

Estudo e caracterização óptica dos polímeros derivados do Dialcoxi-fenileno e aplicações em dispositivos.

Aluno: Roberto Shigueru Nobuyasu Junior

Orientador: Dr. Luiz Alberto Cury

Belo Horizonte
Novembro de 2012

**Estudo e caracterização óptica dos polímeros derivados do
Dialcoxi-fenileno e aplicações em dispositivos.**

**Dissertação de Mestrado apresentada à
Universidade Federal de Minas Gerais
Novembro/2012**

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo estudar as propriedades ópticas de filmes finos de polímeros derivados do monômero dialcoxifenileno, inéditos na literatura, e fabricação de dispositivos para aplicações eletro-ópticas.

Para esse fim empregamos medidas de absorção, de fotoluminescência, de fotoluminescência resolvida no tempo, a diferentes geometrias de excitação e em função da temperatura, e por fim, medidas elétricas para a caracterização fotovoltaica desses materiais.

Foram utilizados os polímeros: *poly([(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)-co-(9-ethylcarbazol-2,7-diyl)]* (PDHF-ECZ), copolímero comercial da Sigma Aldrich, e os polímeros: *poly(thienylene-2,5-dialkoxyphenylene)* (PTDP), *poly(2,5-thiophene-1,4-dialkoxyphenylene-b)* (TPT-b) (MS068), (oligômero que adere bem ao TiO₂) e o oligômero derivado do TPT (TPT-ac) (MS025), sintetizados na Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.

Além da aplicação em dispositivos, foram investigadas algumas propriedades espectroscópicas interessantes desses materiais, tais como transferência de energia e emissão por estados exciplex em filmes finos, blendas e bicamadas.

ABSTRACT

In this work we have studied the optical properties of thin films of dialcoxiphenylene derivative polymers and its possible applications in electro-optical devices, in particular photo-voltaic cells.

We have used the *poly([(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)-co-(9-ethylcarbazol-2,7-diyl)]* (PDHF-ECZ), a commercial conjugated copolymer from Sigma Aldrich, and the polymers: *poly(thienylene-2,5-dialkoxyphenylene)* (PTDP), *poly(2,5-thiophene-1,4-dialkoxyphenylene-b)* (TPT-b) (MS068), a special polymer specie that couples well to the TiO₂, as well as a derivative of the TPT (TPT-ac) (MS025), both synthesized in France, at the Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.

For the study of the optical properties we have employed measurements of absorption, photoluminescence at different geometries of excitation, also as a function of the temperature. Measurements of time correlation single photon counting (TCSPC) have also been performed in order to obtain the time decays of individual polymer films, films of blends and bilayers.

Interesting results concerning the photo-physical properties involving exciton energy transfer in blends and bilayers, and formation of exciplex states and their emission were observed. Correlation of these results to those obtained by TCSPC, gave a very coherent explanation of this work.

Sumário

1.1 Introdução.....	1
1.2 Polímeros Semicondutores	3
1.3 Dispositivos Fotoelétricos	6
1.4 Células Fotovoltaicas.....	9
2 Amostras e Detalhes Experimentais	12
2.1 Polímeros	12
2.2 Fabricação das amostras:	12
2.3 Limpeza dos substratos	13
2.4 Filmes de TiO ₂ e filmes poliméricos por spin-casting.....	14
2.5 Medidas de Fotoluminescência.....	21
2.6 Medidas Elétricas: Caracterização da Célula Solar	24
2.7 Síntese do PTDP	25
3 Resultados e Discussões	26
3.1 Série PTDP/PDHF-ECZ	26
3.1.1 Fotoluminescência no Estado Estacionário.....	26
3.1.2 Fotoluminescência Resolvida no Tempo	33
3.2 Série Polímero/Oligômero TPT (MS068/MS025).....	39
3.2.1 Fotoluminescência no Estado Estacionário	39
3.3 Eficiência Quântica de Fotoluminescência.....	45
3.4 Caracterização elétrica das células solares: Resultados e Discussões	47
4 Conclusão	57
Bibliografia.....	60

Lista de Figuras:

Figura 1 – Fontes renováveis de Energia: Geotérmica-1, Eólica-2, Solar-3.....	2
Figura 2 – Estruturas moleculares e as propriedades de emissão dos seguintes polímeros conjugados: poli(<i>p</i> -fenileno), poli(<i>p</i> -fenileno vinileno), politiofeno e poliacetileno.....	4
Figura 3 – Representação dos segmentos de conjugação dos polímeros semicondutores e seus respectivos <i>bandgaps</i>	5
Figura 4 – Esquema básico de transições eletrônicas de um semicondutor.....	7
Figura 5 – Representação dos processos de recombinação.....	8
Figura 6 – Espectro do sol sem atmosfera (linha laranja) e o espectro do sol ao nível do mar (linha preta) com as absorções dos gases e do vapor de água.....	9
Figura 7 – Distribuição da intensidade da luz solar sobre a superfície da Terra em outubro.....	10
Figura 8 – Circuito equivalente de uma fotocélula.....	10
Figura 9 – Curvas características de corrente versus tensão ($I \times V$) e Potência versus Tensão.....	11
Figura 10 – Representação da Bicamada sequencial. A-Polímero Doador, B-Polímero Aceitador, C-Substrato.....	16
Figura 11 – Esquema representando os <i>gaps</i> dos polímeros conjugados doador e aceitador que podem apresentar transferência de energia.....	17
Figura 12 – Representação dos <i>gaps</i> dos polímeros conjugados Doador e Aceitador que podem gerar emissão por exciplex. As elipses pontilhadas representam esquematicamente os estados interagentes D^*A em 1 e DA^* em 2.....	18
Figura 13 – Esquema da recombinação do par elétron-buraco por foto-excitação, onde D- doador, A-aceitador são polímeros utilizados nas amostras. E os estados D^* e A^* são os estados puros excitados e $(D+A)^*$ são os estados interagentes ligados.....	18
Figura 14 – Ilustração do arranjo de um filme polimérico de uma blenda. Onde em azul temos a matriz, representando as regiões do polímero doador, em maior concentração, e em vermelho, o polímero aceitador, em menor concentração, formando domínios bem definidos. O tamanho dos domínios depende do tipo de interação entre os polímeros que formam a blenda.....	19
Figura 15 – Máscara contendo o <i>layout</i> para produção dos contatos superiores, feitos por evaporação de Au ou Al.....	19
Figura 16 – Estrutura de uma Célula Solar vista por cima. A- superfície limpa de vidro, (B + C)- Área com ITO, C- Parte da área com o ITO recoberta com as camadas ativas adjacentes da Célula solar (superfície em vermelho) e D- Contato superior de Au.....	20
Figura 17 – Representação dos níveis de energia dos materiais na estrutura da célula fotovoltaica, com o oligômero PDP, especialmente desenvolvido para aderir ao TiO_2 . Como camada ativa pode-se ter uma monocamada polimérica ou uma bicama sequencial.....	20
Figura 18 – Vista lateral do dispositivo. A-Contato elétrico superior de Au, B-Camada de PEDOT-PSS, C-Camada ativa, D- TiO_2 anatase, E-ITO e F-Substrato de Vidro.....	21

Figura 19 – Vista lateral do dispositivo com uma camada de polímero que adere melhor ao TiO ₂ . A-Contato elétrico superior de Au, B-Camada de PEDOT-PSS, C-Camada ativa, D- PDP, E- TiO ₂ anatase, F-ITO, G-substrato de Vidro.....	21
Figura 20 – Esquema da montagem experimental para fotoluminescência. Em 1-laser utilizado para excitar a amostra, 2-criostato para controlar a atmosfera onde está a amostra, 3-lente convergente para focar o sinal no espectrômetro, 4- espectrômetro e em 5-computador para análise dos resultados.....	22
Figura 21 – Montagem para medida de fotoluminescência a 90°.....	22
Figura 22 – Montagem para medida de fotoluminescência a 45°.....	23
Figura 23 – Montagem óptica com duas linhas lasers, focalizadas num mesmo ponto da amostra para comparação da intensidade de luz emitida, principalmente por estruturas de bicamadas adjacentes. Nesta configuração podíamos coletar a emissão tanto na geometria a 45° quanto a 90°.....	23
Figura 24 – Esquema utilizado para as medidas de resolução temporal.....	24
Figura 25 Ilustração da câmara. Em 1 a entrada para a bomba de vácuo. Em 2 e 3 os contatos elétricos.....	25
Figura 26 – Síntese do Polímero PTDP.....	25
Figura 27 – Absorção e fotoluminescência dos polímeros puros a temperatura ambiente. Da esquerda para a direita temos a Absorção e Emissão do PDHF-ECZ (violeta e azul, respectivamente) e Absorção e Emissão do PTDP (verde e vermelho, respectivamente).	26
Figura 28 – Fotoluminescência a 45° das amostras: bicamada PDHF-ECZ/PTDP, PTDP puro, blenda PDHF-ECZ:PTDP e PDHF-ECZ puro.....	26
Figura 29 – Absorção da bicamada sequencial PDHF-ECZ/PTDP (contínuo) e Blenda PDHF-ECZ:PTDP (tracejado).....	27
Figura 30 – Fotoluminescência da Bicamada PDHF-ECZ/PTDP com dois lasers, 457,9nm e 375nm, com as respectivas potências de 117μW e de 20 μW. A razão entre as intensidades máximas dos espectros é de 5,8 vezes.....	28
Figura 31 – Fotoluminescência da blenda PDHF-ECZ/PTDP com dois lasers, 457,9nm e 375nm, com as respectivas potências de 250mW e de 26mW. A razão entre as intensidades máximas dos espectros é de 14,4 vezes.....	28
Figura 32 – Fotoluminescência da Bicamada PDHF-ECZ/PTDP em função da temperatura com excitação em 375nm para uma geometria de coleta de 45°.....	30
Figura 33 – Fotoluminescência da Blenda PDHF-ECZ:PTDP em função da temperatura para uma geometria de coleta de 45°.....	30
Figura 34 - Fotoluminescência do PTDP em função da temperatura para uma geometria de coleta de 45°	31
Figura 35 – Fotoluminescência da bicamada PDHF-ECZ/PTDP para uma geometria de coleta a 90° com duas linhas laser, a 375nm e a 457,9nm.....	31
Figura 36 – Fotoluminescência da blenda PDHF-ECZ:PTDP a 90° com duas linhas laser, a 375nm e a 457,9nm.....	33
Figura 37 – Curvas de decaimento temporal para um comprimento de onda de emissão em 420nm, normalizadas, correspondentes ao PDHF-ECZ (rosa), Bicamada a 90° (vermelho), Bicamada a 45° (azul) e a Blenda a 45° (verde). A curva pontilhada	

corresponde à curva de decaimento do laser, em 407nm; sua largura a meia altura indica a resolução temporal (~23ps) do aparato de medida.	35
Figura 38 – Curvas de decaimento temporal para um comprimento de onda de emissão em 550nm, normalizadas, correspondentes à bicamada (curva de ajuste em verde) e blenda (curva de ajuste em vermelho) para uma geometria de coleta a 45°. A curva pontilhada corresponde à curva de decaimento do laser, em 407nm; sua largura a meia altura indica a resolução temporal (~23ps) do aparato de medida.	36
Figura 39 – Curvas experimentais dos decaimentos temporais e seus respectivos ajustes, normalizados, para a bicamada para uma geometria de coleta a 45° (em $\lambda_{Ems}=580nm$, curva de ajuste na cor laranja), para a bicamada para uma geometria de coleta a 90° (em $\lambda_{Ems}=610nm$, curva de ajuste na cor azul-clara) e, na blenda para uma geometria de coleta a 45° (em $\lambda_{Ems}=580nm$, curva de ajuste na cor verde). Como decaimento de referência usaremos o do PTDP puro (em $\lambda_{Ems}=580nm$, curva de ajuste na cor vermelha).	37
Figura 40 – Espectros de absorção a temperatura ambiente do oligômero MS025 (curva em azul), do polímero MS068 (curva em preto), da bicamada MS068/MS025 (curva em vermelho), com camada de separação de 5nm de LiF. e blenda MS025:MS068 (curva em laranja).	39
Figura 41 – Espectros de fotoluminescência da bicamada MS068/MS025 excitada pela linha laser em 375 nm (curva em preto) e pela linha laser em 457.9 nm (curva em vermelho).	40
Figura 42 – Espectros de fotoluminescência da blenda MS068:MS025 excitada pela linha laser em 375 nm (curva em preto) e pela linha laser em 488 nm (curva em vermelho).	40
Figura 43 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para a bicamada MS068/MS025 com camada de separação de 5nm de LiF	42
Figura 44 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para a blenda MS068:MS025. O gráfico da curva da área integrada em função do inverso da temperatura, inserido na figura, foi obtido considerando-se somente a banda de emissão conjunta dos estados de exciplex e do aceitador (comprimentos de onda ≥ 500 nm). ...	43
Figura 45 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para o polímero MS068. O gráfico da intensidade integrada versus o inverso da temperatura encontra-se inserido na figura.	43
Figura 46 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para o oligômero MS025. O gráfico da intensidade integrada versus o inverso da temperatura encontra-se inserido.	44
Figura 47 – Espectros de emissão do laser e da blenda MS025:MS068 obtidos nas condições de iluminação I, O e E dentro da esfera integradora, conforme esquema inserido na figura, para se efetuar o calculo de eficiência quântica de emissão.....	45
Figura 48 – a) Diagrama de bandas dos materiais empregados na construção de uma fotocélula de filme fino de PTDP. O círculo amarelo indica a possibilidade de haver um acúmulo de portadores de cargas na interface PEDOT-PSS/Au, criando um potencial contrário ao potencial da célula. b) Vista lateral das camadas do dispositivo. A-contato	

elétrico superior de Au, B-camada de PEDOT-PSS, C-PTDP, D-TiO ₂ , E-ITO, F-substrato de vidro.	48
Figura 49 – Curvas de corrente versus tensão no escuro (curva em preto) e sob iluminação (curva em vermelho) de uma fotocélula com camada ativa de PTDP e eletrólitos de TiO ₂ e de PEDOT-PSS.	49
Figura 50 – a) Diagrama de bandas dos materiais empregados na construção da célula com camada ativa composta pela bicamada sequencial PDHF-ECZ/PTDP b) Vista lateral das camadas que compõe o dispositivo. A-contato elétrico superior de Au, B-camada de PEDOT-PSS, C-PTDP, D-PDHF-ECZ, E-Oligomero que adere bem ao TiO ₂ , F-TiO ₂ anatase, G-ITO e H-substrato de vidro.....	50
Figura 51 – Curvas de corrente versus tensão no escuro (curva em preto) e sob iluminação (curva em vermelho) da fotocélula com uma camada ativa composta pela bicamada sequencial de PDHF-ECZ/PTDP e eletrólitos de TiO ₂ /TPT e de PEDOT-PSS.	51
Figura 52 – Curvas de densidades de corrente (à esquerda) e de potência (à direita) versus tensão para a fotocélula com uma camada ativa composta pela bicamada sequencial de PDHF-ECZ/PTDP e eletrólitos de TiO ₂ /TPT e de PEDOT-PSS.	51
Figura 53 – a) Diagrama de bandas dos materiais empregados na construção da célula com camada ativa composta pela camada única de PTDP mas mantando a interface TiO ₂ /TPT b) Vista lateral das camadas que compõe o dispositivo. A-contato elétrico superior de Au, B-Camada de PEDOT-PSS, C-camada ativa de PTDP, D-Oligomero que adere bem ao TiO ₂ , E-TiO ₂ anatase, F-ITO e G-substrato de vidro.	52
Figura 54 – Curvas de corrente versus tensão no escuro (curva em preto) e sob iluminação (curva em vermelho) da fotocélula 1 com uma camada ativa composta pela camada única de PTPD e eletrólitos de TiO ₂ /TPT e de PEDOT-PSS.....	52
Figura 55 – Curvas de corrente versus tensão no escuro (curva em preto) e sob iluminação (curva em vermelho) da fotocélula 2 com uma camada ativa composta pela camada única de PTPD e eletrólitos de TiO ₂ /TPT e de PEDOT-PSS.....	53
Figura 56 – Curvas de Corrente e de Potência versus tensão para a fotocélula 1 com camada ativa de PTDP e eletrólitos de TiO ₂ /TPT e de PEDOT-PSS.....	54
Figura 57 – Curvas de Corrente e de Potência versus tensão para a fotocélula 2 com camada ativa de PTDP e eletrólitos de TiO ₂ /TPT e de PEDOT-PSS.....	54
Figura 58 – Curvas de corrente versus tensão sob iluminação da fotocélula com camada ativa composta pela bicamada PDHF-ECZ/PTDP (curva em azul), e das fotocélulas 1 (curva em vermelho) e 2 (curva em preto).	56
Figura 59 – Curvas IxV sob iluminação, normalizadas, das fotocélulas 1 e 2 com camadas ativas de PTDP (curvas em preto e vermelho), e da fotocélula com camada ativa composta por uma bicamada sequencial PTDP/PDHF-ECZ (curva em azul).....	56

Equações

Taxa de decaimento	(1)	8
Eficiência quântica	(2).....	8
Corrente fotogerada	(3)	10
Tensão de circuito aberto	(4).....	11
Potência	(5)	11
Corrente de máxima potência	(6).....	11
Tensão de máxima potência	(7).....	11
Fator de Forma	(8).....	12
Eficiência da Célula	(9).....	12
Decaimento Temporal	(10)	34
Média temporal de Decaimento	(11)	34
Ajuste da curva de Arrhenius	(12)	44
Eficiência Quântica de Emissão	(13)	46
Absorção	(14)	46

Tabelas

Tabela 1 - Especificações do spinner para a produção dos filmes	15
Tabela 2 - Parâmetros usados nos ajustes dos decaimentos temporais das amostras de PDHF-ECZ, PTDP, Bicamada de PTDP/PDHF-ECZ a 45° e 90° e a Blenda de.....	34
Tabela 3 - Eficiências Quânticas de Fotoluminescência dos filmes estudados.	46
Tabela 4 - Tabela com os valores do FF e η das células	53

Lista de abreviaturas:

PTDP: *poly(thienylene-2,5-dialkoxyphenylene)*

PDHF-ECZ: *poly([(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)-co-(9-ethylcarbazol-2,7-diyl)])*

TPT-b: *poly(2,5-tiophene-1,4-dialkoxiphenylene-b)*

TPP-a: oligômero *(2,5-tiophene-1,4-dialkoxiphenylene-b)*

MS025: Polímero TPT-b

MS068: Oligômero TPT-a

FTO: Óxido de estanho e flúor

ITO: Óxido de estanho e índio

TiO₂: Óxido de titânio

PL: Fotoluminescência

Abs: Absorção

HOMO: orbital molecular ocupado de mais alta energia

LUMO: orbital molecular não ocupado de mais baixa energia

I_{mp}: Corrente de máxima potência

I_{sc} : Corrente de curto circuito
 V_{oc} : Tensão de circuito aberto

1.1 Introdução

Os polímeros têm uma grande importância na vida das pessoas como parte de uso cotidiano, por exemplo: garrafas plásticas, borrachas, roupas, isolantes elétricos, etc. Todos esses materiais apenas apresentam aplicações baseadas nas propriedades mecânicas dos polímeros, como elasticidade, dureza e densidade.

Há, porém, os polímeros semicondutores, que têm suas propriedades eletrônicas diferentes dos demais polímeros. Embora não seja uma classe tão nova assim, atualmente temos dispositivos eletrônicos comerciais baseados em semicondutores orgânicos como os OLEDs e os OFETs. Os estudos para aplicações em dispositivos eletrônicos utilizando esses novos polímeros até a sua comercialização, são processos complexos. Novos experimentos, entretanto, requerem tempo, uma vez que devem apresentar eficiência e tempos de vida satisfatórios para comercialização. Esses polímeros conjugados são objetos de pesquisa por ser uma alternativa mais viável em substituição aos materiais inorgânicos, com custos menores de fabricação, e técnicas de produção mais simples, dependendo somente da manipulação química para produção de seus compostos. Possibilitam uma maior variação na arquitetura de montagem dos dispositivos, são fabricados sobre substratos flexíveis, com áreas ativas de diferentes tamanhos e formatos, e apresentam um menor impacto ambiental.

Esse trabalho apresenta um estudo óptico detalhado de uma série de polímeros derivados do dialcoxi-fenileno, com aplicação em células solares. Dispositivos os quais fazem a conversão de energia da luz em energia elétrica, uma forma de produção limpa e renovável de energia.

As formas de energias renováveis vêm de fontes como: o vento, que além das turbinas eólicas também produz as ondas; a água que inclui as hidrelétricas, quase no limite de produção de energia no âmbito mundial; geotérmicas, as rochas quentes do subsolo aquecem a água. E por fim o Sol, que tem uma vasta gama de conversões de energia, sejam elas, luz concentrada para aquecer um fluido, e o que será objeto de estudo neste trabalho, as células fotovoltaicas. Sem considerar as formas menos convencionais como: marés e biomassa.

De grande importância econômica, o desenvolvimento das células fotovoltaicas, visa meios possíveis para a substituição dos combustíveis não renováveis.

E de seriedade ainda maior, uma menor emissão de gases agravantes do efeito estufa que são liberados pela combustão dos derivados de petróleo e de outros poluentes.

Um estudo relata que a demanda de energia consumida no mundo atualmente é de 12,5TW. ^[1] Uma projeção prevê uma demanda de 16,9TW em 2030 mantendo-se o padrão de produção de energia dos dias de hoje. Mas o consumo poder ser reduzido para 11,9TW se forem utilizados novos meios de produção/conversão de energia, uma vez que esses modernos meios geram energia elétrica que por sua vez é mais eficiente nos processos. Um exemplo é que apenas de 17% a 23% da energia da combustão da gasolina é usada para mover um automóvel, contra 75 a 85% da conversão da eletricidade consumida. E mesmo se a demanda aumentar, a disponibilidade de energia eólica ao redor do mundo é de 170TW. A acessibilidade da energia solar é de 580TW, como demonstra a Figura 1.

