

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FFCLRP - DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À MEDICINA E
BIOLOGIA

**“Aplicações de semicondutores orgânicos: de células solares
nanoestruturadas a dosímetros de radiação ionizante”**

Fernando Araújo De Castro

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP
como parte das exigências para a obtenção
do título de Doutor em Ciências, Área:
Física Aplicada à Medicina e Biologia

RIBEIRÃO PRETO - SP

2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FFCLRP - DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À MEDICINA E
BIOLOGIA

**“Aplicações de semicondutores orgânicos: de células solares
nanoestruturadas a dosímetros de radiação ionizante”**

Fernando Araújo De Castro

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP
como parte das exigências para a obtenção
do título de Doutor em Ciências, Área:
Física Aplicada à Medicina e Biologia

Orientador: Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Co-orientador: Dr. Frank Alain Nüesch

RIBEIRÃO PRETO - SP

2007

Dedico este trabalho à minha família, em especial à minha querida esposa, Mabel, a meu filho Gabriel, a meu irmão, Gustavo, e aos meus pais, Sérgio e Inês, que, com carinho, sempre me apoiaram e me incentivaram.

Ao Prof. Carlos F. O. Graeff, meu orientador, pela inestimável orientação, pelas oportunidades apresentadas e, principalmente, pela amizade e confiança em mim depositadas.

Ao Dr. Frank Nüesch, meu co-orientador, pelas várias discussões e instruções, assim como pela amizade e pelas oportunidades apresentadas.

Ao Dr. Roland Hany, pelas várias discussões, por me ajudar a manter o foco no trabalho a todo o momento e por toda a sua ajuda, que deixou minha vida muito mais fácil durante minha estadia em Zurique.

Ao Dr. Thomas Geiger, pela síntese dos corantes usados neste trabalho, pelas discussões e pela ajuda com a língua alemã.

Ao meu colega Brian Sinnet (EAWAG), por me introduzir à Microscopia de Força Atômica e me permitir total acesso a seu laboratório.

Ao amigo Dr. João Borin, pelo inestimável suporte nos estudos de dosimetria e pela ajuda em todas as horas.

À Prof. Patrícia Nicolucci (FFCLRP) e aos colegas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN): Prof. Linda V.E. Caldas, Eric A.B. da Silva, Wilson Calvo, Samir Somessari e Elizabeth Somessari; pelas irradiações com fonte de Cobalto 60 no Hospital das Clínicas de Ribeirão Preto e no Centro de Tecnologia das Radiações (CRT) do IPEN.

Aos meus colegas do EMPA, Jürg Schleiniguer, Christiane Löwe e Christina Bölen pela sua amizade, discussões, traduções de alemão e telefonemas. Em particular a Matthias Nagel pela ajuda com as medidas de voltametria cíclica; à Hadjar Benmansour por preparar e caracterizar alguns dos dispositivos; Antonin Faes pela ajuda nos estudos de dispositivos tipo *bulk-heterojunction*; e à Jakob Heier pela análise dos espectros de AFM. Gostaria ainda de agradecer o Dr. Eduard Tutis, de Zagreb, Croácia, por modelar o campo elétrico nas amostras nanoestruturadas.

Ao Prof. Iouri Borissevitch (DFM-FFCLRP) pela utilização do espectrofotômetro Beckman para medidas de absorção no UV-vis.

Ao Prof. Osvaldo Serra (DQ-FFCLRP) pela utilização do espectrofotômetro Fluorolog 3 para medidas de fluorescência.

Aos colegas do grupo RESSOMAT, pelo bom ambiente de trabalho e pelas discussões oportunas. Em especial, ao Jorge, Rond, Cecília, Juliana, Arthur e Carlão pela amizade, pelas discussões e pela ajuda em todas as horas.

À minha esposa, pela paciência, apoio, carinho e compreensão, sem os quais eu dificilmente teria concluído esta tese.

Por último, mas não menos importante, à FAPESP pela bolsa de doutorado.

LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XIV
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XVII
RESUMO	XX
ABSTRACT	XXII
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2: SEMICONDUTORES ORGÂNICOS.....	6
PROPRIEDADES ÓTICAS.....	8
PROCESSOS INTERMOLECULARES	12
BLENDAS POLIMÉRICAS	16
CAPÍTULO3: INTRODUÇÃO A CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS.....	20
COMO FUNCIONAM?	22
PARÂMETROS IMPORTANTES	25
CAPÍTULO 4: APLICAÇÕES E DOSIMETRIA DE RADIAÇÃO IONIZANTE.....	29
CAPÍTULO 5: MATERIAIS E MÉTODOS	35
POLÍMEROS E CORANTES UTILIZADOS.....	35
DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS E FILMES FINOS	37
MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓTICA NO UV-VIS E DE FLUORESCÊNCIA	39
CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	40
MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	41
IRRADIAÇÕES COM RAIOS GAMA	45
CAPÍTULO 6: CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS	47
CORANTES CIANINOS (CY).....	47
<i>Foto-física de blendas de MEH-PPV ou poliestireno com corantes cianinos e dispositivos de dupla camada.....</i>	<i>48</i>
<i>Blendas de MEH-PPV com corantes cianinos</i>	<i>67</i>

NANOESTRUTURAÇÃO DE FILMES FINOS DE MEH-PPV E APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES	72
<i>Formação de nanoestruturas</i>	73
<i>Células solares nanoestruturadas</i>	85
CAPÍTULO 7: DOSIMETRIA DE RADIAÇÃO GAMA	92
IRRADIAÇÃO DE MEH-PPV + CORANTES CIANINOS (CY).....	93
CORANTE POLIMERIZADO COMO DOSÍMETRO DE BAIXAS DOSES (RADIAÇÃO GAMA)	102
CAPÍTULO 8: CONCLUSÃO.....	112
CAPÍTULO 9: REFERÊNCIAS.....	117
APÊNDICE: CURRÍCULO RESUMIDO DO AUTOR	134

- Figura 2.1:** Distribuição de probabilidade eletrônica do butadieno. (a) Orbitais σ localizados; (b) Orbitais π não localizados. 7
- Figura 2.2:** Distribuição de tamanhos de segmentos conjugados ($D(n)$) em função do grau de conjugação n e correspondente alargamento do espectro de absorção. Deslocamento de $D(n)$ leva a deslocamento do espectro de absorção. Valores de comprimento de onda estão indicados apenas para ilustração. 8
- Figura 2.3:** Transições óticas representando o processo de absorção (a) e de emissão de luz (b). Os respectivos espectros de absorção e emissão estão representados esquematicamente indicando a progressão vibracional e o deslocamento de Stokes. 10
- Figura 2.4:** Diagrama de Jablonski ilustrando possíveis processos ocorrendo após absorção de um fóton. Os símbolos indicam: estado fundamental singlete (S_0), estado singlete excitado de menor energia (S_1), estado tripleto excitado de menor energia (T_1), conversão interna (CI), cruzamento intersistemas (CIS) e recombinação não-radiativa (NR). 11
- Figura 2.5:** Transferência de carga entre duas moléculas iguais (a) e diferentes, com diferentes posições energéticas dos orbitais moleculares de fronteira (b) e (c). Em vermelho está indicada a mudança energética que a carga deve sofrer para que ocorra a transferência..... 15
- Figura 2.6:** a) Formato da curva de energia livre de mistura para o caso em que ocorre separação de fases. Para soluções com $\phi_A < \phi < \phi_B$, a energia livre é menor se o sistema se separar em duas fases de concentração ϕ_A e ϕ_B . b) Diagrama de fases para um polímero em solução. 17
- Figura 3.1:** Histórico dos valores de eficiência de geração de potência elétrica usando diferentes tecnologias de células solares. 21
- Figura 3.2:** Esquema das estruturas mais comuns de células solares orgânicas: dispositivo de camada dupla, em que doador (D) e aceitador (A) são depositados em seqüência; e dispositivo tipo bulk-heterojunction, em que a camada ativa é depositada a partir de uma blenda de D e A, formando várias junções no volume do filme. A pirâmide representa os três principais processos que devem ser otimizados ao mesmo tempo para que os dispositivos orgânicos apresentem maior eficiência. . 23
- Figura 3.3:** Espectro de irradiância Solar (rosa) e potência (azul) por comprimento de onda. A percentagem de irradiância total indica o fluxo de fótons acumulado. Assim, observa-se que: abaixo de 390 nm (UV) = ~ 3.4 % dos fótons solares são emitidos; entre 390-750 (Visible) são 45 %; entre 750 – 1400 nm (infravermelho próximo, NIR), 38 %; e acima de 1400 nm (infravermelho, IR), 14 %. 25
- Figura 3.4:** Esquema mostrando a posição dos níveis energéticos dos materiais usados em uma célula solar: contatos de ITO e alumínio e materiais doador (D) e aceitador (A) de elétrons. As imagens indicam quatro configurações: a) circuito aberto, b) circuito fechado ($V = 0$), c) voltagem positiva aplicada no ITO e d) voltagem positiva aplicada no Al. 26
- Figura 3.5:** Exemplo de curva de densidade de corrente por voltagem de uma boa célula solar no escuro (azul) e iluminada (vermelho). Alguns parâmetros importantes estão indicados, assim como os quadrantes de operação em modo fotovoltaico e em modo de fotodiodo. 27

Figura 4.1: Espectro eletromagnético.....	30
Figura 4.2: Exemplos de aplicações de radiação gama: gamagrafia de fuselagem de aeronaves e tubulações, controle de níveis e irradiação de alimentos.	31
Figura 5.1: Estruturas moleculares dos materiais investigados.	36
Figura 5.2: a) Esquema do design do substrato de ITO sobre vidro. As regiões em branco representam onde o ITO foi removido. b) Esquema da máscara usada para a deposição dos eletrodos metálicos de alumínio. Em cinza está representada a região vazia da máscara, e, conseqüentemente, a geometria do eletrodo.	37
Figura 5.3: Esquema do aparato experimental para a deposição de filmes finos pela técnica de spin-coating. Como exemplo, está representada a deposição de MEH-PPV.	38
Figura 5.4: Fotos do sistema de capela de fluxo laminar, glove box e câmara de evaporação, para a preparação de dispositivos, do grupo de Polímeros Funcionais no EMPA, Suíça.....	39
Figura 5.5: Esquema (esquerda) e foto de uma amostra. Cada círculo sobre a faixa central representa a superposição dos eletrodos (ITO e Al), com uma camada ativa entre eles. Cada um destes pontos, com áreas de 7.1 mm ² e 3.2 mm ² , é um dispositivo que pode ser medido de forma independente. Se todos apresentam a mesma eficiência, isto indica a homogeneidade dos filmes e a reprodutibilidade de resultados.	39
Figura 5.6: Foto do porta-amostra (aberto) e do aparato usado para as medidas de caracterização.....	41
Figura 5.7: Esquema do aparato experimental usado em uma medida de microscopia de força atômica.....	42
Figura 5.8: Três figuras senoidais (da esquerda para direita) com seus correspondentes espectros de potência (embaixo) e a soma destas figuras (direita).	44
Figura 5.9: Gráfico de correlação mostrando a probabilidade de que pontos terão a mesma altura como função da distância entre eles. O comprimento de correlação é definido como a distância em que o valor cai para 1/e.	45
Figura 5.10: Aparelho de Cobaltoterapia do Hospital das Clínicas de Ribeirão Preto.	46
Figura 6.1: a) Estruturas moleculares das moléculas utilizadas neste capítulo, MEH-PPV, corantes cianinos e fulereno C ₆₀ . Todos os corantes apresentam perclorato como contra-íon. b) Níveis de energia dos orbitais moleculares de fronteira medidos por voltametria cíclica em solução (corantes). Para os demais materiais, os valores de HOMO e LUMO foram obtidos na literature. c) Espectros de absorção das moléculas usadas como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos.	49
Figura 6.2: Resultado dos teste de solubilidade do MEH-PPV e do CY em diferentes solventes.....	50
Figura 6.3: Espectros de absorção de filmes de blendas de (a) MEH-PPV:CYA e (b) MEH-PPV:CYBI para diferentes concentrações de corante: 2.25 x 10 ⁻³ (linas azul e verde), 6.40 x 10 ⁻⁴ , 1.65 x 10 ⁻⁴ , 4.65 x 10 ⁻⁵ , 1.50 x 10 ⁻⁵ , 4.50 x 10 ⁻⁶ e 1.50 x 10 ⁻⁶	

mol/g de polímero. As setas indicam a direção de aumento de concentração de corante. Para comparação, é mostrado em vermelho o espectro de absorção de um filme de MEH-PPV. 52

Figura 6.4: (a) Espectros de fluorescência de filmes de blendas de MEH-PPV:CyA variando-se a concentração de corante: 2.25×10^{-3} , 6.40×10^{-4} , 1.65×10^{-4} , 4.65×10^{-5} , 1.50×10^{-5} (A5), 4.50×10^{-6} (A6) and 1.50×10^{-6} (A7) mol/g de polímero. Para comparação, é mostrado em vermelho o espectro de emissão de um filme de MEH-PPV. Os filmes foram excitados em 480 nm, onde apenas o MEH-PPV absorve. (b) percentagem de emissão de luz do MEH-PPV aniquilada em função da concentração de corante em filmes de blendas de MEH-PPV:CyA e MEH-PPV:CyBl. 53

Figura 6.5: Espectros de fluorescência de filmes de blendas de (a) MEH-PPV:CyA e (b, escala linear; d, escala semilog) poliestireno(PS):CyA com diferentes concentrações de corante: 0.1 wt.% (A7, azul), 0.3 wt.% (A6, amarelo escuro), 1 wt.% (A5, laranja), 3 wt.% (A4, verde), 10 wt.% (A3, magenta), 30 wt.% (amarelo) and 60 wt.% (azul ciano). Os filmes foram excitados em 650 nm, onde apenas o corante absorve. Em c) são comparadas as intensidades de emissão do corante em ambas as matrizes poliméricas (direita) e o máximo valor de quenching da emissão do CyA pelo MEH-PPV é estimado (esquerda, triângulos). 54

Figura 6.6: Espectro de fluorescência e espectro simulado levando em consideração apenas efeito de auto-absorção, para blendas de PS/CyA com 0.3 wt.% (a) e 3 wt.% (b) de CyA. 56

Figura 6.7: Comparação entre os espectros de fluorescência de blendas de MEH-PPV:CyA e polystyrene(PS):CyA para quatro concentrações diferentes de corante. Abaixo de 3% os espectros são essencialmente os mesmos. Em concentrações maiores, o acoplamento elétron-fônon é maior quando o dye está imerso na matriz de MEH-PPV. 58

Figura 6.8: Eficiência de conversão de fótons-em-elétrons (IPCE) de dispositivos de dupla camada tipo ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/CY/Al, usando os corantes CyA, CyBs, CyBl e CyC. Para melhor visualização, o valor de IPCE do dispositivo com CyBl foi multiplicado por 4. Perdas por absorção de luz pelo substrato e reflexão não foram levadas em consideração para o cálculo da eficiência. 60

Figura 6.9: Integral de superposição entre o espectro normalizado de emissão do MEH-PPV e o coeficiente de extinção do CyA (em preto, eixo da esquerda) e intensidade do pico de fluorescência do MEH-PPV (em vermelho, eixo da direita) como função da concentração de corante na blenda. 63

Figura 6.10: Espectros de foto-corrente de um dispositivo de dupla camada de MEH-PPV:CyA antes e após aplicação de voltagem positiva (4V) no Al. Todos os espectros foram obtidos com $V = 0$ 66

Figura 6.11: Espectros de responsividade de dispositivos de camada dupla de corante (CyC ou CyA) com fulereno C_{60} para diferentes valores de voltagem externa aplicada em modo de fotodiodo. 67

Figura 6.12: Espectro de foto-corrente em condição de curto-circuito ($V = 0$) de dispositivos de dupla camada (preto) e de blendas de a) MEH-PPV:CyA e b) MEH-

PPV:CyBI em diferentes concentrações: 15 wt.% (vermelho), 30 wt.% (verde), 50 wt.% (azul) e 70 wt.% (magenta)..... 68

Figura 6.13: Lado direito: espectros de absorção de dispositivos de MEH-PPV:CyBs de dupla camada (preto) ou do tipo bulk-heterojunction com diferentes concentrações de corante [15 wt.% (vermelho), 30 wt.% (verde), 50 wt.% (azul) e 70 wt.% (magenta)] antes e após imersão em 2,2,3,3-tetraflúor-1-propanol (TFP) por dois minutos. Lado esquerdo: figuras obtidas com microscópio ótico dos dispositivos tipo bulk-heterojunction de MEH-PPV:CyBs após tratamento com TFP..... 71

Figura 6.14: Figura esquemática do processo de formação de filmes nano- e microestruturados e exemplos de morfologias resultantes. A, solução da blenda de MEH-PPV e o polímero a ser sacrificado (poliestireno) é despejada sobre o substrato e este é colocado para girar (spin-coating). B, Visão lateral (desenho esquemático) do filme formado após deposição da blenda. C, estrutura obtida após mergulhar o filme da blenda por 1 minuto em ciclohexano, removendo completamente o PS. D, imagens de microscopia de força atômica de alguns filmes de MEH-PPV não estruturado a) área = 0.8 μm x 0.8 μm , escala vertical = 10 nm; e estruturados: b) área = 1 μm x 1 μm , escala vertical = 5 nm; c) área = 1 μm x 1 μm , escala vertical = 15 nm; d) área = 2.5 μm x 2.5 μm , escala vertical 50 nm; e) área = 5 μm x 5 μm , escala vertical = 20 nm; f) área = 5 μm x 5 μm , escala vertical = 50 nm. 74

Figura 6.15: Espectros de absorção de filmes de MEH-PPV:PS antes e após remoção do poliestireno. Linha tracejada, de (a) blenda de MEH-PPV:PS (PM = 3000, 1 : 2 em massa); (b), blenda de MEH-PPV:PS (PM = 70000, 1 : 2 em massa) depositadas a partir de solução em clorobenzeno. Círculos abertos representam os mesmos filmes após imersão em ciclohexano por 1 minuto. Um espectro de absorção de um filme de MEH-PPV puro é mostrado para comparação (em vermelho). 75

Figura 6.16: Imagens de microscopia de força atômica de filmes de MEH-PPV estruturados, após remoção do poliestireno (PS). Os filmes foram depositados a partir de blendas de MEH-PPV:PS (1:2 em massa) em uma mistura de clorofórmio:clorobenzeno (1:1 vol/vol). As imagens mostram o efeito de diferentes pesos moleculares (PM) de PS: a) PM = 3000 (PS3k), b) PS10k, c) PS70k, d) PS150k e e) PS230k. 77

Figura 6.17: Diagrama de fases esquemático para um sistema polímero/polímero/solvente para dois pesos moleculares diferentes. O diagrama não leva em conta a influência de “molhabilidade” na forma spinodal. Durante a eliminação do solvente, camadas preferenciais se forma nas superfícies (A) antes de atingir a região instável (spinodal, B). A morfologia será congelada pela transição vítrea dos polímeros (C). Enquanto a formação de camadas preferenciais e a transição vítrea são quase independentes do peso molecular, a linha spinodal depende fortemente deste parâmetro. 78

Figura 6.18: Imagem de AFM da superfície de um filme estruturado de MEH-PPV após remoção do PS. O filme foi depositado a partir de uma mistura de MEH-PPV/PS3k (1:2 em massa) em clorobenzeno. A transformada de Fourier desta superfície apresenta um pico em 166 nm, devido a estruturas spinodais em analogia à Figura 6.16b-e; e um plateau em menores comprimentos de onda, correspondente às subestruturas visíveis, com dimensões abaixo de 10 nm. 79

