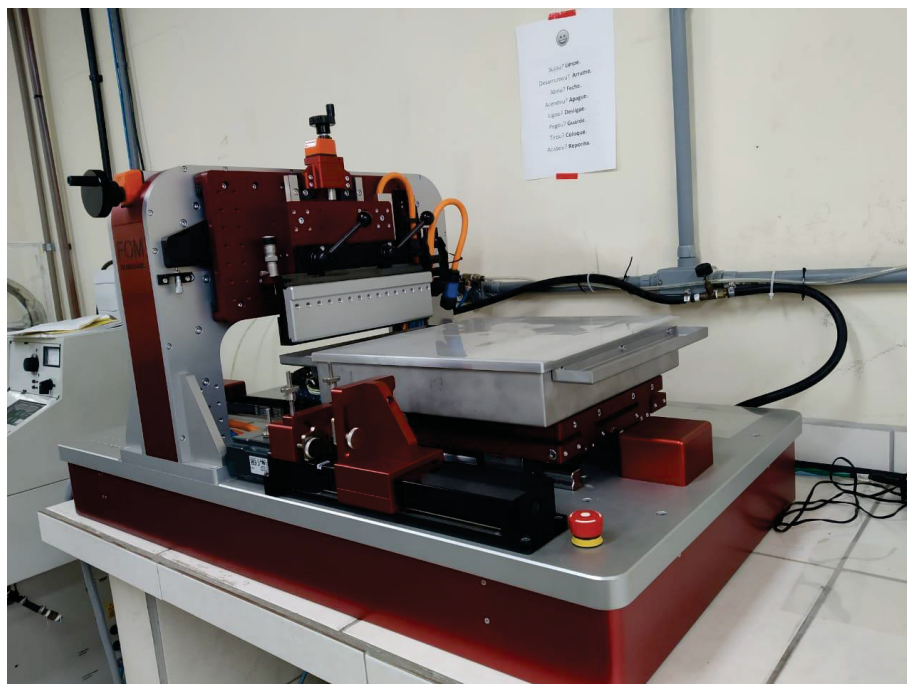
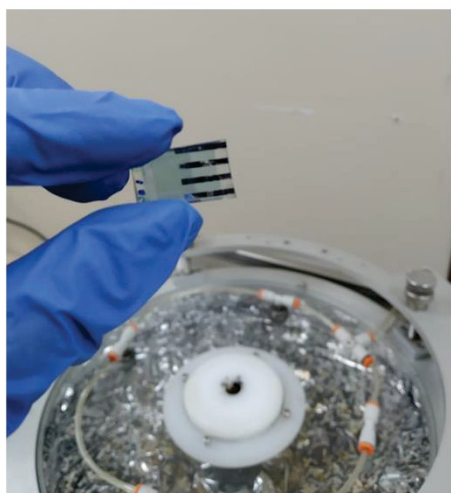


Figura 62: Foto da impressora *slot-die* do DiNE.

Para exemplificar essa diferença a Figura 63 (a) mostra a foto de um filme comumente fabricado no DiNE, constituído de células solares orgânicas com área média de 1 mm², utilizando o método *spin coating* de deposição e a Figura 63 (b) apresenta a foto de um possível design de dispositivo fotovoltaico orgânico com área de aproximadamente 2,7 cm² utilizando a impressora *slot-die*.

a)



b)

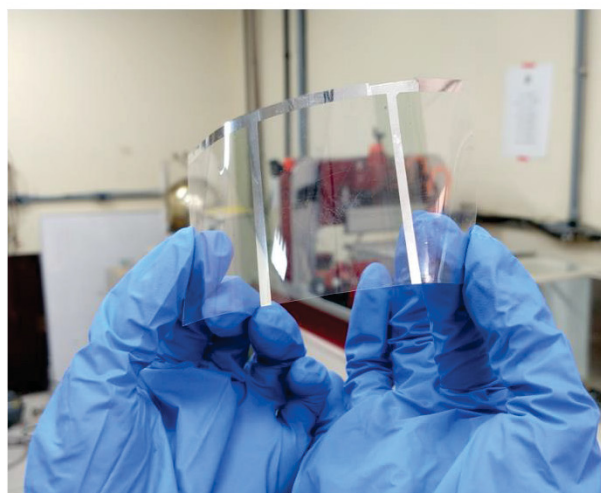


Figura 63: Fotos dos filmes: a) utilizando o *spin coating*; b) utilizando a impressora *slot-die*.

Diante disso, o objetivo dessa seção é exibir as primeiras tentativas de impressão. Os primeiros testes de deposição com a impressora foram realizados para as camadas que compõe as células solares orgânicas. Tais deposições não foram sutis, necessitando de tempo árduo para a obtenção de filmes homogêneos e compatíveis com as características das camadas que compõe as células solares. Comparado ao método tradicional de deposição (*spin coating*) o processamento da solução, o comportamento de secagem e o filme resultante são complementes diferentes quando se utiliza a técnica *slot-die*.

A Figura 64 apresenta as fotos de algumas tentativas de impressão do material PEDOT:PSS. O PEDOT:PSS é um dos materiais que compõe as células solares orgânicas. Como esse material é solubilizado em água, a impressão de filmes homogêneos foi dada após algumas tentativas de otimização. Neste caso, verificou-se que uma secagem rápida do filme é importante para evitar a redistribuição da solução após a deposição, e conseqüentemente tornar o filme homogêneo [177]. Para isso, antes da deposição da camada de PEDOT:PSS, a placa, na qual o substrato para revestimento é fixado, foi aquecido a 50 °C e também, foi realizado um tratamento com álcool isopropílico na solução de PEDOT:PSS o que contribuiu para acelerar a secagem.

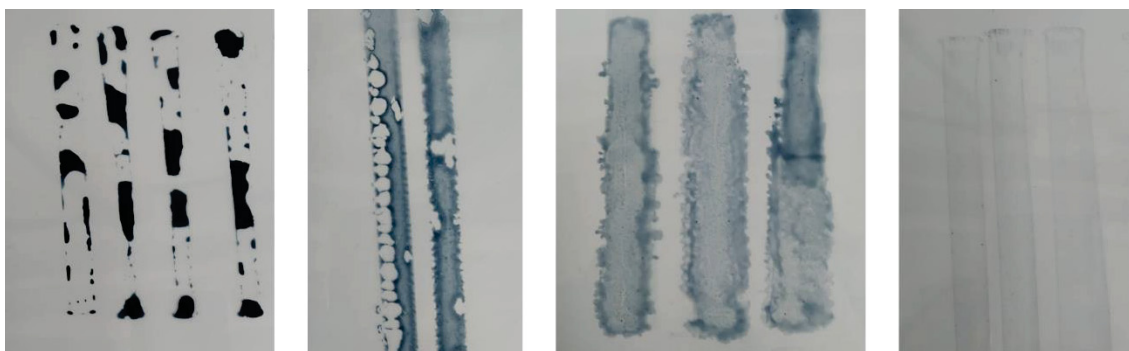


Figura 64: Fotos das tentativas de impressão do PEDOT:PSS.

Foram realizadas também algumas tentativas de deposição da camada ativa dos dispositivos (Figura 65). Como os materiais que compõe a camada ativa são solubilizados em solventes orgânicos, que contribui com a cinética de deposição, os filmes ficaram mais homogêneos. A partir disso, foi possível fazer o controle da espessura dos filmes utilizando soluções mais concentradas ou menos concentradas, sendo esse, um parâmetro que afeta significativamente o desempenho de dispositivos fotovoltaicos orgânicos [178].