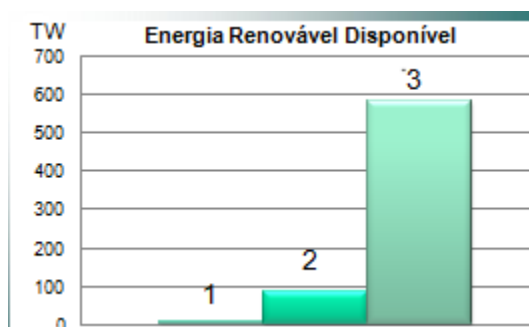


Figura 1– Fontes renováveis de Energia: Geotérmica-1, Eólica-2, Solar-3.

Para efeito de comparação com o custo médio da geração e transmissão de eletricidade de fontes convencionais, em 2007 era cerca de R\$0,11/KW/h em 2020 esse valor tende a aumentar. A energia solar é relativamente cara e o único meio de torná-la competitiva é a pesquisa.

Através de mudanças políticas modestas é possível fazer a troca da infraestrutura de produção de energia dentro de 50 anos, o que também leva a necessidade de metas mais significativas para a preservação da ambiental. ^[1, 2] O que irá acarretar uma mudança, também, no perfil das empresas do setor energético. Como por exemplos nos Estados Unidos, as empresas de petróleo estão diversificando seus investimentos, englobando a produção de energia alternativa, com grande ênfase na energia solar.

Em 1993 a produção de células fotovoltaicas atingiu a marca de 60 MW, sendo o silício quase absoluto no “ranking” dos materiais utilizados. O Silício, segundo elemento mais abundante no globo terrestre, tem sido explorado por diversas formas: monocristalino, policristalino e amorfo. No entanto, a busca de materiais alternativos é intensa e concentra-se na área de filmes finos, onde o silício amorfo se enquadra. Células de filmes finos orgânicas utilizam menor quantidade de material e energia para sua fabricação do que as células com estruturas cristalinas inorgânicas.

O Importante é a pesquisa e o desenvolvimento na produção de energia alternativa baseada em materiais orgânicos que são de fácil produção e não dependem de metais ou semimetais, como por exemplo, Neodímio, Telúrio, Lítio, que estão concentrados principalmente na China, Chile e Bolívia. Ocasionalmente assim uma dependência de todos os outros países, que juntos não produzem nem 4% desses minérios.

1.2 Polímeros Semicondutores

Os polímeros são macromoléculas orgânicas que apresentam uma sequência de unidades periódicas denominadas de monômeros. Os polímeros conjugados tem ao longo da cadeia principal a alternância de ligações simples e duplas. Essas ligações acabam por gerar uma configuração eletrônica à molécula que abre uma região proibida (*gap*) exatamente no nível de Fermi da distribuição eletrônica devido à dimerização do sistema. A explicação é fundamentada na teoria de orbital molecular, que é equivalente à instabilidade de Peierls para metais unidimensionais, onde metais unidimensionais são instáveis para distorções que originam gaps na energia de Fermi, de maneira que a energia total da banda ocupada é reduzida.

Isso faz com que os comprimentos das ligações simples e duplas se diferenciem, acarretando no comportamento semicondutor dado pela divisão da banda π , semi preenchida, em duas novas sub-bandas π (ligante) completamente preenchida e uma sub-banda π^* (anti-ligante) desocupada, que caracterizam um tipo de transição metal isolante. Logo essa distorção acarreta uma descontinuidade entre as bandas π e π^* , originando o gap.

Os polímeros semicondutores são uma classe de polímeros conjugados e apresentam propriedades ópticas e eletrônicas semelhantes às dos semicondutores inorgânicos.

A energia do gap desses semicondutores orgânicos é determinada pela estrutura da molécula que forma a unidade monomérica do polímero. Essas propriedades eletrônicas podem depender da rota de síntese química escolhida. Desta maneira, podem-se processar alterações na molécula, como adição de grupos laterais, modificando o espectro de emissão e como consequência à cor da luz emitida. Por exemplo, é possível produzir variações específicas nos complexos substitucionais no poli(*p*-fenileno) (PPP), de modo a se obter um deslocamento espectral do verde até o vermelho.

Alguns exemplos de aplicações já realizadas e/ou propostas para polímeros conjugados são: ^[3, 4]

- Fotocondutividade \Rightarrow fotoreceptores (indústria de xerox);
- Conversão de energia solar \Rightarrow células fotovoltaicas;
- Mostradores (“displays”) eletrocromicos e célula eletrocromica de estado sólido \Rightarrow painéis de tempo de chegada/partida em aeroportos e estações, calculadoras, computadores, “smart windows”;
- Dispositivos eletroluminescentes \Rightarrow LED’s e LEC’s;
- Material de lasers \Rightarrow lasers bombeados opticamente;

A Figura 2 apresenta as estruturas moleculares de alguns polímeros e suas propriedades de emissão, da esquerda para a direita, poli(*p*-fenileno) (PPP), PPV, politiofeno (PTio) e poliacetileno (PAC).

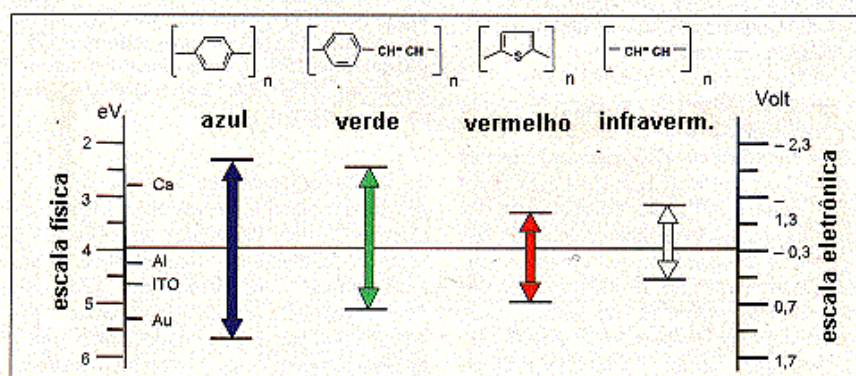


Figura 2 – Estruturas moleculares e as propriedades de emissão dos seguintes polímeros conjugados: poli(*p*-fenileno), poli(*p*-fenileno vinileno), politiofeno e poliacetileno.

Nestes sistemas, a estrutura eletrônica é fundamentada na formação de bandas de energia a partir de orbitais moleculares não localizados. O orbital não ocupado

da molécula, de mais baixa energia, é denominado LUMO (do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital) e o orbital molecular ocupado de mais alta energia é denominado HOMO (do inglês Highest Occupied Molecular Orbital). A sobreposição dos orbitais anti-ligantes forma uma densidade de estados semelhante à banda de condução em semicondutores.

HOMO e LUMO nos polímeros conjugados são separados por uma região inacessível aos elétrons (“*bandgap*”), cujo valor pode variar de 1,5 a 3,5 eV. Os polímeros têm também seu *bandgap* variado devido ao tamanho de seguimento de conjugação. Apresentam, assim, faixas nos espectros de absorção e de emissão relativamente largas devido aos diferentes segmentos de conjugação do polímero. O alargamento dos espectros, tanto no de absorção como no de emissão, é também devido ao acoplamento dos estados eletrônicos com as vibrações da rede. Na Figura 3, abaixo, temos de maneira simplificada, os diferentes comprimentos de conjugação numa molécula representados qualitativamente por poços quânticos quadrados de diferentes larguras e, portanto, com diferentes energias de absorção e de recombinação.

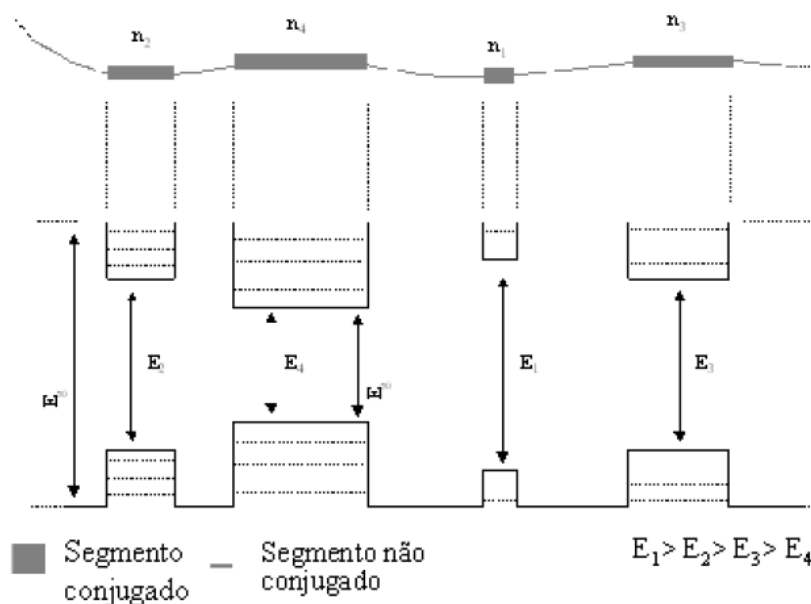


Figura 3 – Representação dos segmentos de conjugação dos polímeros semicondutores e seus respectivos *bandgaps*.

A cadeia principal do polímero é composta de segmentos conjugados (estados não localizados dependentes de n) de diferentes tamanhos separados por segmentos não-conjugados (estados localizados independentes de n). A parte da macromolécula conjugada tem uma energia de *gap* menor (devido a não localização dos

orbitais moleculares) que na região externa (estados eletrônicos localizados dados pela estrutura eletrônica das moléculas que compõem a unidade monomérica). O resultado final é um sistema quase unidimensional (tal como fios quânticos) com uma modulação da energia de *gap* ao longo da cadeia polimérica principal. Diferença energética suficiente para confinar os portadores de carga em uma região espacial finita e “análoga” a poços quânticos unidimensionais, o que faz com que os mesmos assumam estados discretos de energia dependentes das dimensões $L=na$ do segmento conjugado, onde a é o tamanho da unidade monomérica.

A variação do grau de conjugação (n) dos segmentos conjugados afeta a energia de ligação do éxciton (E_n), tal como a variação da energia de transição eletrônica do estado fundamental para oligômeros de 3 a 7 unidades repetitivas, uma vez que o tamanho dos poços quânticos é alterado. Observa-se uma dependência linear da energia E_n em função de $1/n$, similar a éxcitons confinados em poços quânticos em semicondutores inorgânicos.

Além dos defeitos estruturais incorporados durante o processamento dos polímeros, as cadeias poliméricas apresentam mudanças conformacionais relacionadas a distorções angulares aleatórias entre as unidades monoméricas adjacentes, tal como mudanças nas ligações *cis* para *trans*. Inversões abruptas produzem torções angulares (barreiras “infinitas”) não permitindo a correlação entre os elétrons ao longo da cadeia polimérica. Estes comprimentos são efetivamente menores que o comprimento físico de toda a cadeia polimérica. As variações estatísticas destes comprimentos criam uma distribuição de segmentos conjugados, afetando a largura da banda de absorção e de emissão. Essas torções produzem uma desordem ao longo da cadeia polimérica e fazem com que os elétrons se localizem em pequenas extensões, uma vez que a função de onda eletrônica não pode ser estendida ao longo de toda a cadeia, dificultando a existência de uma cadeia polimérica perfeitamente conjugada em sua total extensão.

1.3 Dispositivos Fotoelétricos

Os dispositivos fotoelétricos podem ser divididos em três grupos: dispositivos que fazem a conversão da energia elétrica para eletromagnética, por exemplo, os LED's (*light emitting device*) e *lasers*; dispositivos que convertem sinais

ópticos para pulsos elétricos, entre eles os fotodetectores e fotoresistores; e dispositivos que convertem a radiação em energia elétrica, as células fotovoltaicas.

O processo eletroluminescente foi primeiramente estudado em 1907.^[5] Ele consiste na geração de luz por uma corrente elétrica passando através do material sob um campo elétrico. Contudo diferentes processos podem gerar fótons com diferentes comprimentos de onda. Ou seja, diferentes tipos de emissão podem advir via diferentes fontes de excitação^[6]: por radiação óptica, por feixe de elétrons ou raios catódicos, por outras partículas de maior energia radiativa e também via eletroluminescência.

A Figura 4 apresenta as transições eletrônicas de um semicondutor. Em (1) temos as transições interbanda: (a) emissão intrínseca ao bandgap, onde os fônons e fótons podem ser produzidos e (b) emissão de altas energias. Em (2) temos as transições devidas aos defeitos na rede e/ou impurezas, e em (3) temos as transições intrabanda, chamada de emissão de desaceleração.

Todas as transições podem ocorrer no mesmo material em diferentes condições e nem todas as transições são radiativas.

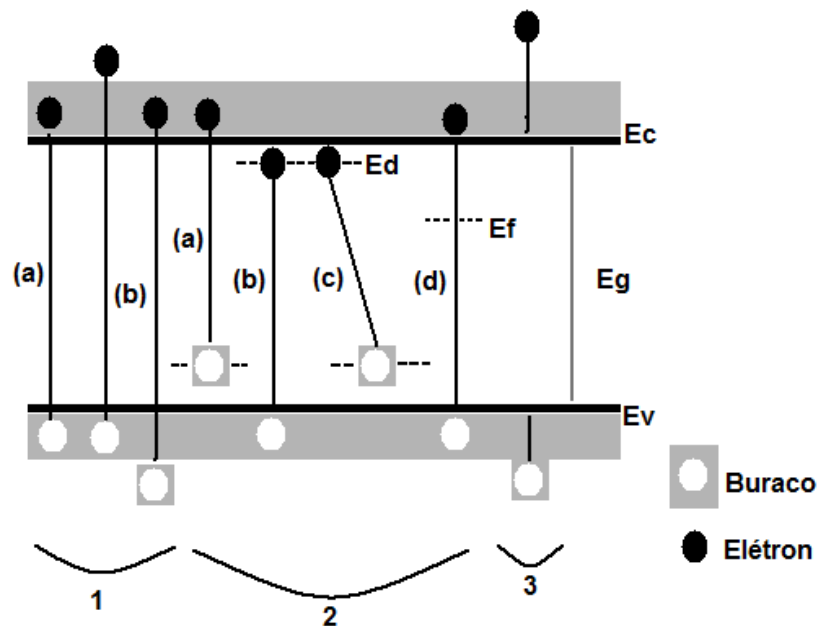


Figura 4 – Esquema básico de transições eletrônicas de um semicondutor.

Em materiais sólidos, fótons incidentes podem ser absorvidos pelos elétrons na banda de valência e serem excitados para estados vazios na banda de condução. Além de serem absorvidos os fótons podem estimular a emissão de outros fótons similares pelo processo de decaimento da banda de condução para a banda de valência. Os elétrons também podem voltar espontaneamente da banda de condução para a banda

de valência e emitirem fótons. A taxa de ocorrência desses decaimentos depende da densidade de estados ocupados na banda de valência e na banda de condução, a qual pode ser escrita como:

$$I(h\nu) \sim \nu \langle M \rangle N_c N_v F_c(E) F_v(E), \quad (1)$$

onde $\langle M \rangle$ é o elemento da matriz de transição, N_c é a densidade de estados na banda de condução, N_v a densidade de estados na banda de valência e F_c, F_v são as funções de distribuição de Fermi-Dirac para o elétron e para o buraco respectivamente.

Um parâmetro importante para os dispositivos eletro-ópticos é a eficiência com que os fótons são emitidos. Para uma dada energia de excitação, o processo de recombinação radiativa tem competição direta com os processos não-radiativos, como mostrados na Figura 5.

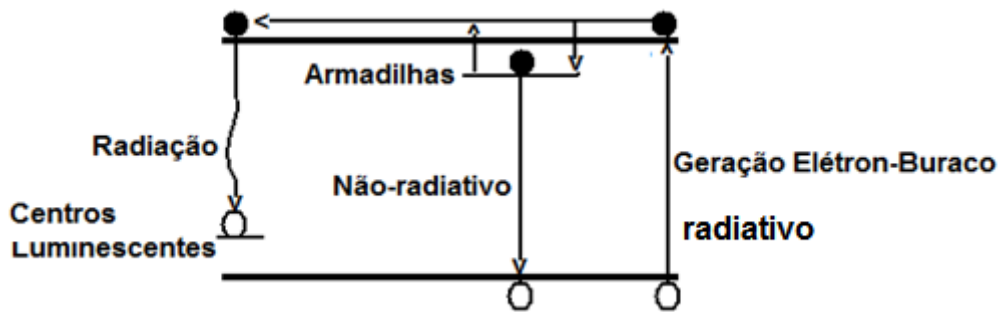


Figura 5 – Representação dos processos de recombinação.

Os *leds*, em geral, têm sua emissão planejada para acontecer na região do visível da radiação eletromagnética. A eficiência quântica n_r é dada pela razão das cargas excitadas que recombinaem radiativamente (R_r) pelo total de pares excitados (R),^[7]

$$n_r = \frac{R_r}{R} = \frac{\tau_{nr}}{\tau_{nr} + \tau_r}, \quad (2)$$

onde τ_{nr} e τ_r são os tempos de vida não-radiativo e radiativo dos processos, respectivamente.

1.4 Células Fotovoltaicas

A célula fotovoltaica foi inicialmente proposta como dispositivo gerador de energia por Chapin, Fuller and Pearson em 1954 usando uma junção p-n de silício.^[8]

O estudo da eficiência de uma célula fotovoltaica está relacionado à conversão da energia solar em energia elétrica. Durante este processo ocorrem perdas advindas de erros de fabricação da estrutura física da célula solar e devido à baixa taxa de absorção da luz solar dos polímeros escolhidos. Estes materiais podem causar uma maior reflexão dos fótons incidentes sobre a superfície, apresentar um tempo de vida dos elétrons fotogerados na banda de condução relativamente pequeno (maior taxa de recombinação antes da separação das cargas do par elétron-buraco), ter uma maior resistência elétrica e também apresentar impurezas e/ou centros espalhadores que dificultem a separação dos elétrons e buracos para a geração do efeito fotovoltaico.

Para tanto é necessário observar o espectro da luz solar para escolher materiais com absorção nas maiores intensidade do espectro. A Figura 6 mostra o espectro da emissão eletromagnética do Sol no vácuo, considerando a atmosfera terrestre.

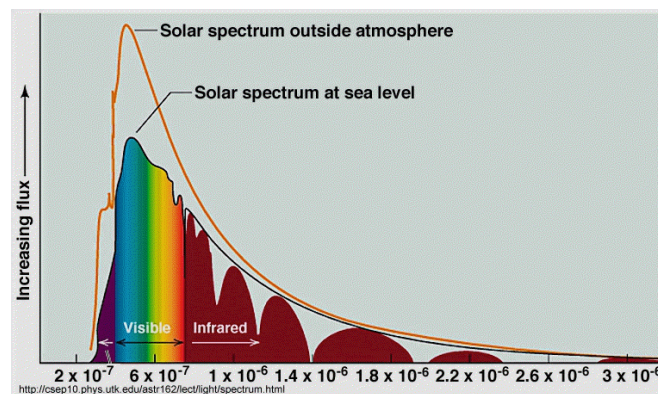


Figura 6 – Espectro do sol sem atmosfera (linha laranja) e o espectro do sol ao nível do mar (linha preta) com as absorções dos gases e do vapor de água.

A Figura 7 mostra a intensidade da emissão sobre a superfície terrestre, considerando que a intensidade da radiação solar não é constante sobre o globo.

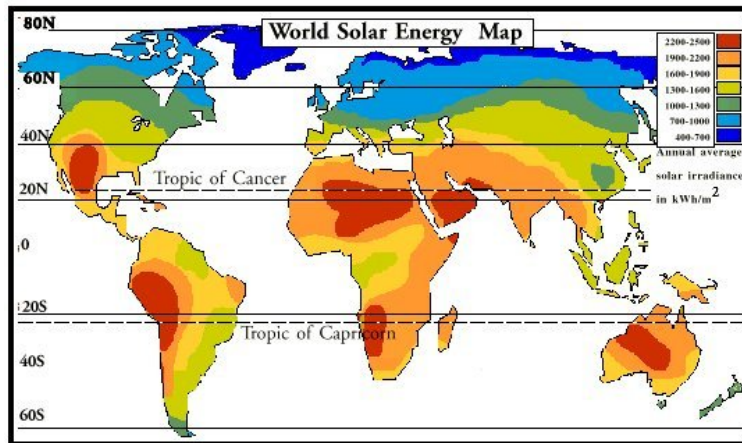


Figura 7 – Distribuição da intensidade da luz solar sobre a superfície da Terra em outubro.

A Figura 8 apresenta o circuito elétrico equivalente de uma célula fotovoltaica. Nesta uma carga está conectada a uma fonte ligada em paralelo com um diodo. A corrente I fornecida pela célula à carga é a diferença entre a corrente foto-gerada I_L e a corrente que passa pelo diodo I_d . A diferença de potencial, V_{oc} , é a tensão de circuito aberto.

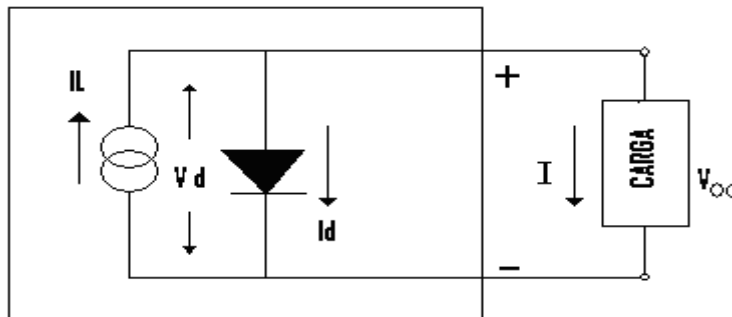


Figura 8 – Circuito equivalente de uma fotocélula.

A corrente foto-gerada por uma célula solar é regida pela equação clássica de diodo.

$$I = I_L - I_d \left[\exp\left(\frac{V}{mKT}\right) - 1 \right], \quad (3)$$

onde V é a tensão aplicada, K é a constante de Boltzmann, T a temperatura da célula e m é um fator que depende tanto do material quanto da estrutura física.