- Figura 6.19:** a) Espectro de potência (PSD) obtido por transformada de Fourier da imagem topográfica do filme de MEH-PPV mostrado na Figura 6.16c. b) Gráfico log-log dos comprimentos de onda spinodais das superfícies de MEH-PPV após remoção do PS, determinados através do PSD em função da média dos graus de polimerização. Filmes foram depositados a partir de soluções de blends de MEH-PPV/PS (1:2) em uma mistura de clorobenzeno (CB) e clorofórmio (CL) (1:1 vol/vol) ou apenas CB. Ajustes lineares foram realizados excluindo-se as duas amostras PS3k. As barras de erro indicam o comprimento de onda em que o pico de PSD cai para sua metade. O detalhe em b) mostra os desvios quadráticos médios (RMS) de altura obtidos pelas imagens de AFM para diferentes superfícies de MEH-PPV em função do peso molecular do PS usado. 80
- Figura 6.20:** Imagem de AFM da superfície de um filme estruturados de MEH-PPV após remoção do PS. O filme foi depositado a partir de uma solução de MEH-PPV/PS3k (1:1) em clorofórmio. 82
- Figura 6.21:** Espectros de eficiência de conversão interna de fótons-em-elétrons (IPCE) de dispositivos do tipo ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/C₆₀/Al. Linha pontilhada: camada de MEH-PPV não-estruturada. Linhas tracejada e contínua: camadas de MEH-PPV estruturado usando, respectivamente, blends de MEH-PPV:PS70k (1:2 em massa) e MEH-PPV:PS3k (1:2 em massa) depositadas a partir de solução em clorobenzeno. 86
- Figura 6.22:** Densidade de corrente vs. voltagem aplicada no catodo (J vs. V) de dispositivos fotovoltaicos estruturados sob iluminação por luz branca e monocromática (480 nm). Lado esquerdo: características J vs. V de dispositivos de ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/C₆₀/Al sob excitação por luz branca (56.6 mW/cm²): a), camada não-estruturada de MEH-PPV; b), camada estruturada usando MEH-PPV:PS70k (1:2 em massa); c), camada estruturada usando MEH-PPV:PS3k (1:2 em massa), todas a partir de solução em clorobenzeno. Lado direito: características J vs. V do dispositivo estruturado usando MEH-PPV:PS3k, excitado em 480 nm (803 mW/cm²). Estes dispositivos apresentam correntes de escuro menores que 10⁻⁷ A/cm² e fatores de retificação (RF) da ordem de 10² em ±0.8 V. Dispositivos estruturados apresentaram RF 8 vezes maior do que dispositivos de dupla camada plana (não-estruturados). 87
- Figura 6.23:** Espectros de fluorescência de filmes de MEH-PPV (30 nm) e MEH-PPV (30 nm)/C₆₀ (40 nm). Todos os espectros forma normalizados pela absorção em 530 nm (comprimento de onda de excitação). O filme estruturado foi obtido usando uma blenda com PS3k (1:2 em massa) a partir de solução de clorobenzeno. Dispositivos estruturados eliminam mais de 90% da emissão do MEH-PPV, enquanto dispositivos de dupla camada plana (não-estruturada) eliminam apenas 60%. 89
- Figura 7.1:** Estrutura molecular dos corantes utilizados nos estudos de dosimetria. Note que Poli(CyC) é o polímero preparado a partir do monômero CyC. 94
- Figura 7.2:** Espectros de absorção de soluções de corante, MEH-PPV e blends em solução de tolueno antes a após irradiação com dose de 30 Gy. No detalhe de e) é mostrado um zoom da banda de absorção do MEH-PPV no espectro da amostra TM-E. 96

- Figura 7.3:** Espectros de absorção de soluções de corante, MEH-PPV e blendas em solução de clorofórmio antes e após irradiação com dose de 30 Gy. 97
- Figura 7.4:** Dependência do deslocamento do pico de absorção do MEH-PPV ($\Delta\lambda_{\max}$) com a presença de corante na solução, após 30 Gy de irradiação com raios gama.....98
- Figura 7.5:** Espectros de absorção de filmes de MEH-PPV (a), blendas de corantes com MEH-PPV (b,c) e blendas de MEH-PPV ou corantes com iodofórmio (d-f) antes e após irradiação com dose de 1 KGy. 101
- Figura 7.6:** Dependência do deslocamento do pico de absorção com a concentração de soluções de poli(CyC) em clorofórmio ou diclorometano, após irradiação gama (30 Gy). 103
- Figura 7.7:** Dependência da posição do primeiro pico de absorção com a dose de radiação gama aplicada, para diferentes concentrações de poli(CyC) em solução de clorofórmio..... 104
- Figura 7.8:** Dependência da intensidade de absorção do primeiro pico com a dose de radiação gama aplicada, para diferentes concentrações de poli(CyC) em solução de clorofórmio..... 106
- Figura 7.9:** Espectros de absorbância normalizados pela intensidade do primeiro pico, em função da dose aplicada de radiação gama, para diferentes concentrações de poli(CyC) em clorofórmio. 108
- Figura 7.10:** Espectros de fotoluminescência (PL) normalizada de soluções de poli(CyC) em clorofórmio, em diferentes concentrações: 0.02; 0.06; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4 e 0.5 mg/ml; após irradiação gama (30 Gy)..... 109
- Figura 7.11:** Espectros de fotoluminescência (PL) (a) e comparação com os espectros de absorção (b) de soluções de poli(CyC) antes e após irradiação gama (30Gy). 110
- Figura 7.12:** Espectros de absorção de filmes de Poly025 antes e após irradiação com diferentes doses: 300 Gy (a), 600 Gy (b) e 1 KGy (c). 110

Tabela 4.1: Tabela dos efeitos obtidos e da respectiva dose necessária quando alguns alimentos são irradiados com raios gama.....	32
Tabela 6.1: Raiz quadrática média (rms) da rugosidade da superfície e máxima distância vertical (R_t) entre os pontos mais alto e mais baixo da imagem de AFM. Blendas de MEH-PPV/PS (PM = 3000) com diferentes composições e depositadas por spin-coating a partir de diferentes misturas de solventes (CB = clorobenzeno, CL = clorofórmio) foram investigadas após remoção do poliestireno.....	83
Tabela 6.2: Comparação entre a performance de dispositivos fotovoltaicos usando MEH-PPV / C ₆₀ . J_{sc} é a densidade de corrente de curto-circuito, V_{oc} é a coltagem de circuito aberto, FF é o fator de preenchimento e η é a eficiência de conversão de potência. ^{a)} Potência de iluminação foi de 56.6 mW cm ⁻²	88
Tabela 7.1: Amostras usadas para teste do efeito de radiação gama em corantes e misturas de corantes com MEH-PPV em solução.....	94

A	material aceitador de elétrons
AFM	microscopia de força atômica
Al	alumínio
Au	ouro
BH	dispositivo fotovoltaico do tipo <i>bulk-heterojunction</i>
bandgap	diferença de energia entre o HOMO e o LUMO (semicondutores orgânicos) ou entre a camada de valência e a de condução (semicondutores inorgânicos).
blenda	mistura (entre dois polímeros)
Bulk-heterojunction	Tipo de estrutura de dispositivo fotovoltaico cuja camada ativa é formada pela mistura de dois materiais, formando várias heterojunções D-A no volume do filme.
C₆₀	Fulereno C ₆₀
CB	clorobenzeno
CL	clorofórmio
CTR	Centro de Tecnologia das Radiações
CuPc	ftalocianina de cobre
CY	corantes cianinos
CyA	2-(5-(1-Butil-3,3-dimetil-benzo[e]indol-2-ilideno)-penta-1,3-dien-il)-1-butil-3,3-dimetil-benzo[e]indolium perclorato
CyBs	[2-[2-cloro-3-[(3-etil-1,3-dihidro-1,1-dimetil-2H-benzo[e]indol-2-ilideno)etilideno]-1-ciclohexano-1-il]etenil]-3-etil-1,1-dimetil-1H-benzo[e]indolium perclorato
CyBl	2-[2-[2-cloro-3-[(3-octil-1,3-dihidro-1,1-dimetil-2H-benzo[e]indol-2-ilideno)etilideno]-1-ciclohexano-1-il]etenil]-3-octil-1,1-dimetil-1H-benzo[e]indolium perclorato
CyC	1-Etil-2-[3-(1-etil-1,3-dihidro-3,3-dimetil-2H-indol-2-ilideno)-1-propenil]-3,3-dimetil-3H-indolium perclorato
CyD	3-Etil-2-[3-(3-etil-1,3-dihidro-1,1-dimetil-2H-benzo[e]indol-2-ilideno)-1-propenil]-1,1-dimetil-1H-benzo[e]indolium perclorato
CyE	2-[[3-[[1,3-dihidro-1,1-dimetil-3-etil-2H-benzo[e]indol-2-ilidene]metil]-2-hidroxi-4-oxo-2-ciclobuteno-1-ilideno]metil]-1,1-dimetil-3-etil-1H-benzo[e]indolium
D	material doador de elétrons
DDC	dispositivo fotovoltaico de dupla camada
DS	decomposição spinodal
DSSC	células solares sensibilizaas por corante

EAWAG	Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology
EMPA	Swiss Federal Institute for Materials Testing and Research
EQE	eficiência quântica externa
FFCLRP	Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto
HOMO	orbital molecular mais alto ocupado
IPCE	eficiência interna de conversão de fótons em elétrons
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IQE	eficiência quântica interna
LUMO	orbital molecular mais baixo desocupado
MEH-PPV	poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno)
NC	nucleação e crescimento
NIR	infravermelho próximo
NV	nível de vácuo
OLED	diodo emissor de luz orgânico
PEDOT:PSS	poli(3,4-etilenodioxítiofeno)/poli(estirenosulfonato)
PCBM	Derivado solúvel do C60: 3'-H-cyclopropa[1,9][5,6]fullerene-C60-Ih-3'-butanoic acid 3'-phenyl methyl ester
PM	peso molecular
PMMA	poli(metil metacrilato)
PS	poliestireno
PSD	espectro de potência
PS3k	poliestireno com peso molecular igual a 3000
PS10k	poliestireno com peso molecular igual a 10000
PS70k	poliestireno com peso molecular igual a 70000
PS150k	poliestireno com peso molecular igual a 150000
PS230k	poliestireno com peso molecular igual a 230000
Poli(CyC)	polímero cujo monômero é o corante CyC
P3HT	Politiofeno regioregular
<i>quenching</i>	eliminação
RESSOMAT	Grupo de Ressonância Magnética e Materiais
RMS	raiz quadrática média
SO	spin-órbita
TFP	2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol
THF	tetrahidrofurano

TICT	estados de transferência de carga intramoleculares torcidos
TNR	transferência não-radiativa
TR	transferência radiativa
UV	ultravioleta
UVB	região do UV entre 320 nm e 400 nm

\AA	Angstroms
AM	<i>Air mass</i>
AM1.5	representa o espectro solar na superfície da Terra a um ângulo de 48.19°
c	velocidade da luz
χ	quantidade adimensional que caracteriza a energia de interação por molécula de solvente, dividido por $k_B T$: parâmetro de Flory-Huggins
CI	conversão interna
CIS	conversão intersistemas
[CyA]	concentração de CyA
Δ	diferença de energia entre os estados fundamentais de duas moléculas
j	tamanho de conjugação
δ	parâmetro de solubilidade
D(j)	distribuição de tamanho de segmentos conjugados
DC	nível de frequência zero
$\Delta\lambda_{\max}$	deslocamento da posição do pico máximo de absorção
D$_{\gamma}$	dose de radiação gama
D$_{\gamma 0}$	pré-dose de radiação gama
e	carga do elétron
ϵ	coeficiente de extinção molar
E$_A$	energia de ativação
eV	elétron volts
FF	fator de preenchimento
F(u)	transformada de Fourier da função f(x)
F$_M(v)$	função que representa o espectro normalizado de emissão do MEH-PPV
f$_{FH}$	energia livre de mistura de dois polímeros dada pela teoria de Flory-Huggins
ϕ	fração volumétrica de polímero na blenda
ϕ_c	ponto crítico de transição de fases
Gy	unidade de dose de radiação absorvida: equivale a absorção de 1 mili Joule de energia por 1 quilograma de matéria.
h	constante de Planck

η	eficiência de conversão de potência em células solares
η_{TE}	eficiência de transferência de energia
I_v	intensidade do pico máximo da banda de fluorescência do n-ésimo acomplamento vibrônico
$I_a(D_\gamma)$	intensidade de absorbância em função da dose D_γ
J	densidade de corrente
J_{max}	densidade de corrente no ponto de potência elétrica máxima
J_{SC}	densidade de corrente de curto circuito
k	taxa de hopping
K	coeficiente linear
k_{BT}	constante de Boltzmann
k_R	taxa de transição radiativa
k_{NR}	taxa de transição não-radiativa
K_{CT}	taxa de transferência de carga
l	caminho ótico
λ	comprimento de onda
λ_e	energia de reorganização
μ_{e^*e}	momento de dipolo de transição eletrônica entre os estados eletrônicos final e inicial
nm	nanômetros
NR	decaimento Não-radiativo
n	acoplamento vibrônico
v	número de onda
N_X, N_Y	número de monômeros de X ou Y
P_{in}	potência de luz incidente
P_{RT}	probabilidade de transferência radiativa
R	distância entre moléculas
R_L	coeficiente de correlação do ajuste linear
R_0	raio crítico de Förster
R_t	máxima distância vertical dentre picos e vales na imagem de AFM
S	fator de Huang-Rhys
S_0	estado eletrônico fundamental singleto
S_1	primeiro estado eletrônico excitado singleto
$ S(v',v) ^2$	superposição entre os dois modos vibracionais em seus respectivos

	estados eletrônicos (fator de Franck-Condon)
T	temperatura
T₁	primeiro estado eletrônico excitado tripleto
T_c	temperatura crítica de transição de fases
V	voltagem (em volts)
V_{OC}	voltagem de circuito aberto
V_{max}	voltagem no ponto de potência elétrica máxima
ξ	comprimento de correlação
wt. %	percentagem em massa

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi de contribuir para o avanço de duas áreas de aplicação tecnológica de semicondutores orgânicos: células solares e dosimetria de radiação gama. Foi demonstrada a aplicabilidade de corantes cianinos como doadores de elétrons em células com fulereno C_{60} e aceitadores de elétrons em células com MEH-PPV através de estudos de *quenching* da fluorescência e da fabricação e caracterização de dispositivos fotovoltaicos. A importância dos níveis dos orbitais de fronteira e o efeito de interfaces nestes valores foram discutidos; e a presença de íons nos corantes foi utilizada para fabricação de fotodiodos com responsividade maior que 150 mA/W (-2 V).

Dispositivos do tipo *bulk-heterojunction* (BH), usando MEH-PPV e estes corantes, também foram preparados e caracterizados. Foi observada uma completa mudança no sinal da foto-corrente gerada, dependendo da concentração relativa entre os componentes da blenda, o que foi relacionado a uma inversão morfológica. Na seqüência, foi demonstrado um novo conceito de fabricação de células solares através da nanoestruturação de filmes finos poliméricos. A metodologia se baseia no processo de separação de fases em blendas poliméricas durante o processo de deposição por *spin-coating* e a subsequente remoção de uma das componentes. A possibilidade de se obter, de forma controlada, filmes finos com picos variando de poucos nanômetros até micrômetros foi demonstrada. Os efeitos de parâmetros, como peso molecular, solvente usado e composição relativa, foram investigados e discutidos com base na análise de imagens de microscopia de força atômica e em modelos de separação de fase. Dispositivos de MEH-PPV estruturado, coberto com C_{60} , foram fabricados e apresentaram eficiências de conversão de potência (η) de luz branca até 400% maior do que um dispositivo de dupla camada. A η monocromática atingiu 2.95% (480 nm), valor 3 vezes maior do que o melhor valor reportado na literatura para este par de materiais, mesmo em uma estrutura tipo BH.

Finalmente, foi investigada a interação de radiação gama com semicondutores orgânicos. Foi observado um efeito de proteção quando mais de um material é usado, como no caso de blendas; e concluiu-se que o efeito da radiação gama nas moléculas

orgânicas se dá essencialmente de forma indireta. Além disso, foi demonstrada a aplicabilidade de um corante polimerizado como dosímetro de radiação gama. A sua faixa de operação (linear com a dose) pode ser alterada variando-se a concentração da solução do corante; e poderia ser utilizado na região de doses de irradiação de alimentos. Filmes finos também foram investigados. Dois parâmetros dosimétricos podem ser utilizados, o deslocamento do pico ou a intensidade da absorvância. Foram observados, ainda, um estreitamento da banda de fotoluminescência e uma diminuição da contribuição vibracional, após irradiação das soluções. Isto pode ter implicação na área de displays, uma vez que a pureza da cor emitida é importante. As possíveis causas das alterações dos espectros óticos foram discutidas.

ABSTRACT

This work contributes to two possible applications of organic semiconductors: solar cells and gamma radiation dosimetry. The applicability of cyanine dyes as electron donors in cells with fullerene C₆₀ or electron acceptors in cells with MEH-PPV was shown using a combination of fluorescence quenching analysis and the fabrication and characterization of photovoltaic devices. The importance of the frontier orbital levels was discussed; and the ions present in the dyes were used to fabricate photodiodes with responsivity higher than 150 mA/W (- 2V).

Bulk-heterojunction devices, using MEH-PPV and dyes, were also prepared and characterized. A complete inversion in photocurrent signal was observed and this could be related to a morphological inversion, depending on the relative concentration between the blend components. In the sequence, a new concept of organic solar cell fabrication was presented based on the nanostructuring of polymeric thin films. The methodology is based on phase separation of polymer blends during spin-coating followed by the selective removal of one component. This allows the controlled formation of thin films with characteristic features varying from a few nanometers to micrometers. The effects of molecular weight, solvent and relative composition were investigated and discussed based on the analysis of AFM images and phase separation models. Devices using structured MEH-PPV layers, covered by C₆₀ were fabricated and showed white light power conversion efficiencies (η) up to 400 % higher than a flat double layer device. Monochromatic η achieved 2.95 % (480 nm), three times higher than the best reported value for this material combination so far.

Finally, the interaction of gamma radiation and organic semiconductors was investigated. A protection effect was observed when more than one material was used, as in blends; it was concluded that the effect of γ -rays on organic molecules is mainly indirect. Also, it was shown that a polymer-dye could be used as a dosimeter. The operation range (linear with dose) can be selected by changing its concentration in solution; and it could possibly be applied for low dose food irradiation. Two dosimetric parameters can be used: the shift or the intensity of the absorption peak.

The photoluminescence presented a narrowing of the zero-phonon band and a decrease of the vibrational band after irradiation. This could be interesting for display applications, where color purity is an important parameter. Possible causes for the observed changes on the optical spectra were discussed. Thin films were also investigated.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

No início dos anos 60, houve um grande interesse no estudo de cristais moleculares que apresentavam atividades eletrônicas e optoeletrônicas devido às suas propriedades de transporte e de recombinação eletrônicas [1,2]. Essas propriedades, tais como retificação de corrente e emissão de luz devido a fenômenos foto e eletroluminescentes, eram, até então, somente estudadas em semicondutores inorgânicos. Entretanto, a baixa mobilidade eletrônica dos cristais orgânicos, associado às suas frágeis propriedades mecânicas, não permitiu o seu sucesso em aplicações na área de dispositivos. Por esse motivo, esses estudos foram pouco a pouco sendo abandonados. A descoberta dos polímeros de condução eletrônica, no final da década de 1970 [3], fez renascer o interesse das pesquisas relacionadas a processos de condução eletrônica em sistemas orgânicos.

Após os trabalhos pioneiros de Tang [4,5] na segunda metade da década de 1980, dispositivos eletrônicos a base de semicondutores orgânicos tem sido foco de intensa pesquisa e desenvolvimento [6,7,8,9]. O grande interesse nestes materiais se deve a características como: possibilidade de alteração da cor de emissão e/ou absorção através de síntese química, processamento a partir de solução, maior compatibilidade com substratos flexíveis, entre outros. O que abre a possibilidade de construir dispositivos opto-eletrônicos em formatos e tamanhos não convencionais, além de permitir diminuição dos custos de produção através da utilização de técnicas como deposição por jato de tinta ou processos *roll-to-roll* [10]. Além disso, por

serem materiais constituídos essencialmente de carbono e hidrogênio, sua proximidade com moléculas biológicas tem atraído interesse em utilizá-los em aplicações biotecnológicas [9,11].

Atualmente, displays usando diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) já são comercializados por diferentes empresas, tais como Sony, Pioneer e Philips. Esta é a aplicação em estágio mais avançado de desenvolvimento. Células solares e fotodiodos, transistores de efeito de campo, biosensores e sensores de radiação ionizante também têm sido bastante investigados, porém, exceto por alguns casos isolados, muito esforço ainda é necessário para levá-los do laboratório para a indústria. A seguir, serão brevemente introduzidas duas das áreas em que os semicondutores orgânicos poderão ter impacto futuramente.

Fontes alternativas de energia

A fonte finita de combustíveis fósseis e os efeitos maléficos, a longo-termo, do aumento da concentração de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera têm aumentado a urgência em se desenvolver fontes alternativas e limpas de energia renovável [12]. A possibilidade de se transformar a luz do Sol em energia elétrica (processo fotovoltaico) é reconhecida como parte da solução para este desafio e poderá exercer um papel importante na produção global de energia no futuro. Em alguns países, como Alemanha e Portugal, atualmente já existem “fazendas solares” capazes de abastecer uma pequena cidade [13]. Neste caso, é usada a tecnologia convencional de semicondutores inorgânicos (em geral, silício). Infelizmente, o preço destas placas, tanto financeiro quanto energético (a quantidade de energia gasta em sua produção) inibe a sua utilização em larga escala. Portanto, os semicondutores orgânicos aparecem como uma possível solução para permitir a diminuição destes custos e a generalização do uso de energia solar como fonte energética mundial.