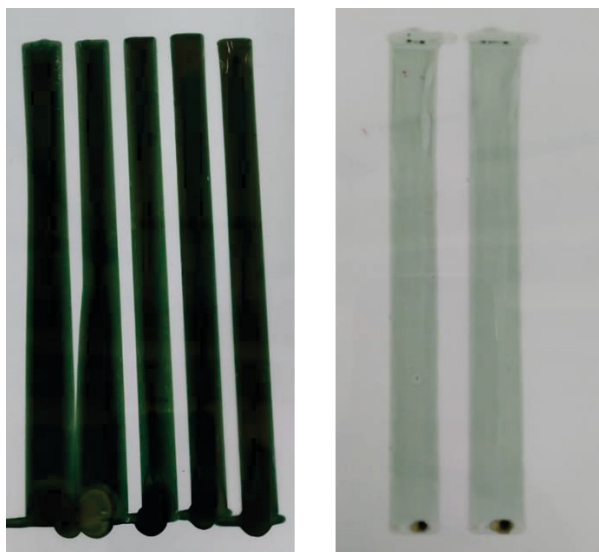


Figura 65: Fotos das tentativas de impressão da camada ativa.

Após as tentativas de impressão das camadas isoladas de PEDOT:PSS e da camada ativa, o próximo passo foi imprimir as camadas uma em cima da outra, conforme a necessidade de fabricação dos dispositivos. A Figura 66 exibe algumas fotos da progressão de deposição nessa etapa.

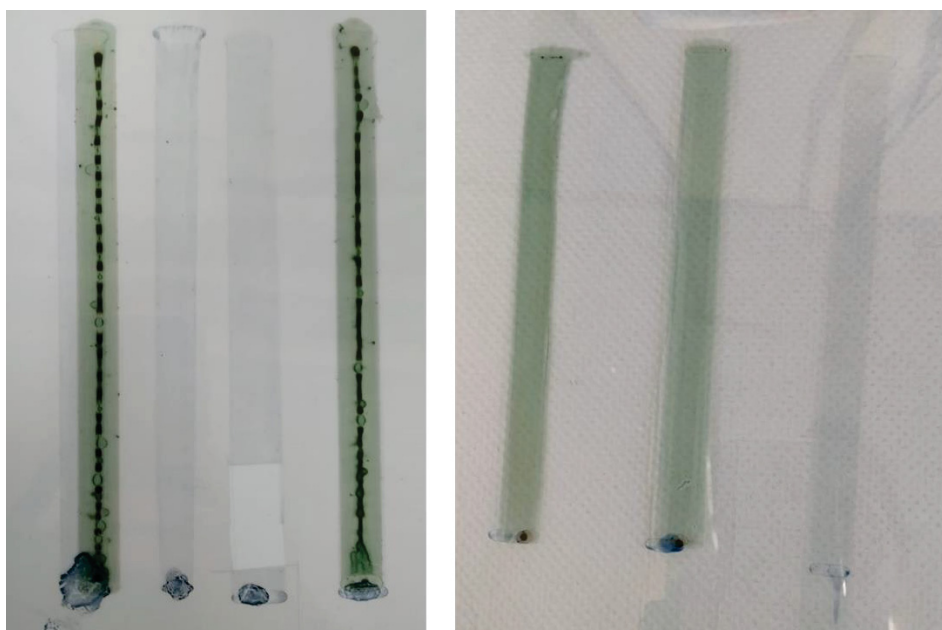


Figura 66: Fotos das tentativas de impressão das camadas PEDOT:PSS/CAMADA ATIVA.

A Figura 67 apresenta imagens de MEV dos filmes com ITO/PEDOT:PSS (Figura 67 (a)) e com ITO/PEDOT:PSS/CAMADA ATIVA (Figura 67 (b)).

Grandes aglomerações são facilmente observadas na Figura 67 (a) que exibe as imagens de MEV dos filmes com ITO/PEDOT:PSS. Por outro lado, a Figura 67 (b) que apresenta as imagens de MEV com ITO/PEDOT:PSS/CAMADA ATIVA, exibe a formação de micro grãos interligados e altamente agrupados em forma esférica. Essa característica tem mostrado desempenhar um papel significativo no mecanismo de transferência de carga do sistema [179].

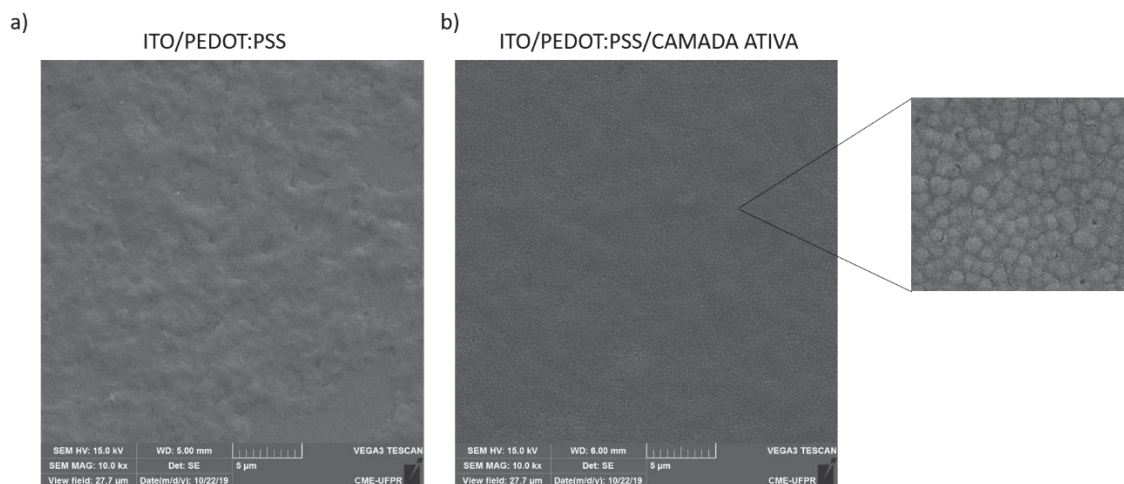


Figura 67: Imagens de MEV dos filmes com: a) ITO:PEDOT:PSS e b) ITO:PEDOT:PSS/CAMADA ATIVA.

Após as tentativas de impressão das camadas que compõe as células solares orgânicas, foram realizadas algumas medidas elétricas nos filmes, para avaliar o desempenho dos dispositivos. Nesta etapa, os filmes não apresentaram características necessárias para ser considerado um diodo, mas a perspectiva de desenvolver dispositivos eficientes em grandes áreas pode ser alcançada com a otimização das camadas depositadas, com as condições de processamento bem como, com o desenvolvimento de máscaras de evaporação do eletrodo metálico compatíveis com células solares de áreas maiores.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram investigados alguns polímeros conjugados processados por solventes ecológicos e halogenados. Esses materiais foram aplicados como camada ativa em células solares orgânicas e como transdutor de sinal em um biossensor óptico.

Na primeira parte do trabalho uma comparação dos copolímeros PSiF-DBT e seu análogo com carbono o PFO-DBT foi realizada. Esses materiais foram aplicados como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Os resultados mostraram que, devido a uma maior capacidade de absorção solar nas regiões de maiores comprimentos de onda, um melhor empilhamento entre as cadeias poliméricas e uma maior rugosidade no filme, os dispositivos com PSiF-DBT exibiram uma melhor performance comparado aos dispositivos com PFO-DBT. Esse estudo enfatizou que pequenas mudanças na estrutura química dos materiais podem causar mudanças significativas no desempenho de células solares orgânicas.