A expressão de tensão de circuito aberto é escrita na forma,

$$V_{oc} = \frac{kt}{q} \ln \left(\frac{I_d}{I_L} + 1 \right) , \quad (4)$$

onde, para uma dada corrente I_d , a tensão de circuito aberto aumenta logaritmicamente com a diminuição da corrente de saturação I_L . A potência de saída é dada por:

$$P = IV = I_L \cdot V \cdot \exp\left(q \cdot \frac{V}{kt} - 1\right) - I_d \cdot V . \quad (5)$$

Para a condição de máxima potência $dP/dV=0$, temos uma corrente máxima

$$I_{mp} = I_L \cdot \beta \cdot V_m \cdot \exp \beta V_m \cong I_d \left(1 - \frac{1}{\beta V_m} \right) , \quad (6)$$

e uma tensão máxima,

$$V_m = \frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{\frac{I_d}{I_L} + 1}{1 + \beta V_m} \right] \cong V_{oc} - \frac{1}{\beta} \ln (1 + \beta V_m) . \quad (7)$$

Os pares de valores de corrente máxima I_{mp} e de tensão máxima V_{mp} podem ser utilizados para determinar a potência máxima P_{mp} . Para esses valores está também associada uma resistência máxima R_{mp} . Essa máxima potência da célula é considerada uma característica do dispositivo. Entretanto, esta depende do acoplamento elétrico perfeito entre as células e a carga.

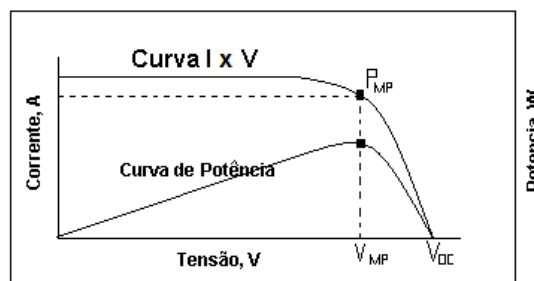


Figura 9 – Curvas características de corrente versus tensão ($I \times V$) e Potência versus Tensão.

A corrente elétrica de curto circuito, I_{sc} , é definida como a máxima corrente produzida pela célula quando seus terminais estiverem fechados. As curvas acima (Figura 09) onde estão contidas os pontos I_{sc} , V_{oc} , I_{mp} , V_{mp} e P_{mp} servem para caracterizar eletricamente uma célula solar. Podemos então determinar o fator de forma (FF), ou de preenchimento, da célula solar pela expressão,

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (8)$$

O fator de forma é uma grandeza que expressa quanto a região limitada pela curva $I \times V$ e pelos eixos cartesianos se aproxima de um retângulo. Quanto melhor esta aproximação, melhor será a qualidade e o rendimento da fotocélula, como se ela tendesse a trabalhar nos pontos onde a tensão e a corrente são máximas. O rendimento da fotocélula pode ser obtido pela relação abaixo:

$$\eta = \frac{V_{oc} I_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (9)$$

2 Amostras e Detalhes Experimentais

2.1 Polímeros

Os polímeros: *poly([(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)-co-(9-ethylcarbazol-2,7-diyl)]* (PDHF-ECZ), *poly(thienylene-2,5-dialkoxyphenylene)* (PTDP), *poly(2,5-thiophene-1,4-dialkoxyphenylene-b)* (TPT-b) (MS068 nomenclatura dada pelo autor da síntese), oligômero que também é derivado do dialcoxi-fenileno com cadeias laterais que tem afinidade ao TiO_2 , e o oligômero derivado do TPT (TPT-ac) (MS025 nomenclatura dada pelo autor da síntese) foram utilizados na fabricação de células fotovoltaicas e também nos estudos ópticos para otimizar as características desses materiais uma vez que eles são inéditos na literatura, com exceção do PDHF-ECZ que é um polímero comercial da ALDRICH.

2.2 Fabricação das amostras:

Os polímeros foram inicialmente dissolvidos em solventes orgânicos. As soluções foram feitas pesando-se o polímero puro, e, adicionado-se um volume do

solvente previamente escolhido, observando-se sempre a polaridade do solvente. Temos, assim, a concentração da solução que é uma determinante para o controle de espessura do filme polimérico a ser fabricado. O polímero em solução é levado a um agitador magnético por 24 horas. Após sua completa dissolução procedemos à fabricação de filmes finos pela técnica de *spin-casting*.

Os filmes finos poliméricos para medidas ópticas, elétricas e de microscopia, foram fabricados sobre substratos de vidro, de Si/SiO₂, de plástico flexível, de vidro/ITO ou de vidro/FTO, dependendo do tipo de estudo a ser feito. A técnica de *spin-casting* permite controlar com certa precisão a espessura do filme. Os substratos de vidro/ITO ou de vidro/FTO são condutores de eletricidade e foram utilizados nas medidas elétricas como um dos contatos.

2.3 Limpeza dos substratos

Os substratos de vidro normalmente empregados eram lâminas de microscópio e/ou lamínulas. No caso de medidas elétricas utilizávamos os substratos de vidro/ITO ou de vidro/FTO cujos materiais ITO e/ou FTO consistiam de filmes finos da ordem de 400 nm, servindo também como eletrodos transparentes. Para o *layout* da área de contato, eram feitos desenhos simples, pintados diretamente sobre o ITO (e/ou FTO) com esmalte comercial. Os padrões do eletrodo superior (*layout*) eram desenhados em escala com um editor de desenho vetorial. Em seguida, o mesmo desenho era impresso em alta resolução em um papel transfer, comercialmente encontrado em lojas especializadas de eletrônica. Posteriormente, o *layout* era transferido sobre o substrato de Cu, AL ou Zn, previamente lavado. O procedimento geral de limpeza e fabricação do *layout* de contato segue as seguintes etapas:

- a. Lavar substrato com acetona;
- b. Colocar no Ultrassom por 15min;
- c. Enxaguar bastante com água destilada;
- d. Secar bem;
- e. Verificar o lado do substrato que contém o ITO com um multímetro;
- f. Com uma fita demarcar a área a ser corroída e esmaltar a área a ser protegida;
- g. Passar esmalte sobre a superfície do ITO e aguardar a secagem;

- h. Retirar a fita e passar pasta de catalisador do ácido que irá corroer o ITO não protegido pela tinta, utilizamos 0,4580g de zinco em pó para 0,5 ml de água para fazer a pasta;
- i. Mergulhar em ácido clorídrico 1 Mol/L (não se deve deixar a amostra por mais de 30s na solução para evitar que o HCl+Zn venha corroer o ITO protegido);
- j. Enxaguar abundantemente com água;
- k. Enxaguar e limpar com acetona para retirar o restante de tinta;
- l. Colocar novamente no Ultrassom com acetona limpa por cerca de 15min;
- m. Enxaguar novamente com água destilada;
- n. Secar;
- o. Verificar os contatos com um multímetro;

2.4 Filmes de TiO₂ e filmes poliméricos por spin-casting

Os filmes de TiO₂ sobre o ITO, para fabricação das células solares foram sintetizadas via método *sol-gel*. Em todas as amostras há uma camada de TiO₂, na fase cristalina anatase, e será referido como TiO₂. Esta metodologia *sol-gel* consiste no preparo do precursor, utilizamos o isopropóxido de titânio 97% da Sigma-Aldrich e como solvente o álcool isopropílico P.A. da Synth. Para controle do pH foi utilizado ácido clorídrico P.A. da VETEC. Inicialmente, adiciona-se 5 ml de isopropóxido de titânio a 50 ml de álcool sob agitação em um becker. Logo após é adicionado 2 ml de HCl à solução e o becker é tampado, a solução é mantida em agitação por duas horas. Amostras de filmes finos foram preparadas através do método *dip-coating* em uma câmara seca onde a umidade total é mantida abaixo de 20% com injeção de nitrogênio seco e a velocidade de deposição de 50 mm/min. O tratamento térmico dos filmes recém-preparados é realizado a 500°C em atmosfera ambiente para deixar o arranjo cristalino na forma anatase. No tratamento a 500°C o forno foi programado para que atingisse esta temperatura em 20 minutos e ficasse nela durante 2 horas, após isto o forno era resfriado à temperatura ambiente em aproximadamente três horas.

Para a produção dos filmes poliméricos, introduzimos os substratos limpos, as soluções poliméricas e demais soluções, na câmara-seca (glovebox). É necessário o uso da glovebox em ambiente inerte para que não ocorram processos de foto-oxidação do polímero. O nível de umidade do gás inerte dentro da glovebox deve estar por volta

de 20% de umidade relativa. Essa umidade é causada pela evaporação dos solventes utilizados nas soluções poliméricas.

No interior da glovebox há um spinner que pode ser configurado nas seguintes condições: velocidade do spinner (RPM), aceleração do spinner (RPM²) e tempo que o spinner fica ligado. Podendo realizar até cinco ciclos distintos dessas configurações.

Todos os filmes, com exceção dos que continham o polímero PDHF-ECZ foram aquecidos por 30min a 60° C a posteriori.

Na Tabela 1, a seguir, apresentamos as configurações de cada amostra.

Tabela 1 - Especificações do spinner para a produção dos filmes

Polímeros	Velocidade (RPM)	Aceleração (RPM ²)	Tempo (s)
PTDP	1200	10000	90
PDHF-ECZ	1500	10000	90
PDHF-ECZ/PTDP	1200	10000	90
PDHF-ECZ:PTDP 5%V	1200	10000	90
MS025	1000	5000	120
MS068	1000	5000	120
MS025/MS068	1000	5000	120
PDP	1000	5000	100
HMDS	1500	10000	100
MS025:Ms068 5%V	1000	5000	120

As espessuras dos filmes são determinadas pela concentração da solução, das especificações do spinner, pela volatilidade do solvente e pelo tipo substrato que está sendo utilizado. ^[9, 10, 11] Esses fatores influenciam igualmente a rugosidade do filme polimérico formado.

As estruturas de bicamadas sequenciais foram produzidas com as mesmas especificações dos filmes de polímeros puros, sendo, no entanto, acrescida entre as camadas uma fina camada de HMDS para melhorar o molhamento da segunda solução

sobre a superfície do primeiro filme. Para a bicamada sequencial de MS068/MS025 foi feita uma evaporação de LiF, entre as camadas, de aproximadamente 5nm de espessura.

Utilizamos neste trabalho a nomenclatura “Doador” e “Aceitador” para os diferentes tipos de polímeros, sendo o doador (D) o polímero conjugado que apresenta um gap de energia maior e o aceitador (A) o que apresenta um gap de energia menor. Portanto, um polímero doador ou aceitador não significa que ele está dopado tipo-n ou tipo-p como se é assumido na literatura científica para semicondutores inorgânicos. Os efeitos bastante efetivos observados tanto em amostras de blendas como em amostras de bicamadas, fabricadas com os polímeros D e A, foram a formação de complexos exciplex e transferência de energia excitônica, que serão oportunamente mostrados e discutidos nos próximos capítulos. A Figura 10, abaixo, mostra um esquema de uma bicamada sequencial obtida pela deposição das soluções dos polímeros A e D.



Figura 10 – Representação da Bicamada sequencial. A-Polímero Doador, B-Polímero Aceitador, C-Substrato.

O presente trabalho busca compreender as interações intra e/ou intermoleculares que ocorrem nas estruturas poliméricas com bicamadas e blendas e que alteram os espectros de emissão dessas amostras se comparados com os espectros dos polímeros puros. Com a finalidade de aplicar esses resultados na produção e melhoramento das fotocélulas, esperamos que essas interações nos propiciem uma maior eficiência na corrente foto-gerada pelo dispositivo.

As interações intermoleculares entre doador e aceitador tem sido uma prolífica área de pesquisa porque é crucial o entendimento dos efeitos foto-físicos, como por exemplo, os efeitos de transferência de energia e ou de formação de complexos conhecidos por estados exciplex.

Os efeitos de transferência de energia excitônica (TEE) tem grande possibilidade de ocorrer quando os gap dos polímeros D e A estão sobrepostos como na ilustração da Figura 11. Onde a energia pode ser transferida de uma molécula excitada para outra molécula próxima através de interações dipolares (osciladores acoplados) sem emissão de fótons intermediários, ou seja, transferência de energia segundo um mecanismo ressonante. Consiste em um campo gerado pela molécula doadora excitada

que induz oscilações no dipolo da molécula aceitadora. O que, novamente, não envolve a troca de carga ou fótons.

Experimentalmente excitamos com o laser no comprimento de onda de máxima absorção do polímero doador, porque temos uma maior probabilidade de excitá-lo ao invés de excitar o polímero aceitador. Assim, promovendo a excitação no polímero doador temos a formação de éxcitons que podem ser transferidos para o aceitador (ocorrência da TEE), com uma emissão final de maior característica do polímero aceitador.

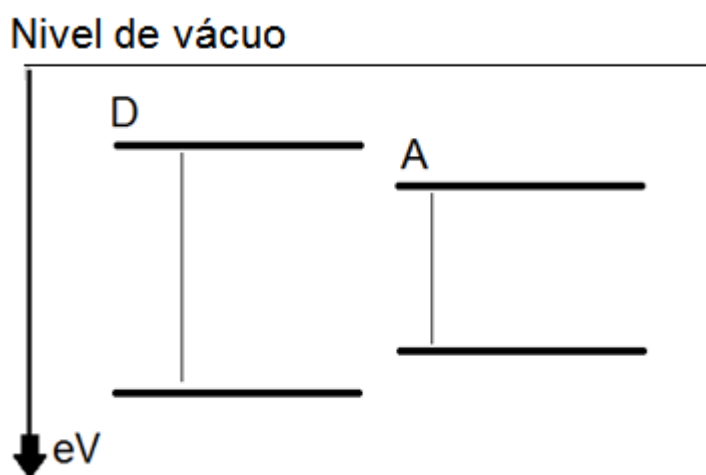


Figura 11 – Esquema representando os *gaps* dos polímeros conjugados doador e aceitador que podem apresentar transferência de energia.

Uma das assinaturas da TEE do polímero doador para o aceitador é observarmos uma diminuição nítida do tempo de vida característico do polímero doador na estrutura de blenda ou de bicamada, se comparado com o tempo de vida do polímero doador num filme isolado.

Se os *gaps* dos polímeros D e A estiverem sobrepostos como mostrados na Figura 12, haverá uma maior probabilidade de ocorrer a formação de estados exciplex.

O processo de formação de estados exciplex ocorre quando a luz absorvida por uma molécula doadora (D) produz estados excitados singletos D^* . Estes estados doadores excitados interagindo com o estado HOMO do aceitador (D^*A), formam uma interação entre estados excitados com um nível de energia diferente dos estados excitados puros, esse novo estado é o exciplex. A formação de estados exciplex pode também ocorrer pela interação do estado excitado A^* do aceitador com o HOMO do doador (DA^*). As formações destes estados estão esquematicamente representadas na Figura

12 e o processo de recombinação do estado D^*A , como exemplo, está esquematizado na Figura 13. As características do estado exciplex é ter um tempo de vida mais longo do que o tempo de vida característico de emissão pelos estados puros. Para sua formação é necessária uma interação de curto alcance, uma vez que as moléculas devem estar próximas para que essa interação ocorra com um custo energético suprido pela energia térmica do sistema.

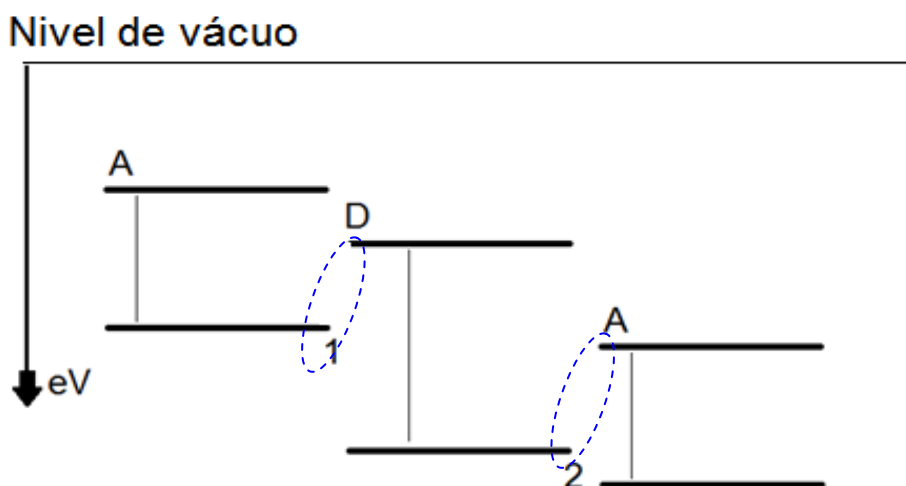


Figura 12 – Representação dos *gaps* dos polímeros conjugados Doador e Aceitador que podem gerar emissão por exciplex. As elipses pontilhadas representam esquematicamente os estados interagentes D^*A em 1 e DA^* em 2.

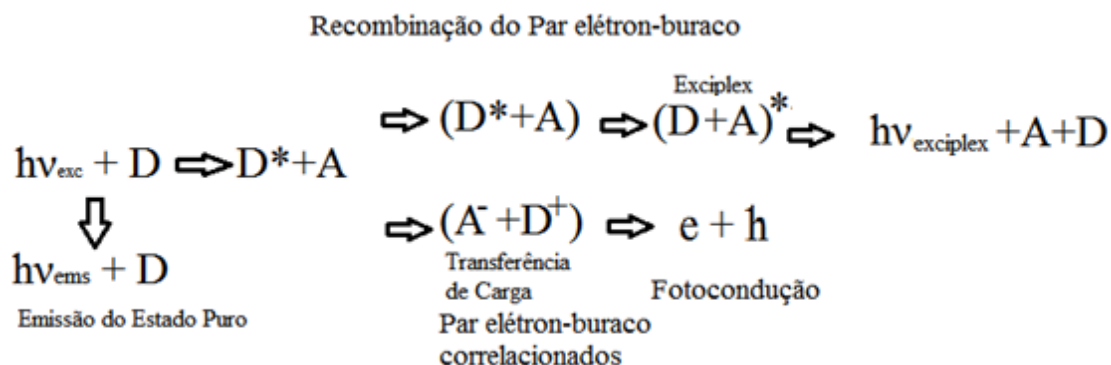


Figura 13 – Esquema da recombinação do par elétron-buraco por foto-excitação, onde D- doador, A-aceitador são polímeros utilizados nas amostras. Os estados D^* e A^* são os estados puros excitados e $(D+A)^*$ são os estados interagentes ligados.

As blendas foram preparadas a partir das soluções puras dos polímeros doador e aceitador, cujo solvente tinha a mesma polaridade de forma a aumentar a missibilidade entre as soluções. Foi escolhida uma concentração para a blenda de 5% do aceitador do total em massa do doador para uma interação efetiva, conforme verificado

na literatura.^[12] O esquema da figura 14 exemplifica o que é observado experimentalmente em filmes por spin-cast, ou seja, há a formação de domínios do polímero aceitador na matriz do polímero doador.



Figura 14 – Ilustração do arranjo de um filme polimérico de uma blenda. Onde em azul temos a matriz, representando as regiões do polímero doador, em maior concentração, e em vermelho, o polímero aceitador, em menor concentração, formando domínios bem definidos. O tamanho dos domínios depende do tipo de interação entre os polímeros que formam a blenda.

As amostras para medidas elétricas foram feitas sobre substratos de vidro/ITO. As demais camadas ativas, compondo o dispositivo, foram depositadas sobre esse substrato. O filme transparente de ITO compõe o eletrodo sob a estrutura, aonde, no caso da fotocélula, a luz irá incidir. O eletrodo metálico superior é evaporado por sobre a última camada polimérica ativa do dispositivo, com seu formato (*layout*) determinado pela máscara da Figura 15.



Figura 15 – Máscara contendo o *layout* para produção dos contatos superiores, feitos por evaporação de Au ou Al.

A Figura 16 apresenta o dispositivo já acabado, vista frontal, com a evaporação dos contatos metálicos (áreas nomeadas pela letra D) sobre a superfície da camada ativa polimérica.

Os contatos elétricos são concluídos conectando-se fios finos de cobre, fixados por tinta prata das áreas D até pinos de contato do porta-amostra. É necessário esperar por volta de 8 horas para a tinta prata secar completamente.

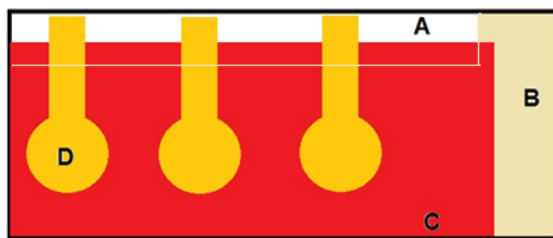


Figura 16 – Estrutura de uma Célula Solar vista por cima. A- superfície limpa de vidro, (B + C)- Área com ITO, C- Parte da área com o ITO recoberta com as camadas ativas adjacentes da Célula solar (superfície em vermelho) e D- Contato superior de Au.

Uma célula solar polimérica simples tem em sua estrutura um filme fino, constituindo a camada ativa, situada entre dois eletrólitos, no experimento são o TiO_2 e o PEDOT-PSS e estes entre dois eletrodos com funções-trabalho distintas. Logo, se a energia do fóton for maior do que o valor do *gap* do material da camada ativa há a probabilidade de excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução. O elétron é recolhido no eletrodo de menor função trabalho, cujo valor deve ser maior do que a afinidade eletrônica (diferença de energia do nível de vácuo e do LUMO) do material fotoativo. O buraco é coletado pelo eletrodo de maior função trabalho, que deve ser menor do que o potencial de ionização (diferença de energia entre o HOMO e o nível de vácuo) do polímero.

A Figura 17 mostra as diferentes energias em escala relativa das funções trabalho dos eletrodos ITO e de Al e os valores de *gap* da camada de TiO_2 e das camadas poliméricas subsequentes de uma estrutura de célula fotovoltaica.