Atualmente, as maiores eficiências de conversão, obtidas com células solares poliméricas, estão acima de 4% [14]. Estas eficiências foram conseguidas após anos de otimização da nanoestrutura formada em dispositivos que usam misturas (blendas) de fulerenos (como o PCBM, derivado solúvel do C_{60}) e polímeros (como o politiofeno P3HT) [15]. Para se tornarem comercialmente viáveis, estes dispositivos deveriam transpor a marca de 10% de eficiência [16]. Hoje se sabe que os maiores

motivos da baixa taxa de conversão de luz em potência elétrica nestes materiais são [17]: a baixa condutividade dos polímeros semicondutores, a falta de materiais com absorção na região em que o Sol emite mais fótons (infravermelho próximo (NIR)) e a dificuldade de controle da morfologia interna das células. Um dos objetivos desta tese foi explorar dois destes problemas. Primeiramente, foi demonstrada a possibilidade de se utilizar novos materiais (corantes cianinos), cuja absorção pode se estender até o NIR, como aceitadores ou doadores de elétrons em dispositivos fotovoltaicos e fotodiodos. Além disso, foi proposto um novo conceito de fabricação de células solares através da nanoestruturação de filmes finos poliméricos. A metodologia de estruturação e a sua aplicação em dispositivos foram demonstradas e foi observado um aumento de eficiência de mais de 300% em relação aos melhores valores já reportados para o par de materiais utilizado (MEH-PPV e C₆₀).

Dosimetria de radiação ionizante

Radiação eletromagnética de alta energia, ao interagir com a matéria, é capaz de quebrar ligações químicas e gerar radicais livres. Isto têm enormes implicações na saúde humana, uma vez que pode levar ao envelhecimento precoce das células, mutação genética, câncer ou morte, dependendo da dose de radiação absorvida. Esse tipo de radiação (chamada ionizante) pode ser dividido basicamente em: ultravioleta, raios-X e raios-gama. Atualmente, cada uma delas tem aplicações práticas úteis ao homem (veja Capítulo 4), porém o seu manuseio deve ser devidamente controlado para que doses corretas sejam aplicadas. Apesar do potencial apresentado por semicondutores orgânicos em diferentes áreas, poucos estudos foram realizados com o intuito de utilizá-los como sensor ou medidor de doses de radiação ionizante [18,19,20]. Em particular, apenas recentemente foi demonstrada a aplicabilidade de um polímero condutor (MEH-PPV) como dosímetro de baixas doses de raios-gama [21]. Dentro deste contexto, o segundo objetivo desta tese foi investigar a interação de radiação gama com polímeros e corantes semicondutores. Como resultado principal, um corante polimerizado se mostrou promissor como dosímetro de baixas doses de radiação gama, apresentando mudança do espectro de absorção linear com a dose em diferentes faixas, dependendo da concentração de material em solução.

Descrição do trabalho

Esta tese foi resultado de uma colaboração entre o Grupo de Ressonância Magnética e Materiais (RESSOMAT – FFCLRP – USP, Brasil) e o Grupo de Polímeros Funcionais do Swiss Federal Institute for Materials Testing and Research (EMPA, Suíça). O trabalho tem por objetivo investigar a aplicabilidade de alguns semicondutores orgânicos em dispositivos fotovoltaicos e em dosimetria de radiação gama. Foi realizado um estudo de fotofísica de misturas (blendas) do polímero poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV) com corantes que apresentavam diferentes níveis de orbitais moleculares de fronteira, visando sua aplicação como aceitadores de elétrons em células solares. A aplicabilidade destes corantes como doadores de elétrons também foi mostrada indicando que fotodiodos com boa responsividade podem ser formados. Na seqüência, foi demonstrado um novo conceito de fabricação de células solares através da nanoestruturação de filmes finos poliméricos. A sua aplicação em dispositivos foi demonstrada, levando a um aumento considerável de eficiência de conversão de potência luminosa em potência elétrica. A interação de radiação gama com blendas de MEH-PPV e corantes também foi investigada, indicando que ela ocorre, principalmente, de forma indireta, através da formação de radicais no solvente. Um novo material (um corante polimerizado) se mostrou promissor como dosímetro de baixas doses. Sua faixa de operação (linear com a dose) pode ser ajustada de acordo com a aplicação desejada.

No CAPÍTULO 2, serão introduzidos conceitos básicos sobre semicondutores orgânicos, incluindo foto-física de polímeros condutores e separação de fases em blendas. No CAPÍTULO 3, serão introduzidos conceitos básicos sobre células solares orgânicas e os parâmetros usados para caracterizá-las. No CAPÍTULO 4, serão introduzidas possíveis aplicações de radiação ionizante e indicado o porquê do interesse em materiais que possam mensurar doses. No CAPÍTULO 5, serão descritos os métodos de preparação das soluções, filmes e dispositivos utilizados, assim como as técnicas usadas para caracterizá-los: medidas de espectroscopia de absorção no UV-vis, fluorescência, espectroscopia de foto-corrente e microscopia de força atômica. No CAPÍTULO 6, serão apresentados e discutidos os resultados de aplicações de semicondutores orgânicos em células solares. Será realizado um estudo

de foto-física de blendas de diferentes corantes com um polímero conjugado (MEH-PPV) e será demonstrada uma metodologia para estruturar filmes poliméricos na escala nanométrica. Ambos serão investigados em dispositivo fotovoltaicos. O CAPÍTULO 7 apresenta e discute resultados de aplicação de semicondutores orgânicos como dosímetros de radiação gama. É demonstrada a aplicabilidade de um novo polímero para dosimetria de baixas doses. No CAPÍTULO 8, serão apresentadas as principais conclusões e as perspectivas futuras. No CAPÍTULO 9 estão listadas as referências citadas ao longo da tese, e no Apêndice será apresentado um currículo resumido com a lista de publicações do autor.

Capítulo 2

SEMICONDUCTORES ORGÂNICOS

Os semicondutores orgânicos podem ser divididos em pequenas moléculas orgânicas e polímeros. Em geral, são compostos de carbono e hidrogênio, porém, eventualmente podem aparecer outros átomos, como, por exemplo, oxigênio ou nitrogênio, ligados à cadeia principal. As características eletrônicas destas moléculas se devem à conjugação: alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono (C). A estrutura eletrônica destes materiais pode ser descrita em termos da sobreposição entre orbitais p_z adjacentes provenientes da hibridização sp^2 dos átomos C [22]. Os carbonos da cadeia principal são unidos pelas fortes ligações σ (ligações simples formadas pelos orbitais sp^2), enquanto que os orbitais p_z se superpõem em um plano perpendicular ao da cadeia, formando orbitais preenchidos π e vazios π^* (veja Figura 2.1).

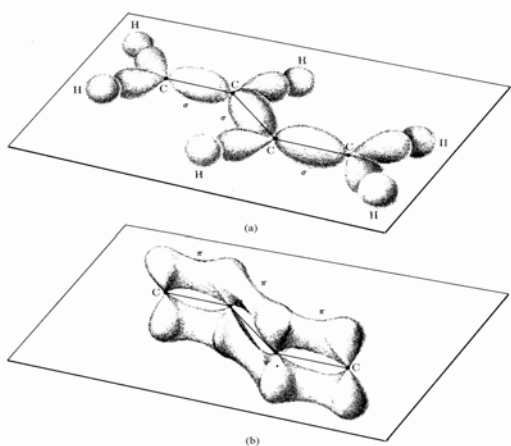


Figura 2.1: Distribuição de probabilidade eletrônica do butadieno. (a) Orbitais σ localizados; (b) Orbitais π não localizados. Figura retirada de [23].

Como estes materiais podem ser tratados aproximadamente como condutores unidimensionais, existe uma separação (“*gap*” ou “*bandgap*”) energética entre o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*), devido à instabilidade de Peierls [42] (ligações C-C são mais longas que ligações C=C). Em geral, nestes materiais orgânicos, o “*gap*” de energia é da ordem de 1,5 a 4,0 eV, conferindo-lhes um caráter semiconductor.

Na realidade, em sistemas reais, em particular no caso de polímeros, existe uma distribuição de comprimentos de conjugação, que é definido como o número de repetições monoméricas (n) de ligações simples e duplas alternadas não interrompidas ao longo da molécula [24]. É conveniente definir um tamanho efetivo de conjugação, que representa o valor médio de uma distribuição ($D(j)$) aleatória de segmentos conjugados com diferentes tamanhos (j) [25,26,27]. O tamanho do segmento está relacionado com a energia (ou o grau de delocalização) do elétron nele presente, semelhando a um elétron em um poço de potencial quântico [28]. De modo que uma variação estatística do comprimento da cadeia leva a um alargamento da banda de absorção [29,30]. Quanto maior o grau de conjugação, maior a delocalização e menor a energia do *gap* entre HOMO e LUMO. Portanto, uma variação do tamanho efetivo da conjugação desloca o espectro eletrônico de absorção [28,31] (veja Figura 2.2). A sequência de ligação alternadas pode ser interrompida

por defeitos induzidos por grupos carbonila, ligações alifáticas, sítios oxidados ou torções conformacionais, que influem na delocalização eletrônica [32].

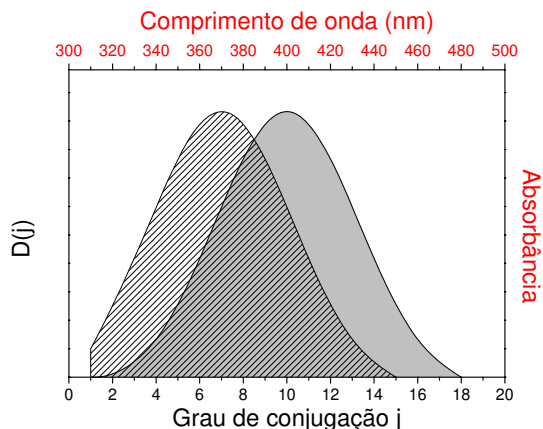


Figura 2.2: Distribuição de tamanhos de segmentos conjugados $D(j)$ em função do grau de conjugação n e correspondente alargamento do espectro de absorção. Deslocamento de $D(j)$ leva a deslocamento do espectro de absorção. Valores de comprimento de onda estão indicados apenas para ilustração.

Propriedades óticas

Mesmo as moléculas mais simples são muito complexas para uma análise analítica; portanto, em geral, é feita uma aproximação (de Born-Oppenheimer) assumindo-se que elétrons respondem quase instantaneamente ao movimento do núcleo, devido à grande diferença entre suas massas. Dessa forma, é possível se determinar os níveis de energia de uma molécula mantendo-se a posição dos núcleos fixa e resolvendo as equações para as energias do elétron em um potencial estático. Assim, a estrutura de equilíbrio molecular pode ser determinada e as soluções obtidas permitem que se construa uma curva de energia potencial como função das coordenadas de configuração [33].

O análogo disto em transições óticas é Princípio de Frank-Condon [26,34,35]. O processo de absorção ou de emissão de fótons ocorre em, aproximadamente, 10^{-15} s, enquanto o tempo aproximado que uma molécula leva para alterar sua configuração estrutural para um estado de menor energia (relaxação) é da ordem de

10^{-13} s. Assim, pode-se considerar que a rede nuclear permanece estacionária durante transições eletrônicas.

O processo de absorção está mostrado na Figura 2.3a. A transição ocorre do estado vibracional fundamental do menor estado eletrônico para um estado vibracional no estado eletrônico superior. A probabilidade de transição é proporcional à magnitude do momento de dipolo de transição eletrônica entre os estados eletrônicos final e inicial [36], $|\mu_{\epsilon\epsilon}|$, e à superposição entre os dois modos vibracionais em seus respectivos estados eletrônicos, $|S(v',v)|^2$. Este último termo é conhecido como fator de Franck-Condon. Esta dependência com a superposição entre as funções de onda vibracionais ocorre pois, quanto maior for $|S(v',v)|^2$, menor será a mudança das coordenadas nucleares, como requer o princípio de Frank-Condon.

Normalmente, vários estados vibracionais têm uma superposição não nula com a função de onda vibracional inicial. Portanto, múltiplas transições são permitidas e o espectro eletrônico é formado com uma série de linhas, em geral, alargadas e superpostas devido a outros modos rotacionais e vibracionais mais fracos, tais como fônons intermoleculares. Na emissão de um fóton o processo é similar, entretanto, entre a absorção e a emissão, ocorre relaxação do estado vibracional da molécula (Figura 2.3b). Isto desloca o espectro de emissão para o vermelho em relação ao espectro de absorção (deslocamento de Stokes). O grau de deslocamento depende da estrutura molecular.

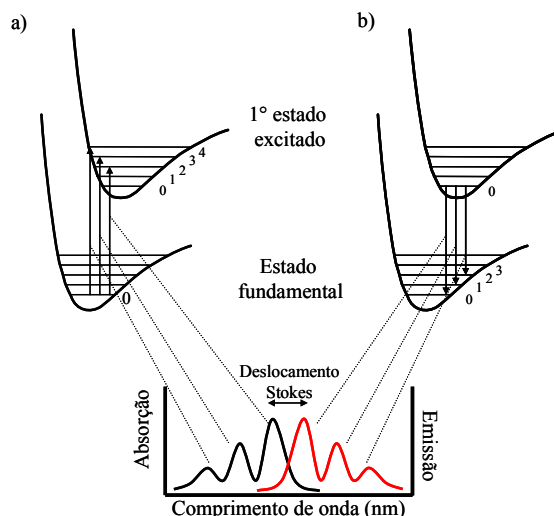


Figura 2.3: Transições óticas representando o processo de absorção (a) e de emissão de luz (b). Os respectivos espectros de absorção e emissão estão representados esquematicamente indicando a progressão vibracional e o deslocamento de Stokes. Figura adaptada de [28].

Na emissão, a transição 0-0 dá origem (no espectro de emissão) à chamada linha de zero-fônon, enquanto as demais transições dão origem ao espectro vibrônico (ou réplicas de fônons), uma vez que a diferença energética entre elas e a linha 0-0 é a energia do(s) fônon(s) emitido(s) na relaxação para o estado de menor energia vibracional do estado eletrônico fundamental. A relação entre as intensidades das bandas relaciona-se diretamente com o acoplamento elétron-fônon (acoplamento vibrônico), em acordo com o Princípio de Franck-Condon. O fator de Huang-Rhys é um parâmetro que quantifica a probabilidade de transição entre os níveis vibrônicos, relacionando a energia de relaxação entre estados vibrônicos a uma dada temperatura com a frequência de acoplamento elétron-fônon [25,32,37]. A intensidade relativa $I(n)$ dos vários estados vibrônicos no espectro de fotoluminescência pode ser descrita pelo fator de Huang-Rhys, S_{HS} , dado pela Equação [32,37,38]:

$$I_{0 \rightarrow n} = \frac{e^{-S} S_{HS}^n}{n!}$$

onde $I_{0 \rightarrow n}$ é a intensidade do pico máximo da banda de fluorescência e n é o acoplamento vibrônico. Assim, pode-se observar que a razão entre as intensidades

vibracional e da transição de zero-fônon está diretamente relacionada ao fator de S_{HS} , de modo que esta razão nos indica o grau de acoplamento elétron-fônon:

$$\frac{I_0}{I_n} = \frac{n!}{S_{HS}}$$

Apesar da probabilidade de ocorrência de transição eletrônica ser proporcional ao momento de dipolo elétrico entre os estados final e inicial, nem todas as transições são permitidas. Em um sistema de dois elétrons, cada um com spin meio, o spin total pode ser tanto 0 (singlete) quanto 1 (triplete). O estado singlete é anti-simétrico sob troca de partícula, enquanto o tripleto contém três possíveis estados e todos são simétricos sob mudança de partículas. Devido ao princípio de Pauli, transições óticas só ocorrem entre estados inicial e final de mesma simetria (tanto da componente espacial quanto de spin da função de onda) [33]. Portanto, as únicas transições permitidas são entre estados singletos ou tripletos. Na prática, porém, transições não permitidas podem ocorrer com baixa probabilidade devido a diferentes tipos de interação, como, por exemplo, interação spin-órbita.

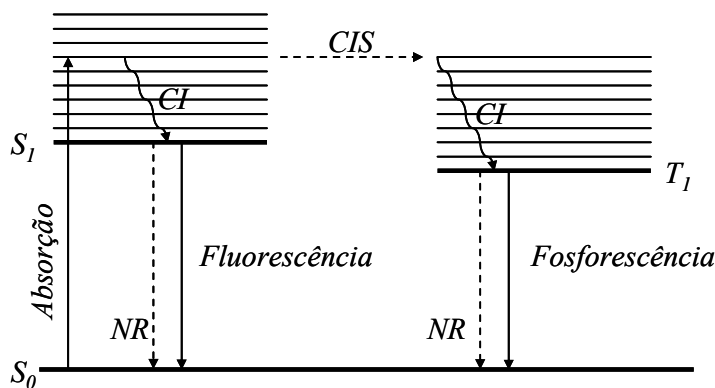


Figura 2.4: Diagrama de Jablonski ilustrando possíveis processos ocorrendo após absorção de um fóton. Os símbolos indicam: estado fundamental singlete (S_0), estado singlete excitado de menor energia (S_1), estado tripleto excitado de menor energia (T_1), conversão interna (CI), cruzamento intersistemas (CIS) e recombinação não-radiativa (NR).

Em geral, o estado fundamental de moléculas orgânicas é singlete (estado S_0) [39]. Quando excitado por luz, o material pode absorvê-la excitando um elétron para um estado singlete S_n , caso a energia do fóton seja maior ou igual à separação energética entre os estados S_0 - S_n . O excesso de energia de uma molécula excitada

pode ser dissipada através de processos intra- e intermoleculares, como indicado na Figura 2.4. Um dos processos, denominado conversão interna (*CI*), é responsável pela rápida relaxação energética (10^{-13} s) dos elétrons foto-excitados para o nível de menor energia do estado singleto excitado S_1 , através da ativação de fônons. Outro processo, o cruzamento intersistemas (*CIS*), permite uma inversão de spin, devido à interação spin-órbita (*SO*), levando o elétron foto-excitado a um estado excitado tripleto T_n de mais baixa energia [40]. Este processo é mais eficiente em moléculas que apresentam átomos mais pesados, devido ao aumento da interação *SO*. Finalmente, pode ocorrer decaimento radiativo do elétron no estado S_1 para o estado S_0 (fluorescência, tempo da ordem de 10^{-9} s) ou de T_1 para S_0 (fosforescência, tempo da ordem de 10^{-6} s). O decaimento também pode ocorrer sem a emissão de fótons (processo não-radiativo) através da emissão de fônons. Além dos processos descritos acima, que ocorrem dentro de uma única molécula (intramoleculares), interações com outras moléculas trazem uma série de outros processos (intermoleculares) que podem desativar o estado excitado. A importância relativa de cada processo vai depender da estrutura e da vizinhança molecular.

Processos intermoleculares

Os processos intermoleculares podem ser divididos, basicamente, em processos de transferência de energia e de transferência de carga. Em semicondutores orgânicos amorfos (como os usados nesta tese), a superposição intermolecular é pequena e eles são altamente desordenados, o que leva a uma dispersão nos níveis de energia molecular e no espaçamento intermolecular. Dessa forma, as larguras de banda em sólidos orgânicos amorfos são tipicamente menores que 0.1 eV [41], de modo que transporte coerente, se de fato ocorre, só é possível em baixas temperaturas. Portanto, as cargas estão fortemente ligadas a moléculas individuais e a transferência de energia ocorre através de saltos (*hops*) termicamente assistidos de uma molécula à outra. Pode, ainda, ocorrer transferência de energia através de acoplamento de longa distância via interação dipolo-dipolo, também conhecida como transferência Förster, que será tratada mais adiante.

Como estados excitados moleculares também podem saltar de molécula para molécula, conservando seu spin e sua energia, eles podem ser tratados como partículas (éxcitons). Em particular, estados excitados localizados, encontrados em materiais orgânicos amorfos, são conhecidos como éxcitons tipo Frenkel (raios da ordem do tamanho molecular, tipicamente $< 5 \text{ \AA}$) para distinguí-los dos éxcitons mais delocalizados que ocorrem em materiais cristalinos (éxcitons tipo Wannier-Mott). O transporte de éxcitons Frenkel pode ser entendida como o salto (*hop*) coincidente de um elétron e de um buraco para uma molécula vizinha. De fato, foi observado experimentalmente que a taxa de hopping é igual à taxa de transferência eletrônica multiplicada pela taxa de transferência de buracos [42]. Desse modo, fica claro que quanto maior a mobilidade de portadores de carga nestes materiais maior será o comprimento de difusão de éxcitons (maior distância que eles podem percorrer em seu tempo de vida).

Transferência eletrônica - Teoria de Marcus

Quando uma carga elétrica é inserida em um material orgânico amorfo, o campo por ela gerado distorce a rede local. Esta distorção se move junto com a carga e, juntos, eles são conhecidos como um pólaron. Holstein [43,44] mostrou que as mudanças conformacionais associadas à transferência eletrônica limitam a taxa de *hopping* de polarons. Portanto, para que ocorra transferência de elétrons em um material com baixa superposição intermolecular, as moléculas participantes primeiro devem assumir um arranjo nuclear otimizado, formando um complexo ativado. A energia de ativação necessária para a transferência de elétrons é a mínima energia de distorção necessária para a produção deste complexo. A transferência eletrônica vai ocorrer assim que a molécula tiver se distorcido de modo que os níveis eletrônicos de cada molécula estejam em ressonância. Segundo o modelo de Marcus [45], a taxa de *hopping* é expressa como:

$$k \propto \exp\left[\frac{-E_A}{k_B T}\right] = \exp\left[\frac{-(\Delta_e + \lambda_e)^2}{4\lambda k_B T}\right]$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, E_A é a energia de ativação, T é a temperatura, Δ_e é a diferença entre as energias do estado fundamental das duas moléculas e λ_e é a energia de reorganização, que é definida como duas vezes o valor da energia de ligação devido à distorção de equilíbrio.