Na segunda parte do trabalho, nanopartículas poliméricas dispersas em meio aquoso, foram sintetizadas através da técnica de miniemulsão. Neste estudo foram investigadas nanopartículas com o copolímero F8T2, com o homopolímero MDMO-PPV e com a mistura de ambos objetivando a investigação e a interação entre esses materiais. Foram utilizadas as proporções de 5 % e 10 % de MDMO-PPV misturado ao F8T2 em duas configurações diferentes: nanopartículas com dois componentes e nanopartículas com um componente. Os resultados das medidas de fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo indicaram que as nanopartículas com dois componentes, onde os materiais foram confinados dentro da mesma nanopartícula apresentaram maior interação não radiativa comparado com as nanopartículas com um componente, demonstrando uma melhor transferência de energia do F8T2 para o MDMO-PPV. Além disso, o filme de nanopartículas na proporção de 10 % de MDMO-PPV com dois componentes demonstrou a maior transferência de energia não radiativa comparada a todos os outros casos. Essa maior transferência de energia resultou em uma maior densidade de corrente de curto circuito quando as nanopartículas foram aplicadas como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. A menor distância entre os materiais F8T2 e MDMO-PPV, além de ter possibilitado uma maior transferência de energia entre os materiais, pôde gerar mais portadores de cargas livres, aumentando a J_{SC} , influenciando no aumento da eficiência desses dispositivos.

Foi desenvolvido também um biossensor óptico utilizando a técnica de fotoluminescência para o diagnóstico da COVID-19, através da interação antígeno/anticorpo.

Nesse trabalho foram utilizados o copolímero F8T2 como transdutor de sinal, o antígeno RBD da proteína Spike de SARS-CoV-2, o anticorpo IgG anti-RBD purificado produzido em coelhos, e por fim, foi utilizado, no lugar do anti-RBD, soro sanguíneo de pessoas que apresentaram resultados positivo e negativo para a COVID-19. Foi observado uma alteração no espectro de fotoluminescência quando a ligação RBD/Anti-RBD acontece. Quando esses materiais se ligam, elétrons são transferidos para o F8T2 resultando na alteração da fotoluminescência. Ao utilizar soros sanguíneos no lugar do Anti-RBD, os mesmos apresentaram maior interação com o F8T2. Ainda assim, foi possível detectar a COVID-19 através da razão dos picos nos espectros de fotoluminescência. Uma razão <1 pôde mostrar que o material utilizado apresentou resultado positivo para a COVID-19 e uma razão >1 resultado negativo. Em resumo o biossensor óptico apresentou alta sensibilidade, boa estabilidade e curto tempo de resposta, proporcionando uma perspectiva de sua aplicação para a detecção de outras doenças infecciosas causadas por uma ampla gama de vírus.

Por último, foi apresentado os primeiros esforços da transição do Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE) para a tecnologia de impressão proporcionando o futuro desenvolvimento de dispositivos em grandes áreas.

Trabalhos Futuros

1. Estudar nanopartículas com não fulerenos.
2. Estudar nanopartículas constituídas de dois doadores e um aceitador de elétrons (ou um doador e dois aceitadores de elétrons).
3. Estudar nanopartículas com outros solventes ambientalmente amigáveis.
4. Investigar a estabilidade de materiais orgânicos.
5. Investigar outras infecções virais através do biossensor óptico.
6. Utilizar outros polímeros conjugados no biossensor óptico.
7. Estudar a utilização do vírus no biossensor óptico.
8. Desenvolver dispositivos orgânicos empregando o método de impressão.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Mormina, Science, Technology and Innovation as Social Goods for Development: Rethinking Research Capacity Building from Sen's Capabilities Approach, *Sci. Eng. Ethics*. 25 (2019) 671–692. <https://doi.org/10.1007/s11948-018-0037-1>.
- [2] EIA projects 28% increase in world energy use by 2040, (2017). <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=32>. Acesso em: 11 de Março de 2019.
- [3] The Paris Agreement, (2015). <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>. Acesso em: 11 de Março de 2019.
- [4] A.E. Becquerel, Memoire sur les effects d'electricques produits sous l'influence des rayons solaires., *Comptes Rendus L'Academie Des Sci.* (1839) 561–567.
- [5] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power, *J. Appl. Phys.* 25 (1954). <https://doi.org/10.1063/1.1721711>.
- [6] W. Tress, *Organic Solar Cells: Theory, Experiment, and Device Simulation*, 2014.
- [7] P.D. Topham, A.J. Parnell, R.C. Hiorns, Block copolymer strategies for solar cell technology, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 49 (2011). <https://doi.org/10.1002/polb.22302>.
- [8] B.A. Gregg, M.C. Hanna., Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation, *J. Appl. Phys.* (2003).
- [9] Quem descobriu a energia solar fotovoltaica? E que papel teve a NASA?. <https://www.damiasolar.com/apresentar/blog/articul>. Acesso em: 11 de Março de 2019.
- [10] Dicas antes de escolher o seu Painel Solar Fotovoltaico. <http://www.solarbrasil.com.br/blog-da-energia-sola>. Acesso em: 11 de Março de 2019.
- [11] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications, *Chem. Rev.* (Washington, DC, U. S.). 109 (2009). <https://doi.org/10.1021/cr900182s>.
- [12] M.C. Scharber, N.S. Sariciftci, Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.001>.
- [13] Renewable Energies: The Promise Of Organic Solar Cells. <https://www.sciencedaily.com/releases/2009/04/090409151444.htm>. Acesso em: 20 de Outubro de 2016.
- [14] Photovoltaic Research. <http://www.nrel.gov/pv/>. Acesso em: 17 de Novembro de 2020.

- [15] OPTree. <https://sunew.com.br/cases/optree/>. Acesso em: 11 de Março de 2019.
- [16] Filmes captam a energia do Sol. <http://revistapesquisa.fapesp.br/2016/09/23/filmes>. Acesso em: 11 de Março de 2019
- [17] A. Balasubramanian, B. Bhuvu, R. Mernaugh, F.R. Haselton, Si-based sensor for virus detection, *IEEE Sens. J.* 5 (2005) 340–344. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2005.844543>.
- [18] R.B. Channon, Y. Yang, K.M. Feibelman, B.J. Geiss, D.S. Dandy, C.S. Henry, Development of an Electrochemical Paper-Based Analytical Device for Trace Detection of Virus Particles, *Anal. Chem.* 90 (2018) 7777–7783. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b02042>.
- [19] G.G. Daaboul, C.A. Lopez, A. Yurt, B.B. Goldberg, J.H. Connor, M.S. Ünlü, Label-free optical biosensors for virus detection and characterization, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 18 (2012) 1422–1433. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2011.2180516>.
- [20] D.D. Borole, U.R. Kapadi, P.P. Mahulikar, D.G. Hundiwale, Conducting polymers: An emerging field of biosensors, *Des. Monomers Polym.* 9 (2006) 1–11. <https://doi.org/10.1163/156855506775526205>.
- [21] D.E.W. R. McNeil, R.S., J.H. Wardlaw, Electronic conduction in polymers I. the chemical structure of polypyrrole, *Aust. J. Chem.* (1963) 1056–1075.
- [22] C.K.C. and A.J.H. Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1977) 578–580.
- [23] The Nobel Prize in Chemistry 2000. https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/. Acesso em: 10 de Dezembro de 2016.
- [24] P.A. Levermore, R. Jin, X. Wang, J.C. De Mello, D.D.C. Bradley, Organic light-emitting diodes based on poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophene) (F8T2), *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 950–957. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801260>.
- [25] Y. Cui, H. Yao, J. Zhang, K. Xian, T. Zhang, L. Hong, Y. Wang, Y. Xu, K. Ma, C. An, C. He, Z. Wei, F. Gao, J. Hou, Single-Junction Organic Photovoltaic Cells with Approaching 18% Efficiency, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1–7. <https://doi.org/10.1002/adma.201908205>.
- [26] H. Kajii, K. Koiwai, Y. Hirose, Y. Ohmori, Top-gate-type ambipolar organic field-effect transistors with indium-tin oxide drain/source electrodes using polyfluorene derivatives, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 11 (2010) 509–513.