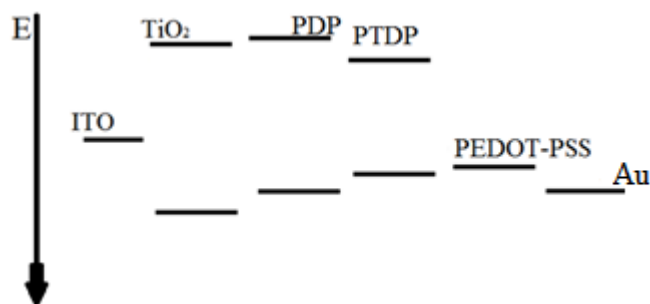


Figura 17 – Representação dos níveis de energia dos materiais na estrutura da célula fotovoltaica, com o oligômero PDP, especialmente desenvolvido para aderir ao TiO_2 . Como camada ativa pode-se ter uma monocamada polimérica ou uma bicama sequencial.

Para se obter o filme de TiO_2 na forma anatase é necessário a conversão térmica a altas temperaturas. A conversão térmica é, portanto, feita antes da deposição da camada do oligômero PDP e das outras camadas da estrutura. O TiO_2 é um ótimo

condutor de elétrons e também uma barreira para buracos. Ao contrário do PEDOT-PSS, que é um ótimo condutor de buracos e uma barreira para elétrons.

As próximas figuras 18 e 19 são esquemas dos dispositivos estudados nesse trabalho. Com um acréscimo de outras camadas que mencionaremos a seguir. ^[13]

Para que toda radiação incidente chegue à camada ativa das células fotovoltaicas utiliza-se substratos de vidro e ITO que são transparentes para toda a região do visível.



Figura 18 – Vista lateral do dispositivo. A-Contato elétrico superior de Au, B-Camada de PEDOT-PSS, C-Camada ativa, D-TiO₂ anatase, E-ITO e F-Substrato de Vidro.



Figura 19 – Vista lateral do dispositivo com uma camada de polímero que adere melhor ao TiO₂. A-Contato elétrico superior de Au, B-Camada de PEDOT-PSS, C-Camada ativa, D- PDP, E- TiO₂ anatase, F-ITO, G-substrato de Vidro.

2.5 Medidas de Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram feitas em um criostato de fluxo com janelas duplas de quartzo. Os filmes eram mantidos em vácuo nas medidas a temperatura ambiente, e sob uma atmosfera de He nas medidas em função da temperatura. Um esquema simplificado da montagem de fotoluminescência é mostrado na Figura 20 – Esquema da montagem experimental para fotoluminescência.

O espectrômetro usado em todas as medidas de fotoluminescência foi o Ocean Optics USB2000.

As amostras foram medidas em diferentes geometrias de excitação, como esquematizado nas Figuras 21 e 22. Nessas diferentes geometrias a coleta do sinal luminescente nos permitiu obter informações da interação e propagação da emissão entre as camadas poliméricas.

Diferentes comprimentos de onda do laser foram utilizados para excitação dos filmes dependendo da região de absorção. Para os filmes doadores, com emissão no azul, foi utilizado um laser CW de diodo com emissão em 375nm, e para os filmes aceitadores, com emissão no amarelo-vermelho, foram utilizadas linhas laser de maiores comprimentos de onda. Uma montagem óptica diferenciada (Figura 23) foi construída para permitir a excitação simultânea ou alternada dos filmes com dois diferentes comprimentos de onda, focalizados num mesmo ponto da amostra. Isto nos permitiu a comparação das intensidades de emissão mesmo a diferentes potências de excitação. Detalhes desse tipo de medida serão apresentados mais adiante durante a sessão de caracterização e discussão dos resultados.

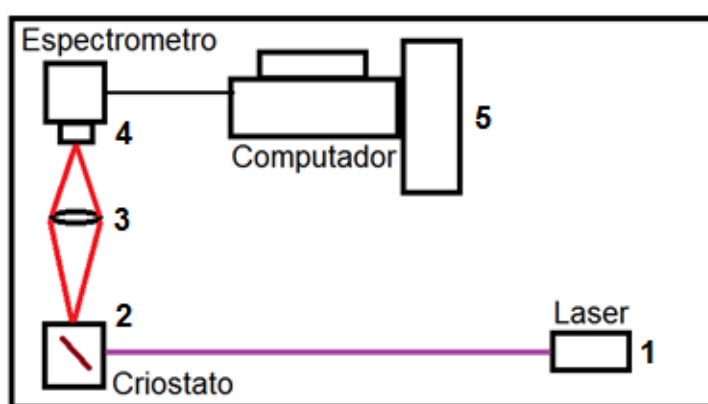


Figura 20 – Esquema da montagem experimental para fotoluminescência. Em 1-laser utilizado para excitar a amostra, 2-criostato para controlar a atmosfera onde está a amostra, 3-lente convergente para focar o sinal no espectrômetro, 4- espectrômetro e em 5-computador para análise dos resultados.

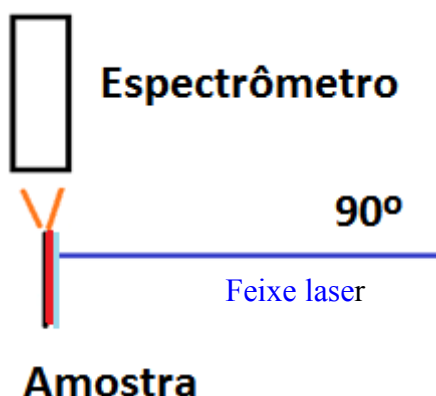


Figura 21 – Montagem para medida de fotoluminescência a 90°.

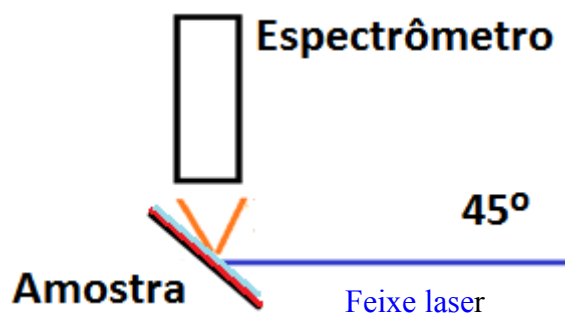


Figura 22 – Montagem para medida de fotoluminescência a 45°.

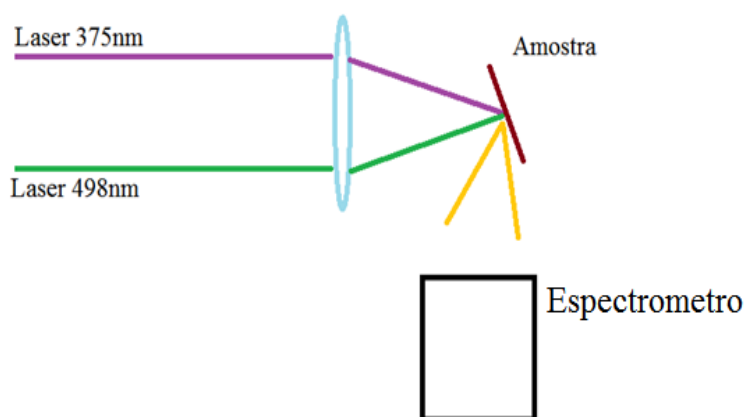


Figura 23 – Montagem óptica com duas linhas lasers, focalizadas num mesmo ponto da amostra para comparação da intensidade de luz emitida, principalmente por estruturas de bicamadas adjacentes. Nesta configuração podíamos coletar a emissão tanto na geometria a 45° quanto a 90°.

Para as medidas de absorção foi utilizado um espectrofotômetro da marca Jenway, modelo 6400.

Nas medidas de PL com resolução temporal foi utilizada a técnica de correlação temporal por contagem de fótons únicos ou TCSPC. As amostras foram excitadas por pulsos de segundo harmônico (em 407 nm) com frequência de 76 MHz gerados por um laser de Ti:Sapphire (Coherent Inc.), após passarem por um cristal BBO dobrador de frequência. O sinal de fotoluminescência foi coletado por um detector rápido MCP (Hamamatsu R3809U-50) após ser espalhado por um conjunto de dois monocromadores Acton nos comprimentos de onda de 420nm, 550nm, 580nm e 610nm. Como apresentado no esquema experimental da Figura 24.

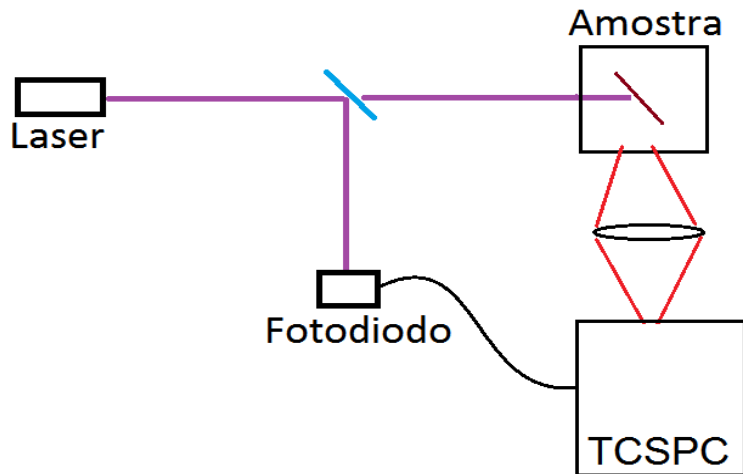


Figura 24 – Esquema utilizado para as medidas de resolução temporal,

Na Figura 24, o laser é dividido por um semi-espelho que reflete parte do feixe e permite passar a outra parte. O feixe transmitido excita a amostra e o feixe refletido é captado pelo fotodiodo que inicia a contagem temporal. Os caminhos óptico e eletrônico são ajustados para não haver problemas de sincronização entre o pulso do laser e o processo de contagem.

A emissão da amostra é então coletada pelo detector que correlaciona o tempo que a emissão demorou a chegar com o tempo do feixe do laser que foi coletado no fotodiodo.

2.6 Medidas Elétricas: Caracterização da Célula Solar

Para a realização das medidas $I \times V$ de caracterização elétrica da célula solar, utilizamos uma fonte de corrente-tensão KEITHLEY modelo 2410-c. Foram feitas as medidas varrendo a tensão de -1.0 V a 1.0 V, gerada pela fonte, e coletada a corrente da célula. Obtivemos a partir desses dados o fator de forma, a eficiência, os valores de corrente de curto circuito (I_{sc}) e de tensão de circuito aberto (V_{oc}). Todas as medidas foram realizadas sob iluminação e no escuro. As amostras foram mantidas sob vácuo numa câmara transparente para evitar os efeitos de degradação das camadas ativas poliméricas dos dispositivos por foto-oxidação. Os contatos das amostras com a câmara foram feitos com tinta prata.

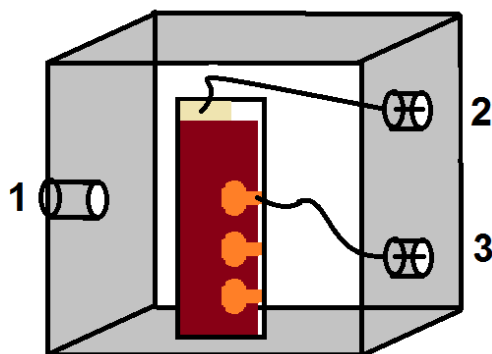


Figura 25 – Ilustração da câmara. Em 1, a entrada para a bomba de vácuo. Em 2 e 3, os contatos elétricos.

2.7 Síntese do PTDP

O polímero PTDP foi desenvolvido e produzido pelos nossos colaboradores Thibaut Jarrosson, Françoise Serein-Spirau, Jean-Pierre Lère-Porte da *École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM), Montpellier, França*. A síntese do PTDP, Figura 26, se deu pela reação de Stille pallado-catalize de policondensação do monômero dibrominato (esquema 1 da Figura 26) com quantidade equimolar do 5, 5'-bis-(tributylstannyl)-2, 2'-bithiophene (esquema 2) em 1 : 1 THF : DMF em solução na presença de Pd(PPh₃)₄ (1 mol%) como catalisador. O peso molecular do polímero foi estimado por Cromatografia de Permeação em gel (GPC) usando o poliestireno como padrão e THF como solvente. O grau médio de polimerização (DP_n) indica que há cerca de 30 anéis aromáticos na cadeia polimérica.

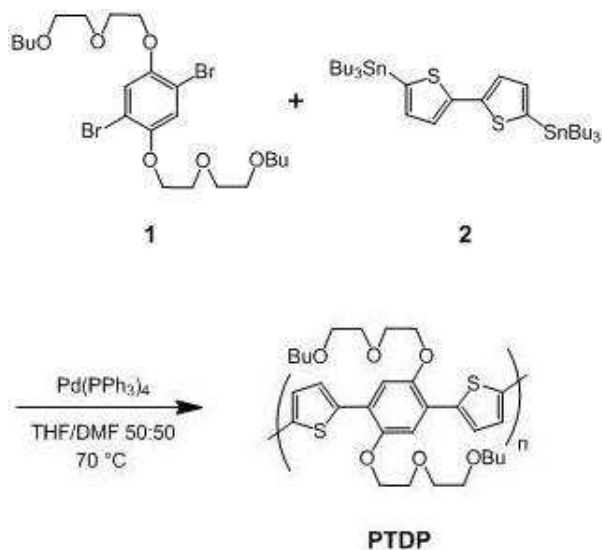


Figura 26 – Síntese do Polímero PTDP

3 Resultados e Discussões

3.1 Série PTDP/PDHF-ECZ

3.1.1 Fotoluminescência no Estado Estacionário

Inicialmente apresentamos, na Figura 27, os espectros de absorção e de emissão dos filmes dos polímeros puros PDHF-ECZ e PTDP.

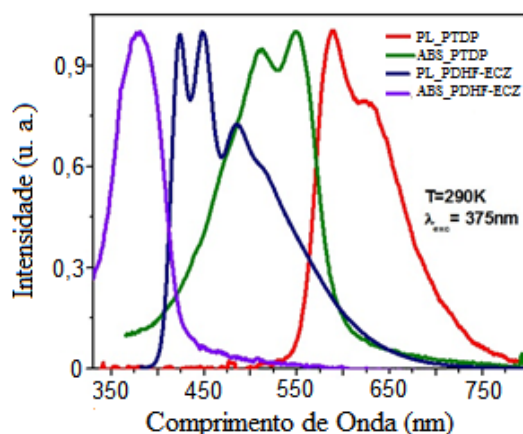


Figura 27 – Absorção e fotoluminescência dos polímeros puros a temperatura ambiente. Da esquerda para a direita temos a Absorção e Emissão do PDHF-ECZ (violeta e azul, respectivamente) e Absorção e Emissão do PTDP (verde e vermelho, respectivamente).

Os espectros dos filmes finos de PTDP e de PDHF-ECZ puros, da bicamada PDHF-ECZ/PTDP sequencial e da blenda PDHF-ECZ:PTDP, com geometria de excitação a 45° , são apresentados na Figura 28. Eles foram obtidos nas mesmas condições experimentais e encontram-se normalizados pelo máximo do espectro da emissão da blenda PDHF-ECZ:PTDP, para efeito de comparação.

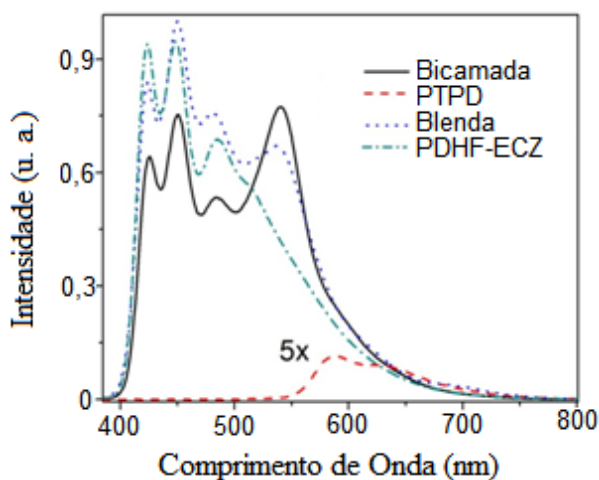


Figura 28 – Fotoluminescência a 45° das amostras: bicamada PDHF-ECZ/PTDP, PTDP puro, blenda PDHF-ECZ:PTDP e PDHF-ECZ puro.

Os espectros de absorção da bicamada sequencial PDHF-ECZ/PTDP e da blenda PDHF-ECZ:PTDP, apresentados na Figura 29, não mostram nenhuma nova estrutura e são somente caracterizados pela soma das absorções dos dois polímeros puros. O espectro de absorção da bicamada apresenta, no entanto, uma maior intensidade de absorção na região de $450\text{nm} < \lambda < 600\text{nm}$ devido à presença da camada de PTDP na estrutura, enquanto que, devido ao limitado número de sítios de PTDP na blenda, a absorção nessa mesma região apresenta uma amplitude bem menor. A absorção do PDHF-ECZ, seja na matriz da blenda ou na bicamada sequencial, é bem caracterizada por um pico de densidade óptica relativamente alta para comprimentos de onda menores que 420nm.

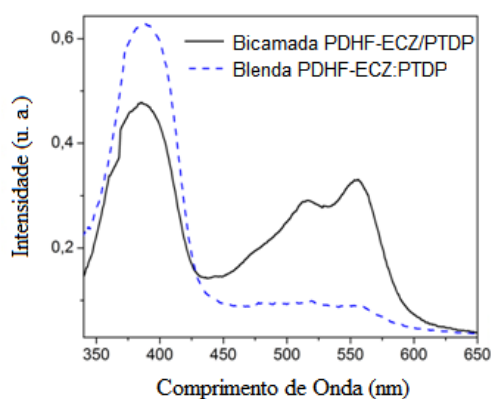


Figura 29 – Absorção da bicamada sequencial PDHF-ECZ/PTDP (contínuo) e Blenda PDHF-ECZ:PTDP (tracejado).

A aquisição dos espectros de fotoluminescência das estruturas, bicamada sequencial e blenda PDHF-ECZ:PTDP (Figuras 30 e 31, respectivamente), com geometria de excitação a 45° , foram realizadas à temperatura ambiente, via excitação com dois lasers confocais de 375nm e 457,9nm (conforme esquema experimental da Figura 23). O PDHF-ECZ não absorve significativamente a linha 457,9nm, essa linha, no entanto, excita o polímero PTDP, seja ele na bicamada sequencial ou na blenda. As curvas tracejadas em vermelho nas Figuras 30 e 31 mostram os espectros do PTDP após excitação em 457,9nm. Pode-se ver que as respectivas emissões possuem baixas intensidades quando comparadas com as emissões provindas das excitações diretas ao polímero doador com a linha laser em 375nm. Os valores absolutos das potências dos dois lasers que excitam as amostras estão descritos nas legendas das respectivas figuras.

Os espectros da bicamada sequencial e da blenda com excitação a 375nm foram feitas em diferentes geometrias e em diferentes posições da amostra. Apesar de apresentarem qualitativamente a mesma forma, há diferenças nas intensidades relativas

dos picos de emissão que podem ser explicadas pela não-homogeneidade dos filmes. A maior diferença, contudo, é esperada para a blenda PDHF-ECZ:PTDP pois os domínios do PTDP na matriz de PDHF-ECZ são totalmente aleatórios, e dependendo da região a emissão pode variar segundo o número de domínios emissores que se encontram excitados.

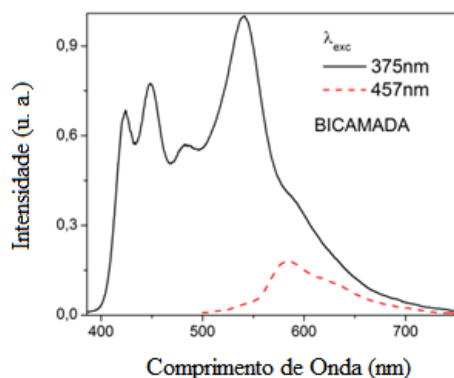


Figura 30 – Fotoluminescência da Bicamada PDHF-ECZ/PTDP com dois lasers, 457,9nm e 375nm, com as respectivas potências de 117 μ W e de 20 μ W. A razão entre as intensidades máximas dos espectros é de 5,8 vezes.

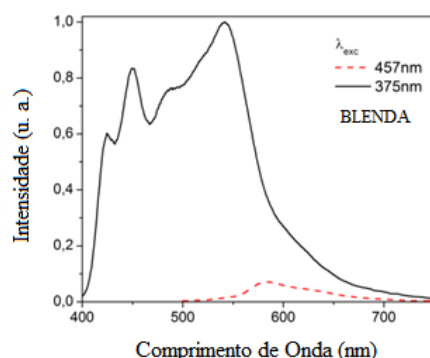


Figura 31 – Fotoluminescência da blenda PDHF-ECZ/PTDP com dois lasers, 457,9nm e 375nm, com as respectivas potências de 250mW e de 26mW. A razão entre as intensidades máximas dos espectros é de 14,4 vezes.

Tanto na emissão da blenda como na da bicamada (Figuras 30 e 31), com excitação em 375nm, podemos observar a presença de uma banda centrada entorno de 540nm. Essa banda, em ambas as estruturas, é devido à emissão do exciplex. Para a bicamada sequencial (Figura 30), a banda de emissão exciplex tem uma maior intensidade relativa e uma melhor resolução espectral. Na bicamada temos uma maior área de contato na interface entre a camada doadora (D) e a camada aceitadora (A) e, portanto, as interações D*A e/ou A*D que formam o exciplex geram uma maior intensidade relativa. Na blenda, as interações advêm somente entre as moléculas

aceitadoras de PTDP e doadoras de PDHF-ECZ que se encontram nas fronteiras de contato dos domínios (Figura 14) aceitadores dentro da matriz doadora.

Note que, devido à presença do pico de exciplex, seja na bicamada sequencial ou na blenda, os espectros de ambas cobrem uma maior área de emissão se comparados com os espectros individuais de cada componente polimérico. Isto é mais evidente quando comparamos os espectros do PTDP (resultantes da excitação com a linha laser de 457,9nm) na blenda ou na bicamada (linhas tracejadas nas Figuras 30 e 31), com os espectros da bicamada e/ou da blenda, via excitação pela linha laser em 375nm. Cabe salientar que a potência da linha laser 457,9nm nas Figuras 30 e 31 é da ordem de 10 vezes maior que a potência da linha 375nm, o que significa que a formação da banda de exciplex, aumentando a extensão do espectro total emitido, é um processo relativamente mais eficiente.