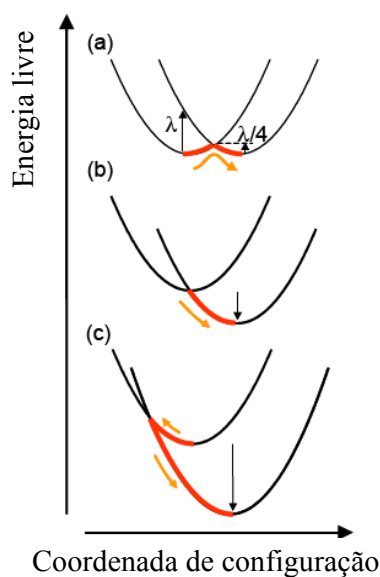


Figura 2.5: Transferência de carga entre duas moléculas iguais (a) e diferentes, com diferentes posições energéticas dos orbitais moleculares de fronteira (b) e (c). Em vermelho está indicada a mudança energética que a carga deve sofrer para que ocorra a transferência. Figura adaptada de [41].

Na Figura 2.5 estão representadas as curvas de energia potencial das duas moléculas em função das coordenadas de configuração comum. O ponto de interseção entre as duas curvas indica a energia de ativação para transferência de carga. A letra a) indica o caso de duas moléculas idênticas e as letras b) e c) indicam casos de duas moléculas diferentes, com crescente diferença entre a posição dos níveis de energia dos orbitais de fronteira (LUMO, no caso de transferência de elétrons e HOMO, no caso de transferência de buracos). No caso a), para ocorrer transferência de carga, é preciso vencer a barreira energética igual a $\lambda_e/4$. A medida em que existe uma distância energética entre os orbitais de fronteira, a probabilidade de transferência de carga aumenta até se tornar ressonante (b). Com um distanciamento ainda maior entre os orbitais de fronteira (c), apesar de sua força propulsora aumentar, a taxa de transferência diminui. Esta situação é conhecida como “região invertida de Marcus”. O mesmo efeito pode ser obtido em moléculas iguais, aplicando-se um campo elétrico para alterar a posição dos níveis de energia. Porém, para se chegar à região invertida, estima-se que sejam necessários campos muito altos ($> 2 \times 10^6$ V/cm) [41], que a maior parte das moléculas orgânicas não suportariam.

Com base no modelo de Marcus pode-se concluir, portanto, que a transferência de cargas, ou separação de éxcitons em cargas livres, em uma junção entre dois materiais orgânicos depende da posição relativa dos seus níveis HOMO e

LUMO. Portanto, para se obter uma taxa máxima, existe uma distância energética ótima [46].

Transferência de energia

Uma molécula doadora (D) excitada pode transferir sua energia para uma molécula aceitadora (A) no estado fundamental, $D^* + A \rightarrow D + A^*$, onde * indica o estado excitado. Esta transferência pode ocorrer de modo radiativo, D emite um fóton que é absorvido por A, ou de modo não-radiativo, por exemplo, por interações dipolo-dipolo. Förster [47] reconheceu, pela primeira vez, que se a emissão da molécula doadora se superpõe à absorção da molécula aceitadora, então transferência de energia rápida e de longo alcance (< 10 nm) pode ocorrer sem a emissão de um fóton. Mais tarde, Dexter [48] estendeu este modelo para incluir efeitos de troca.

A interação dipolo-dipolo é inversamente proporcional ao cubo da distância (R) entre D e A. Assim, a eficiência de transferência energética pode ser escrita como [41]:

$$\eta_{TE} = \frac{1}{1 + \left(\frac{R}{R_0}\right)^6}$$

onde R_0 é o raio crítico de Förster, que corresponde à distância em que a probabilidade de transferência se iguala à probabilidade de decaimento. Portanto, se R é menor que R_0 , contanto que haja uma grande superposição entre os espectros de emissão do doador e de absorção do aceitador, a probabilidade de transferência energética é praticamente de 100 %. Normalmente, R_0 está entre 5 e 10 nm.

O mecanismo Förster tem sido usado extensivamente para explicar a difusão de éxcitons em sistemas orgânicos [22]. Por exemplo, no caso de polímeros pode ocorrer propagação da energia de excitação de moléculas (ou segmentos) com comprimentos de conjugação menores (maior energia) para aqueles com comprimentos de conjugação maiores (menor energia) [49]. Isto pode levar a um estreitamento da banda de emissão, o que é interessante para a aplicação em displays, uma vez que a pureza da cor emitida é importante.

Blendas poliméricas

Thomas Hancock foi o primeiro autor a reportar um aumento de performance de materiais (no caso, uma blenda aplicada em roupas a prova d'água) usando uma mistura de polímeros (borracha natural com gutta percha), em 1846 [50]. Blendas de polímeros isolantes tem sido usados em diversas aplicações industriais. Por sua vez, o uso de misturas de polímeros conjugados como camada ativa em dispositivos eletrônicos tem se tornado cada vez mais importante. Escolhendo-se apropriadamente os componentes da blenda, é possível alterar as propriedades de diodos emissores de luz, como voltagem de operação, cor emitida, injeção e transporte de cargas, ou de dispositivos fotovoltaicos, como eficiência de dissociação de éxcitons (geração de cargas). Como as propriedades e a performance destes materiais é fortemente influenciada pela morfologia da mistura, é necessário saber sob que condições os componentes poliméricos vão formar uma fase homogênea ou vão se separar em duas fases. Além disso, é importante saber como as estruturas se desenvolvem e como isto pode ser controlado.

Os mecanismos de separação de fases de blendas de polímeros isolantes tem sido extensivamente investigados [51]. Em geral, a baixa entropia de mistura não permite uma mistura homogênea dos polímeros em nível molecular, e eles tendem a se separar em fases. Em geral, a energia livre de uma mistura de dois polímeros diferentes (X e Y) é dada pela teoria de Flory-Huggings [51,52,53] na seguinte forma:

$$\frac{f_{FH}(\phi)}{k_B T} = \frac{\phi}{N_X} \ln \phi + \frac{(1-\phi)}{N_Y} \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann; T é a temperatura; N_X e N_Y são, respectivamente, os números de monômeros de X e Y; ϕ e $(1-\phi)$ são, respectivamente, as frações volumétricas de X e Y; e χ é uma quantidade adimensional que caracteriza a energia de interação por molécula de solvente, dividido por $k_B T$, e é conhecida como parâmetro de Flory-Huggins. Os dois primeiros termos representam a entropia de mistura, e agem no sentido de misturar as moléculas X e Y. O último termo representa a energia de interação e, como normalmente $\chi > 0$, este termo age no sentido de separar as moléculas em diferentes

fases. Em uma blenda de dois polímeros, como o N_X e N_Y são grandes, os termos de entropia ficam muito pequenos e, a não ser que χ seja muito pequeno, é impossível formar uma mistura homogênea.

A forma da função $f_{FH}(\phi)$ varia com a temperatura. Na região de temperatura em que f_{FH} apresenta dois mínimos locais (veja Figura 2.6a), uma solução com concentração ϕ ($\phi_X < \phi < \phi_Y$) vai se separar em duas fases de concentração ϕ_X e ϕ_Y tal que:

$$\left[\frac{\partial f_{FH}}{\partial \phi} \right]_{\phi_X} = \left[\frac{\partial f_{FH}}{\partial \phi} \right]_{\phi_Y} = \frac{f_{FH}(\phi_Y) - f_{FH}(\phi_X)}{\phi_Y - \phi_X}$$

Este comportamento de separação de fases pode ser observado em um diagrama de fases T- ϕ , (veja Figura 2.7). Neste diagrama, a região escura indica o estado em que ocorre separação de fases, enquanto a parte clara indica onde ocorre uma fase homogênea. O limite entre estes dois estados é chamado de curva de coexistência, e pode ser calculado pela equação acima. O extremo da curva de coexistência é chamado de ponto crítico (ϕ_c) e a temperatura correspondente é chamada de temperatura crítica (T_c).

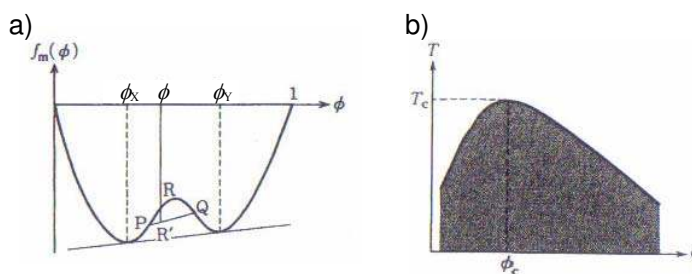


Figura 2.6: a) Formato da curva de energia livre de mistura para o caso em que ocorre separação de fases. Para soluções com $\phi_X < \phi < \phi_Y$, a energia livre é menor se o sistema se separar em duas fases de concentração ϕ_X e ϕ_Y . b) Diagrama de fases para um polímero em solução. Figura retirada de [52].

Para que hajam dois mínimos locais, f_{FH} deve apresentar uma região côncava entre ϕ_X e ϕ_Y . Portanto, nesta região existem dois pontos, F e G, que satisfazem $\partial^2 f_{FH} / \partial \phi^2 = 0$. O traço formado por estes pontos no plano T - ϕ é chamado de linha *spinodal*. A medida em que a temperatura se aproxima de T_c , F e G se aproximam até coincidirem no ponto crítico. Como $\partial^2 f_{FH} / \partial \phi^2 > 0$ acima de T_c , as seguintes

equações devem ser satisfeitas no ponto crítico: $\partial^2 f_{FH} / \partial \phi^2 = 0$ e $\partial^3 f_{FH} / \partial \phi^3 = 0$.

Assim, ϕ_c pode ser calculado como sendo: $\phi_c = \frac{1}{\sqrt{N_X} + \sqrt{N_Y}}$. Vê-se que um

aumento do peso molecular, devido ao aumento do grau de polimerização, diminui a concentração crítica de separação de fases. Por outro lado, T_c é diretamente proporcional ao peso molecular (PM), de forma que esta temperatura aumenta com o aumento de PM.

Experimentalmente, é mais simples controlar a temperatura do que a concentração de solvente. Portanto, a grande maioria dos estudos de separação de fases em blendas de polímeros isolantes foi realizada através de “eliminação” (*quenching*) da temperatura. Por isso, é comum encontrar diagramas de fases $T - \phi$ em livros textos. Porém, um diagrama semelhante pode ser obtido substituindo T pela concentração de solvente. Dalnoki-Veress e co-autores [54] descreveram, detalhadamente, como um experimento de eliminação de solvente se compara com o de eliminação de temperatura. Para o caso de blendas de polímeros semicondutores, este tipo de diagrama é mais conveniente, pois, em geral, os filmes são depositados a partir de solução através da evaporação do solvente.

Processos de separação de fases

Existem dois principais mecanismos que levam à separação de fases entre os componentes da blenda em uma solução: nucleação e crescimento (NC) ou decomposição *spinodal* (DS) (veja Figura 2.7). NC está relacionado com meta-estabilidade, o que implica a existência de uma barreira energética e a ocorrência de flutuações de composição. Domínios de um tamanho mínimo, chamado de núcleo crítico, são uma condição necessária. Nucleação e crescimento é o mecanismo mais comum responsável pela separação de fases de sais em soluções aquosas supersaturadas, por exemplo. Decomposição *spinodal*, por outro lado, se refere à separação de fases sob condições em que a barreira de energia é mínima, de modo que mesmo pequenas flutuações de composição podem crescer.

A principal diferença entre os dois mecanismos está relacionada ao modo de crescimento das fases. Como ilustrado na Figura 2.7, NC resulta em domínios cujo tamanho aumenta com o tempo. Estes domínios tendem a ser de natureza esferoidal. Para DS, cilindros interconectados se formam. O seu crescimento inicial envolve troca de massa através da interface, com fases mais puras sendo formadas com o tempo. Assim, a amplitude das ondas cresce, porém o comprimento de onda não precisa necessariamente crescer. Os domínios apresentam praticamente o mesmo tamanho que o comprimento de onda inicial da flutuação ondulatória durante as primeiras etapas da separação de fases.

Estes processos, assim como os diagramas de fases descritos anteriormente, se aplicam ao volume do filme formado, ou seja, efeitos de interfaces não são levados em conta.

Em aplicações de blendas de polímeros semicondutores, normalmente filmes finos (~dezenas ou centenas de nanômetros), são depositados em substratos. A existência de uma superfície, quebra a simetria do filme. Isto resulta em ondas de composição que se estendem da superfície para o volume, até que a separação de fases, devido a flutuações térmicas, domine e ocorra uma transição para a separação de fases, isotrópica, no volume [55].

O grande número de parâmetros que regem estes processos permite a formação das mais diversas morfologias em filmes finos de blendas poliméricas. Isto abre a possibilidade de inúmeras aplicações, uma vez que seja possível controlar a cinética de separação de fases e, de preferência, prever o efeito de cada parâmetro.

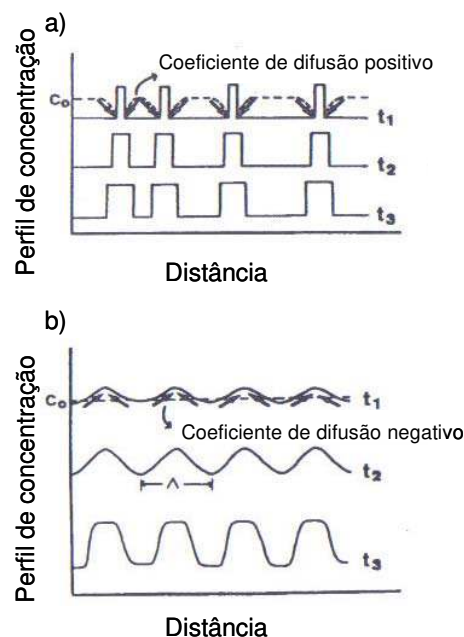


Figura 2.7: Esquema de perfil de concentração durante separação de fases por (a) nucleação e crescimento e (b) decomposição *spinodal*. Figura retirada de [51].

Capítulo 3

Introdução a Células Solares Orgânicas

Células solares são dispositivos capazes de transformar energia luminosa em energia elétrica. O processo de conversão fotovoltaica foi observado pela primeira vez por Alexander Bequerel em 1839 [56]. Em moléculas orgânicas, o efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez em ftalocianinas, em 1958 [57]. Entretanto, apesar da energia solar ser abundante e disponível, sua utilização ficou praticamente restrita a aplicações espaciais até a década de 1970 [58,59]. Apesar do constante desenvolvimento desta tecnologia, cuja participação no mercado mundial têm aumentado mais de 20% ao ano durante os últimos 20 anos, a energia solar ainda representa uma fatia muito pequena no rol de fontes de energia (em torno de 0.1 % [60]). Isto se deve, principalmente, ao alto custo financeiro e energético de produção, que, em geral, não consegue competir com as demais tecnologias de geração de energia. Células de silício cristalino, por exemplo, demoram atualmente, de 2.7 a 3.5 anos (na Europa Central) para gerar a energia que foi necessária para produzi-las. Nos melhores casos, células de filmes finos, em regiões como o sul da Europa, levam de 1 a 1.5 ano [61,62]. Quase a totalidade dos módulos solares comercializados atualmente utiliza semicondutores inorgânicos, principalmente o silício. Estes módulos, além das dificuldades inerentes de manufatura, apresentam limitações quanto aos materiais usados como substratos, quanto à estética (são encontrados apenas nas cores preto e azul) e são extremamente frágeis.

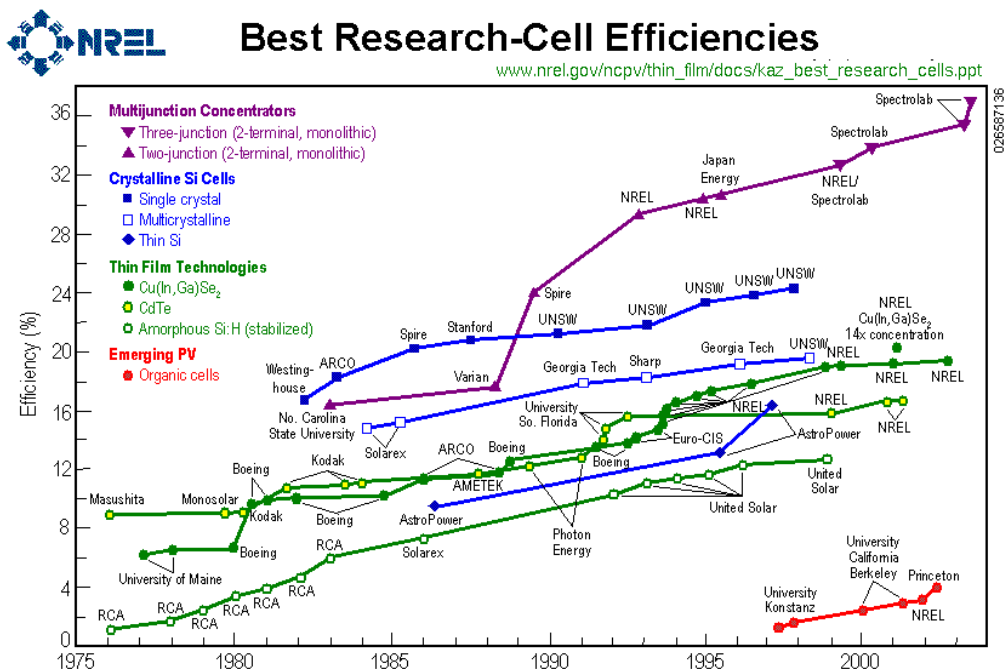


Figura 3.1: Histórico dos valores de eficiência de geração de potência elétrica usando diferentes tecnologias de células solares. Figura retirada de [63].

A Figura 3.1 mostra valores de eficiência de células solares utilizando diferentes tecnologias. Os módulos vendidos comercialmente, em geral, apresentam eficiências da ordem de 15-16 % [64]. Fica claro que os semicondutores orgânicos ainda estão em fase inicial de desenvolvimento, porém estima-se que em breve eles poderão ser utilizados em alguns nichos de mercado [65]. Nesta figura não estão incluídos valores obtidos com células sensibilizadas por corantes (DSSC, do inglês *dye sensitized solar cells*), também conhecidas como células de Gratzel¹ [66,67]. Estes dispositivos, que utilizam basicamente monocamadas de corantes adsorvidas sobre nanoestruturas de dióxido de titânio (TiO₂), atingem mais de 10 % de eficiência. Basicamente, o corante absorve a luz solar e o elétron excitado é injetado na banda de condução do TiO₂. Um eletrólito líquido regenera o corante, transferindo-lhe um elétron. Infelizmente o uso deste tipo de eletrólito tem

¹ O nome foi dado em referência ao cientista que criou a primeira célula deste tipo em 1991, Michael Gratzel, e a desenvolveu na École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suíça.

restringido seu uso em escala comercial, porém muito esforço tem sido realizado para substituí-lo por materiais sólidos que apresentem a mesma eficiência.

Como funcionam?

Em um dispositivo fotovoltaico inorgânico, normalmente uma junção tipo pn, a absorção de luz pelo dispositivo excita elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando diretamente cargas “livres” ou criando éxcitons fracamente ligados (éxcitons Mott-Wannier) que podem ser facilmente dissociados na camada de depleção. Os elétrons e os buracos são levados até os eletrodos, respectivamente através do material tipo n e tipo p. O processo de geração de corrente elétrica, portanto, depende apenas de dois processos principais: absorção de luz e transporte de cargas para os eletrodos. No caso de uma célula solar orgânica, entretanto, a luz absorvida cria éxcitons fortemente ligados (tipo Frenkel), que podem, ou não, ser dissociados em um elétron e um buraco. Para que estes éxcitons sejam dissociados, são necessárias energias da ordem de centenas de meV, enquanto nos semicondutores inorgânicos são necessárias energias de apenas alguns meV [68]. Portanto, é introduzida aí uma etapa adicional entre as duas previamente citadas: dissociação de éxcitons em cargas livres.

A vantagem dos semicondutores inorgânicos está na ausência² desta etapa adicional e na maior mobilidade dos portadores de carga, favorecendo a extração das cargas fotogeradas. Entretanto, eles apresentam baixos coeficientes de absorção, em especial os semicondutores de *bandgap* indiretos, como o Si. Os semicondutores orgânicos, por sua vez, também apresentam vantagens, como alto coeficiente de absorção, permitindo a utilização de camadas ativas ultrafinas (< 100 nm); possibilidade de se alterar quimicamente a região espectral de absorção da camada ativa; deposição a partir de solução, possibilitando a diminuição de custos dos processos de produção em larga escala através de técnicas como impressão a jato-de-tinta e processamento tipo *roll-to-roll*; maior compatibilidade com substratos

² Devido à baixa energia de ligação do par elétron-buraco, praticamente todos os éxcitons criados são dissociados em cargas livres na camada de depleção devido ao potencial interno gerado pela diferença dos níveis energéticos nos materiais tipo p e tipo n.

flexíveis, permitindo a construção de dispositivos em tamanhos e formatos não-convencionais; entre outros [10,69].