- <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2009.12.004>.
- [27] K. Arshak, V. Velusamy, O. Korostynska, K. Oliwa-Stasiak, C. Adley, Conducting polymers and their applications to biosensors: Emphasizing on foodborne pathogen detection, *IEEE Sens. J.* 9 (2009) 1942–1951. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2009.2032052>.
- [28] C.D. Canestraro, Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos, (2010) Tese de doutorado. <http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/tese/036.pdf>.
- [29] L.S. Roman, Organic Photodiodes, (2000) Tese de doutorado.
- [30] F.M. Nodari, Propriedades opto-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em bicamadas, (2005) Dissertação de mestrado.
- [31] R.V. Salvatierra, Filmes finos de polímeros conjugados e nanoestruturas de carbono obtidos em interfaces líquido-líquido: síntese, caracterização e aplicação em dispositivos fotovoltaicos, (2014) Tese de doutorado.
- [32] L. Jan, A. Koster, Device physics of donor / acceptor-blend solar cells, (2007) Tese de doutorado. http://dissertations.ub.rug.nl/FILES/faculties/science/2007/l.j.a.koster/11_thesis.pdf.
- [33] T.M. Clarke, J.R. Durrant, Charge photogeneration in organic solar cells, *Chem. Rev.* 110 (2010). <https://doi.org/10.1021/cr900271s>.
- [34] Mark Fox, *Optical Properties of Solids*, 2013.
- [35] D. Scarlet, Estudo teórico de transporte de carga em semicondutores orgânicos e propriedades eletrônicas e ópticas de moléculas conjugadas, 53 (2013) 118.
- [36] L. Pandey, C. Risko, J.E. Norton, J.L. Brédas, Donor-acceptor copolymers of relevance for organic photovoltaics: A theoretical investigation of the impact of chemical structure modifications on the electronic and optical properties, *Macromolecules.* 45 (2012) 6405–6414. <https://doi.org/10.1021/ma301164e>.
- [37] H. Zhou, L. Yang, S. Stoneking, W. You, A weak donor-strong acceptor strategy to design ideal polymers for organic solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2 (2010). <https://doi.org/10.1021/am1000344>.
- [38] H. Zhou, L. Yang, W. You, Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells, *Macromolecules.* 45 (2012) 607–632. <https://doi.org/10.1021/ma201648t>.
- [39] M.C. Scharber, M. Koppe, J. Gao, F. Cordella, M.A. Loi, P. Denk, M. Morana, H.J.

- Egelhaaf, K. Forberich, G. Dennler, R. Gaudiana, D. Waller, Z. Zhu, X. Shi, C.J. Brabec, Influence of the bridging atom on the performance of a low-bandgap bulk heterojunction solar cell, *Adv. Mater.* 22 (2010) 367–370. <https://doi.org/10.1002/adma.200900529>.
- [40] A.A.Y. Guilbert, J.M. Frost, T. Agostinelli, E. Pires, S. Lilliu, J.E. MacDonald, J. Nelson, Influence of bridging atom and side chains on the structure and crystallinity of cyclopentadithiophene-benzothiadiazole polymers, *Chem. Mater.* 26 (2014) 1226–1233. <https://doi.org/10.1021/cm403410w>.
- [41] I.B. Berlman, *Energy transfer parameters of aromatic compounds*, 1973.
- [42] B. Valeur, M.N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 2012. <https://doi.org/10.1002/9783527650002>.
- [43] G. Lanzani, *The Photophysics behind Photovoltaics and Photonics*, 2012.
- [44] R. Baxter, N. Hastings, A. Law, E.J. Glass, *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, 2008.
- [45] T. Förster, Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz, *Ann. Phys.* 437 (1948) 55–75. <https://doi.org/10.1002/andp.19484370105>.
- [46] H. Sahoo, Förster resonance energy transfer - A spectroscopic nanoruler: Principle and applications, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 12 (2011) 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.05.001>.
- [47] R.M. Clegg, Fluorescence Resonance Energy Transfer Rate, *Curr. Opin. Biotechnol.* 6 (1995) 103–110. [https://doi.org/10.1016/0958-1669\(95\)80016-6](https://doi.org/10.1016/0958-1669(95)80016-6).
- [48] J.S. Huang, T. Goh, X. Li, M.Y. Sfeir, E.A. Bielinski, S. Tomasulo, M.L. Lee, N. Hazari, A.D. Taylor, Polymer bulk heterojunction solar cells employing Förster resonance energy transfer, *Nat. Photonics.* 7 (2013) 479–485. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.82>.
- [49] V. Gupta, V. Bharti, M. Kumar, S. Chand, A.J. Heeger, Polymer-Polymer Förster Resonance Energy Transfer Significantly Boosts the Power Conversion Efficiency of Bulk-Heterojunction Solar Cells, *Adv. Mater.* 27 (2015) 4398–4404. <https://doi.org/10.1002/adma.201501275>.
- [50] K. Feron, W.J. Belcher, C.J. Fell, P.C. Dastoor, Organic solar cells: Understanding the role of Förster resonance energy transfer, *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 17019–17047. <https://doi.org/10.3390/ijms131217019>.
- [51] B.R. Gautam, R. Younts, J. Carpenter, H. Ade, K. Gundogdu, The Role of FRET in Non-Fullerene Organic Solar Cells: Implications for Molecular Design, *J. Phys. Chem. A.* 122

- (2018) 3764–3771. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b12807>.
- [52] W. Chen, H. Jiang, G. Huang, J. Zhang, M. Cai, X. Wan, R. Yang, High-Efficiency Ternary Polymer Solar Cells Based on Intense FRET Energy Transfer Process, *Sol. RRL.* 2 (2018) 1800101. <http://doi.wiley.com/10.1002/solr.201800101>.
- [53] D.L. Dexter, A Theory of Sensitized Luminescence in Solids Articles you may be interested in A Theory of Sensitized Luminescence in Solids, 836 (2004). <https://doi.org/10.1063/1.1699044>.
- [54] G.W. Kim, H.W. Bae, R. Lampande, I.J. Ko, J.H. Park, Highly efficient single-stack hybrid cool white OLED utilizing blue thermally activated delayed fluorescent and yellow phosphorescent emitters, (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-34593-3>.
- [55] H. Spanggaard, F.C. Krebs, A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics, 83 (2004) 125–146. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.02.021>.
- [56] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, Plastic Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087872-0.00120-7>.
- [57] J. Nelson, Organic photovoltaic films, 6 (2002) 87–95.
- [58] P. Heremans, D. Cheyns, B.P. Rand, Strategies for Increasing the Efficiency of Heterojunction Organic Solar Cells : Material Selection and Device Architecture, 42 (2009).
- [59] S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, *Chem. Rev.* 107 (2007). <https://doi.org/10.1021/cr050149z>.
- [60] H. Spanggaard, F.C. Krebs, A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 83 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.02.021>.
- [61] G.A. Chamberlain, Organic solar cells: a review, *Sol. Cells.* 8 (1983) 47–83. [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(83\)90039-X](https://doi.org/10.1016/0379-6787(83)90039-X).
- [62] C.W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986). <https://doi.org/10.1063/1.96937>.
- [63] C. Deibel, V. Dyakonov, Polymer – fullerene bulk heterojunction solar cells, *Reports Prog. Phys.* 96401 (2010). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/73/9/096401>.
- [64] N.S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V.I. Srdanov, A.J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993). <https://doi.org/10.1063/1.108863>.