O exciplex é um estado transiente, um complexo doador/aceitador, caracterizado por uma interação de curto alcance, e de longo tempo de vida. Sua emissão, como observada, acontece na heterojunção da bicamada sequencial e, na blenda, devido às interações das moléculas aceitadoras e doadoras, respectivamente na periferia dos domínios do PTDP contidos na matriz do PDHF-ECZ. Para que a emissão do exciplex ocorra, deve haver um processo de migração dos éxcitons do doador PDHF-ECZ para os sítios do aceitador PTDP e vice-versa. Tanto a migração do éxciton^[14] como a formação do exciplex via interações D^*A e/ou A^*D ^{[15] [7] [16]} requerem certa energia térmica. Em baixas temperaturas, portanto, ambos os processos tenderão a diminuir.

Foram realizadas medidas de PL em função da temperatura na bicamada sequencial e na blenda (Figuras 32 e 33, respectivamente) para confirmar a origem da banda em 540nm como sendo devido à uma emissão do exciplex. Se verificarmos com cuidado a variação da intensidade da banda exciplex em 540nm para a bicamada (Figura 32) vemos que, com a diminuição da temperatura, ela cresce até uma temperatura de 126 K e, para temperaturas menores, começa a decrescer.

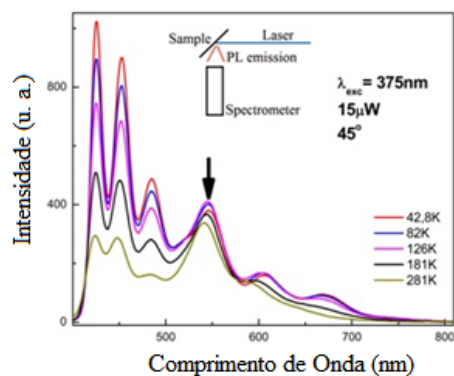


Figura 32 – Fotoluminescência da Bicamada PDHF-ECZ/PTDP em função da temperatura com excitação em 375nm para uma geometria de coleta de 45°.

O mesmo comportamento é observado para o caso da blenda, na Figura 33, configurando o fato de que para menores temperaturas a energia térmica para a formação dos exciplex diminui, e conseqüentemente, sua emissão.

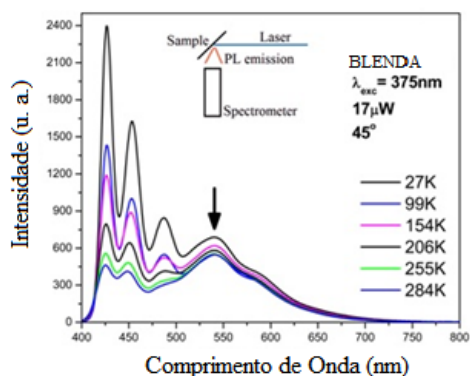


Figura 33 – Fotoluminescência da Blenda PDHF-ECZ:PTDP em função da temperatura para uma geometria de coleta de 45°.

Foram realizadas medidas de fotoluminescência em função da temperatura para o polímero PTDP para observar melhor seu comportamento e, de maneira geral, compreendermos os comportamentos da bicamada e da blenda. Diminuindo-se a temperatura, a intensidade de emissão do PTDP, aumenta (Figura 34), o que é bastante comum para polímeros conjugados que não contém defeitos e/ou impurezas em quantidade excessiva. O comportamento dos espectros na Figura 34 corresponde à uma maior linearização das cadeias, maior grau de conjugação, com conseqüente diminuição do *gap* (notem o desvio para o vermelho dos picos de emissão), maior interação intracadeia, com menos processos de migração intercadeia de éxcitons para centros não radiativos do material via espalhamento térmico.

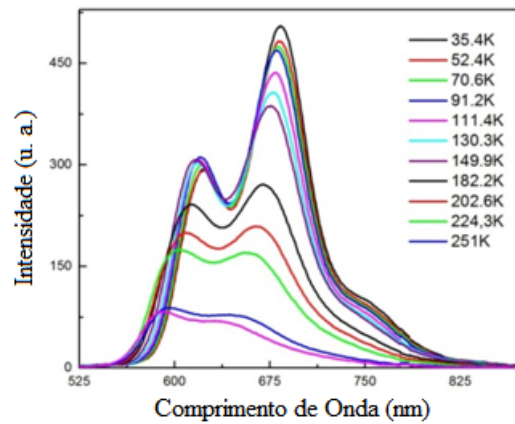


Figura 34 - Fotoluminescência do PTDP em função da temperatura para uma geometria de coleta de 45°.

Através de medidas de emissão com a geometria de coleta à 90° (esquema da Figura 21) pudemos complementar a caracterização da estrutura de bicamada sequencial. Nessa nova configuração, a emissão de borda apresenta uma banda diferenciada, centrada em 610nm (ver Figura 35) e somente um inexpressivo ombro, centrado entorno de 550nm, indicando a pouca contribuição da banda exciplex.

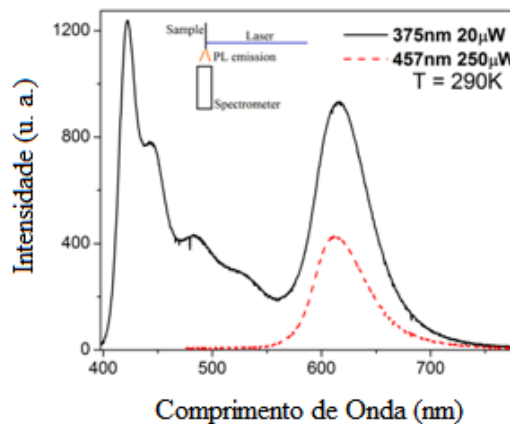


Figura 35 – Fotoluminescência da bicamada PDHF-ECZ/PTDP para uma geometria de coleta a 90° com duas linhas laser, a 375nm e a 457,9nm.

Essa nova banda em 610nm apresenta uma forma gaussiana, bem diferente das bandas de emissão do espectro do PTDP puro, mostrados pelas curvas tracejadas nas Figuras 30 e 31. Sua intensidade é maior quando a excitação da bicamada é feita pela linha laser em 375nm (Figura 35), comparada à intensidade obtida via excitação em 457.9nm, que seria em princípio um comprimento de onda de maior absorção pelo PTDP. Note também que a potência laser da linha 457.9nm é cerca de 12,5 vezes maior

que a potência da linha laser em 375nm. Este resultado pode ser interpretado de duas formas: trata-se de uma transferência de energia ^[17] efetiva da camada de PDHF-ECZ doadora para a camada de PTDP aceitadora ou poderia ser uma emissão exciplex diferenciada para essa geometria a 90°.

Os índices de refração do PTDP e do PDHF-ECZ, calculados a partir das análises das medidas de elipsometria para um comprimento de onda de 610nm, foram respectivamente, $n_{\text{PTDP}} = (2,3 \pm 0,1)$ e $n_{\text{PDHF-ECZ}} = (1,90 \pm 0,03)$. As respectivas espessuras dos filmes, obtidas conjuntamente através das análises das medidas de elipsometria, foram $L_{\text{PTDP}} = (35 \pm 2)\text{nm}$ e $L_{\text{PDHF-ECZ}} = (39 \pm 2)\text{nm}$. A camada aceitadora de PTDP está entre o substrato de vidro e a camada doadora de PDHF-ECZ. Ela apresenta um índice de refração maior que o do vidro e também maior do que a camada adjacente de PDHF-ECZ. Considerando, entretanto, a espessura relativamente fina do filme de PTDP na bicamada não podemos nos basear na hipótese de que essa emissão no plano da camada seja devido a um efeito de guia de onda óptico. A camada de PTDP não é suficiente espessa para suportar um modo totalmente confinado, o que sugere que a luz é guiada através do substrato de vidro, ou é, em parte, guiada via um modo de radiação do substrato ^[18], com perdas consideráveis devido às fugas da luz emitida para fora da camada de PTDP. Podemos também supor que a luz emitida pela borda ocorra devido às múltiplas reflexões e espalhamentos da luz emitida entre as interfaces mais externas, compreendendo as camadas poliméricas e o substrato de vidro.

Para a emissão de borda da blenda PDHF-ECZ:PTDP (Figura 36) com excitação pelo doador em 375nm, utilizando-se a geometria de coleta a 90°, a intensidade da banda do exciplex (em torno de 540nm) diminui se comparada com a emissão da banda do PDHF-ECZ. Note que na Figura 31, para uma geometria de coleta a 45°, essa mesma banda de exciplex com excitação pela linha de 375nm tinha uma maior intensidade relativa.

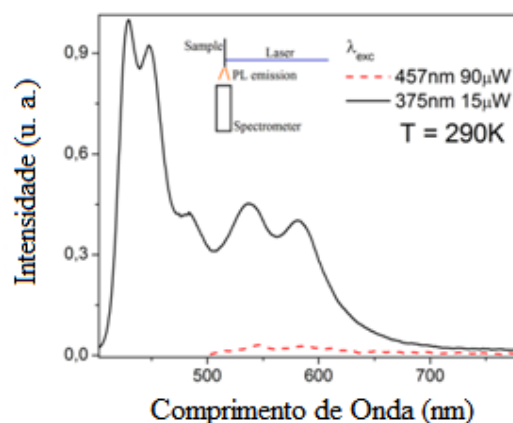


Figura 36 – Fotoluminescência da blenda PDHF-ECZ:PTDP a 90° com duas linhas laser, a 375nm e a 457,9nm.

Uma nova banda, centrada em 580nm, é observada no espectro de PL com a geometria de 90° para a blenda. Esta banda é interpretada como provindo da emissão dos domínios de PTDP incrustados na matriz de PDHF-ECZ. A espessura do filme de blenda, obtida da análise das medidas de elipsometria, é da ordem de 16nm. Esse filme de blenda com domínios de PTDP aleatoriamente espalhados na matriz de PDHF-ECZ tem um índice de refração médio maior do que o substrato de vidro e obviamente, maior do que o índice de refração do ar. Portanto, o filme de blenda também constituiria um sistema de guia de ondas. Entretanto, a aleatoriedade nas posições dos domínios de PTDP e os diferentes índices de refração destes com relação ao da matriz de PDHF-ECZ, deve resultar em um meio não uniforme e espalhador da luz emitida, Devido à pouca espessura do filme de blenda e à variação aleatória do índice de refração do meio não há condições de haver um modo estritamente guiado confinado nesta estrutura. É, portanto, esperado que a luz emitida pela borda da blenda apresentasse muito mais perdas do que o sistema de bicamadas o que, por conseguinte, explica a menor intensidade relativa das bandas de exciplex em 540nm e da banda em 580nm que consideramos vir da emissão dos domínios de PTDP.

3.1.2 Fotoluminescência Resolvida no Tempo

Como forma de melhor caracterizar os processos intermoleculares observados nas medidas de PL fizemos uso das medidas de fotoluminescência com resolução temporal. Na Tabela 2 são apresentados os resultados temporais experimentais juntamente com os parâmetros de ajustes, sendo que esses ajustes foram feitos através das Equações 10 e 11, apresentadas abaixo.

Tabela 2 - Parâmetros usados nos ajustes dos decaimentos temporais das amostras de PDHF-ECZ, PTDP, Bicamada de PTDP/PDHF-ECZ a 45° e 90° e a Blenda de PDHF-ECZ:PTDP 5%. Os tempos médios calculados através da Eq. (11) são mostrados ao final das colunas para cada caso específico.

Single PDHF-ECZ film ($\lambda_{Ems} = 420\text{ nm}$)		
$I_1 = 0.95 \quad \tau_1 = 50\text{ ps}$		
$I_2 = 0.05 \quad \tau_2 = 204\text{ ps}$		
$\bar{\tau} = 77\text{ ps}$		
Single PTDP film ($\lambda_{Ems} = 580\text{ nm}$)		
$I_1 = 0.81 \quad \tau_1 = 13\text{ ps}$		
$I_2 = 0.17 \quad \tau_2 = 77\text{ ps}$		
$I_3 = 0.02 \quad \tau_3 = 674\text{ ps}$		
$\bar{\tau} = 276\text{ ps}$		
PDHF-ECZ:PTDP Blend (45° geometry)		
$\lambda_{Ems} = 420\text{ nm}$	$\lambda_{Ems} = 550\text{ nm}$	$\lambda_{Ems} = 580\text{ nm}$
$I_1 = 0.63 \quad \tau_1 = 17\text{ ps}$	$I_1 = 0.64 \quad \tau_1 = 27\text{ ps}$	$I_1 = 0.61 \quad \tau_1 = 32\text{ ps}$
$I_2 = 0.32 \quad \tau_2 = 131\text{ ps}$	$I_2 = 0.32 \quad \tau_2 = 154\text{ ps}$	$I_2 = 0.34 \quad \tau_2 = 166\text{ ps}$
$I_3 = 0.05 \quad \tau_3 = 424\text{ ps}$	$I_3 = 0.04 \quad \tau_3 = 645\text{ ps}$	$I_3 = 0.05 \quad \tau_3 = 705\text{ ps}$
$\bar{\tau} = 195\text{ ps}$	$\bar{\tau} = 280\text{ ps}$	$\bar{\tau} = 322\text{ ps}$
PDHF-ECZ/PTDP Bilayer (45° geometry)		
$\lambda_{Ems} = 420\text{ nm}$	$\lambda_{Ems} = 550\text{ nm}$	$\lambda_{Ems} = 580\text{ nm}$
$I_1 = 0.86 \quad \tau_1 = 1\text{ ps}$	$I_1 = 0.27 \quad \tau_1 = 10\text{ ps}$	$I_1 = 0.22 \quad \tau_1 = 27\text{ ps}$
$I_2 = 0.13 \quad \tau_2 = 30\text{ ps}$	$I_2 = 0.54 \quad \tau_2 = 368\text{ ps}$	$I_2 = 0.33 \quad \tau_2 = 242\text{ ps}$
$I_3 = 0.01 \quad \tau_3 = 200\text{ ps}$	$I_3 = 0.19 \quad \tau_3 = 1510\text{ ps}$	$I_3 = 0.45 \quad \tau_3 = 1318\text{ ps}$
$\bar{\tau} = 52\text{ ps}$	$\bar{\tau} = 1010\text{ ps}$	$\bar{\tau} = 1020\text{ ps}$
PDHF-ECZ/PTDP Bilayer (90° geometry)		
$\lambda_{Ems} = 420\text{ nm}$	$\lambda_{Ems} = 610\text{ nm}$	
$I_1 = 0.81 \quad \tau_1 = 16\text{ ps}$	$I_1 = 0.73 \quad \tau_1 = 16\text{ ps}$	
$I_2 = 0.19 \quad \tau_2 = 74\text{ ps}$	$I_2 = 0.19 \quad \tau_2 = 243\text{ ps}$	
	$I_3 = 0.08 \quad \tau_3 = 1265\text{ ps}$	
$\bar{\tau} = 41\text{ ps}$	$\bar{\tau} = 1160\text{ ps}$	

Todas as curvas de decaimento temporal foram analisadas como soma de funções exponenciais, conforme a expressão abaixo:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n I_i e^{-\left(\frac{t}{\tau_i}\right)}, \quad n \leq 3. \quad (10)$$

Os tempos médios dos decaimentos, também incluídos na Tabela 2, foram obtidos através da equação abaixo:

$$\bar{\tau} = \frac{\sum I_i \tau_i^2}{\sum I_i \tau_i}. \quad (11)$$

A Figura 37 apresenta as curvas de decaimento temporal obtidas pela técnica de TCSPC (Time Correlated Single Photon Counting) para o filme individual do polímero doador de PDHF-ECZ, para a bicamada PTDP/PDHF-ECZ, e para a blenda PTDP:PDHF-ECZ, utilizando-se a geometria de coleta a 45°. A curva de decaimento

para a bicamada PTDP/PDHF-ECZ, utilizando-se a geometria de coleta a 90° também é mostrada. As curvas experimentais de decaimento (pontos representados por diferentes formas geométricas na Figura 37) foram analisadas tomando-se como referência a curva de decaimento do PDHF-ECZ puro. A curva pontilhada é a curva de resposta do sistema, sua largura a meia altura (~ 23 ps) representa a resolução temporal do aparato utilizado. As curvas de ajuste dos decaimentos da Figura 37 foram todas obtidas pela soma de exponenciais (Eq. 10). Os respectivos tempos de decaimento e amplitudes relativas estão mostrados na Tabela 2.

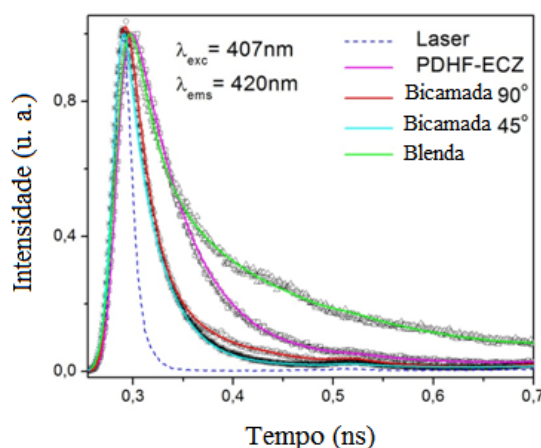


Figura 37 – Curvas de decaimento temporal para um comprimento de onda de emissão em 420nm, normalizadas, correspondentes ao filme de PDHF-ECZ (rosa), à Bicamada a 90° (vermelho), à Bicamada a 45° (azul) e à Blenda a 45° (verde). A curva pontilhada corresponde à curva de decaimento do laser, em 407nm; sua largura a meia altura indica a resolução temporal (~ 23 ps) do aparato de medida.

Observamos decaimentos mais abruptos para $\lambda_{\text{ems}} = 420$ nm, em ambas as geometrias de excitação para a bicamada sequencial (curvas em azul claro e vermelho na Figura 37), comparados com o decaimento do filme de PDHF-ECZ puro, indicando que na bicamada, para as duas geometrias de coleta, os éxcitons de PDHF-ECZ são extintos para a então formação dos estados exciplex. Para a blenda PDHF-ECZ:PTDP a curva de decaimento para $\lambda_{\text{ems}} = 420$ nm (curva em cor verde na Figura 37) tem um comportamento similar ao do filme de PDHF-ECZ puro até um tempo $t \leq 0,35$ ns. Essa semelhança inicial com o decaimento do PDHF-ECZ deve-se à blenda ser composta majoritariamente pela matriz de PDHF-ECZ. Contudo, para tempos $t \geq 0,35$ ns, a curva de decaimento da blenda passa a ter uma delongação mais proeminente, implicando numa contribuição da componente de maior tempo de vida do exciplex. Este comportamento temporal corrobora com o espectro de emissão bem mais alargado (ver

Figura 31) do pico de exciplex, sobrepondo-se ao pico de emissão dos éxcitons doadores de PDHF-ECZ em 420nm.

A Figura 38 apresenta os decaimentos temporais experimentais da bicamada (curva de ajuste na cor verde) e da blenda (curva de ajuste na cor vermelha) para o comprimento de onda de emissão em $\lambda_{\text{ems}} = 550\text{nm}$, o que corresponde ao pico da emissão da banda do exciplex. As curvas de ajuste dos decaimentos da Figura 38 foram obtidas pela soma de exponenciais (Eq. 10). Os respectivos tempos de decaimento e amplitudes relativas estão mostrados na Tabela 2.

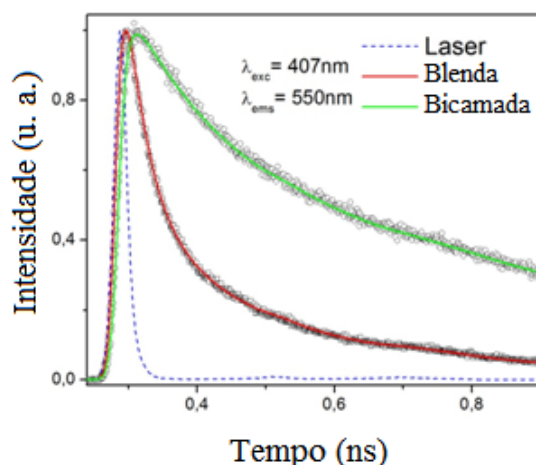


Figura 38 – Curvas de decaimento temporal para um comprimento de onda de emissão em 550nm, normalizadas, correspondentes à bicamada (curva de ajuste em verde) e blenda (curva de ajuste em vermelho) para uma geometria de coleta a 45°. A curva pontilhada corresponde à curva de decaimento do laser, em 407nm; sua largura a meia altura indica a resolução temporal (~23ps) do aparato de medida.

A curva de decaimento para a bicamada sequencial de PTDP/PDHF-ECZ (curva de ajuste em verde na Figura 38) mostra-se bem mais alongada que a curva de decaimento da blenda. Decaimentos longos implicam em recombinações ópticas com tempos de vida longos. Como esperado, interpretamos esse decaimento longo da bicamada para $\lambda_{\text{Ems}} = 550\text{nm}$ (pico da banda de exciplex) aos tempos de recombinação dos estados exciplex, uma vez que os resultados de PL no estado estacionário em função da temperatura também favorecem essa associação.

Para a curva de decaimento da blenda PDHF-ECZ:PTDP (curva de ajuste em vermelho na Figura 38), devido à diminuição mais acentuada da intensidade de emissão em função do tempo, pressupõe recombinações ópticas com tempos de vida relativamente mais curtos.

Se olharmos para o espectro de emissão da blenda (Figura 33), à temperatura ambiente, veremos que o comprimento de onda $\lambda_{\text{Ems}} = 550\text{nm}$ corresponde a uma posição próxima ao pico que interpretamos ser da formação de exciplex na blenda. Entretanto, o pico de emissão do exciplex na blenda é menos resolvido do que o que observamos na estrutura da bicamada (Figura 32). Para a blenda a emissão do exciplex está bastante mesclada com a emissão do próprio PTDP. Note também que os tempos médios de decaimento da blenda em $\lambda_{\text{Ems}} = 550\text{nm}$ e do PTDP (ver Tabela 2) são muito similares. Assim, interpretamos os tempos de decaimento em $\lambda_{\text{Ems}} = 550\text{nm}$ para a blenda, como sendo devido à formação do exciplex mas com forte contribuição do decaimento devido à recombinação das moléculas dentro dos domínios e PTDP.