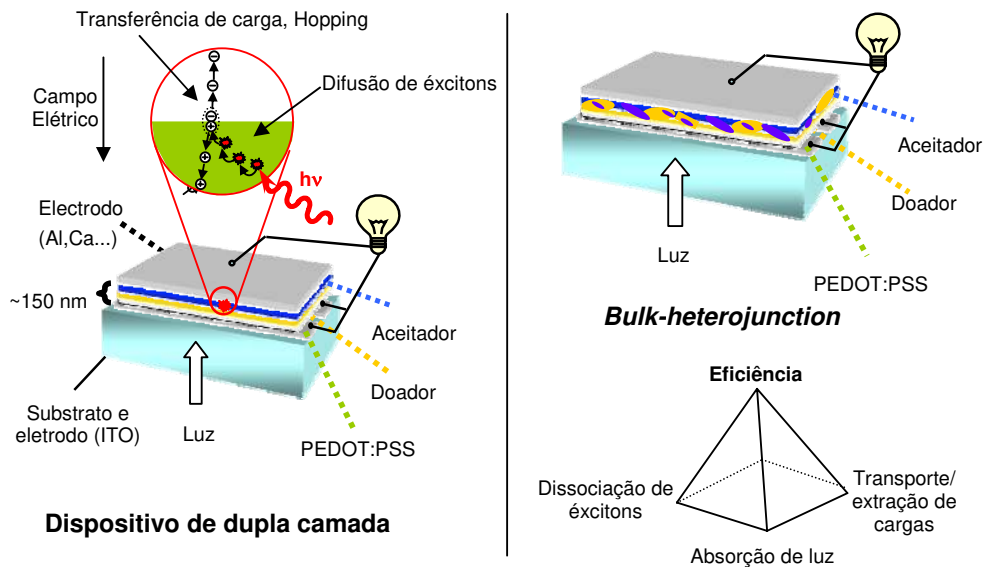


Figura 3.2: Esquema das estruturas mais comuns de células solares orgânicas: dispositivo de camada dupla, em que doador (D) e aceitador (A) são depositados em seqüência; e dispositivo tipo *bulk-heterojunction*, em que a camada ativa é depositada a partir de uma blenda de D e A, formando várias junções no volume do filme. A pirâmide representa os três principais processos que devem ser otimizados ao mesmo tempo para que os dispositivos orgânicos apresentem maior eficiência.

Os primeiros dispositivos orgânicos fotovoltaicos eram formados apenas de uma camada ativa entre dois eletrodos metálicos [70], formando um diodo tipo Schottky. A diferença de função trabalho entre os metais utilizados como eletrodos geravam a diferença de potencial necessária para o recolhimento das cargas geradas através da dissociação de éxcitons nos eletrodos. Além de estes dispositivos apresentarem eficiências muito baixas, o máximo da corrente fotogerada muitas vezes não ocorria no comprimento de onda de máxima absorção do material, chegando a ocorrer no mínimo do espectro de absorção quando as camadas eram muito espessas. Até aquele momento ainda se acreditava que o processo de geração de cargas era semelhante ao dos dispositivos inorgânicos, porém, estes resultados contraditórios levaram à hipótese de que, ao invés de cargas livres (éxcitons fracamente ligados), os fótons gerariam éxcitons fortemente ligados, que, por sua vez, poderiam ou não se dissociar em cargas livres. Assim, uma das causas da baixa

eficiência de conversão de luz para corrente elétrica seria devido à baixa eficiência de dissociação de éxcitons. Hoje já se sabe que este processo ocorre, predominantemente, na interface entre um material do tipo doador e outro do tipo aceitador³, de forma que o primeiro fica com o buraco e o último com o elétron. Por isto, células de dupla camada apresentam eficiências de conversão maiores do que as células de uma única camada orgânica. Entretanto, devido ao pequeno comprimento de difusão dos éxcitons (< 10 nm em vários polímeros conjugados [7]), apenas os éxcitons criados próximo à interface entre as duas camadas é dissociado. Com o intuito de aumentar a interface entre os dois tipos de materiais surgiu a idéia, hoje chamada de *bulk-heterojunction* (BH) [71], de misturá-los em uma blenda. Normalmente, durante a deposição de uma blenda ocorre separação de fase entre seus componentes e, portanto, o resultado é um volume formado por várias junções doador-aceitador. São estes tipos de dispositivos que permitiram um aumento substancial da eficiência das células solares orgânicas nos últimos anos (de < 1% para > 4% [72]). Entretanto, a performance das células é extremamente dependente da morfologia formada durante a separação de fases, que precisa ser otimizada para cada novo material que se deseja utilizar.

Outro limitador da eficiência dos dispositivos orgânicos é que a maior parte dos materiais ativos utilizados absorve luz abaixo de 600 nm. Em particular, o fulereno C₆₀ e seus derivados apresentam absorção muito baixa fora da região do ultravioleta [14]. Desse modo, quase 60 % dos fótons emitidos pelo Sol são desperdiçados (veja Figura 3.3). Em parte, a boa performance dos dispositivos de silício se deve ao seu baixo *bandgap* (distância energética entre a banda de condução e a banda de valência), ~ 1.1 eV. Desta forma, fótons com comprimento de onda em torno de 1100 nm ou menores podem ser coletados. Por esse motivo muito estudo tem sido realizado com o intuito de se sintetizar e testar novos materiais orgânicos com *bandgap* baixos, cuja absorção se estenda ao infravermelho próximo [73,74,75].

³ Este processo também pode ocorrer na interface com o eletrodo ou no volume do material sob influência de um campo elétrico externo.

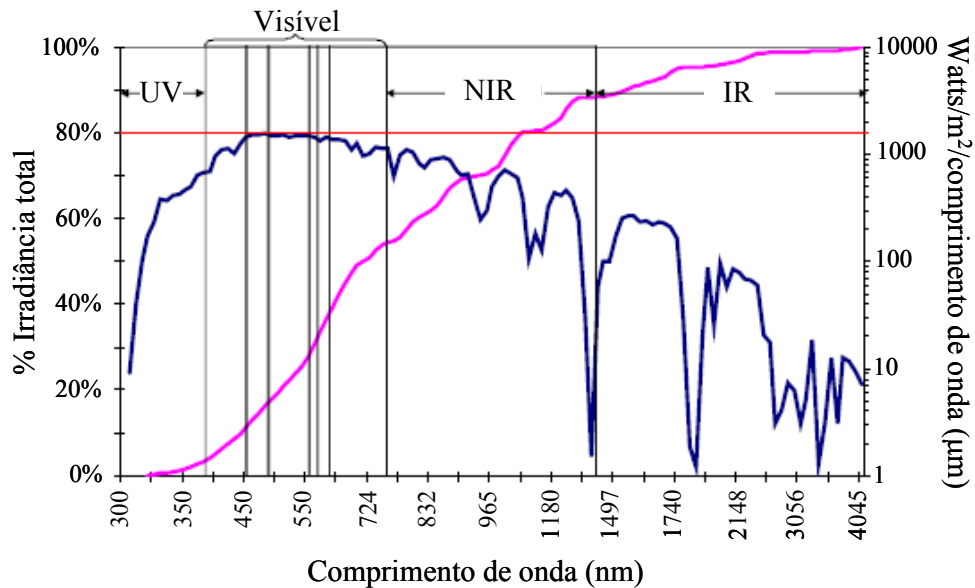


Figura 3.3: Espectro de irradiância Solar (rosa) e potência (azul) por comprimento de onda. A porcentagem de irradiância total indica o fluxo de fótons acumulado. Assim, observa-se que: abaixo de 390 nm (UV) = ~3.4 % dos fótons solares são emitidos; entre 390-750 nm (Visível) são 45 %; entre 750 – 1400 nm (infravermelho próximo, NIR), 38 %; e acima de 1400 nm (infravermelho, IR), 14 %. Figura adaptada a partir de [76].

Parâmetros importantes

Normalmente, células solares orgânicas são caracterizadas pelo seu espectro de foto-corrente e por sua curva de corrente por voltagem. Os espectros de foto-corrente, em geral, são normalizados pela potência de luz em cada comprimento de onda (λ) e pelo valor de λ . Este parâmetro, chamado eficiência interna de conversão de fótons em elétrons (IPCE, do inglês *internal photon-to-electron conversion efficiency*) nos dá a razão entre o número de elétrons fotogerados e o número de fótons incidentes na amostra:

$$IPCE = \frac{N^{\circ} \text{el'etrons coletados}}{N^{\circ} \text{fo'tons incidentes}} = \frac{J}{P_{in} \cdot \lambda} \cdot \frac{hc}{e} = \frac{1240 \cdot J(A/cm^2)}{P_{in}(W/cm^2) \cdot \lambda(nm)}$$

onde h é a constante de Planck, e é a carga do elétron e c é a velocidade da luz. $J(A/cm^2)$ é a densidade de foto-corrente e $P_{in}(W/cm^2)$ é a potência de luz incidente na amostra em cada comprimento de onda λ . Alguns autores chamam este parâmetro de eficiência quântica externa (EQE). Outros usam a eficiência quântica interna

(IQE), que é o valor IPCE dividido pela percentagem de luz absorvida em cada comprimento de onda, de modo que apenas a potência de luz efetivamente absorvida pela amostra é usada no cálculo.

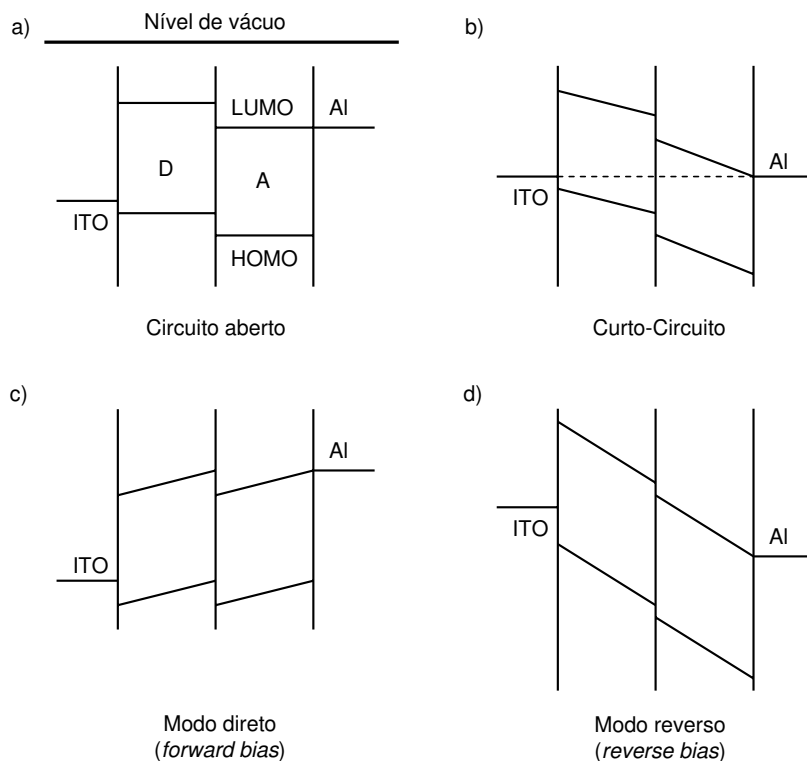


Figura 3.4: Esquema mostrando a posição dos níveis energéticos dos materiais usados em uma célula solar: contatos de ITO e alumínio e materiais doador (D) e aceitador (A) de elétrons. As imagens indicam quatro configurações: a) circuito aberto, b) circuito fechado ($V = 0$), c) voltagem positiva aplicada no ITO e d) voltagem positiva aplicada no Al.

Heterojunções a base de materiais orgânicos utilizam como doador de elétrons (D) um material com baixo potencial de ionização e como aceitador (A) um material com alta afinidade eletrônica (por exemplo, fulereno C_{60}). A característica destas células é dada pelas barreiras energéticas nos eletrodos e nas interfaces entre D-A (veja Figura 3.4). Em polarização reversa, a injeção de elétrons no doador ou a injeção de buracos no aceitador não é energeticamente favorável. Portanto, uma corrente muito baixa é observada (veja Figura 3.5). Por outro lado, em modo direto, a injeção de portadores de carga é favorável e uma densidade de corrente alta pode ser observada. Note que em uma situação de curto-circuito (como é usada em células solares) um éxciton fotogerado no doador (aceitador) pode ser dissociado na

interface D-A transferindo um elétron (buraco) para o aceitador (doador). Esta carga pode ser facilmente coletada, por difusão ou *drift*, pelos respectivos eletrodos, gerando uma fotocorrente.

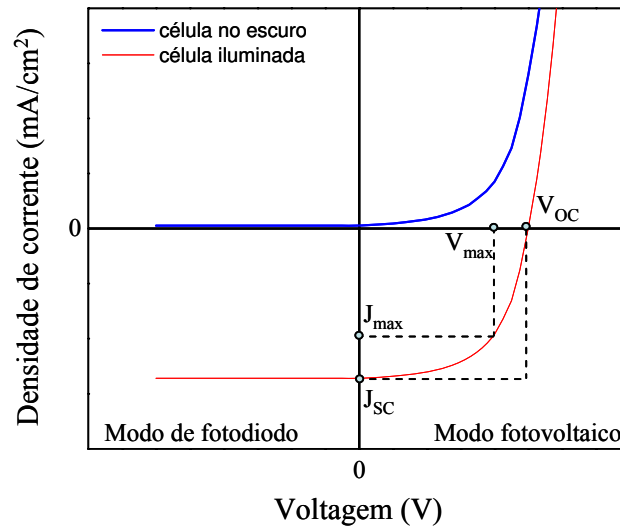


Figura 3.5: Exemplo de curva de densidade de corrente por tensão de uma boa célula solar no escuro (azul) e iluminada (vermelho). Alguns parâmetros importantes estão indicados, assim como os quadrantes de operação em modo fotovoltaico e em modo de fotodiodo.

Uma curva típica de densidade de corrente por tensão (J vs. V), de um bom dispositivo fotovoltaico, está mostrado na Figura 3.5, para duas situações: célula no escuro e célula iluminada. Os principais parâmetros usados para a caracterização da curva J vs. V também estão mostrados. V_{OC} é a tensão de circuito aberto (corrente nula), J_{SC} é a corrente de curto circuito (tensão externa nula) e V_{max} e J_{max} representam o ponto na curva JV tal que a potência elétrica ($= V \times J$) é máxima. O fator de preenchimento (FF, do inglês *fill factor*) é a razão entre a área do quadrado formado pelo valor de potência máxima que a célula pode gerar e a potência que seria gerada se a curva fosse um quadrado perfeito, com $V = V_{OC}$ e $J = J_{SC}$: $FF = \frac{J_{max} V_{max}}{J_{SC} V_{OC}}$. Usando estes parâmetros é possível calcular a eficiência de

conversão de potência (η) da célula solar, da seguinte forma:

$$\eta = \frac{\text{Potência elétrica máxima}}{\text{Potência de luz incidente}} = \frac{J_{max} V_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{SC} V_{OC} FF}{P_{in}}$$

Normalmente esta eficiência é calculada aplicando-se luz solar simulada AM1.5⁴ sobre o dispositivo. Este termo representa o espectro solar na superfície da Terra medido a um ângulo de aproximadamente 45 graus (48.19°) com relação à normal. A densidade média do fluxo energético solar diário é de 1367 W/m², quando medido em um plano perpendicular à direção de propagação dos raios solares no topo da atmosfera terrestre. De toda esta radiação, apenas uma fração (~ 342 W/cm²) atinge a superfície terrestre, devido à reflexão, espalhamento e absorção dos raios solares pela atmosfera. Estes fatores dependem da espessura da camada atmosférica atravessada e, portanto, do ângulo de incidência dos feixes solares em relação ao plano da superfície.

⁴ AM é a abreviatura de coeficiente de massa de ar (do inglês, *Air Mass*), como referência à atmosfera terrestre que absorve parte da radiação solar.

Capítulo 4

APLICAÇÕES E DOSIMETRIA DE RADIAÇÃO IONIZANTE

A radiação é dita ionizante quando sua energia é superior à energia de ligação dos elétrons de um átomo com o seu núcleo, de modo que sua interação com a matéria é capaz de formar íons. Ao atravessar um material, a radiação transfere energia para as partículas em sua trajetória. Se a energia transferida for superior à energia de ligação do elétron, este será ejetado de sua órbita com uma certa energia cinética, que será dissipada através de colisões com elétrons e núcleos eventualmente encontrados em sua trajetória. Finalmente, estes elétrons poderão ser capturados por moléculas do meio. Ao perder elétrons, a estrutura das moléculas pode ficar comprometida devido ao desequilíbrio momentâneo entre cargas positivas e negativas e ao rearranjo de elétrons em busca de uma configuração estável. Esta busca pode resultar na perda da identidade química das moléculas envolvidas e na geração de novas moléculas. No caso de interação com solventes orgânicos, por exemplo, ocorre produção de elétrons, íons positivos, radicais livres e estados excitados que reagem rapidamente para formar outras moléculas intermediárias [77].

Tipos de radiação ionizante e aplicações de radiação gama

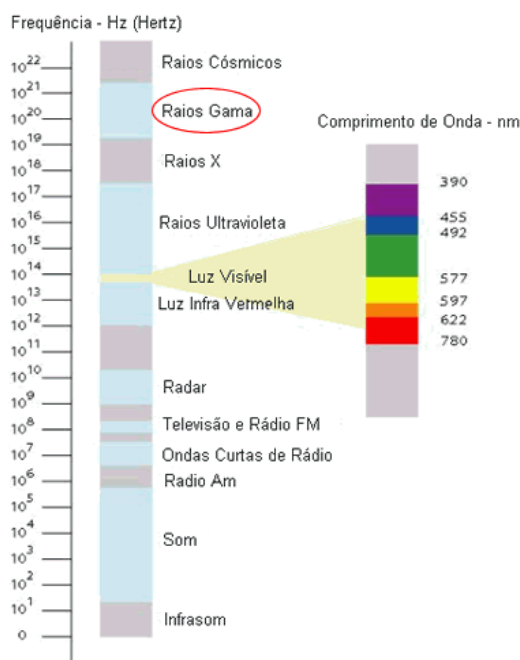


Figura 4.2: Espectro eletromagnético.

As radiações ionizantes podem ser divididas em: ultravioleta (alguns elétrons volts (eV) até ~ 100 eV), raios-X (~ 100 eV – 10^5 eV) e raios-gama (γ) (> 100 keV). Tanto os raios ultravioleta quanto os raios-X são de origem eletrônica, enquanto a radiação gama é de origem nuclear, emitida devido a transições de prótons ou nêutrons excitados para níveis de menor energia. A intensidade e a energia da radiação gama permitem caracterizar o material (radioisótopo) emissor, uma vez que estes parâmetros dependem da estrutura nuclear.

Todos estes tipos de radiação vêm sendo utilizados em diferentes aplicações médicas e industriais. Parte da radiação UV (UVB, 320-400 nm), por exemplo, induz a produção de vitamina D na pele, cuja deficiência pode levar a envelhecimento precoce e a osteomalácia (denominado raquitismo, em crianças), que é o enfraquecimento e desmineralização dos ossos. A radiação ultravioleta também é utilizada em tratamentos de pele contra psoríase e vitiligo [78], análise de minerais [79], foto-litografia [80], química (como iniciador de polimerização) [81], esterilização e purificação de água [82].

Além da capacidade de ionização, estas radiações são bastante penetrantes. Em particular os raios X e gama que, dependendo de sua energia, podem atravessar vários centímetros do tecido humano até metros de blindagem de concreto. Por isso, são muito utilizadas para a obtenção de radiografias e para controlar níveis de material contidos em silos de paredes espessas. As radiografias não estão limitadas apenas à imagem de corpos humanos, mas são também utilizadas para localizar

radioisótopos em plantas ou para controle de qualidade de peças metálicas (gamagrafia industrial⁵) [83] (Figura 4.3).