- [65] R. V. Salvatierra, C.E. Cava, L.S. Roman, A.J.G. Zarbin, ITO-free and flexible organic photovoltaic device based on high transparent and conductive polyaniline/carbon nanotube thin films, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013). <https://doi.org/10.1002/adfm.201201878>.
- [66] C.F.N. Marchiori, N. a. D. Yamamoto, C.F. Matos, J. Kujala, A.G. Macedo, F. Tuomisto, A.J.G. Zarbin, M. Koehler, L.S. Roman, Annealing effect on donor-acceptor interface and its impact on the performance of organic photovoltaic devices based on PSiF-DBT copolymer and C60, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 39_1. <https://doi.org/10.1063/1.4916515>.
- [67] O.D. Lourenco, L. Benatto, C.F.N. Marchiori, H.C. Avila, N.A.D. Yamamoto, C.K. Oliveira, M.G.E. Da Luz, M. Cremona, M. Koehler, L.S. Roman, Conformational Change on a Bithiophene-Based Copolymer Induced by Additive Treatment: Application in Organic Photovoltaics, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 16035–16044. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05427>.
- [68] M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, pin like behavior in threelayered organic solar cells having a codeposited interlayer of pigments p-j-n like behavior in three-layered organic solar cells having a co-deposited interlayer of pigments, *J. Appl. Phys.* 3781 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.352274>.
- [69] Yu Gang, et. al, Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions, *Science* (80-.). 270 (1995) 1789. <https://doi.org/10.1126/science.270.5243.1789>.
- [70] J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks, *Lett. to Nat.* 376 (1995). <https://doi.org/10.1038/376498a0>.
- [71] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends, *Nat. Mater.* 4 (2005). <https://doi.org/10.1038/nmat1500>.
- [72] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A.J. Heeger, Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005). <https://doi.org/10.1002/adfm.200500211>.
- [73] A. Pivrikas, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, Influence of processing additives to nano-morphology and efficiency of bulk-heterojunction solar cells: A comparative review, *Sol. Energy.* 85 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2010.10.012>.

- [74] L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A.M. Schneider, D. Zhao, L. Yu, Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells, *Chem. Rev.* 115 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00098>.
- [75] G. Li, R. Zhu, Y. Yang, Polymer solar cells, *Nat. Photon.* 6 (2012). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.11>.
- [76] N. Gasparini, A. Wadsworth, M. Moser, D. Baran, I. Mcculloch, C.J. Brabec, The Physics of Small Molecule Acceptors for Efficient and Stable Bulk Heterojunction Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 1703298 (2018) 1–15. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703298>.
- [77] J. Zhang, H.S. Tan, X. Guo, A. Facchetti, H. Yan, Material insights and challenges for non-fullerene organic solar cells based on small molecular acceptors, *Nat. Energy.* (2018). <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0181-5>.
- [78] C. Yan, S. Barlow, Z. Wang, H. Yan, A.K. Jen, S.R. Marder, X. Zhan, Non-fullerene acceptors for organic solar cells, *Nat. Publ. Gr.* 3 (2018) 1–19. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2018.3>.
- [79] Z. Xiao, X. Jia, L. Ding, Ternary organic solar cells offer 14% power conversion efficiency, *Sci. Bull.* 62 (2017) 1562–1564. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.11.003>.
- [80] B. Kan, Y. Yi, X. Wan, H. Feng, X. Ke, Y. Wang, C. Li, Y. Chen, Ternary Organic Solar Cells With 12.8% Efficiency Using Two Nonfullerene Acceptors With Complementary Absorptions, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1800424. <https://doi.org/10.1002/aenm.201800424>.
- [81] R. Yu, H. Yao, J. Hou, Recent Progress in Ternary Organic Solar Cells Based on Nonfullerene Acceptors, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1702814. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702814>.
- [82] F. Zhao, Y. Li, Z. Wang, Y. Yang, Z. Wang, G. He, J. Zhang, L. Jiang, T. Wang, Z. Wei, W. Ma, B. Li, A. Xia, Y. Li, C. Wang, Combining Energy Transfer and Optimized Morphology for Highly Efficient Ternary Polymer Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1602552. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602552>.
- [83] J. Hou, O. Inganäs, R.H. Friend, F. Gao, Organic solar cells based on non-fullerene acceptors, *Nat. Publ. Gr.* 17 (2018) 119–128. <https://doi.org/10.1038/nmat5063>.
- [84] Y. Xie, L. Huo, B. Fan, H. Fu, Y. Cai, L. Zhang, Z. Li, Y. Wang, W. Ma, Y. Chen, Y. Sun, High-Performance Semitransparent Ternary Organic Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1800627. <https://doi.org/10.1002/adfm.201800627>.

- [85] T. Ameri, P. Khoram, J. Min, C.J. Brabec, Organic ternary solar cells: A review, *Adv. Mater.* 25 (2013) 4245–4266. <https://doi.org/10.1002/adma.201300623>.
- [86] Q. An, F. Zhang, J. Zhang, W. Tang, Z. Deng, B. Hu, Versatile ternary organic solar cells: A critical review, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 281–322. <https://doi.org/10.1039/c5ee02641e>.
- [87] S. Gärtner, M. Christmann, S. Sankaran, H. Röhm, E. Prinz, F. Penth, A. Pütz, A.E. Türelı, B. Penth, B. Baumstümmler, A. Colsmann, Eco-Friendly Fabrication of 4 % Efficient Organic Solar Cells from Surfactant-Free P3HT: ICBA Nanoparticle Dispersions, *Adv. Mater.* 26 (2014) 6653–6657. <https://doi.org/10.1002/adma.201402360>.
- [88] C. Xie, T. Heumüller, W. Gruber, X. Tang, A. Classen, I. Schuldes, M. Bidwell, A. Späth, R.H. Fink, T. Unruh, I. McCulloch, N. Li, C.J. Brabec, Overcoming efficiency and stability limits in water-processing nanoparticulate organic photovoltaics by minimizing microstructure defects, *Nat. Commun.* 9 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07807-5>.
- [89] B. Vaughan, E.L. Williams, N.P. Holmes, P. Sonar, A. Dodabalapur, P.C. Dastoor, W.J. Belcher, Water-based nanoparticulate solar cells using a diketopyrrolopyrrole donor polymer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 2647–2653. <https://doi.org/10.1039/c3cp55037k>.
- [90] B.K. Landfester, R. Montenegro, U. Scherf, R. Güntner, U. Asawapirom, S. Patil, D. Neher, T. Kietzke, Semiconducting polymer nanospheres in aqueous dispersion prepared by a miniemulsion process, *Adv. Mater.* 14 (2002) 651–655. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020503\)14:9<651::AID-ADMA651>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020503)14:9<651::AID-ADMA651>3.0.CO;2-V).
- [91] N.A.D. Yamamoto, M.E. Payne, M. Koehler, A. Facchetti, L.S. Roman, A.C. Arias, Charge transport model for photovoltaic devices based on printed polymer: Fullerene nanoparticles, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 141 (2015) 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.05.034>.
- [92] S. Ulum, N. Holmes, M. Barr, D. Kilcoyne, B. Bin, X. Zhou, W. Belcher, P. Dastoor, The role of miscibility in polymer: fullerene nanoparticulate organic photovoltaic devices, *Nano Energy.* 2 (2013) 897–905. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.03.009>.
- [93] X. Pan, A. Sharma, D. Gedefaw, R. Kroon, A. Diaz, D. Zerio, N.P. Holmes, A.L.D. Kilcoyne, M.G. Barr, A. Fahy, M. Marks, X. Zhou, W. Belcher, P.C. Dastoor, M.R. Andersson, Environmentally friendly preparation of nanoparticles for organic