A Figura 39 apresenta os decaimentos temporais na bicamada para uma geometria de coleta a 45° (em $\lambda_{\text{Ems}} = 580\text{nm}$, curva de ajuste na cor laranja), para uma geometria de coleta a 90° (em $\lambda_{\text{Ems}} = 610\text{nm}$, curva de ajuste na cor azul-clara) e na blenda para uma geometria de coleta a 45° (em $\lambda_{\text{Ems}} = 580\text{nm}$, curva de ajuste na cor verde). Como decaimento de referência usou-se o do PTDP puro (em $\lambda_{\text{Ems}} = 580\text{nm}$, e curva de ajuste na cor vermelha). As curvas de ajuste dos decaimentos da Figura 39 foram igualmente obtidas pela soma de exponenciais (Eq. 10). Os respectivos tempos de decaimento e amplitudes relativas estão mostrados na Tabela 2.

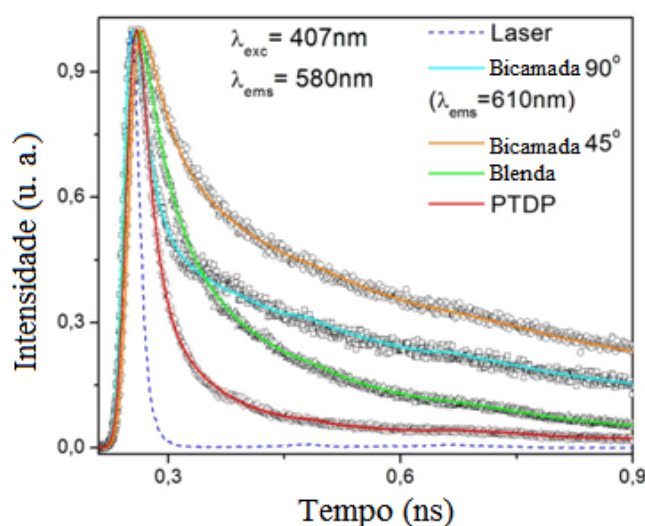


Figura 39 – Curvas experimentais dos decaimentos temporais e seus respectivos ajustes, normalizados, para a bicamada para uma geometria de coleta a 45° (em $\lambda_{\text{Ems}} = 580\text{nm}$, curva de ajuste na cor laranja), para a bicamada para uma geometria de coleta a 90° (em $\lambda_{\text{Ems}} = 610\text{nm}$, curva de ajuste na cor azul-clara) e, na blenda para uma geometria de coleta a 45° (em $\lambda_{\text{Ems}} = 580\text{nm}$, curva de ajuste na cor verde). Como decaimento de referência usaremos o do PTDP puro (em $\lambda_{\text{Ems}} = 580\text{nm}$, curva de ajuste na cor vermelha).

Note que o espectro de emissão de estado estacionário da bicamada sequencial PDHF-ECZ/PTDP para a geometria de excitação à 90° (Figura 35) apresenta uma banda bem delineada, de aspecto Gaussiano, com seu pico centrado em $\lambda_{\text{Ems}} = 610\text{nm}$. A curva de decaimento temporal para a bicamada sequencial PDHF-ECZ/PTDP nesse caso (curva de ajuste na cor azul-claro da Figura 39) apresenta inicialmente o mesmo decaimento temporal do PTDP puro (curva de ajuste na cor vermelha da Figura 39). Considerando-se a geometria de coleta à 90° , e sendo o índice de refração do PTDP maior, como discutido anteriormente, a luz emitida entorno de $\lambda_{\text{Ems}} = 610\text{nm}$, dentro da região de emissão do PTDP, teria inicialmente uma contribuição da camada de PTDP. Ocorre, no entanto, um desvio relativamente abrupto para um comportamento temporal de caráter mais longo, e bastante paralelo ao decaimento da bicamada sequencial PTDP/PDF-ECZ com geometria de coleta a 45° obtido na condição de $\lambda_{\text{Ems}} = 580\text{nm}$ (curva de ajuste na cor laranja da Figura 39). Essa parte de caráter temporal mais longo na curva de decaimento, similarmente ao que ocorre na bicamada sequencial PTDP/PDF-ECZ com geometria de coleta a 45° é interpretado pela contribuição da emissão do exciplex, cujo tempo de vida é relativamente mais longo que os tempos de vida dos polímeros componentes da bicamada. Esse resultado aponta para um esclarecimento melhor da emissão em 610nm , ou seja, esta banda estaria correlacionada à emissões de estados exciplex diferenciados, induzidos pela geometria a 90° , e formados possivelmente pela interação do aceitador PTDP com as diferentes subunidades de polifluoreno e/ou carbazol que compõe o polímero doador.

Os tempos de vida (ver Tabela 2) advindos dos ajustes multi-exponenciais das curvas de decaimentos experimentais da Blenda PTDP:PDHF-ECZ, para os comprimentos de emissão $\lambda_{\text{Ems}} = 420\text{nm}$ (curva de ajuste na cor verde da Figura 37), $\lambda_{\text{Ems}} = 550\text{nm}$ (curva de ajuste na cor vermelha da Figura 38) e $\lambda_{\text{Ems}} = 580\text{nm}$ (curva de ajuste na cor laranja da Figura 39) correspondem a tempos de vida relativamente curtos, apesar de esperarmos o contrário, uma vez que detectamos um pico de emissão relativo à formação de exciplexes (Figura 33). Muito provavelmente, tempos longos, ligados às recombinações dos estados exciplex, não foram observados nos decaimentos da blenda devido à mesclagem mais efetiva da banda dos exciplexes com a própria banda de emissão do aceitador PTDP, resultando numa contribuição menor destes. O fato de termos observado uma menor intensidade relativa e maior largura a meia-altura da banda de exciplex na emissão da blenda (Figura 33) fortalece em parte essa explicação.

3.2 Série Polímero/Oligômero TPT (MS068/MS025)

3.2.1 Fotoluminescência no Estado Estacionário

Os espectros de absorção UV-vis para caracterizar o polímero MS068, o oligômero MS025, a bicamada sequencial MS068/MS025, com camada de separação de 5nm de LiF, e a blenda MS025:MS068, inéditos na literatura, são mostrados na Figura 40 abaixo.

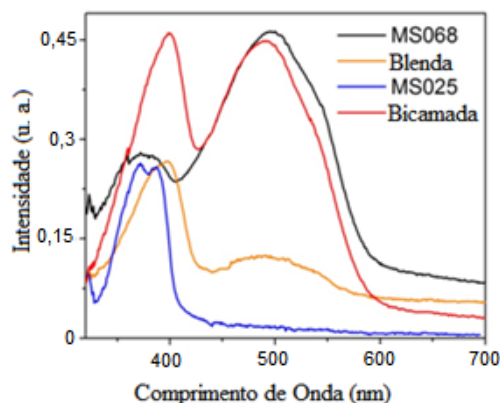


Figura 40 – Espectros de absorção a temperatura ambiente do oligômero MS025 (curva em azul), do polímero MS068 (curva em preto), da bicamada MS068/MS025 (curva em vermelho), com camada de separação de 5nm de LiF. e blenda MS025:MS068 (curva em laranja).

O polímero puro e o oligômero são derivados do mesmo monômero de dialcoxi-fenileno, cuja a banda centrada em 390nm, presente em todas as amostras, é devido à absorção dele. A banda que aparece centrada em 490nm é a assinatura dos polímeros MS068 dada pelo processo de polimerização do monômero, formando um gap de menor energia do que o oligômero. Para o oligômero MS025 não temos essa banda porque o numero de repetições não é suficiente para abrir novos níveis de energia na cadeia principal.

As amostras de blenda MS025:MS068 e de bicamada sequencial MS025/MS068, com uma camada espaçadora de 5nm de LiF, não apresentam nenhuma nova banda de absorção. Os espectros são formados pela soma das intensidades de absorção dos polímeros componentes, respeitando as devidas proporções. A solução do blenda possui 5% em volume do polímero MS068. O numero limitado de domínios de MS068 na blenda faz com que sua intensidade de absorção diminua. A maior absorção do MS068 na bicamada advém da presença de uma camada bem formada de MS068 na estrutura. A soma simples dos sinais de absorção, tanto na blenda como na bicamada, significa que não houve nenhuma modificação da estrutura química dos polímeros.

Para melhor analisar os efeitos da transferência de energia na blenda e na bicamada foram feitas medidas de fotoluminescência com excitação via duas linhas laser confocais, uma em 375 nm para excitar somente o oligômero doador MS025, cuja banda de absorção está próxima, e a outra em 457.9 nm, para excitar diretamente o polímero aceitador MS068. Esta linha corresponde ao máximo de absorção do polímero aceitador e não é absorvida pelo oligômero doador. Nas Figuras 41 e 42 as intensidades da emissão do aceitador, via excitação do doador, em 375 nm, é bem maior se comparadas às emissões excitando-se o polímero aceitador diretamente em 457.9 nm. Isso é uma consequência direta do efeito de transferência de energia doador-aceitador ocorrendo na bicamada sequencial e na blenda. Note, dentro das Figuras 41 e 42, que a potência do laser em 375 nm que excita o doador é bem menor que a potência do laser que excita diretamente o aceitador. As emissões diretas do aceitador (curvas em vermelho nas Figuras 41 e 42) têm de ser multiplicadas por um fator da ordem de 10 para serem visualmente comparáveis às curvas de emissão em preto. Isto mostra a efetividade do processo de transferência de energia para estes sistemas.

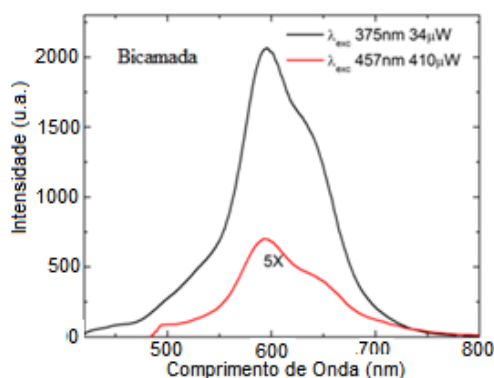


Figura 41 – Espectros de fotoluminescência da bicamada MS068/MS025 com excitação em 375 nm (curva em preto) e pela linha laser em 457.9 nm (curva em vermelho).

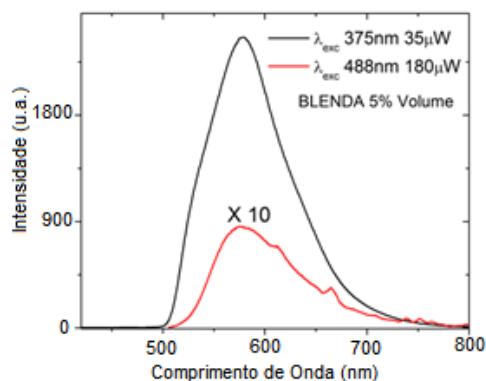


Figura 42 – Espectros de fotoluminescência da blenda MS068:MS025 com excitação em 375 nm (curva em preto) e pela linha laser em 488 nm (curva em vermelho).

Na emissão da bicamada e da blenda (curvas em preto nas Figuras 41 e 42, respectivamente) observamos a presença de uma banda próxima a 530 nm. Associamos a presença desta banda à emissão de estados exciplex em ambos os sistemas. No caso da blenda a emissão dos estados exciplex é relativamente mais intensa, contribuindo para um maior alargamento do pico de emissão do polímero aceitador. A maior presença de estados exciplex na blenda também faz com que o pico de emissão total do aceitador se desloque para menores comprimentos de onda (≈ 580 nm na Figura 42), comparado ao mesmo pico observado na bicamada que tem seu máximo entorno de 595 nm (Figura 41). Estes efeitos observados na emissão da blenda se devem provavelmente ao fato de que o polímero aceitador MS068 tenha uma boa dispersão na matriz do oligômero doador MS025, de forma a favorecer interações intermoleculares doador-aceitador, de curto alcance (menores que o comprimento médio de dissociação de éxcitons), necessárias para que haja a formação de estados exciplex. A interação do exciplex na bicamada é menos intensa porque se dá somente na interface polímero/LiF/oligômero.

Foram realizadas medidas de PL em função da temperatura na bicamada sequencial (Figura 43) e na blenda (Figura 44), para confirmar a origem da banda centrada em 530 nm como sendo devido a uma emissão de estados exciplex. Na Figura 43 mostramos a evolução dos espectros de PL para a bicamada, vemos claramente que ao diminuirmos a temperatura a contribuição da banda sobreposta centrada em 530 nm, evolui para a formação de uma banda bem definida, centrada em 580 nm. Com a diminuição da temperatura ela inicialmente aumenta sua intensidade e torna-se bem mais definida, entretanto, começa a decrescer para temperaturas menores que 167K. Este comportamento está bem descrito no gráfico inserido dentro da Figura 43, onde vemos a intensidade total integrada da emissão em função do inverso da temperatura. Podemos notar o aumento inicial da intensidade, seu decréscimo, e um posterior aumento a temperaturas mais baixas. O decréscimo, caracterizado visualmente na evolução dos espectros de PL, é explicado pelo fato de estados exciplex necessitarem de uma energia térmica para sua formação. Há também a necessidade de uma energia térmica para ocorrer a migração de éxcitons doadores até os sítios aceitadores. Com a diminuição gradativa da temperatura a energia térmica do sistema diminui e conseqüentemente a intensidade da banda exciplex. No entanto, essa banda permanece bem definida espectralmente. O aumento posterior da intensidade total da emissão, para temperaturas menores, se deve à diminuição do espalhamento térmico dos éxcitons para

centros não radiativos e/ou defeitos, e, portanto, aumentando a probabilidade deles recombinarem emitindo luz.

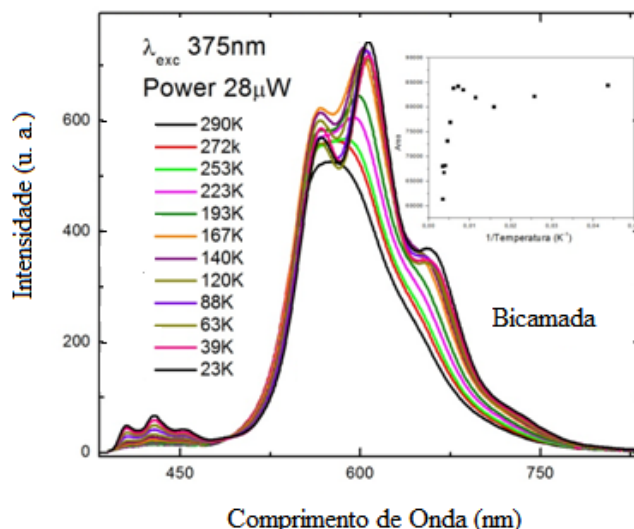


Figura 43 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para a bicamada MS068/MS025 com camada de separação de 5nm de LiF.

Na bicamada sequencial MS025/MS068, mesmo contendo uma camada de separação de 5 nm de LiF, ocorre, além da transferência de energia, a emissão de estados excíplex. Isto pode ser explicado pela rugosidade da interface, uma vez que o solvente utilizado na solução do oligômero MS025 e do polímero MS068 foi o álcool isopropílico, que ao evaporar mais lentamente que os solventes orgânicos em geral, deixa a superfície menos uniforme e também permite que a solução para espalhamento da camada superior dissolva o filme polimérico inferior já formado. Ou seja, ao fazermos a deposição da solução do oligômero doador sobre a camada do aceitador, anteriormente recoberta pela camada de LiF, esta se espalha sobre uma superfície já irregular e que será ainda mais atacada pelo fato do álcool isopropílico penetrar pelas falhas da superfície do filme de LiF, até alcançar e atacar a camada polimérica inferior, e juntamente com o álcool está presente o oligômero dissolvido. Esta condição de interface favorece a formação de estados excíplex, pois possibilita uma maior interação doador/aceitador de curto alcance.

Na blenda, as somas das Gaussianas das bandas de excíplex e de emissão do aceitador formam uma só banda. Mesmo diminuindo a temperatura não há como separá-las espectralmente, como podemos observar na Figura 44, e, portanto, não há como distinguir a esperada diminuição da intensidade da banda de excíplex com a diminuição da temperatura. Entretanto, a intensidade total diminui para temperaturas menores que

182 K e os espectros tornam-se mais definidos, o que indica uma diminuição da banda de excíplex.

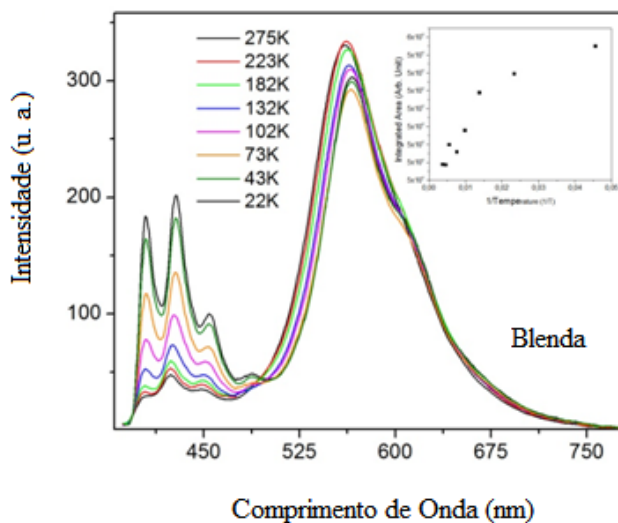


Figura 44 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para a blenda MS068:MS025. O gráfico da curva da área integrada em função do inverso da temperatura, inserido na figura, foi obtido considerando-se somente a banda de emissão conjunta dos estados de excíplex e do aceitador (comprimentos de onda ≥ 500 nm).

As evoluções dos espectros de PL com a diminuição da temperatura dos filmes do polímero MS068 puro e do oligômero MS025 puro estão mostradas, respectivamente nas Figuras 45 e 46.

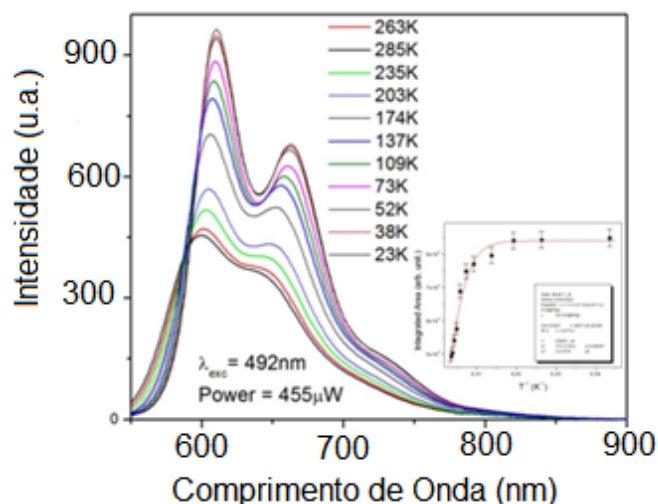


Figura 45 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para o polímero MS068. O gráfico da intensidade integrada versus o inverso da temperatura encontra-se inserido na figura.

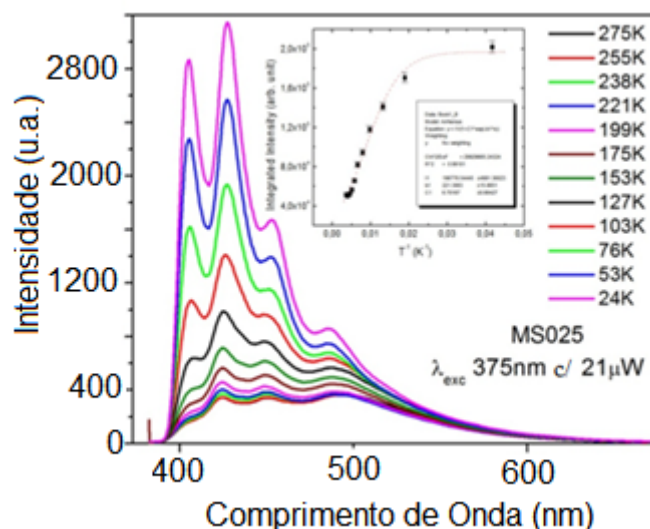


Figura 46 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para o oligômero MS025. O gráfico da intensidade integrada versus o inverso da temperatura encontra-se inserido.

O polímero e o oligômero apresentam um aumento monotônico na intensidade de emissão com a diminuição da temperatura. Sua maior taxa de recombinação radiativa com a diminuição da temperatura é devido à diminuição da energia térmica do sistema, que tem como consequência a diminuição da probabilidade dos portadores migrarem para centros não radiativos ou serem capturados por defeitos estruturais.

Os gráficos da intensidade integrada em função do inverso da temperatura, mostrados nas inserções das Figuras 45 e 46, são conhecidos como gráficos de Arrhenius. Os ajustes das curvas de Arrhenius foram feitos a partir da expressão,

$$I(T) = I/[1 + C\exp(-E_a/KT)] \quad (12)$$

onde I é a intensidade a temperaturas muito baixas, K é a constante de Boltzman, C é uma constante inversamente proporcional à velocidade de saturação da intensidade de emissão e depende das características morfológicas do polímero. E_a é a energia de ativação térmica do sistema, energia essa que especifica a barreira de energia que liga o portador à molécula e será dependente de sua conformação estrutural. De maneira geral, a expressão de Arrhenius aumenta monotonicamente com o inverso da temperatura até alcançar uma região de saturação da intensidade. Para os filmes do polímero MS068 e do oligômero MS025 obtivemos: $E_a = 221$ meV e $E_a = 372$ meV, respectivamente. Observa-se que o ajuste teórico das curvas de Intensidade em função do inverso da

temperatura, via a expressão de Arrhenius (inserções nas Figuras 45 e 46), é bem apropriado. No entanto, falha para o caso da bicamada MS068/MS025 (ver a curva de intensidade integrada em função do inverso da temperatura inserida na Figura 43), por não levar em consideração a ocorrência da formação de estados exciplex, que são provenientes de interações dependentes da temperatura.