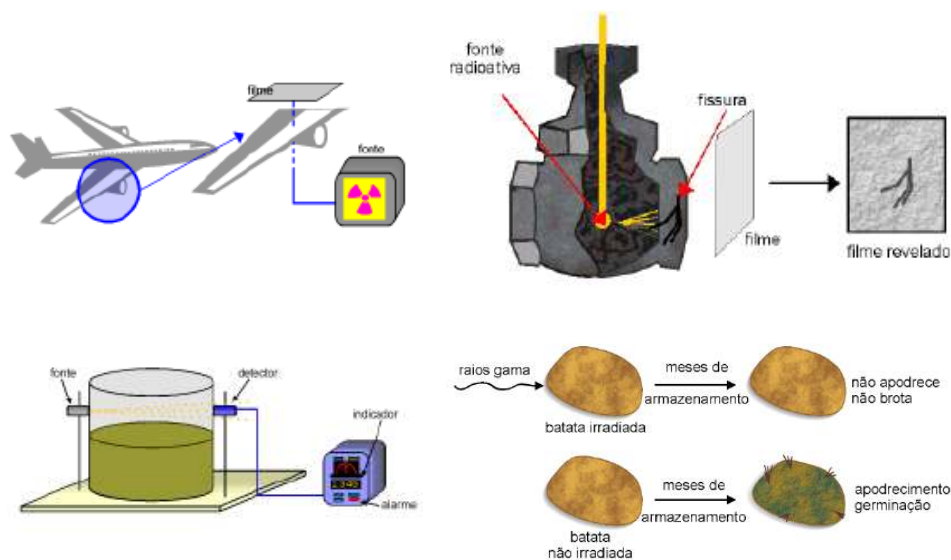


Figura 4.3: Exemplos de aplicações de radiação gama: gamagrafia de fuselagem de aeronaves e tubulações, controle de níveis e irradiação de alimentos. Figuras foram obtidas de [84].

Outras aplicações de radiação gama incluem: esterilização (seringas, luvas cirúrgicas...), remoção de metal tóxico de lixo solúvel em água [85], irradiação de tumores (radioterapia) e irradiação de alimentos. A regulamentação sobre as doses máximas permitidas para cada tipo de alimento [86,87,88] ainda é fruto de debate e, possivelmente, no futuro, as empresas serão obrigadas a indicar nos rótulos se o alimento que estão vendendo foi ou não tratado com radiação gama.

⁵ Na construção do gasoduto Brasil-Bolívia, por exemplo, utilizou-se a gamagrafia para garantir a integridade das tubulações.

Tabela 4.1: Tabela dos efeitos obtidos e da respectiva dose necessária quando alguns alimentos são irradiados com raios gama. Reproduzida a partir de [89].

Tipo de alimento	Dose em KGy*	Efeito
Carne, frango, peixe, marisco, alguns vegetais, alimentos preparados	20-70	Esterilização. Os produtos tratados podem ser armazenados à temperatura ambiente.
Especiarias e outros temperos	8-30	Reduz o número de micro organismos e destrói insetos. Substitui produtos químicos.
Carne, frango, peixe	1-10	Retarda a deterioração. Mata alguns tipos de bactérias patogênicas (salmonela).
Morangos e outras frutas	1-4	Aumenta o tempo de prateleira, retarda o aparecimento de mofo.
Grãos, frutas e vegetais	0.1-1	Mata insetos ou evita sua reprodução. Pode substituir, parcialmente, os fumigantes.
Bananas, abacate, manga, mamão e outras frutas não cítricas	0.25-0.35	Retarda a maturação
Carne de porco	0.08-0.15	Inativa a trinchinela.
Batata, cebola, alho	0.05-0.15	Inibe o brotamento.

* 1 KGy (quilogray) representa a dose quando um quilograma de matéria absorve 1 Joule de energia.

Apesar das diversas aplicações de radiação ionizante, é preciso ter muito cuidado no manejo de fontes radiativas devido à alta reatividade dos radicais formados na interação com a matéria. Por exemplo, radiação ultravioleta pode induzir câncer de pele; e doses excessivas de raios-X e gama podem levar a mutação genética e/ou morte celular do tecido exposto. Portanto, é de extrema importância que medidas de segurança sejam adotadas para se controlar o tempo de exposição a estes tipos de radiação. Uma forma de se fazer isto é através do uso de dosímetros ou sensores de raios gama, X ou ultravioleta.

Dosimetria de radiação ionizante

Diversos materiais podem ser usados como sensores de radiação, por exemplo, mudando de cor quando absorvem energia acima de uma determinada dose (materiais foto-, radio- ou gamacrômicos). Estes sensores podem ser importantes como indicadores de exposição excessiva à radiação ou em casos de acidentes

nucleares [90]. Entretanto, existem diversas situações em que se deseja medir com precisão a dose de radiação.

O termo “dosimetria” se refere a uma forma de quantificação. Mudanças de características dos materiais usados como dosímetros podem ser diretamente relacionadas com a dose de radiação absorvida. Alguns exemplos de dosímetros de radiação gama são: emulsões fotográficas (como as usadas em máquinas fotográficas não digitais) [91]; detectores termoluminescentes (CaSO₄:Dy (sulfato de cálcio dopado com disprósio), LiF (fluoreto de Lítio), entre outros) [92]; detectores a gás (câmaras de ionização) [93]; cintiladores sólidos (NaI(Tl) ou CsI(Tl) (iodeto de sódio ou cézio ativado com tálio), germanato de bismuto, antraceno) e líquidos (PPO (fenil-fenil-oxazol)) [94]; e junções p-n de semicondutores (silício, germânio, CdTe (telureto de cádmio) [95]. Filmes ou soluções gamacrômicas usando corantes ou monômeros dissolvidos em matrizes poliméricas também tem sido utilizados. Nestes casos, pode ocorrer tanto diminuição da densidade ótica (DO) do filme por degradação das moléculas do corante, quanto coloração seguida de um aumento da DO devido à polimerização do monômero [77,96]. A vantagem destes materiais em relação às emulsões fotográficas é que a etapa de revelação é eliminada.

Polímeros conjugados e pequenas moléculas orgânicas semicondutoras, em geral, podem ser facilmente processados em diversas formas: filmes finos e flexíveis, peças sólidas em diferentes formatos, em solução ou gel. Além disso, suas propriedades óticas e/ou elétricas poderiam ser usadas como parâmetros para se medir doses de radiação ionizante ou mesmo realizar imagens de dose em duas ou três dimensões. Entretanto, apesar do crescente interesse na utilização de semicondutores orgânicos em diferentes áreas, poucos estudos da interação de radiação X e gama com estes materiais foram reportados [18,19,20]. Em particular, apenas recentemente foi demonstrada a possibilidade de utilização de polímeros conjugados como dosímetros de baixas doses [97,21]. Um dos estudos utilizou uma heterojunção de polianilina com silício, como detector de radiação gama. A condutividade do polímero é alterada devido à oxidação durante a irradiação e esta mudança pode ser lida diretamente como uma mudança na corrente, linearmente com a dose. O outro estudo utilizou o poli(2-metóxi,5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV) em solução. Quando exposto à radiação gama, o pico de

absorção se desloca linearmente para o azul com o aumento da dose. O efeito se deve à quebra da conjugação efetiva do polímero devido à interação com radicais formados no solvente [98].

Capítulo 5

MATERIAIS E MÉTODOS

Polímeros e corantes utilizados

O polímero poly(2-metoxi-5(2'-etilhexiloxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV), com peso molecular entre 40 000 e 70 000, foi obtido comercialmente da empresa Aldrich e utilizado como recebido, exceto para a fabricação de dois dispositivos com fulereno C₆₀. Neste caso, o polímero foi purificado por solubilização em tetrahidrofurano (THF) (1 g/100 ml), filtração da solução, precipitação em metanol (10 vezes em excesso) e secagem em forno a vácuo a 65 °C. Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)/poli(estirenosulfonato) (PEDOT/PSS) foi comprado da empresa H.C. Starck (Bayer) em solução aquosa. Fulereno C₆₀ ultrapuro (99.95+ %) foi comprado da SES Research. Poliestireno (PS) com diferentes pesos moleculares (3000, 10000, 70000 150000 e 230000) foram comprados da Aldrich. No decorrer desta tese, a referência às diferentes moléculas de PS será feita usando, respectivamente, as abreviações: PS3k, PS10k, PS70k, PS150k e PS230k. O corante 2-(5-(1-Butil-3,3-dimetil-benzo[e]indol-2-ilideno)-penta-1,3-dien-il)-1-butil-3,3-dimetil-benzo[e]indolium perclorato (CyA) foi obtido comercialmente da empresa Synthron. Os demais corantes (vide Figura 5.1) foram sintetizados e/ou polimerizados pelo Dr. Thomas Geiger do Grupo de Polímeros Funcionais do Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (EMPA), em Dübendorf, Suíça: 2-[2-[2-cloro-3-[(3-etil-1,3-dihidro-1,1-dimetil-2H-benzo[e]indol-2-ilideno)etilideno]-

1-ciclohexano-1-il]etenil]-3-etil-1,1-dimetil-1H-benzo[e]indolium perclorato (**CyBs**), 2-[2-[2-cloro-3-[(3-octil-1,3-dihidro-1,1-dimetil-2H-benzo[e]indol-2-ilideno)etilideno]-1-ciclohexano-1-il]etenil]-3-octil-1,1-dimetil-1H-benzo[e]indolium perclorato (**CyBI**), 1-Etil-2-[3-(1-etil-1,3-dihidro-3,3-dimetil-2H-indol-2-ilideno)-1-propenil]-3,3-dimetil-3H-indolium perclorato (**CyC**), 3-Etil-2-[3-(3-etil-1,3-dihidro-1,1-dimetil-2H-benzo[e]indol-2-ilideno)-1-propenil]-1,1-dimetil-1H-benzo[e]indolium perclorato (**CyD**), 2-[[3-[[1,3-dihidro-1,1-dimetil-3-etil-2H-benzo[e]indol-2-ilideno]metil]-2-hidroxy-4-oxo-2-ciclobuteno-1-ilideno]metil]-1,1-dimetil-3-etil-1H-benzo[e]indolium (**CyE**), polímero a partir do corante CyC (**poli(CyC)**). Note que o CyE é a única molécula que não apresenta contra-íon perclorato. As referências a estes corantes serão feitas ao longo da tese utilizando-se as abreviações em parênteses.

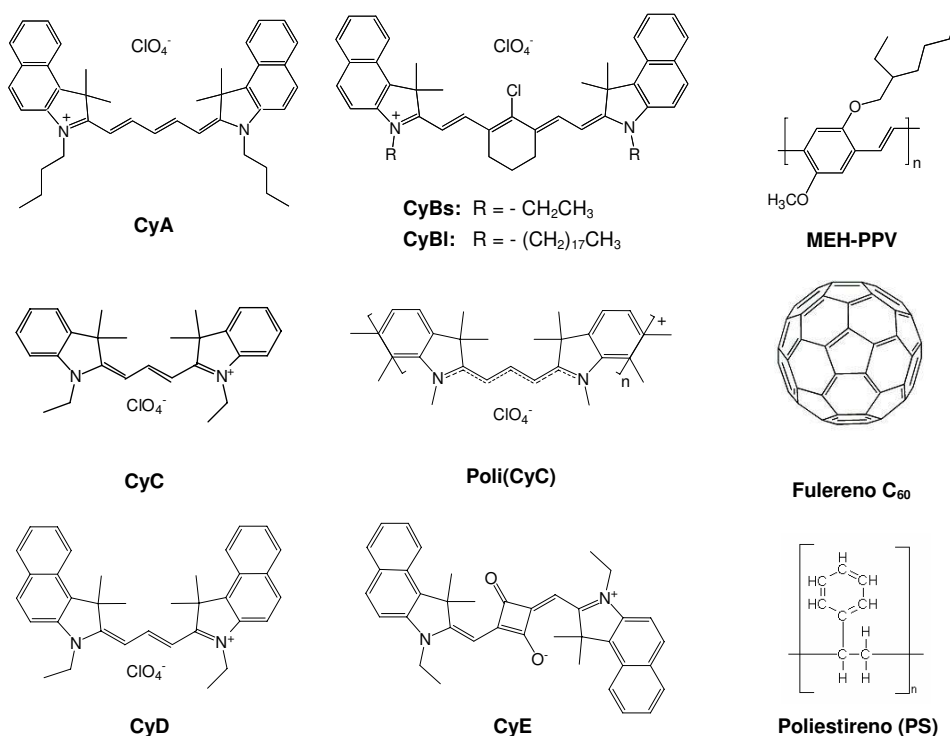


Figura 5.1: Estruturas moleculares dos materiais investigados.

Dispositivos fotovoltaicos e filmes finos

Limpeza e preparação dos substratos

A limpeza e o tratamento da superfície do substrato sobre o qual o filme orgânico é depositado é de fundamental importância para a obtenção de uma amostra de boa qualidade. Para os estudos de propriedades óticas foram usados substratos de vidro ou quartzo previamente cortados em 2,5 cm x 2,5 cm e para os dispositivos, foram utilizados substratos de vidro cobertos por óxido de estanho dopado com índio (ITO). A preparação da geometria do ITO e o corte destes substratos em pedaços de 2,5 cm x 2,5 cm foram realizados pela empresa Multietch segundo o design mostrado na Figura 5.2a.

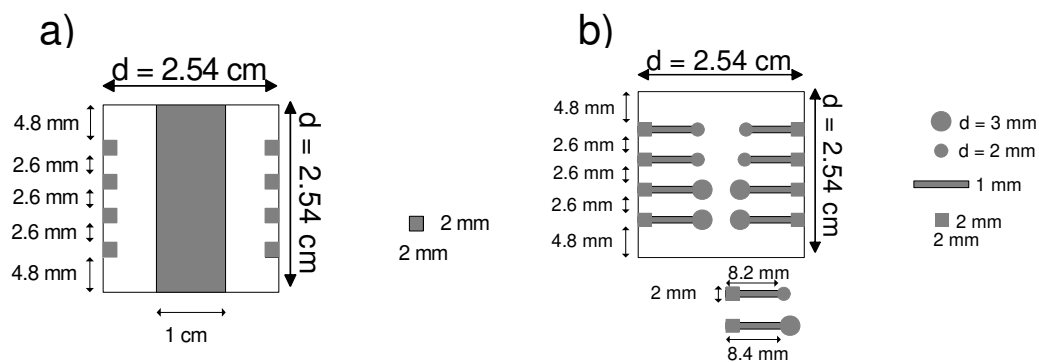


Figura 5.2: a) Esquema do design do substrato de ITO sobre vidro. As regiões em branco representam onde o ITO foi removido. b) Esquema da máscara usada para a deposição dos eletrodos metálicos de alumínio. Em cinza está representada a região vazia da máscara, e conseqüentemente, a geometria do eletrodo.

Primeiramente, os substratos são colocados em acetona por 5 minutos em ultrassom. Em seguida, repete-se este procedimento trocando a acetona por etanol e, na seqüência, por uma solução detergente (Hellmanex). Os substratos são escovados um a um e recolocados na solução de detergente, onde ficam em ultrassom por 5 minutos. Em seguida, os substratos são colocados em água ultrapura, milli-Q, e em ultrassom. A última etapa é repetida de 4 a 5 vezes. Os substratos são secos com fluxo de nitrogênio e são usados imediatamente após a limpeza.

Deposição dos filmes

A limpeza dos substratos e a deposição da primeira camada orgânica (PEDOT/PSS) são realizadas em uma capela de fluxo laminar. Em seguida, o substrato é transferido para uma *glove box* com nitrogênio ($O_2 < 0.1$ ppm, $H_2O < 0.1$ ppm). As demais camadas orgânicas são depositadas nesta *glove box*.

A deposição dos filmes por *spin-coating* é feita da seguinte forma: uma solução do polímero ou corante é despejada sobre toda a área do substrato e este é posto para girar, de modo a espalhar homogeneamente a solução sobre ele e evaporar o solvente (veja Figura 5.3). A espessura dos filmes obtidos pode variar desde nanômetros a micrometros dependendo, basicamente, da concentração, da viscosidade da solução e da velocidade de rotação do substrato. Todos os filmes apresentados nesta tese foram depositados por *spin-coating* com rotações a partir de 1500 rpm até 4000 rpm, utilizando-se soluções com concentrações entre 5 mg/ml e 10 mg/ml. As espessuras dos filmes são de menos de 100 nm.

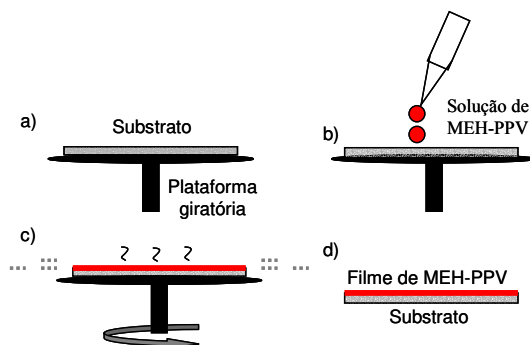


Figura 5.3: Esquema do aparato experimental para a deposição de filmes finos pela técnica de spin-coating. Como exemplo, está representada a deposição de MEH-PPV.

Para a preparação de dispositivos fotovoltaicos, os filmes orgânicos são transferidos, após a deposição, para uma câmara de evaporação, onde a remoção do solvente restante no filme é realizada em alto vácuo ($\sim 9 \times 10^{-7}$ mBar) por pelo menos 2 horas. Em seguida, tanto fulereno C60 quanto eletrodos de alumínio podem ser depositados por evaporação térmica. Para permitir uma deposição mais homogênea, os substratos sofreram rotação (2 rpm) durante a sublimação destas camadas. O sistema de fluxo laminar, *glove box* e câmara de evaporação são integrados (veja

Figura 5.4), permitindo a fabricação de dispositivos em ambiente limpo e inerte, o que é fundamental para a obtenção de boas amostras.

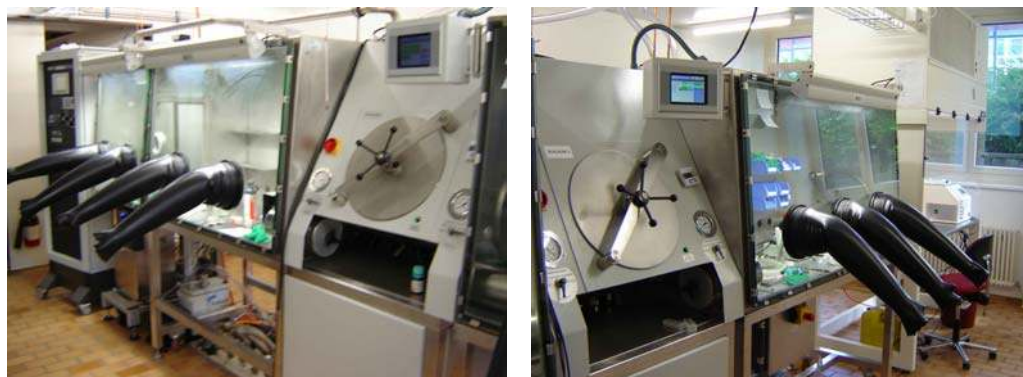


Figura 5.4 Fotos do sistema de capela de fluxo laminar, glove box e câmara de evaporação, para a preparação de dispositivos, do grupo de Polímeros Funcionais no EMPA, Suíça.

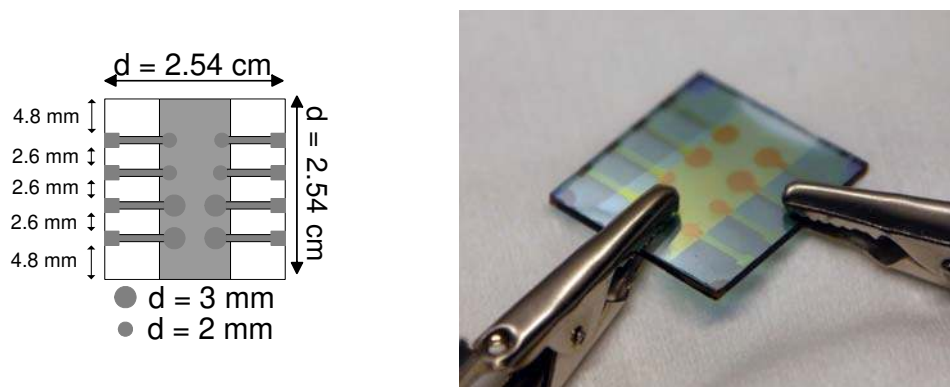


Figura 5.5: Esquema (esquerda) e foto de uma amostra. Cada círculo sobre a faixa central representa a superposição dos eletrodos (ITO e Al), com uma camada ativa entre eles. Cada um destes pontos, com áreas de 7.1 mm^2 e 3.2 mm^2 , é um dispositivo que pode ser medido de forma independente. Se todos apresentam a mesma eficiência, isto indica a homogeneidade dos filmes e a reprodutibilidade de resultados.

Medidas de absorção ótica no UV-vis e de Fluorescência

As medidas de absorção ótica no UV-vis (de 190 nm a 1100 nm) foram realizadas em um espectrofotômetro Cary 50 do *Laboratory of Functional Polymers* do EMPA (Suíça) ou em um espectrofotômetro Beckmam DU640 do Grupo de

Fotobiofísica (Prof. Iouri Borissevitch) do FFCLRP-USP. Todos os espectros apresentados neste relatório foram corrigidos pela absorção do substrato (no caso de filmes) ou do solvente (no caso das soluções) como linha de base. As medidas de fluorescência foram realizadas em um espectrofotômetro Fluorolog-3 (Jobin Yvon Horiba) em modo de detecção *front-face*, tanto no EMPA quanto no Laboratório de Terras Raras (Prof. Osvaldo Serra) da FFCLRP-USP. Todos os espectros apresentados foram normalizados pela percentagem de luz absorvida pelo filme no comprimento de onda de excitação.