- photovoltaics, *Org. Electron.* 59 (2018) 432–440. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.05.040>.
- [94] D. Darwis, N. Holmes, D. Elkington, A.L.D. Kilcoyne, G. Bryant, X. Zhou, P. Dastoor, W. Belcher, Surfactant-free nanoparticulate organic photovoltaics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 121 (2014) 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.10.010>.
- [95] H.J. Snaith, The perils of solar cell efficiency measurements, *Nat. Photonics.* 6 (2012) 337–340. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.119>.
- [96] The theory behind solar simulation. <http://www.eternalsun.com/technology/class-aaa/>. Acesso em: 10 de Novembro de 2016.
- [97] N.A.D. Yamamoto, Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume, (2014) Tese de doutorado.
- [98] C.J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N.S. Sariciftci, T. Fromherz, M.T. Rispens, L. Sanchez, J.C. Hummelen, Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001). [https://doi.org/10.1002/1616-3028\(200110\)11](https://doi.org/10.1002/1616-3028(200110)11).
- [99] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency, *Adv. Mater.* 18 (2006) 789–794. <https://doi.org/10.1002/adma.200501717>.
- [100] A. Gadisa, M. Svensson, M.R. Andersson, O. Inganäs, Correlation between oxidation potential and open-circuit voltage of composite solar cells based on blends of polythiophenes/fullerene derivative, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004). <https://doi.org/10.1063/1.1650878>.
- [101] S.A. Sahare, Enhancing the Photovoltaic Efficiency of a Bulk Heterojunction Organic Solar Cell, (2016).
- [102] M. de J. Bassi, Estudo Do Efeito Do Tratamento Térmico E Aditivo Na Camada Ativa De Células Solares Orgânicas Na Estrutura De Heterojunção Em Volume, 2017.
- [103] K. Petritsch, Organic Solar Cell Architectures, Tech. Univ. Graz Austria, Dr. Thesis. 1 (2000). <https://doi.org/10.1161/01.RES.0000127175.21818.C2>.
- [104] M. Dolores Perez, C. Borek, S.R. Forrest, M.E. Thompson, Molecular and morphological influences on the open circuit voltages of organic photovoltaic devices, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009). <https://doi.org/10.1021/ja9007722>.
- [105] A. Moliton, J.-M. Nunzi, How to model the behaviour of organic photovoltaic cells, *Polym. Int.* 55 (2006). <https://doi.org/10.1002/pi>.

- [106] C. Fabiano, Modificações em heterojunções doador / aceitador para o aumento da eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, (2016).
- [107] D.T. Fakult, Z. Erlangung, Closing the Efficiency Gap Between Lab-produced Organic Solar Cells and Roll-to-Roll Printed Modules Überwindung des Effizienzverlustes bei der Skalierung organischer Solarzellen vom Labormaßstab zu Rolle-zu-Rolle gedruckten Modulen, 2016.
- [108] W.J. Potscavage, S. Yoo, B. Kippelen, Origin of the open-circuit voltage in multilayer heterojunction organic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.3027061>.
- [109] C. He, C. Zhong, H. Wu, R. Yang, W. Yang, F. Huang, G.C. Bazan, Y. Cao, Origin of the enhanced open-circuit voltage in polymer solar cells via interfacial modification using conjugated polyelectrolytes, *J. Mater. Chem.* 20 (2010). <https://doi.org/10.1039/b921775d>.
- [110] Y. Saylan, Ö. Erdem, S. Ünal, A. Denizli, An alternative medical diagnosis method: Biosensors for virus detection, *Biosensors.* 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/bios9020065>.
- [111] D.G. Prajapati, B. Kandasubramanian, Progress in the Development of Intrinsically Conducting Polymer Composites as Biosensors, *Macromol. Chem. Phys.* 220 (2019) 1–26. <https://doi.org/10.1002/macp.201800561>.
- [112] D. Bhatta, E. Stadden, E. Hashem, I.J.G. Sparrow, G.D. Emmerson, Multi-purpose optical biosensors for real-time detection of bacteria, viruses and toxins, *Sensors Actuators, B Chem.* 149 (2010) 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.05.040>.
- [113] Leland C. Clark Jr, C. Lyons, Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 102 (1962) 29–45. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1962.tb13623.x>.
- [114] J.A. Goode, J.V.H. Rushworth, P.A. Millner, Biosensor Regeneration: A Review of Common Techniques and Outcomes, *Langmuir.* 31 (2015) 6267–6276. <https://doi.org/10.1021/la503533g>.
- [115] N.K. Guimard, N. Gomez, C.E. Schmidt, Conducting polymers in biomedical engineering, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 876–921. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.012>.
- [116] G. Sauerbrey, Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, 1959.

- [117] O.I. Guliy, M. V. Kanevskiy, A.S. Fomin, S.A. Staroverov, V.D. Bunin, Progress in the use of an electro-optical sensor for virus detection, *Opt. Commun.* 465 (2020) 125605. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2020.125605>.
- [118] S. Pal, A.R. Yadav, M.A. Lifson, J.E. Baker, P.M. Fauchet, B.L. Miller, Selective virus detection in complex sample matrices with photonic crystal optical cavities, *Biosens. Bioelectron.* 44 (2013) 229–234. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.01.004>.
- [119] M. Trojanowicz, Application of Conducting Polymers in Chemical Analysis, *Microchim. Acta.* 143 (2003) 75–91. <https://doi.org/10.1007/s00604-003-0066-5>.
- [120] R.L. Caygill, G.E. Blair, P.A. Millner, A review on viral biosensors to detect human pathogens, *Anal. Chim. Acta.* 681 (2010) 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.09.038>.
- [121] M. Ates, A review study of (bio)sensor systems based on conducting polymers, *Mater. Sci. Eng. C.* 33 (2013) 1853–1859. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.01.035>.
- [122] B. Dhandayuthapani, D.S. Kumar, *Biomedical Applications of Polymeric Materials and Composites*, 2016.
- [123] F8T2. <https://www.ossila.com/products/f8t2>. Acesso em: 12 de Março de 2019.
- [124] J. Farinhas, R. Oliveira, R. Hansson, L.K.E. Ericsson, E. Moons, J. Morgado, A. Charas, Efficient ternary organic solar cells based on immiscible blends, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 41 (2017) 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.12.009>.
- [125] L.R. Pattison, A. Hexemer, E.J. Kramer, S. Krishnan, P.M. Petroff, D.A. Fischer, Probing the ordering of semiconducting fluorene - Thiophene copolymer surfaces on rubbed polyimide substrates by near-edge X-ray absorption fine structure, *Macromolecules.* 39 (2006) 2225–2231. <https://doi.org/10.1021/ma0521912>.
- [126] T. Fujiwara, J. Locklin, Z. Bao, Solution deposited liquid crystalline semiconductors on a photoalignment layer for organic thin-film transistors, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2746937>.
- [127] L. Kinder, J. Kanicki, J. Swensen, P. Petroff, Structural ordering in F8T2 polyfluorene thin film transistors, *Org. F. Eff. Transistors II.* 5217 (2003) 35. <https://doi.org/10.1117/12.507627>.
- [128] O.D.L. Junior, Células Solares Orgânicas Em Geometria Bicamada : Influência Da Morfologia Da Camada Polimérica Na Eficiência Do Dispositivo, (2015) 41–69.
- [129] MDMO-PPV. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/546461?lang=pt®ion=BR>.

Acesso em: 12 de Março de 2019.