De maneira geral, a não observação de um ajuste perfeito dos dados de intensidade integrada em função do inverso da temperatura por uma curva de Arrhenius implicará que o sistema polimérico apresenta efeitos adicionais aos usuais efeitos de agitação térmica das moléculas e perdas por fônons na rede polimérica.

3.3 Eficiência Quântica de Fotoluminescência

As medidas de eficiência quântica de emissão foram realizadas utilizando-se uma esfera integradora da marca LabSphere. As amostras foram excitadas para seus respectivos comprimentos de onda correspondendo aos máximos de suas absorções.

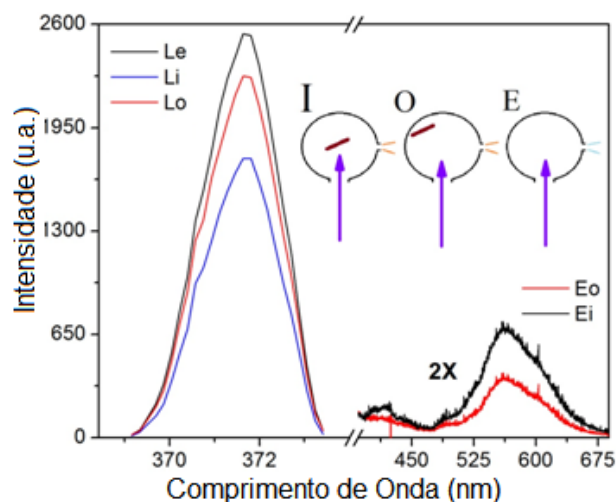


Figura 47 – Espectros de emissão do laser e da blenda MS025:MS068 obtidos nas condições de iluminação I, O e E dentro da esfera integradora, conforme esquema inserido na figura, para se efetuar o cálculo de eficiência quântica de emissão.

A eficiência quântica de emissão é um valor que representa a razão de fótons absorvidos pela amostra pelos fótons que posteriormente recombinam radiativamente.

Os índices I, O e E na inserção da Figura 47 representam a posição da amostra dentro da esfera integradora em relação ao feixe de laser. Em I, o laser incide diretamente sobre a amostra, Em O, o laser que excita a amostra é secundário,

proveniente de uma reflexão interna na esfera integradora; em E, medimos o espectro de emissão do laser com a esfera vazia. De I temos a emissão direta da amostra, E_i, e de O a emissão secundária E_o da amostra para posterior correção, conforme rege a equação da Eficiência Quântica (η) dada abaixo.

$$\eta = \frac{E_i - (1-A)E_o}{A L_e} \quad , \quad (13)$$

Onde a absorção A é dada por,

$$A = \frac{L_o - L_i}{L_o} \quad , \quad (14)$$

sendo E_i, E_o, L_i, L_o e L_e as áreas integradas dos respectivos espectros mostrados na Figura 47.

Tabela 3 - Eficiências Quânticas de Fotoluminescência dos filmes estudados.

Filme	Eficiência quântica(η)
PDHF-ECZ	17,34%
PTDP	0,2%
Bicamada PTDP/PDHF-ECZ	6,35%
Blenda PTDP/PDHF-ECZ	7,54%
MS025	7,68%
MS068	1,34%
Bicamada MS025/MS068	6,84%
Blenda MS025/MS068	20,12%

Para a série de amostras PDHF-ECZ e PTDP temos um decréscimo na eficiência quântica para a blenda e a bicamada devido à baixa eficiência quântica do PTDP em relação ao polímero doador puro o PDHF-ECZ (Tabela 3).

Para a série MS025/MS068, o oligômero puro é mais eficiente que o polímero (Tabela 3), mesmo ambos sendo derivados do mesmo monômero.^[14] Pelo fato do polímero passar por mais um processo, a polimerização, esta aumenta relativamente o número de defeitos, e portanto, passa a ter uma taxa maior de emissão não-radiativa, diminuindo a eficiência quântica. A bicamada sequencial MS025/MS068 tem uma eficiência igual ao do oligômero, o que é esperado já que a transferência de energia e a formação do exciplex contribuem efetivamente para isto. O que é muito interessante é a emissão da blenda MS025:MS068, que apresenta uma eficiência muito acima da dos polímeros puros. Essa medida foi realizada varias vezes para sua confirmação em três

amostras idênticas. Esse aumento é dado pelo fato do oligômero agir como um espaçante entre as cadeias do polímero e então inibe as perdas por formação agregados no polímero, como se o polímero estivesse em solução, além de o oligômero contribuir com transferência de energia e de carga ao polímero.

3.4 Caracterização elétrica das células solares: Resultados e Discussões

As células solares orgânicas são compostas pela camada ativa polimérica, que absorve a luz incidente e cria os pares elétron-buracos, com camadas de materiais doadores e receptores de elétrons adjacentes à sua direita e à sua esquerda, com funções similares às das junções P-N de semicondutores nas células solares inorgânicas.

Diferentemente dos materiais inorgânicos cristalinos, os quais têm a energia de ligação excitônica da ordem de alguns meVs, a energia de ligação dos éxcitons nos polímeros conjugados é, em geral, da ordem de eVs.

Usamos um filme de TiO_2 como camada receptora de elétrons, e um filme de PEDOT-PSS como camada receptora de buracos. Essas duas camadas constituem os eletrólitos do dispositivo. Após excitação luminosa e quebra do éxciton os elétrons excitados migram pelo volume da camada ativa até a interface polímero/ TiO_2 , os buracos migram pelo volume até a interface polímero/PEDOT-PSS. Isto constitui a geração de fotocorrente. Se, entretanto, as mobilidades desses portadores de cargas não forem suficientes, partes destes não serão recolhidas pelos contatos e irão se recombinar ou continuarão no cerne do dispositivo, criando em última instância, um potencial elétrico inverso ao da célula. Isto acarreta, por sua vez, um desequilíbrio na mobilidade dos elétrons e dos buracos viajantes, diminuindo o efeito fotovoltaico do dispositivo.

Os eletrólitos tem papel fundamental na construção de uma célula solar. É por meio da diferença de afinidade eletrônica entre eles e o polímero, que ocorre a dissociação dos éxcitons, sobretudo na interface eletrólito/polímero, onde uma barreira de potencial é criada e onde o campo elétrico é mais intenso. A escolha dos eletrólitos e suas propriedades morfológicas irão, portanto, restringir a eficiência desses dispositivos poliméricos.

O intuito do nosso trabalho é estudar o efeito fotovoltaico utilizando os polímeros da classe dos dialcoxi-fenilenos e o PDHF-ECZ. As amostras foram produzidas utilizando-se parâmetros convencionais de células solares poliméricas, otimizadas conforme características encontradas na literatura, em relação às condições

do spinner^[9], espessura do filme^[11], solvente da solução polimérica^[10], tratamento térmico para annealing do filme^[12, 19] e concentração entre doador-aceitador da blenda polimérica.^[12]

Apresentaremos os resultados das medidas elétricas obtidos para as células produzidas com filmes finos dos polímeros PTDP e/ou PDHF-ECZ, ambos em solução de THF. Sempre contendo os eletrólitos TiO₂ na fase cristalina anatase e o PEDOT-PSS, ambos em filmes finos.

O diagrama de bandas dos materiais utilizados e a composição de camadas da célula solar são mostrados, respectivamente, nas Figuras 48-a e 48-b abaixo.

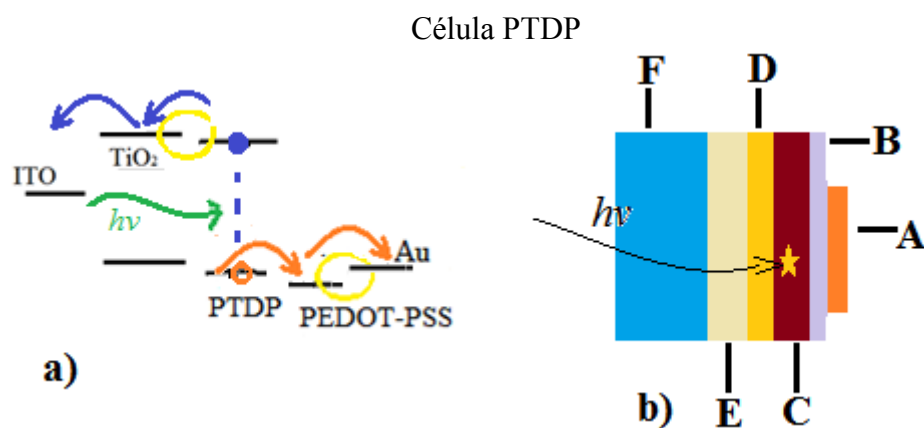


Figura 48 – a) Diagrama de bandas dos materiais empregados na construção de uma fotocélula de filme fino de PTDP. O círculo amarelo indica a possibilidade de haver um acúmulo de portadores de cargas na interface PEDOT-PSS/Au, criando um potencial contrário ao potencial da célula. b) Vista lateral das camadas do dispositivo. A-contato elétrico superior de Au, B-camada de PEDOT-PSS, C-PTDP, D-TiO₂, E-ITO, F-substrato de vidro.

A luz incide através das camadas F, E, e D, excita a camada ativa em C, promovendo a geração dos éxcitons que estão orientados aleatoriamente no volume da camada ativa da fotocélula. Em seguida os éxcitons podem se recombinar ou se dissociar, com os elétrons e buracos gerados podendo se difundir pelo volume da célula para serem então coletados. Elétrons serão conduzidos pela camada de TiO₂ em D até o catodo de ITO em E. Os buracos por sua vez, serão conduzidos através de camada de PEDOT-PSS, $\phi=5,3$ eV,^[20] em B, que funciona como uma barreira para elétrons na interface polímero/PEDOT-PSS/Au, favorecendo o transporte dos buracos até o anodo de Au em A. Para uma melhor eficiência de conversão fotovoltaica foi utilizado anodo de Au ($\phi=5,1$ eV), por ter uma função trabalho maior do que a do Al ($\phi=4,08$ eV),

contribuindo para uma melhora na condução de buracos, diminuindo os elétrons confinados na interface polímero/metal.^[21]

O transporte dos portadores de carga não é efetivo por todo o volume da camada ativa. A difusão do éxciton, na maioria dos semicondutores orgânicos,^[22] é da ordem de 5-50 nm, relativamente menor que a camada ativa do dispositivo, que é da ordem de 70 nm no caso de uma monocamada, e de 110nm no caso de uma bicamada. Portanto, a fotocorrente gerada dentro da camada ativa não depende do potencial, mas sim essencialmente da cinética dos processos de transferência de carga na interface polímero/eletrólito.^[17, 23]

Na Figura 49 apresentamos as curvas de corrente x tensão no escuro (curva em preto) e sob iluminação (curva em vermelho) para uma estrutura de fotocélula com camada ativa de PTDP e eletrólitos de TiO₂ e PEDOT-PSS.

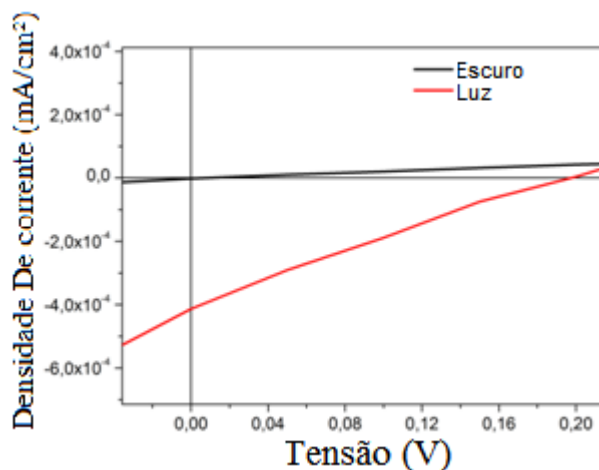


Figura 49 – Curvas de corrente versus tensão no escuro (curva em preto) e sob iluminação (curva em vermelho) de uma fotocélula com camada ativa de PTDP e eletrólitos de TiO₂ e de PEDOT-PSS.

A fotocorrente relativamente baixa deste dispositivo, $I_{sc} = 0,004$ mA, com $V_{oc} = 0,19$ V, foi interpretada devido à alta resistência na interface TiO₂/PTDP, causada pela baixa aderência do polímero ao TiO₂. Um ponto negativo na estrutura da fotocélula que certamente contribuiu para seu ineficiente desempenho é que o TiO₂ necessita de um tratamento térmico para transformá-lo na fase anatase. Esse tratamento térmico prejudica o ITO, aumentando sua resistência elétrica causando um acúmulo de elétrons na interface com o TiO₂.

Foi proposta uma nova estrutura de célula solar (ver Figura 50) com adição de uma camada de um oligômero que adere bem ao TiO₂ e uma nova camada ativa

composta por uma bicamada de PDHF-ECZ/PTDP no lugar da camada simples de PTDP, a mesma bicamada dos estudos ópticos apresentados anteriormente.

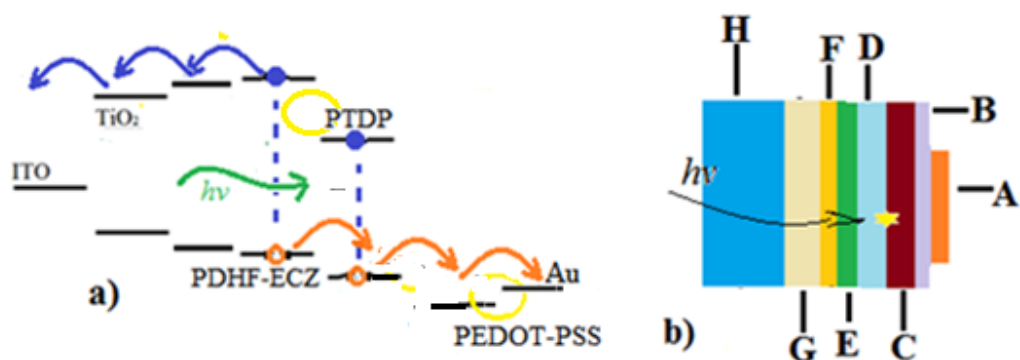


Figura 50 – a) Diagrama de bandas dos materiais empregados na construção da célula com camada ativa composta pela bicamada sequencial PDHF-ECZ/PTDP b) Vista lateral das camadas que compõe o dispositivo. A-contato elétrico superior de Au, B-camada de PEDOT-PSS, C-PTDP, D-PDHF-ECZ, E-Oligomero que adere bem ao TiO₂, F-TiO₂ anatase, G-ITO e H-substrato de vidro.

A bicamada PDHF-ECZ/PTDP tem um espectro de absorção composto pela soma das intensidades das camadas únicas dos polímeros puros (Figura 29) o que permite uma maior abrangência de absorção, um ponto positivo visto que mais éxcitons serão formados pela excitação tanto do PDHF-ECZ quanto do PTDP.

Com esta nova estrutura, poderemos evidenciar se os processos de transferência de energia e de carga (exciplex), observados opticamente na bicamada PDHF-ECZ/PTDP, serão efetivos nas características elétricas da fotocélula.

O TiO₂ tem caráter hidrofílico enquanto o polímero PTDP tem caráter hidrofóbico, logo há uma repulsão entre esses dois materiais. Por isso foi colocada uma camada de um oligômero, TPT, também derivado do Dialcoxi-fenileno, que adere bem ao TiO₂ devido às suas cadeias laterais especialmente desenvolvidas para esse fim. O oligômero TPT apresenta pouca eficiência quanto à fotoluminescência e não observamos nenhum efeito de transferência de energia e/ou de carga entre ele e a nova camada ativa composta pela bicamada de PDHF-ECZ/PTDP. Essa camada de TPT deve aumentar a mobilidade dos elétrons para o TiO₂.

As curvas características de corrente x tensão e de potência x tensão (Figuras 51 e 52, respectivamente), realizadas após essas mudanças na estrutura da fotocélula, apresentam formatos mais marcantes, bem característicos de células solares, com um potencial elétrico mais baixo para a retificação.

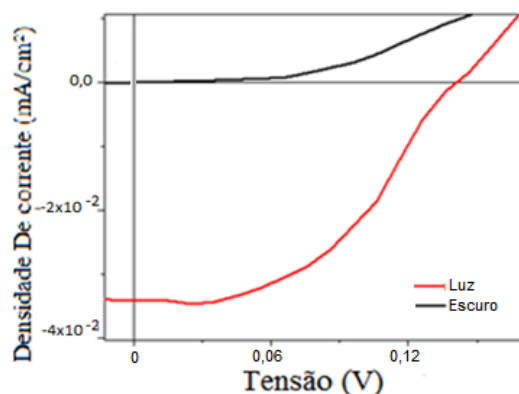


Figura 51 – Curvas de corrente versus tensão no escuro (curva em preto) e sob iluminação (curva em vermelho) da fotocélula com uma camada ativa composta pela bicamada sequencial de PDHF-ECZ/PTPD e eletrólitos de TiO_2/TPT e de PEDOT-PSS.

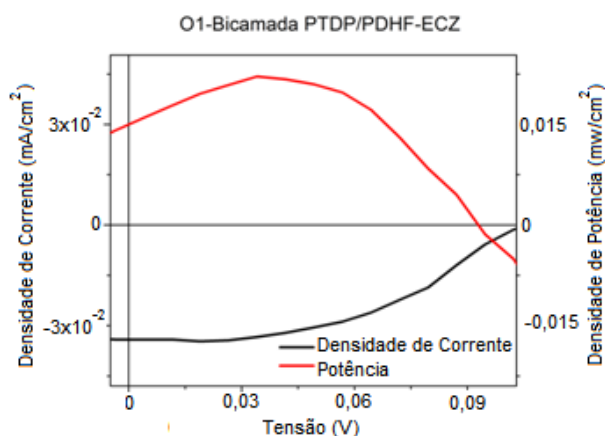


Figura 52 – Curvas de densidades de corrente (à esquerda) e de potência (à direita) versus tensão para a fotocélula com uma camada ativa composta pela bicamada sequencial de PDHF-ECZ/PTPD e eletrólitos de TiO_2/TPT e de PEDOT-PSS.

Temos agora condições de avaliar o Fator de Forma, FF, que indica o balanço dos portadores de cargas, ou a razão entre o transporte de elétrons e buracos. Apesar da melhora nas características elétricas há ainda diversos problemas relacionados, por exemplo, ao confinamento de portadores em determinadas regiões da estrutura multi-camada, diminuindo a eficiência de conversão, mas que podem ser melhorados ajustando-se as barreiras de potencial das camadas sequenciais permitindo assim a otimização da mobilidade de carga no volume. ^[24]

A corrente fotogerada por esse novo dispositivo é cerca de 10 vezes maior que a corrente fotogerada pela célula fotovoltaica anterior, da Figura 49.

Devido à formação dos estados excíplex, a bicamada PDHF-ECZ/PTDP apresenta uma fotoluminescência maior, mas não uma fotocorrente efetiva. Há uma

forte interação D*A ou A*D envolvendo cargas localizadas nas interfaces dos dois diferentes polímeros. Estes estados excíplex emitem posteriormente, e, conseqüentemente, diminuem o efeito de dissociação dos éxcitons. Em filmes finos poliméricos a estrutura não organizada contribui fortemente para esse processo. [26]

Na tentativa de se obter um dispositivo ainda mais eficiente na conversão fotovoltaica, realizamos uma segunda modificação na estrutura da fotocélula, substituir a bicamada PDHF-ECZ/PTDP por uma camada simples de PTDP. Isto evitaria a formação de estados excíplex. Mantivemos o oligômero que adere bem ao TiO₂. Um esquema do dispositivo e os níveis de energia dos materiais empregados na sua produção estão mostrados na Figura 53.

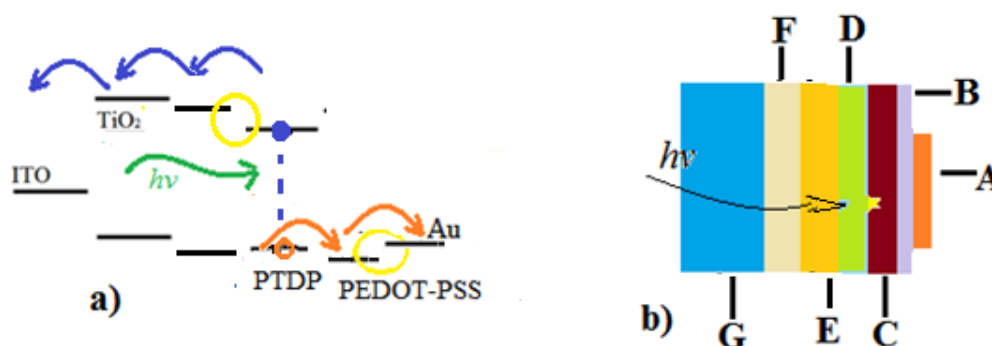


Figura 53 – a) Diagrama de bandas dos materiais empregados na construção da célula com camada ativa composta pela camada única de PTDP mas mantando a interface TiO₂/TPT b) Vista lateral das camadas que compõe o dispositivo. A-contato elétrico superior de Au, B-Camada de PEDOT-PSS, C-camada ativa de PTDP, D-Oligomero que adere bem ao TiO₂, E-TiO₂ anatase, F-ITO e G-substrato de vidro.

As Figuras 54 a 55 mostram as curvas elétricas características de duas dessas novas estruturas, fotocélula 1 e 2, construídas para efeito de comparação.

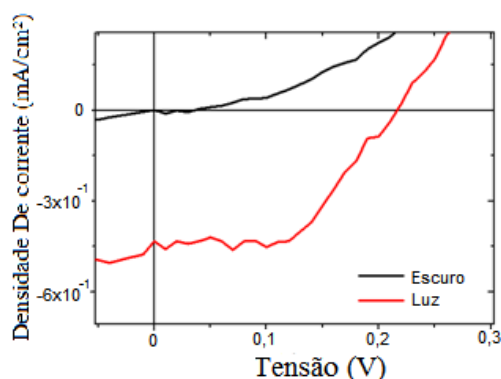


Figura 54 – Curvas de corrente versus tensão no escuro (curva em preto) e sob iluminação (curva em vermelho) da fotocélula 1 com uma camada ativa composta pela camada única de PTPD e eletrólitos de TiO₂/TPT e de PEDOT-PSS.