Caracterização dos dispositivos fotovoltaicos

Uma vez preparados, os dispositivos são colocados em um porta-amostra (vide Figura 5.6) que pode ser vedado de modo a manter sempre uma atmosfera inerte em seu interior. Este porta-amostra é, então retirado da *glove box* para as medidas de fotocorrente. Como fonte de excitação, foi utilizada uma lâmpada de xenônio (300 W) em combinação com um monocromador Cornerstone 130 (Oriel). O feixe de luz apresenta uma área de 12.6 mm² e o número de fótons atingindo a amostra, em cada comprimento de onda, foi calculado utilizando-se, como referência, um fotodiodo de silício calibrado. Valores de eficiência de conversão interna de fótons-para-elétrons (IPCE, do inglês *internal photon-to-electron conversion*) foram calculados como $IPCE = 1240 \times J \times \lambda^{-1} \times P_{in}^{-1}$, onde J (A/cm²) é a densidade de foto-corrente medida e P_{in} (W/cm²) é a potência de luz incidente em cada comprimento de onda λ (nm). Curvas de corrente vs. voltagem foram obtidas utilizando uma unidade de fonte e medida Keithley 2400 no escuro e sob luz AM1.5G simulada usando todo o espectro da lâmpada de Xe com uma densidade de potência de 56.6 mW/cm² (valor obtido usando um medidor de potência da Oriel). Quando potências diferentes foram utilizadas, elas estarão explicitadas no texto.

Eficiências de conversão de potência (η) foram calculadas como $\eta = FF \times J_{sc} \times V_{oc} \times P_{in}^{-1}$, onde J_{sc} (A cm⁻²) é a densidade de foto-corrente de curto-circuito ($V = 0$), V_{oc} (V) é a voltagem de circuito aberto ($J = 0$), $FF = V_{max} \times J_{max} \times V_{oc}^{-1} \times J_{sc}^{-1}$ é o fator de preenchimento (*fill factor*), e V_{max} and J_{max} são, respectivamente, a densidade

de corrente e a voltagem para que a potência elétrica gerada pela célula seja máxima. Nenhuma correção foi feita em relação a perdas devido a absorção e reflexão da luz incidente nas interfaces ar/vidro/ITO/polímeros.

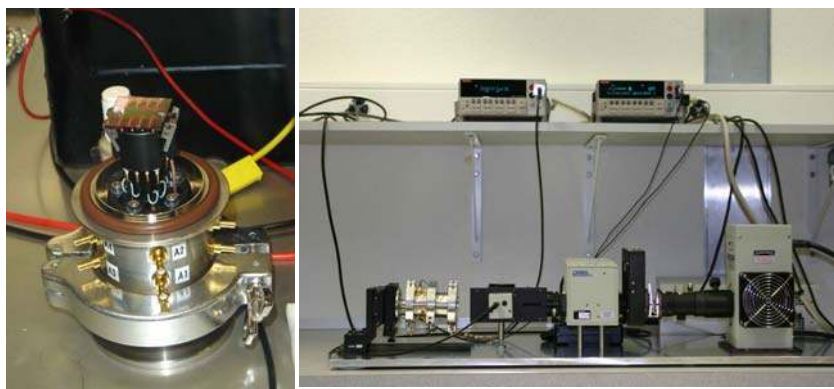


Figura 5.6: Foto do porta-amostra (aberto) e do aparato usado para as medidas de caracterização.

Microscopia de força atômica (AFM)

Medidas de microscopia de força atômica foram realizadas no Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology (EAWAG) em um NANOSCOPE III, Digital Instruments. Uma das imagens de AFM (Figura 6.18) medida com maior resolução foi obtida pelo Dr. Jacob Heier em um Nanosurf Mobile S. Amostras foram preparadas sobre uma camada de 80 nm de PEDOT:PSS depositado sobre Mica ($1 \times 1 \text{ cm}^2$). Filmes de blendas de MEH-PPV e PS foram preparados misturando-se diferentes quantidades de soluções de estoque de MEH-PPV e de PS antes da deposição por *spin-coating*. Quando necessário, a solução foi diluída para se obter a espessura do filme desejada. O PS foi, posteriormente, removido mergulhando-se o substrato em ciclohexano por 1 minuto.

As medidas de AFM foram realizadas em tapping mode (modo de não-contato) para evitar a deformação da superfície. Neste tipo de medida, essencialmente, uma ponta de silício bastante fina, com raio de curvatura igual a ~ 10 nm, oscila sobre a superfície da amostra com uma frequência de aproximadamente 300 KHz (170 KHz usando o Nanosurf), enquanto varre uma área pré-determinada. Um sistema de resposta eletrônica tenta manter a amplitude de oscilação sempre

constante, o que é verificado através da reflexão de um laser sobre a ponta de silício, medida por um foto-detector. Quando há uma parte mais alta na superfície, a interação com a ponta de silício altera a amplitude de oscilação e o sistema abaixa a amostra até que a amplitude volte a ser a mesma. Estas variações de altura da amostra são gravadas como uma imagem da superfície que se quer estudar.

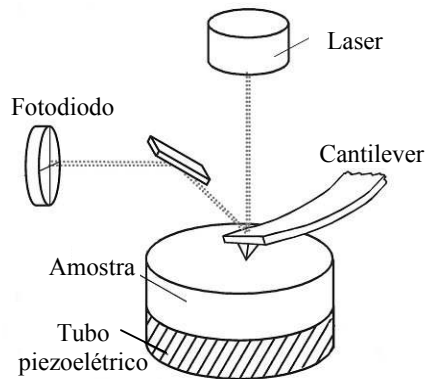


Figura 5.7: Esquema do aparato experimental usado em uma medida de microscopia de força atômica

Análise das imagens

Medidas de seção transversal (*cross-section*) foram realizadas nas imagens obtidas para mostrar o perfil dos filmes estruturados. Para uma análise do processo de formação de estruturas nos filmes de blendas de polímeros, foi usada uma análise dos espectros de potência ou densidade (*power spectral density*, PSD) obtidos através da transformada de Fourier das imagens de altura da superfície.

O teorema de Fourier diz que é possível formar qualquer função unidimensional como uma soma de uma série de termos senos e cossenos com frequência crescente. A transformada de Fourier de uma função $f(x)$ é escrita como $F(u)$ e descreve o peso de cada termo de frequência que deve ser somado para formar $f(x)$. Ela pode ser escrita da seguinte forma:

$$F(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)e^{-i2\pi ux} dx$$

Note que esta função está no espaço de frequências. É possível recuperar a informação espacial realizando-se a transformada inversa de $F(u)$ da seguinte forma:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(u) e^{i2\pi ux} du$$

Pelo fato de $F(u)$ ser uma função complexa, é mais conveniente expressá-la em coordenadas polares:

$$F(u) = |F(u)| \cdot e^{i\Phi(u)}$$

onde $|F|$ é a magnitude e Φ é a fase. O quadrado da magnitude $|F(u)|^2$ é chamado de espectro de potência ou de densidade de $f(x)$.

As integrais de mais a menos infinito, na prática, serão reduzidas a uma soma de termos discretos limitada pelo espaçamento finito entre os pontos obtidos na imagem (pixels). A transformada de Fourier discreta pode ser escrita como

$$F(u) = \frac{1}{N} \sum_{x=0}^{N-1} f(x) \cdot e^{-i2\pi ux/N}$$

onde N depende do número de pontos obtidos ao longo da função $f(x)$. Assume-se que o espaçamento entre os pontos é igual.

Tanto no caso contínuo quanto no discreto, a transformada pode ser estendida para funções em duas (ou três) dimensões, substituindo-se $f(x)$ por $f(x,y)$ e $F(u)$ por $F(u,v)$ e realizando a soma ou integrando sobre duas (ou três) variáveis. Como as dimensões x,y,z são ortogonais, as dimensões no espaço de frequências também serão. Desse modo, a transformação pode ser realizada em cada dimensão de forma separada.

Espectro de Potência (PSD)

O resultado da transformação da imagem original para o espaço de frequências apresenta valores complexos em cada pixel. Normalmente, a fase é ignorada devido à dificuldade (ou impossibilidade) de apresentá-la em uma forma visualmente interpretável. Em geral, ao invés de mostrar a magnitude, o seu quadrado é apresentado de forma gráfica (em geral, o valor de seu logaritmo). Este é

chamado de imagem do espectro de potência, pois diferentes frequências são representadas a diferentes distâncias da origem (frequência zero ou nível DC). As diferentes direções representam diferentes orientações na imagem original e a potência em cada ponto mostra a quantidade daquela frequência naquela orientação. A frequência aumenta com o raio e a orientação depende do ângulo, de modo que a imagem é simétrica em relação à origem (as metades superior e inferior, ou direita e esquerda, são duplicatas (veja Figura 5.8)). Este tipo de representação é particularmente útil para se isolar estruturas periódicas na imagem original.

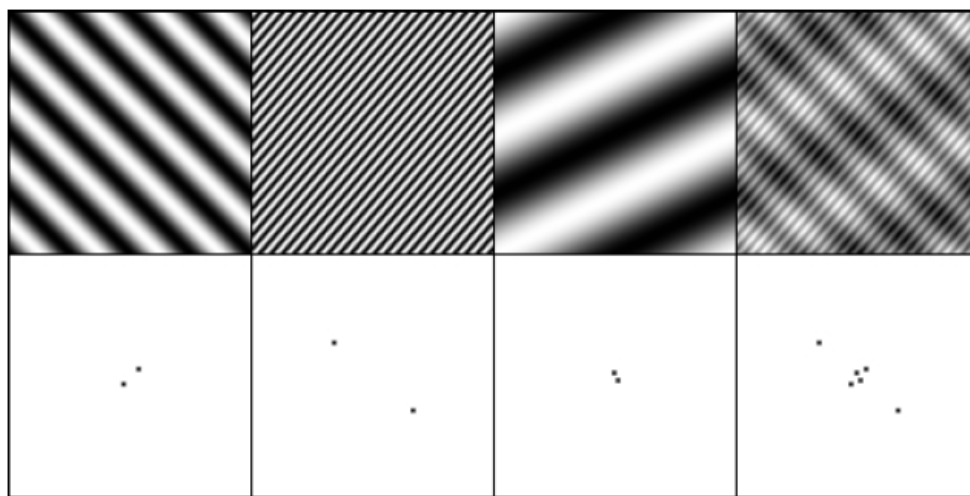


Figura 5.8: Três figuras senoidais (da esquerda para direita) com seus correspondentes espectros de potência (embaixo) e a soma destas figuras (à direita).

A Figura 5.8 mostra quatro imagens de variações perfeitamente senoidais e os correspondentes espectros de potência. As três primeiras variam em espaço e orientação em uma frequência única, enquanto a quarta é uma superposição das outras três. Para cada uma das primeiras imagens, o PSD é bastante simples, sendo formado apenas por um ponto único (identificando a frequência e a orientação). Devido à simetria em relação à origem, dois pontos são mostrados. Quanto maior o espaçamento, menor a frequência e mais perto do centro fica o ponto na PSD. A superposição das três senóides produz uma imagem cujo espectro de potência é a simples soma das transformadas individuais.

Comprimento de correlação (ξ)

Informações sobre a distribuição espacial dos dados incluem parâmetros como o número de picos ao longo do perfil e o comprimento de correlação. O último pode ser definido como a distância média entre picos sucessivos ou entre pontos em uma elevação específica. Este parâmetro é usado, portanto, para caracterizar a textura da rugosidade da superfície. Uma definição mais geral está mostrada na Figura 5.9. A magnitude da função de auto-correlação é essencialmente $|F(u)|^2$, uma vez que é calculada como o produto entre $F(u,v)$ e $F^*(u,v)$, onde * indica o complexo conjugado da função. Note que no espaço da imagem original o cálculo desta função teria que ser realizada pela convolução de $f(x)$ com $f(x)$.

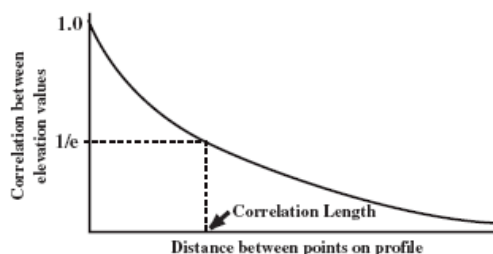


Figura 5.9: Gráfico de correlação mostrando a probabilidade de que pontos terão a mesma altura como função da distância entre eles. O comprimento de correlação é definido como a distância em que o valor cai para $1/e$. Figura retirada de [99].

Irradiações com raios gama

Para a exposição de corantes e polímeros à radiação ionizante, soluções em clorofórmio, diclorometano e tolueno foram preparadas em recipientes de vidro de capacidade de 4 ml, 3 cm de altura e 0,6 diâmetro, com concentrações variando de 0.005 a 0.5 mg/ml. Antes e após as irradiações estas amostras foram guardadas em geladeira (para minimizar a evaporação dos solventes) e no escuro.

As soluções com MEH-PPV foram irradiadas no escuro com um equipamento SIEMENS GAMATRON S-80 equipado com uma fonte de Cobalto 60 (^{60}Co), energia média de 1,25 MeV e taxa de dose de 75 cGy/min. As irradiações foram realizadas pela Prof. Patrícia Nicolucci no Hospital das Clínicas de Ribeirão Preto (HCRP) (veja Figura 5.10). Soluções de poli(CyC) foram irradiadas no Centro de Tecnologia de Radiações (CTR) do IPEN, USP - São Paulo, pela Elizabeth

Somessari, usando uma fonte de ^{60}Co tipo Gammacell 220 com uma taxa de dose de 3 KGy/h.



Figura 5.10: Aparelho de Cobaltoterapia do Hospital das Clínicas de Ribeirão Preto.

As amostras foram irradiadas colocando-as sob uma placa de 0,44 cm de poli(metil metacrilato) (PMMA) e cobrindo-as com placa de PMMA de mesma espessura para garantir equilíbrio eletrônico correto para os fótons de raios gama com energia de 1.25 MeV. Para simular a radiação retro-espalhada, as amostras foram posicionadas sobre um bloco de PMMA de 10 cm de espessura. O tamanho do campo foi de 20cm x 20cm e a superfície das amostras ficou a 80 cm de distância da fonte. O tempo de exposição variou dependendo da dose que se deseja depositar.

Capítulo 6

CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

Como foi descrito na parte introdutória desta tese, o interesse em se obter células solares de baixo custo, que possam auxiliar no aumento da matriz energética renovável mundial, tem esbarrado, por um lado, nos altos custos financeiros e energéticos de produção das células a base de silício e, de outro lado, na baixa eficiência de conversão de potência luminosa em potência elétrica das células a base de semicondutores orgânicos. Em relação aos semicondutores orgânicos, existem atualmente dois grandes desafios para permitir um aumento de eficiência: encontrar novos materiais que sejam capazes de absorver mais fótons solares e controlar a morfologia dos filmes usados como camadas ativas, de modo a aumentar a interface entre doador (D) e aceitador (A) e, ao mesmo tempo, facilitar o transporte de cargas e sua coleta pelos eletrodos.

Corantes cianinos (CY)

Cianinos são uma classe de corantes de cadeia polimetil, simétricos e eletricamente carregados. Devido a características como alto coeficiente de extinção e possibilidade de alterar seu espectro de absorção do visível até o infravermelho próximo (NIR), estes corantes foram muito estudados para aplicação em fotografia usando halogenetos de prata [100]. Recentemente, CYs com absorção no NIR foram

investigados para aplicação em dispositivos foto-condutores [101] e fotovoltaicos [73] apresentando resposta até ~ 800 nm. Entretanto, enquanto suas propriedades foto-físicas tem sido extensivamente investigadas em solução [102,103,104] ou sobre superfícies específicas, como emulsões fotográficas [100] e dióxido de titânio (TiO_2) [105], interações intermoleculares em filmes ou blendas de corantes cianinos com materiais orgânicos em estado sólido tem recebido pouca ou nenhuma atenção.

Neste capítulo, a foto-física de misturas (blendas) de MEH-PPV ou poliestireno (PS) e corantes cianinos é investigada através de medidas de absorção e fluorescência. Em seguida, dispositivos fotovoltaicos de dupla camada usando MEH-PPV:CY ou CY:fulereno C_{60} , demonstram a importância da posição dos orbitais moleculares (HOMO e LUMO) e a possibilidade de se usar estes corantes tanto como aceitadores como quanto doadores de elétrons em células solares. Finalmente, é feita uma tentativa de aumentar a eficiência de geração de cargas através da utilização de blendas de MEH-PPV:CY como camada ativa de dispositivos fotovoltaicos. Os resultados obtidos demonstram que a idéia de uma *bulk heterojunction* não pode ser aplicada a qualquer par de materiais e, portanto, alternativas para a formação de filmes nanoestruturados devem ser procuradas.

Foto-física de blendas de MEH-PPV ou poliestireno com corantes cianinos e dispositivos de dupla camada

As fórmulas estruturais das moléculas utilizadas, assim como a posição dos seus orbitais moleculares de fronteira e seus espectros de absorção estão mostrados na Figura 6.1. Os valores de HOMO e LUMO foram obtidos por medidas dos níveis de oxidação dos corantes em solução, portanto, é possível que, em estado sólido, eles apresentem deslocamentos devido a mudanças de polarização eletrônica, aumento de interação intermolecular, entre outros. Também é possível que o nível de vácuo (NV) na superfície seja diferente daquele do volume do material e, portanto, os NVs não se alinhem nas interfaces investigadas [106,107]. De qualquer modo, valores de HOMO e LUMO obtidos desta forma servem como referência e são muito utilizados para selecionar materiais doadores e aceitadores de elétrons como camadas ativas em células solares ou diodos emissores de luz.

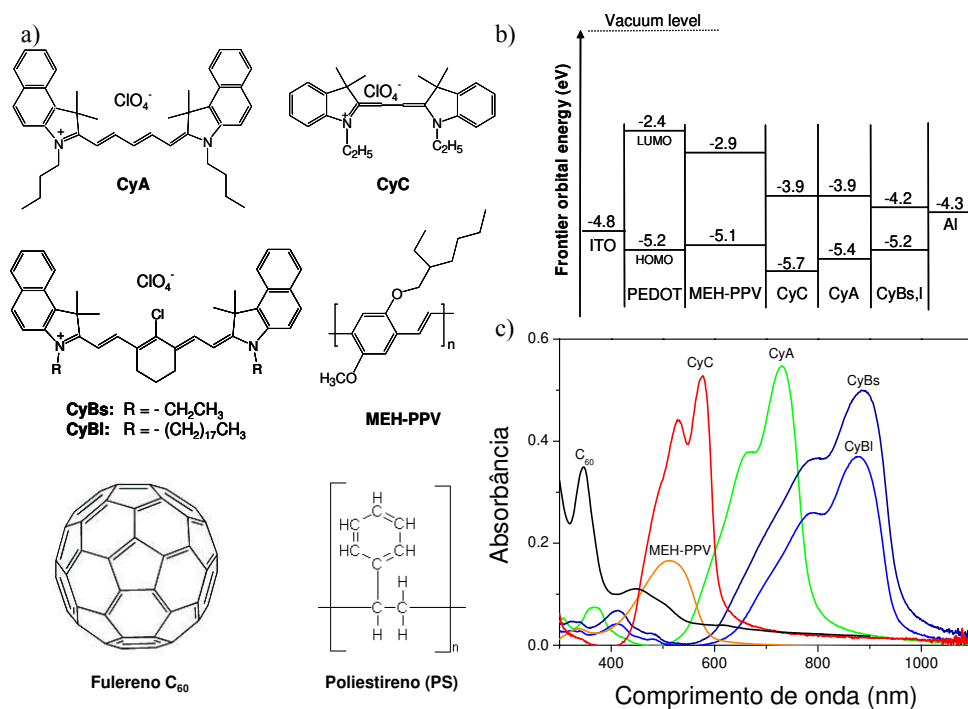


Figura 6.1: a) Estruturas moleculares das moléculas utilizadas neste capítulo, MEH-PPV, corantes cianinos e fullereno C₆₀. Todos os corantes apresentam perclorato como contra-íon. b) Níveis de energia dos orbitais moleculares de fronteira medidos por voltametria cíclica em solução (corantes). Para os demais materiais, os valores de HOMO e LUMO foram obtidos na literatura. c) Espectros de absorção das moléculas usadas como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos.

De acordo com a Figura 6.1, espera-se que seja possível haver transferência eletrônica do polímero (MEH-PPV) para os CYs. Por outro lado, como a distância energética entre os níveis HOMO dos CYs e do polímero diminui na medida que passamos de CyC para CyA e para CyBs,I, a probabilidade de transferência eletrônica após absorção de fótons pelos CYs deve diminuir nesta direção. Isto se deve ao fato de que, para ocorrer uma eficiente dissociação de excitons em uma interface D-A, a diferença energética entre os seus potenciais de ionização (afinidades eletrônicas) deve ser maior do que a energia de ligação de excitons no aceitador (doador) [108], cujo valor é estimado entre 0.1 eV - 0.5 eV para polímeros conjugados [109,110].