- [130] C.J. Brabec, S.E. Shaheen, C. Winder, N.S. Sariciftci, P. Denk, Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1288–1290. <https://doi.org/10.1063/1.1446988>.
- [131] M.S. Fakir, A. Supangat, K. Sulaiman, Templated growth of PFO-DBT nanorod bundles by spin coating: Effect of spin coating rate on the morphological, structural, and optical properties, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 1–7. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-225>.
- [132] M. Jäger, R. Trattnig, M. Postl, W. Haas, B. Kunert, R. Resel, F. Hofer, A. Klug, G. Trimmel, E.J.W. List, Influence of the bridging atom in fluorene analogue low-bandgap polymers on photophysical and morphological properties of copper indium sulfide/polymer nanocomposite solar cells, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 51 (2013) 1400–1410. <https://doi.org/10.1002/polb.23350>.
- [133] X. Gong, Towards high performance inverted polymer solar cells, *Polymer (Guildf)*. 53 (2012) 5437–5448. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.09.023>.
- [134] PFO-DBT.
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/l754013?lang=pt®ion=BR>.
Acesso em: 12 de Março de 2019.
- [135] E. Wang, M. Wang, L. Wang, C. Duan, J. Zhang, W. Cai, C. He, H. Wu, Y. Cao, Donor polymers containing benzothiadiazole and four thiophene rings in their repeating units with improved photovoltaic performance, *Macromolecules*. 42 (2009) 4410–4415. <https://doi.org/10.1021/ma900601y>.
- [136] W. Cai, M. Wang, J. Zhang, E. Wang, T. Yang, C. He, J.S. Moon, H. Wu, X. Gong, Y. Cao, Solvent effect leading to high performance of bulk heterojunction polymer solar cells by novel polysilafluorene derivatives, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011). <https://doi.org/10.1021/jp106365z>.
- [137] PSiF-DBT.
https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/l754021?lang=pt®ion=BR&gclid=Cj0KCQjwsZ3kBRcnARIsAIuAV_QIxxZZJUMfqMG-cWDcet2QyJsvUu8KK1oy8XzpPZ7T4Fh0IjT0QJAaAhGBEALw_wcB. Acesso em: 12 de Março de 2019.
- [138] E. Wang, L. Wang, L. Lan, C. Luo, W. Zhuang, J. Peng, Y. Cao, High-performance polymer heterojunction solar cells of a polysilafluorene derivative, *Appl. Phys. Lett.* 92

- (2008) 4–7. <https://doi.org/10.1063/1.2836266>.
- [139] C.F.N. Marchiori, Y. Garcia-Basabe, F. de A. Ribeiro, M. Koehler, L.S. Roman, M.L.M. Rocco, Thermally induced anchoring of fullerene in copolymers with Si-bridging atom: Spectroscopic evidences, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 171 (2017).
- [140] H. Zhou, L. Yang, W. You, Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells, *Macromolecules.* 45 (2012) 607–632. <https://doi.org/10.1021/ma201648t>.
- [141] Kroto Harold W., et. al, C60: buckminsterfullerene, *Nature.* 318 (1985) 162–163.
- [142] The Nobel Prize in Chemistry 1996. https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/. Acesso em: 10 de Dezembro de 2016.
- [143] Fullerene-C60. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/379646?lang=pt®ion=BR&gelid=Cj0KCQjwsZ3kBRcnARIsAIuAV_So9A4O4qWk_EoWmrSj1e8dQG16xO5ilHsYbQ6A8A3dXJCdseJCHPoaAoXBEALw_wcB. Acesso em: 12 de Março de 2019.
- [144] H. Raboui, E.S. Thibau, D.S. Josey, Z.H. Lu, T.P. Bender, Oxy phosphorus tetrabenzotriazacorrole: Firming up the chemical structure and identifying organic photovoltaic functionality to leverage its unique dual absorbance, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 10978–10985. <https://doi.org/10.1039/c7ta02496g>.
- [145] S. Engmann, A.J. Barito, E.G. Bittle, N.C. Giebink, L.J. Richter, D.J. Gundlach, Higher order effects in organic LEDs with sub-bandgap turn-on, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-08075-z>.
- [146] C.J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J.C. Hummelen, S. Sariciftci, Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time, *Chem. Phys. Lett.* 340 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00431-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00431-6).
- [147] COVID-19. <https://www.sbac.org.br/blog/2020/04/06/covid-19/>. Acesso em: 10 de Dezembro de 2020.
- [148] M. Jarczewska, E. Malinowska, The application of antibody-aptamer hybrid biosensors in clinical diagnostics and environmental analysis, *Anal. Methods.* 12 (2020) 3183–3199. <https://doi.org/10.1039/d0ay00678e>.
- [149] J. Watson, A. Richter, J. Deeks, Testing for SARS-CoV-2 antibodies, *BMJ.* 370 (2020) 1–6. <https://doi.org/10.1136/bmj.m3325>.

- [150] F.C. Krebs, Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.004>.
- [151] Large-Scale Deposition of Organic Solar Cells. <https://www.ossila.com/pages/opv-large-scale-deposition>. Acesso em: 17 de Janeiro de 2021.
- [152] S. Hong, M. Yi, H. Kang, J. Kong, W. Lee, J.R. Kim, K. Lee, Effect of solvent on large-area polymer-fullerene solar cells fabricated by a slot-die coating method, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 126 (2014) 107–112. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.03.042>.
- [153] L.R. Damiani, Filmes de óxido de índio dopado com estanho depositados por magnetron sputtering, (2010) Dissertação de Mestrado.
- [154] E.R. Santos, Estudos de tratamentos superficiais em substratos de óxidos transparentes condutivos para a fabricação de dispositivos poliméricos eletroluminescentes 2009, (2009).
- [155] Time-resolved photoluminescence spectroscopy. <https://physics.anu.edu.au/eme/capabilities/trpl.php>. Acesso em: 25 de Outubro de 2018.
- [156] Time-Resolved Photoluminescence. <http://www.cappa.ie/advanced-research/techniques/time-resolved-photoluminescence/>. Acesso em: 25 de Outubro de 2018.
- [157] Y. Garcia-Basabe, C.F.N. Marchiori, B.G.A.L. Borges, N.A.D. Yamamoto, A.G. Macedo, M. Koehler, L.S. Roman, M.L.M. Rocco, Electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cells performance in donor/acceptor copolymers and fullerene: Experimental and theoretical approaches, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 134901. <https://doi.org/10.1063/1.4870470>.
- [158] M. de J. Bassi, L. Benatto, L. Wouk, S. Holakoei, C.K. Oliveira, M.L.M. Rocco, L.S. Roman, Correlation between structural and optical characteristics of conjugated copolymers differing by a Si bridge atom, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 19923–19931. <https://doi.org/10.1039/d0cp02520h>.
- [159] Y. Zhang, J. Zou, H. Yip, Y. Sun, J.A. Davies, K. Chen, O. Acton, A.K. Jen, Conjugated polymers based on C, Si and N-bridged dithiophene and thienopyrroledione units: synthesis, field-effect transistors and bulk heterojunction polymer solar cells, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3895–3902. <https://doi.org/10.1039/c0jm03927f>.
- [160] J. Liu, H. Choi, J.Y. Kim, C. Bailey, M. Durstock, L. Dai, Highly crystalline and low bandgap donor polymers for efficient polymer solar cells, *Adv. Mater.* 24 (2012).