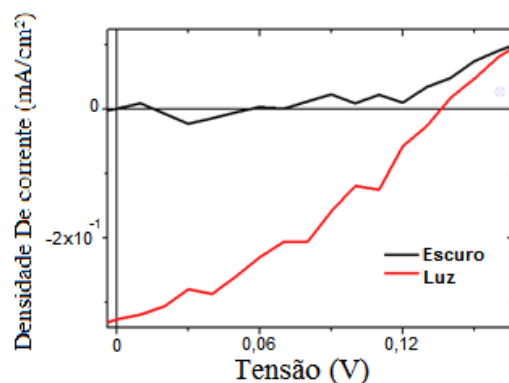


Figura 55 – Curvas de corrente versus tensão no escuro (curva em preto) e sob iluminação (curva em vermelho) da fotocélula 2 com uma camada ativa composta pela camada única de PTPD e eletrólitos de TiO_2/TPT e de PEDOT-PSS.

Nessa nova série de medidas temos os valores de $I_{sc} = 0,47\text{mA}/\text{cm}^2$ para a fotocélula 1 na Figura 54, e $I_{sc} = 0,33\text{mA}/\text{cm}^2$ para fotocélula 2 na Figura 55, que são cerca de 10 vezes maiores do que a corrente I_{sc} da fotocélula feita com uma bicamada PDHF-ECZ/PTDP.

Os valores de corrente ainda são baixos devido à resistência em série de todo o dispositivo ser muito elevada, compreendendo as interfaces dos filmes finos, a camada de TiO_2 , o aumento da resistência do ITO após o tratamento térmico que o substrato é submetido, até os contatos elétricos utilizados nas medidas. Temos ainda de considerar, que todo o processo de produção e caracterização das amostras não foi feito em atmosfera inerte.^[27] A pequena diferença entre as características elétricas da Fotocélula 1 e fotocélula 2 (Figuras 54 e 55) são principalmente devido à rugosidade e à não uniformidade da espessura do filme. Cerca de 70% das amostras fabricadas apresentaram algum problema quanto à resistência ou curvas características $I \times V$ ôhmicas.

O polímero PTDP tem uma eficiência de fotoluminescência muito baixa, como vimos na Tabela 3, e uma resistência interna relativamente menor do que a maioria dos polímeros comerciais. É baseada nessas características que nos propusemos a fabricar estruturas de fotocélulas contendo esse material. Há, entretanto, outros mecanismos, não radiativos principalmente, que competem com o processo de separação de cargas e geração da fotocorrente. Temos, por exemplo, sítios contendo impurezas, defeitos da rede e na interface, que funcionam como armadilhas para os portadores de carga, resultando num baixo valor da corrente fotogerada. Camadas

óxidas de passivação podem ser utilizadas para minimizar os efeitos de recombinações radiativas, e formação de defeitos nas superfícies de contato com os eletrodos.^[28]

A tensão de operação das fotocélulas 1 e 2 é cerca de $V_{oc}=0,21V$ e $V_{oc}=0,14V$, respectivamente (Figuras 54 e 55). Notamos isso pela tensão de compensação que é a tensão que o aparelho aplica para que a fotocorrente gerada seja nula, onde a linha vermelha, que representa a corrente, corta o eixo X do gráfico.

As potências dissipadas nas fotocélulas 1 e 2, curvas das Figuras 56 e 57, têm as mesmas características, os valores são baixos porque as tensões de operação dos dispositivos são baixas.

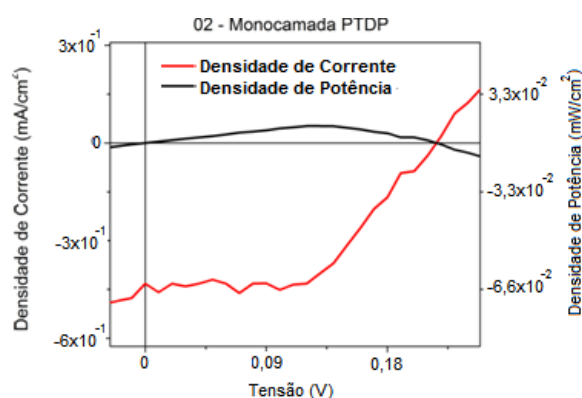


Figura 56 – Curvas de Corrente e de Potência versus tensão para a fotocélula 1 com camada ativa de PTDP e eletrólitos de TiO_2/TPT e de PEDOT-PSS.

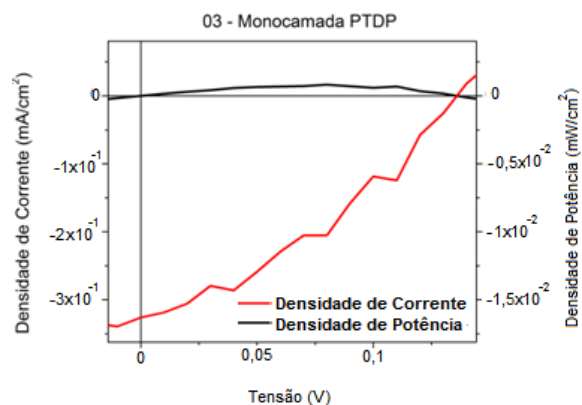


Figura 57 – Curvas de Corrente e de Potência versus tensão para a fotocélula 2 com camada ativa de PTDP e eletrólitos de TiO_2/TPT e de PEDOT-PSS.

As curvas de corrente nas Figuras 56 e 57, não são ideais, apresentam uma curvatura que é denominada como curva S, com a corrente de máxima potência (I_{mp}) não correspondendo à maior corrente I_{sc} fotogerada pela célula. Temos as correntes de máxima potência, $I_{mp}=0,30mA$ para a fotocélula 1 na Figura 56, e $I_{mp} = 0,15mA$ para a

fotocélula 2 na Figura 57. A I_{mp} da fotocélula 1 na Figura 56 é cerca de um terço menor que a I_{sc} , e quase duas vezes menor para a fotocélula 2 na Figura 57. Esse aspecto da curvatura em S do gráfico $I \times V$ será discutido a seguir onde será analisado as características das curvas $I \times V$.

A Tabela 4 apresenta os valores reais para o Fator de Forma (FF) e Eficiência na conversão (η) de acordo com as equações citadas anteriormente.

Tabela 4 - Valores do FF e η das células

Amostras (Camadas Ativas)	FF	$\eta(\%)$
PDHF-ECZ/PTDP	0,17	0,012
PTDP-01	0,48	0,067
PTDP-02	0,36	0,037

O Fator de Forma, como já dito, é uma grandeza que expressa quanto o polígono limitado pela curva $I \times V$ e pelos eixos cartesianos se aproxima de um retângulo. Quanto melhor esta aproximação, melhor será a qualidade e o rendimento da fotocélula. As amostras apresentam um baixo valor do FF, o que contribuiu para minimizar a eficiência dos dispositivos. Entre outros fatores já citados, a rápida deposição dos eletrodos de Au ocasionou áreas de contatos pouco uniformes numa superfície rugosa do filme polimérico. Superfícies rugosas podem gerar regiões de acúmulo de cargas, formando barreiras de potencial extras, o que afeta o formato da curva $I \times V$. Além do que, pode facilitar a degradação química dos materiais, diminuindo o tempo de vida do dispositivo e alterando a corrente.^[18] É interessante notar que o fator de forma FF da fotocélula com a camada ativa composta pela bicamada PDHF-ECZ/PTDP é menor que o FF das fotocélulas 1 e 2, com camadas ativas compostas com a camada única de PTDP. A explicação é igualmente dada pela formação de estados excíplex na bicamada.

Para uma melhor compreensão as curvas características $I \times V$ para as três células fotovoltaicas foram colocadas em um mesmo gráfico, Figura 58. Para a fotocélula 1 de PTDP com FF de 0,48 é como se ela tendesse a trabalhar nos pontos onde a tensão e a corrente, estão mais próximas dos valores máximos.

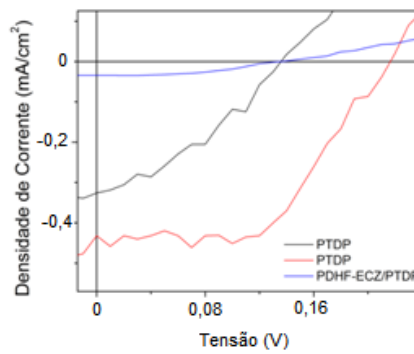


Figura 58 – Curvas de corrente versus tensão sob iluminação da fotocélula com camada ativa composta pela bicamada PDHF-ECZ/PTDP (curva em azul), e das fotocélulas 1 (curva em vermelho) e 2 (curva em preto).

As curvas IxV da fotocélula de bicamada PTDP/PDHF-ECZ (curva em azul) e da fotocélula 2 (curva em preto) apresentam praticamente a mesma tensão V_{oc} . As respectivas correntes são diferentes pois, como já discutido, a fotocélula de bicamada apresenta maiores problemas quanto à dissociação dos éxcitons devido à formação dos estados exciplex. No entanto terem uma V_{oc} comum significa que a interface PTDP/PDHF-ECZ não apresentou nenhum acúmulo de carga importante pois a tensão intrínseca do dispositivo depende principalmente das funções trabalho do nanodo e do catodo e do gap dos materiais.

As fotocélulas 1 e 2, contendo uma única camada de PTDP tem curvas IxV mais características de uma célula solar convencional, e fatores de forma FF mais elevados. Apresentaram certa reprodutibilidade, e marcaram um avanço na tentativa de melhorarmos as eficiências de conversão fotovoltaica que era parte dos objetivos desse trabalho. As curvas IxV da Figura 58 foram normalizadas e apresentadas na Figura 59.

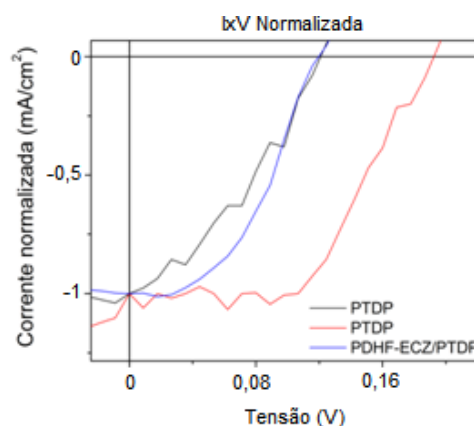


Figura 59 – Curvas IxV sob iluminação, normalizadas, das fotocélulas 1 e 2 com camadas ativas de PTDP (curvas em preto e vermelho), e da fotocélula com camada ativa composta por uma bicamada sequencial PTDP/PDHF-ECZ (curva em azul).

As curvas características de corrente versus tensão ($I \times V$) das fotocélulas apresentadas na Figura 59 tem a forma de J e podem ser ajustadas pela equação de um diodo. Porém, há um ponto de inflexão em todas elas fazendo com que tenham um formato em S. Esse comportamento tem sido estudado e observado na literatura,^[29, 30] incluindo células com heterojunções polímero-polímero e também células mistas contendo óxidos.^[31, 32] Essa inflexão não é bem explicada na maioria dos casos, mas é senso comum ser atribuída a uma barreira de potencial, criada pela estrutura do dispositivo, devido a uma descompensação do número de portadores de cargas positivas e negativas, criando inversão de tensão e afetando a corrente fotogerada.^[33, 34]

4 Conclusão

É imprescindível uma atenção às fontes alternativas de energia e suas possíveis melhorias. Tal que possam suprir de forma eficiente à demanda atual e que possibilite continuamente o progresso inerente ao sistema.

Com intuito de aplicar os estudos da fotofísica na produção de célula solar orgânica, iniciamos a caracterização dos processos de transferência de energia e de carga em diferentes arquiteturas dos filmes poliméricos. E também fizemos uso de outra técnica de espectroscopia, que é a medida do tempo de vida da PL, que foi muito bem correlacionada com a espectroscopia de estado estacionário.

A caracterização óptica e elétrica dos filmes poliméricos e dispositivos, respectivamente, demonstra um efetivo progresso sobre o desenvolvimento de uma célula fotovoltaica baseada em polímeros com interfaces inorgânicas.

As estruturas poliméricas em filmes finos, que são as amostras de bicamada sequencial PDHF-ECZ /PTDP e blenda PDHF-ECZ:PTDP e PTDP puro, foram estudadas para a compreensão dos processos de interação por fotoluminescência e buscamos possíveis características, como exciplex que tem um longo tempo de vida, para aplicação na célula solar. Os experimentos empregados nesse trabalho abrangem diferentes geometrias de excitação das amostras, combinadas com fotoluminescência em estado estacionário e resolvida no tempo.

Tratando inicialmente da série PDHF-ECZ/PTDP cujas amostras de bicamada sequencial e blenda apresentaram uma alta eficiência de emissão na banda por volta dos 550nm com geometria de excitação à 45°. Com medidas de fotoluminescência em função da temperatura e resolvidas no tempo para confirmar a emissão pelo

complexo de estados excitados, exciplex. As quais apresentam a dependência do exciplex com a temperatura e um longo tempo de vida desse estado se comparado com a emissão dos polímeros puros.

Com geometria de excitação à 90° , a emissão por borda é diferente das características que dominam os processos à 45° . Neste caso, a emissão da PL pela borda apresentou uma banda centrada em 610 nm, após excitação da camada doadora de PDHF-ECZ pela linha laser em 375 nm. A curva de decaimento decorrente dessa emissão seguiu inicialmente o decaimento do PTDP puro em tempos curtos, mas apresentou um componente mais longo, indicando uma contribuição dos estados exciplex. Assim, estudos envolvendo excitações ópticas, nas geometrias em 45° e 90° , têm provado ser muito úteis como meio de investigação das interfaces de heterojunções e aspectos de polímeros conjugados de diversas estruturas de filmes finos.

As medidas temporais são imprescindíveis para uma correta análise dos processos de transferência de energia ou outros efeitos. Elas apresentaram uma forte correlação com as medidas de PL em função da geometria, tornando clara a diferença entre os processos que originam o exciplex nas diferentes estruturas, bicamada sequencial e blenda.

Na série MS025-MS068, as amostras estudadas foram, o polímero puro (MS068), o oligômero (MS025), a bicamada sequencial MS025/MS068 e a blenda MS025:MS068. Medidas de fotoluminescência e cálculo da eficiência quântica de emissão foram utilizadas para determinar a transferência de energia entre o polímero e o oligômero em cada tipo de estrutura, bicama sequencial e blenda.

Nas medidas de PL para as heteroestruturas, bicamada sequencial e blenda foram identificadas uma nova banda no espectro de emissão centrada em 580nm que é advinda do exciplex.

O polímero puro, MS068, apresentou uma baixa eficiência na fotoluminescência. Devido à presença de defeitos formados na rede durante a polimerização e também dos defeitos gerados quando o polímero forma o filme como torções nas redes poliméricas e principalmente formação de agregados. O oligômero, MS025, apresentou uma eficiência de fotoluminescência maior que a eficiência do polímero MS068 por não apresentar os defeitos gerados durante a polimerização. A bicamada sequencial MS025/MS068, por sua vez, apresentou uma eficiência semelhante à eficiência de oligômero MS025, devido principalmente à alta taxa de

transferência de energia doador-aceitador, e também devido uma transferência de carga caracterizada pela contribuição da emissão da banda do exciplex.

O que é surpreendente é a medida de eficiência de fotoluminescência da blenda MS025:MS068 que apresentou uma eficiência cerca de 3 vezes maior que a do oligômero puro. Esse aumento na eficiência pode ser explicado uma vez que o oligômero serve como um dispersante do polímero que está em menor concentração, diminuindo os defeitos gerados por torções na rede e agregados. Por se derivarem do mesmo monômero torna essa dispersão mais efetiva e também temos uma ligação mais forte sem distorções das cargas e rompimento de ligações. E por último, e mais importante, é a transferência de energia ser um processo mais eficiente, porque acontece entre sítios específicos do polímero que por apresentarem um gap menor do que o oligômero serve de armadilha e há a emissão ao invés de percorrer a rede e acabar sendo recombinado em um processo não radiativo.

As células solares mistas produzidas nesse trabalho, ITO/TiO₂/camada ativa/Au, sendo como camada ativa uma monocamada ou bicamada sequencial, polimérica, apresentaram uma melhoria quanto a curva característica de uma célula solar nas medidas de corrente-tensão tanto para medida em escuro quanto para medida em claro. Houve a comprovação do efeito fotovoltaico nas células, a retificação das curvas e uma pequena de corrente de curto circuito, I_{sc} , e uma também pequena tensão de circuito aberto, V_{oc} , para todos os dispositivos. Foi possível realizar os cálculos de eficiência e do fator de forma (FF), sendo importante observar a variação da corrente fotogerada em função da presença do exciplex para a amostra com bicamada sequencial PDHF-ECZ/PTDP se comparada com a célula com monocamada de PTDP.

O estudo de aplicação nas células solares, porém, não se mostrou conclusivo. É necessário o aprimoramento das diferentes estruturas para se apurar os efeitos positivos a esse tipo de dispositivo uma vez que dada a complexidade dos fatores não se pode estudá-los em separado. Não podemos, por exemplo, analisar uma só camada da heteroestrutura da célula por vez, como aquela onde foi observado o efeito do exciplex. Temos que estudar o conjunto e observar como a mudança de uma camada altera as características elétricas num todo.

Com base nos resultados obtidos os estudos futuros serão focados nas interfaces polímero/eletrólito e nas propriedades dos eletrólitos para se maximizar a condução da corrente fotogerada.

Bibliografia

- [1] “Energia para o futuro,” *Scientific American Brasil*, n. 91, 2009.
- [2] P. Meisen e J. Hubert, “Renewable Energy Potential of Brazil,” Global Energy Network Institute, 2010.
- [3] J. J. Benson-Smith, J. Wilson, C. Dyer-Smith, K. Mouri, S. Yamaguchi, H. Murata e J. Nelson, *Journal Phys. Chem B*, p. 113, 2009.
- [4] C. Yin, t. K. M. kumbec, D. Hehera e H.-H. Hörholdd, *Solar Material and Solar Cells*, p. 411, 2007.
- [5] P. Goldberg, “Luminescence of Inorgabic Solids,” 1966.
- [6] H. F. Ivey, “Electroluminescence and Related Effects,” *Advances in Electronics and Electron Physics*, 1966.
- [7] D. D. Gleber, Y. Wang, J. W. Blatchford e e. all, *Appl. Phys. Lett.*, p. 70, 1997.
- [8] M. Chappin, F. C. e P. G., “A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into eletrical power.,” 1954.
- [9] L. G., Y. Y., Y. H., S. V., Yang G e Y. Y., *Advan. Funct. Mater*, n. 17, p. 1617, 2007.
- [10] I. M. A., A. O., S. S. e G. G., *Appl. Phys. Lett.*, n. 86, 2005.
- [11] Kim, S. Cook, M. Tuladhar, A. Choulis, J. Nelson, R. Durrant, C. Bradley, G. M., H. S. e R. M, *Nat. Mater*, n. 5, p. 197, 2006.
- [12] Y. Kim, S. Choulis, D. Nalson, D. Bradley, S. Cook e R. Durrant, *J. Mater Sci.*, n. 5, p. 197, 2005.
- [13] G. D., M. S. e N. K. S., *Solar Energy Materials \$ Solar Cells*, pp. 1309-1313, 2010.
- [14] R. Schenk e H. Gregorius, *J. Am. Chem. Soc*, 1991.
- [15] K. Itano, H. Ogawa e Y. Shirota, *Appl. Phys Lett.* , p. 72, 1998.
- [16] M. Cocchi, D. Virgili, G. Giro e a. all, *Appl. Phys. Lett.*, p. 80, 2002.
- [17] P. F. e G. B., *J. Phys. Chem. B*, p. 104, 2000.

- [18] G. D., M. S. e N. K., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, pp. 1309-1313, 2010.
- [19] Ma, C. Yang, X. Gong, R. Lee e J. H. A., *Adv. Funct. Mater.*, n. 15, p. 1617, 2005.
- [20] N. Koch, A. Kahn, J. Ghijsen, J. J. Pireaux, J. Schwartz e R. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, n. 82, 2003.
- [21] S. A. Gevorgyan, M. Jorgensen e F. C. Krebs, “A setup for studying stability and degradation of polymer solar cells.,” 2009.
- [22] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee e a. A. J. Heege, “Adv. Funct. Mater.,” 2005.
- [23] M. G. A. Hagfeldt, “95,” *Chem. Review*, p. 49, 1995.
- [24] B. e. a. Rubstaller, *Appl. Physics*. 89, p. 4375, 2001.
- [25] C. Yi, T. Kietzke, D. Neher e H.-H. Hörhold, “Photovoltaic properties and exciplex emission of PPV based blend solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, n. 90, p. doi: 10.1063/1.2710474, 2007.
- [26] P. Bonhôte, E. Gogniat, F. Campos, L. Walder e M. Grätzel, *Displays*, p. 137, 1999.
- [27] J. C. Bernède, H. Derouiche e V. Djara, “Organic Photovoltaic devices: influence of the cell configuration on its performances.,” 2010.
- [28] S.-S. Sun, “Polymer photovoltaic optimizations from exciton level.,” 2009.
- [29] M. Glatthaar, M. Riede, N. Keegan, K. Sylvester-Hvid e B. Zimmermann, “Efficiency limiting factors of organic bulk,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, pp. 309-393, 2007.
- [30] C. Oey, A. Djuricic, H. Wang, K. Man, W. Chan, M. Xie e Y. Leung, *Nanotechnology 17*, pp. 706-713, 2006.
- [31] C. Kim, S. Lee, E. Gomez, J. Kim e Y. Loo, “Transient photovoltaic behavior of air-stable, inverted organic solar cells with solution-processed,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, n. 113302, 2009.
- [32] T. Kuwabara, Y. Kawahara, T. Yamaguch e K. Takahashi, “Characterization of inverted-type organic solar cells with a ZnO layer as the electron collection,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, pp. 2107-2110, 2009.
- [33] A. Kumar, S. Sista e Y. Yang, “Dipole induced anomalous S-shape I–V curves in polymer solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, n. 094512, 2009.

[34] J. Gilot, M. Wienk e R. Janssen, “Double and triple junction polymer solar cells processed from solution,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n. 143512, 2007.