- <https://doi.org/10.1002/adma.201103623>.
- [161] L. Cristina, W. De Menezes, Y. Jin, L. Benatto, C. Wang, M. Koehler, F. Zhang, L.S. Roman, Charge Transfer Dynamics and Device Performance of Environmentally Friendly Processed Nonfullerene Organic Solar Cells, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 4776–4785. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00884>.
- [162] J. Benduhn, K. Tvingstedt, F. Piersimoni, S. Ullbrich, Y. Fan, M. Tropiano, K.A. McGarry, O. Zeika, M.K. Riede, C.J. Douglas, S. Barlow, S.R. Marder, D. Neher, D. Spoltore, K. Vandewal, Intrinsic non-radiative voltage losses in fullerene-based organic solar cells, *Nat. Energy.* 2 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.53>.
- [163] T. Linderl, T. Zechel, M. Brendel, D.M. González, P. Müller-buschbaum, J. Pflaum, W. Brütting, Energy Losses in Small-Molecule Organic Photovoltaics, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1700237. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700237>.
- [164] P. Cheng, G. Li, X. Zhan, Y. Yang, Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors, *Nat. Photonics.* 12 (2018) 131–142. <https://doi.org/10.1038/s41566-018-0104-9>.
- [165] L.C.W. de Menezes, W. Renzi, C.F. do N. Marchiori, C.K.B.Q.M. de Oliveira, F. Von Kieseritzky, J.L. Duarte, L.S. Roman, Nonradiative Energy Transfer between Porphyrin and Copolymer in Films Processed by Organic Solvent and Water-Dispersible Nanoparticles with Photovoltaic Applications., *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 5796–5804. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00390>.
- [166] A.A. Mohapatra, V. Kim, B. Puttaraju, A. Sadhanala, X. Jiao, C.R. Mcneill, R.H. Friend, S. Patil, Förster Resonance Energy Transfer Drives Higher Efficiency in Ternary Blend Organic Solar Cells, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 4874–4882. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00896>.
- [167] R.A. Street, D. Davies, P.P. Khlyabich, B. Burkhardt, B.C. Thompson, Origin of the Tunable Open-Circuit Voltage in Ternary Blend Bulk Heterojunction Organic Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 986–989. <https://doi.org/10.1021/ja3112143>.
- [168] D. Murugan, H. Bhatia, V.V.R. Sai, J. Satija, P-FAB: A Fiber-Optic Biosensor Device for Rapid Detection of COVID-19, *Trans. Indian Natl. Acad. Eng.* 5 (2020) 211–215. <https://doi.org/10.1007/s41403-020-00122-w>.
- [169] Y.L. Zhang, L.P. Tu, Q.H. Zeng, X.G. Kong, Effect of protein molecules on the photoluminescence properties and stability of water-soluble CdSe/ZnS core-shell quantum dots, *Chinese Sci. Bull.* 58 (2013) 2616–2621. <https://doi.org/10.1007/s11434->

013-5716-3.

- [170] P. Vizzini, M. Braidot, J. Vidic, M. Manzano, Electrochemical and optical biosensors for the detection of *Campylobacter* and *Listeria*: An update look, *Micromachines*. 10 (2019). <https://doi.org/10.3390/mi10080500>.
- [171] P.D. Tam, N. Van Hieu, Conducting polymer film-based immunosensors using carbon nanotube/antibodies doped polypyrrole, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 9817–9824. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.028>.
- [172] M. Şenel, Simple method for preparing glucose biosensor based on in-situ polypyrrole cross-linked chitosan/glucose oxidase/gold bionanocomposite film, *Mater. Sci. Eng. C*. 48 (2015) 287–293. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.020>.
- [173] C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, Nature of the antigen-antibody interaction. Primary and secondary bonds: Optimal conditions for association and dissociation, *J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl.* 376 (1986) 111–119. [https://doi.org/10.1016/S0378-4347\(00\)80828-2](https://doi.org/10.1016/S0378-4347(00)80828-2).
- [174] N. Psychogios, D.D. Hau, J. Peng, A.C. Guo, R. Mandal, S. Bouatra, I. Sinelnikov, R. Krishnamurthy, R. Eisner, B. Gautam, N. Young, J. Xia, C. Knox, E. Dong, P. Huang, Z. Hollander, T.L. Pedersen, S.R. Smith, F. Bamforth, R. Greiner, B. McManus, J.W. Newman, T. Goodfriend, D.S. Wishart, The human serum metabolome, *PLoS One*. 6 (2011). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0016957>.
- [175] F. Machui, L. Lucera, G.D. Spyropoulos, J. Cordero, A.S. Ali, P. Kubis, T. Ameri, M.M. Voigt, C.J. Brabec, Large area slot-die coated organic solar cells on flexible substrates with non-halogenated solution formulations, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 128 (2014) 441–446. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.06.017>.
- [176] G. Wang, J. Zhang, C. Yang, Y. Wang, Y. Xing, M.A. Adil, Y. Yang, L. Tian, M. Su, W. Shang, K. Lu, Z. Shuai, Z. Wei, Synergistic Optimization Enables Large-Area Flexible Organic Solar Cells to Maintain over 98% PCE of the Small-Area Rigid Devices, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1002/adma.202005153>.
- [177] E. Pérez-Gutiérrez, J. Lozano, J. Gaspar-Tánori, J.L. Maldonado, B. Gómez, L. López, L.F. Amores-Tapia, O. Barbosa-García, M.J. Percino, Organic solar cells all made by blade and slot-die coating techniques, *Sol. Energy*. 146 (2017) 79–84. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.02.004>.
- [178] L. Ma, S. Zhang, J. Wang, Y. Xu, J. Hou, Recent advances in non-fullerene organic solar cells: From lab to fab, *Chem. Commun.* 56 (2020) 14337–14352.

<https://doi.org/10.1039/d0cc05528j>.

- [179] A. Pasha, A.S. Roy, M. V. Murugendrappa, O.A. Al-Hartomy, S. Khasim, Conductivity and dielectric properties of PEDOT-PSS doped DMSO nano composite thin films, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 8332–8339. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4842-5>.

APÊNDICE A- LISTA DE ARTIGOS/PATENTE

Artigos referentes aos trabalhos desta tese:

1. Bassi, M. de Jesus, Benatto, L., Wouk, L., Holakoei, S., Oliveira, C. K., Rocco, M. L. M., Roman, L. S. Correlation between structural and optical characteristics of conjugated copolymers differing by a Si bridge atom. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 22, n. 35, p. 19923-19931, 2020.
2. Bassi, M. de Jesus, Wouk, L., Renzi, W, Oliveira, C. K., Duarte, J. L., Heisler, I. A., Roman, L. S. Non-radiative energy transfer in aqueously dispersed polymeric nanoparticles for photovoltaic applications. *Synthetic Metals*, 2020.
3. Roozbeh, A., Bassi, M. D. J., Pereira, A. B., Roman, L. S., Buckup, T., Heisler, I. A. Energy Transfer in Aqueously Dispersed Organic Semiconductor Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020.
4. Bassi, M. de Jesus, Bom, M. A. T., Budel, M. L. T., Souza, E. M., Santos, M. M., Roman, L. S. Optical biosensor for the detection of infectious diseases using the copolymer F8T2 with application to COVID-19 (submetido).

Patente:

1. Pedido de Patente BR 1020200202928 - BIOSSENSOR ÓPTICO PARA O DIAGNÓSTICO DE INFECÇÕES VIRAIS UTILIZANDO POLÍMEROS CONDUTORES
Inventores: Maiara de Jesus Bassi, Lucimara Stolz Roman, Maria Luisa Terribile Budel, Maritza Araujo Todo Bom, Marcelo Müller dos Santos, Emanuel Maltempi de Souza.

Artigos desenvolvidos durante o doutorado, mas não são discutidos nesta tese:

1. Benatto, L., de Jesus Bassi, M., de Menezes, L. W., Roman, L. S., & Koehler, M. Kinetic model for photoluminescence quenching by selective excitation of D/A blends: implications for charge separation in fullerene and non-fullerene organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020.
2. Ramoni, M., Bassi, Maiara de Jesus; Wouk, L., Pacheco, K. R. M, Fernández,^A B., Renzi, W., Duarte, J. L., Rocco, M. L. M., Roman, L. S. Morphology, Photoexcitation Dynamics and Stability of Water-Dispersed Nanoparticle Films based on Semiconducting Copolymer. *Thin Solid Films*, 2020.
3. Benatto, L., Moraes, C., Bassi, Maiara de Jesus, Wouk, L., Roman, L. S., Koehler, M. Kinetic modeling the electric field dependence of the exciton quenching at donor-acceptor interface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020.
4. Wouk, L., Holakoei, S., Pacheco, K., Bassi, Maiara de Jesus, Oliveira, C. K., Queiroz, R., Bagnis, D., Rocco, M. L. M., Roman, L. S. Enhancing the Charge-Generation Performance of Polysilafluorene-Derivative Films by Introducing a Low-Cost Sensitizer: Spectroscopic and Photovoltaic Aspects. (submetido).