Escolha do solvente

Inicialmente, foram realizados testes de solubilidade com o MEH-PPV e os CYs em diferentes solventes: ciclohexano, tolueno, clorobenzeno, tetrahydrofurano, metanol e 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol (que a partir de agora será chamado de TFP). Para isto foram preparadas soluções com 20 mg/ml de cada material em cada solvente. As soluções foram agitadas por vários minutos e, em seguida, foram mantidas paradas no escuro por mais de uma hora para que ocorresse precipitação do material não dissolvido. Após a decantação, uma alíquota de 0.5 ml (metade do volume total da solução) foi transferida para outro recipiente, evitando-se qualquer precipitado. Estas novas soluções foram centrifugadas e, em seguida, 0.2 ml foi retirado da parte líquida e transferido para um novo recipiente de massa conhecida. Estas soluções foram, então, colocadas em uma estufa em 40 °C, sob vácuo. A evacuação da câmara foi realizada de forma lenta. Após a completa eliminação dos solventes, os frascos foram novamente pesados e a massa dos materiais orgânicos em cada frasco foi determinada.

A Figura 6.2 mostra a concentração de MEH-PPV e CyA “máximas” em cada solvente utilizado. Nos solventes em que a concentração chega a 20 mg/ml, obviamente esta não é necessariamente a concentração máxima, uma vez que este valor foi aquele a partir do qual os testes foram iniciados.

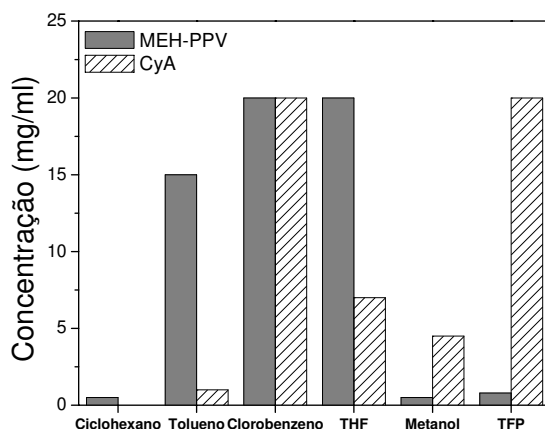


Figura 6.2: Resultado dos teste de solubilidade do MEH-PPV e do CY em diferentes solventes.

Este teste demonstra que o polímero e o corante têm um solvente em comum, clorobenzeno, que pode ser utilizado na preparação de blendas para a formação de dispositivos do tipo *bulk-heterojunction*. Além disso, existem solventes “seletivos”. Pode-se usar o TFP para depositar o CyA sobre o polímero, em um dispositivo de duas camadas, e pode-se utilizar o tolueno para depositar MEH-PPV sobre o CYA, se isto for necessário. A escolha de solventes seletivos é muito importante para a formação de estruturas de múltiplas camadas a partir de materiais em solução, uma vez que se deseja que as camadas inferiores não sejam alteradas devido ao solvente utilizado na deposição da camada superior. A solubilidade dos demais corantes foi testada apenas em clorobenzeno e TFP e apresentaram resultados semelhantes ao mostrado na Figura 6.2.

Foto-física e dispositivos de dupla camada (MEH-PPV:CY): Resultados

A fim de se investigar a possibilidade de transferência eletrônica entre MEH-PPV e estes corantes, filmes finos de blendas destes materiais, em diferentes proporções foram preparados sobre substratos de vidro, a partir de soluções em clorobenzeno. A Figura 6.3 mostra os espectros de absorvância de filmes finos de blendas de MEH-PPV:CYA (a) e MEH-PPV:CYBI (b) para diferentes concentrações de CY na matriz polimérica. Em ambos os casos, os espectros das blendas são uma composição dos espectros das componentes individuais (MEH-PPV entre ~ 400-600 nm, CyA entre ~600-780 nm e CyBI entre ~ 650-950 nm, veja Figura 6.1c). A ausência de uma nova banda indica que nenhum complexo de transferência de carga foi formado no estado fundamental. Pode-se observar um claro deslocamento para o vermelho, assim como um aumento da largura de linha a meia altura da banda do CY com o aumento da sua concentração na blenda, indicando alguma agregação molecular nos filmes. Por outro lado, com o aumento da concentração do polímero, ou seja, diminuição da percentagem de CY na blenda, a banda de absorção do MEH-PPV se desloca para maiores energias (deslocamento para o azul). Será discutido mais adiante que este comportamento se deve à interação entre polímero e corantes.

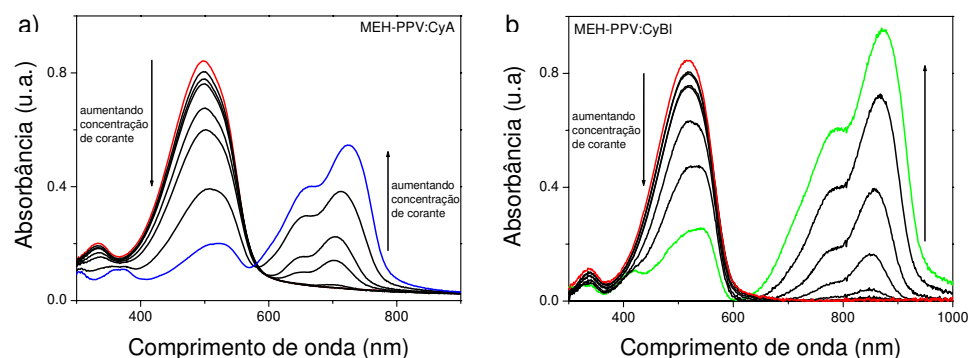


Figura 6.3: Espectros de absorção de filmes de blends de (a) MEH-PPV:CyA e (b) MEH-PPV:CyBI para diferentes concentrações de corante: 2.25×10^{-3} (linhas azul e verde), 6.40×10^{-4} , 1.65×10^{-4} , 4.65×10^{-5} , 1.50×10^{-5} , 4.50×10^{-6} e 1.50×10^{-6} mol/g de polímero. As setas indicam a direção de aumento de concentração de corante. Para comparação, é mostrado em vermelho o espectro de absorção de um filme de MEH-PPV.

A Figura 6.4a mostra os espectros de fluorescência de filmes finos de MEH-PPV:CyA para diferentes concentrações de CY na matriz polimérica. O espectro de emissão de um filme de MEH-PPV também é mostrado para comparação. Os filmes foram excitados em 480 nm, de modo que apenas o polímero é diretamente excitado. Fica claro que a emissão do MEH-PPV vai sendo eliminada (*quenching*) com o aumento da concentração de CyA na blenda. Entretanto, pode-se observar o aparecimento de uma nova banda de emissão em comprimentos de onda acima de 700 nm, que se deve ao CyA. Isto indica que há transferência de energia do MEH-PPV para o CY, o que pode ser facilmente compreendido devido à grande superposição entre os espectros de absorção do corante e de emissão do polímero.

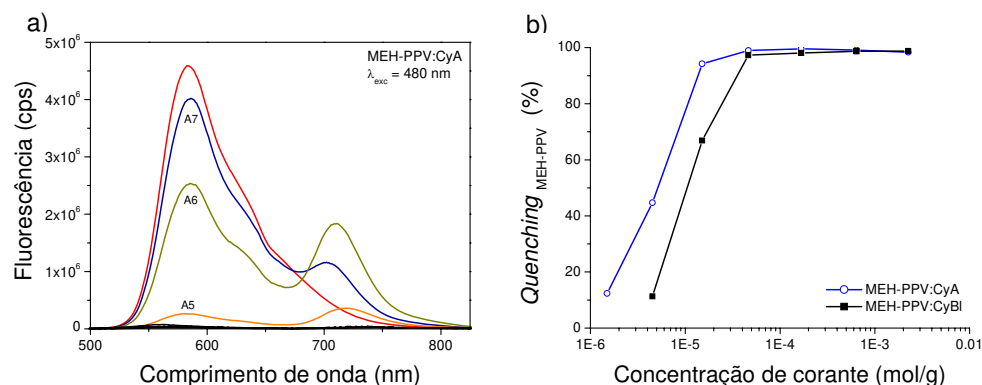


Figura 6.4: (a) Espectros de fluorescência de filmes de blends de MEH-PPV:CyA variando-se a concentração de corante: 2.25×10^{-3} , 6.40×10^{-4} , 1.65×10^{-4} , 4.65×10^{-5} , 1.50×10^{-5} (A5), 4.50×10^{-6} (A6) e 1.50×10^{-6} (A7) mol/g de polímero. Para comparação, é mostrado em vermelho o espectro de emissão de um filme de MEH-PPV. Os filmes foram excitados em 480 nm, onde apenas o MEH-PPV absorve. (b) porcentagem de emissão de luz do MEH-PPV aniquilada em função da concentração de corante em filmes de blends de MEH-PPV:CyA e MEH-PPV:CyBl.

Filmes de MEH-PPV:CyBl também foram medidos e apresentaram resultados semelhantes. Porém, como a superposição entre os espectros de emissão do polímero e absorção do CyBl é extremamente baixa, não foi observada nenhuma nova banda de emissão. Isto indica que o mecanismo mais provável de *quenching*, neste caso, é transferência eletrônica. A Figura 6.4b compara a eficiência de *quenching* de ambos os CYs. O nível LUMO no CyA fica apenas 0.3 eV distante daquele do CyBl, e ambos estão a pelo menos 1 eV abaixo do nível LUMO do MEH-PPV, portanto, é provável que também ocorra transferência eletrônica do polímero para o CyA, apesar deste processo poder sofrer competição com mecanismos de transferência energética. Os resultados de dispositivos de dupla camada confirmam esta hipótese.

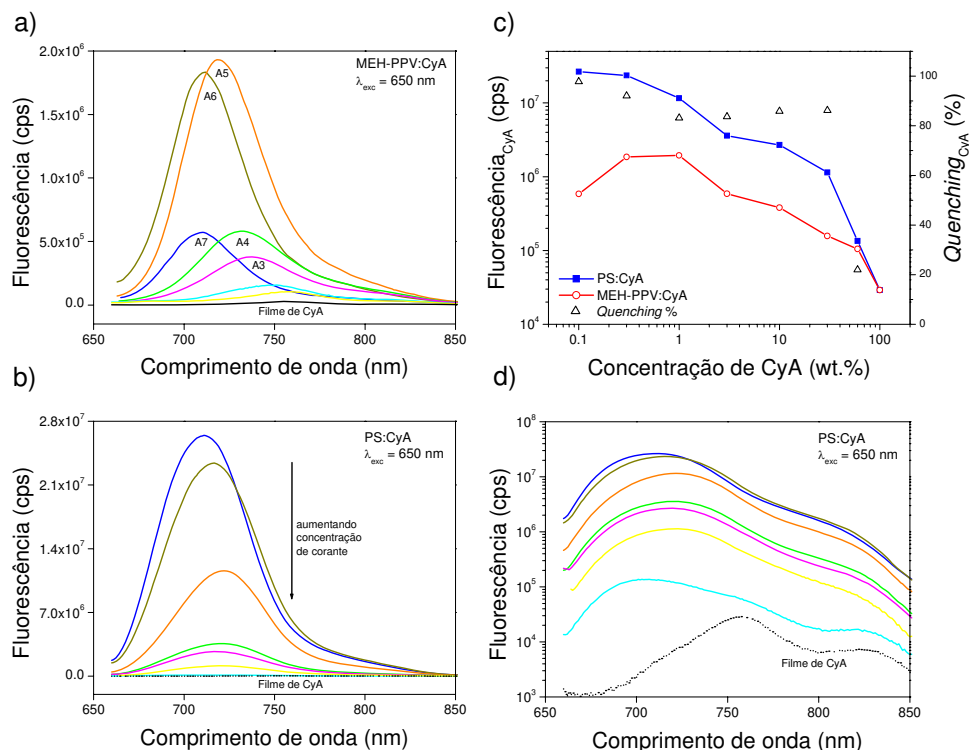


Figura 6.5: Espectros de fluorescência de filmes de blendas de (a) MEH-PPV:CyA e (b, escala linear; d, escala semilog) poliestireno(PS):CyA com diferentes concentrações de corante: 0.1 wt.% (A7, azul), 0.3 wt.% (A6, amarelo escuro), 1 wt.% (A5, laranja), 3 wt.% (A4, verde), 10 wt.% (A3, magenta), 30 wt.% (amarelo) e 60 wt.% (azul ciano). Os filmes foram excitados em 650 nm, onde apenas o corante absorve. Em c) as intensidades de emissão do corante em ambas as matrizes poliméricas (direita) são comparadas e o máximo valor de *quenching* da emissão do CyA pelo MEH-PPV é estimado (esquerda, triângulos).

Para verificar se excitons fotogerados em nossos corantes poderiam ser dissociados e carga poderia ser transferida para o MEH-PPV, estudos de *quenching* de fluorescência foram realizados nas mesmas blendas, porém excitando-se apenas o corante. Como a banda de absorção dos CYs está em comprimentos de onda maiores do que a do MEH-PPV, qualquer transferência energética para o polímero seria endotérmica, e portanto, improvável. A Figura 6.5a mostra os espectros de emissão de MEH-PPV:CyA excitadas em 650 nm, assim como o espectro de um filme fino de CyA, usado para comparação. O filme do corante é muito pouco emissivo. Entretanto, na medida que o CyA é diluído na matriz de MEH-PPV (até 1% em massa) sua emissão aumenta significativamente. Em concentrações ainda mais baixas

de corante, a intensidade de fluorescência diminui. Vale lembrar que todos os espectros de fluorescência foram corrigidos pela percentagem de luz absorvida no comprimento de onda de excitação. Estes resultados só podem ser compreendidos se houver um processo de auto-eliminação não radiativa (*self-quenching*) do estado excitado, quando as moléculas de corante estão próximas umas das outras. Para investigar este efeito, filmes de blendas de CyA e poliestireno (PS) foram preparados nas mesmas concentrações relativas que as blendas com MEH-PPV. O PS é um polímero inerte e, portanto, é possível observar o efeito de diluição do CyA em uma matriz polimérica sem a interferência de possíveis processos de *quenching* devido ao MEH-PPV.

A Figura 6.5b mostra os espectros de fluorescência destas blendas de PS: CyA quando excitadas em 650 nm. Na letra d), os mesmos espectros são mostrados em escala semilog, para melhor visualização das mudanças na forma de linha. Novamente, o espectro do filme de CyA é apresentado para comparação. Pode-se ver, claramente, o contínuo aumento da intensidade de fluorescência na medida que a concentração de corante na blenda diminui (até 0.1 wt.%), confirmando o processo de *self-quenching*. A posição do pico de emissão também se altera com a concentração de CyA. Ocorre um deslocamento do pico de zero-fônon para o vermelho com o aumento da concentração de 0.1 wt.% até 1 wt.%. Em seguida, aparentemente ocorre um deslocamento para o azul e, em concentrações muito altas, o pico de emissão parece se dividir em dois: um deslocado para o vermelho e outro para azul. Ao mesmo tempo, a posição (~ 870 nm) do pico vibracional permanece inalterada. Esta mesma tendência é observada no espectro do corante quando inserido em uma matriz de MEH-PPV. Estas mudanças na posição do pico podem ser explicadas por um efeito de auto-absorção, devido a um pequeno deslocamento de Stokes (~430 cm⁻¹) e um alto coeficiente de extinção ($\epsilon(680 \text{ nm}) = 190'000 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ em metanol).

Dhami e co-autores [102] investigaram o efeito de *self-quenching* em ftalocianinas e simularam as mudanças espectrais esperadas no caso de haver apenas auto-absorção. A mesma simulação foi realizada com os espectros de blendas de PS: CyA e os resultados dos filmes com 0.3 wt.% e 3 wt.% de corante estão mostrados na Figura 6.6.

A auto-absorção irá depender da superposição entre os espectros de emissão e absorção do CY, assim como da concentração ($[CyA]$) de CyA e da espessura da amostra (l), de tal forma que o espectro distorcido ($F'(\lambda)$) pela auto-absorção pode ser simulado através da seguinte equação:

$$F'(\lambda) = F(\lambda) [10^{-\varepsilon(\lambda)[CyA]l}]$$

onde $F(\lambda)$ é o espectro de emissão não distorcido (neste caso foi utilizado o espectro da blenda com menor concentração de corante, 0.1 wt.%) e $\varepsilon(\lambda)$ é o coeficiente de extinção da amostra.

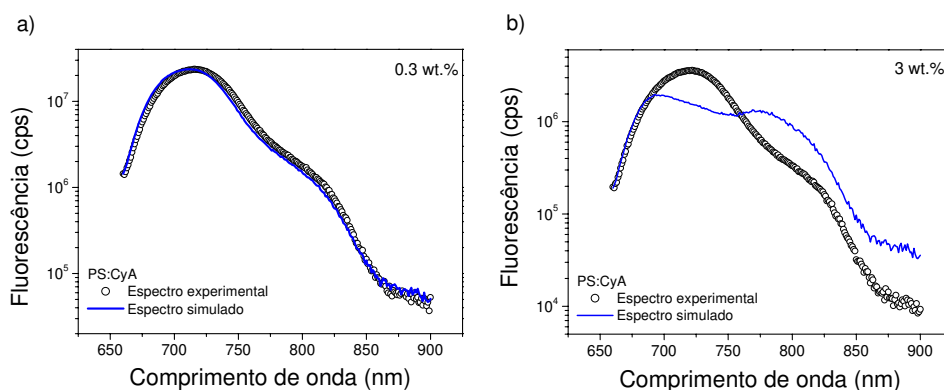
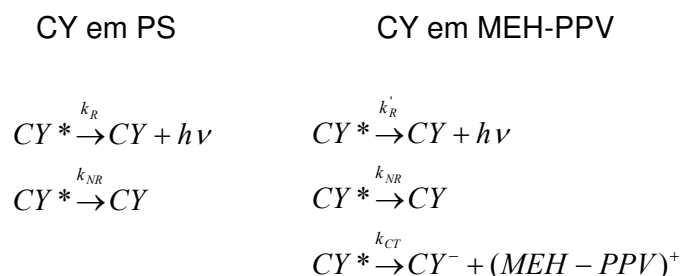


Figura 6.6: Espectro de fluorescência e espectro simulado levando em consideração apenas efeito de auto-absorção, para blendas de PS/CyA com 0.3 wt.% (a) e 3 wt.% (b) de CyA.

Nota-se claramente que, apesar de em baixas concentrações ser possível simular o espectro de emissão levando em conta apenas o efeito de auto-absorção, isto deixa de ser verdade a partir de 3 wt.% de CyA na matriz polimérica. A discrepância entre resultado experimental e simulação fica cada vez maior com o aumento da concentração. Portanto, apesar do modelo usado apresentar algumas limitações, como negligenciar re-emissão e o ângulo finito de coleta de luz, fica claro que o efeito de auto-absorção não é o único responsável pelo *self-quenching* observado neste corante. De fato, um *quenching* da luminescência com o aumento da concentração de cromóforos já foi observada tanto em polímeros conjugados quanto em diferentes corantes [102,103,111,112,113]. No caso dos corantes, a maior parte dos estudos de foto-física foi realizado em solução e, em geral, suas conclusões não

podem ser simplesmente estendidas para o estado sólido. Possíveis razões para o efeito observado serão discutidas mais adiante.

No esquema abaixo estão listados os principais processos que podem ocorrer com o estado excitado do CY (CY*) em ambos PS e MEH-PPV.



onde k_R e k'_R representam, respectivamente, a taxa de decaimento radiativo de éxcitons fotogerados no corante quando em matriz de poliestireno e de MEH-PPV; k_{NR} representa a taxa de decaimento não-radiativo, incluindo *self-quenching* e auto-absorção; e k_{CT} representa a taxa de transferência de carga, que é a taxa de dissociação de éxcitons na interface CY/MEH-PPV se assumirmos que não há retorno da carga transferida (*back-transfer*). Neste esquema está sendo assumido que a interação entre moléculas do corante é aproximadamente a mesma em ambas as matrizes poliméricas, apesar disto não ser necessariamente verdade. Na realidade, o acoplamento eletrôn-fônon, que pode ser observado pela maior intensidade do pico vibracional relativo ao pico de zero-fônon (relacionado ao fator de Huang-Rhys) (veja Figura 6.7), é maior para o corante em MEH-PPV do que em PS, quando a concentração de CyA é maior do que 3 wt.%. Isto indica uma maior interação intermolecular e, portanto, uma possível diferença no valor de k_{NR} . De todo modo, os espectros de fluorescência de blendas com concentração de CyA abaixo de 3% são essencialmente iguais nas duas matrizes e, comparando-se a intensidade de emissão de luz do corante, é possível se obter uma idéia qualitativa sobre a ocorrência de transferência de carga para o MEH-PPV.

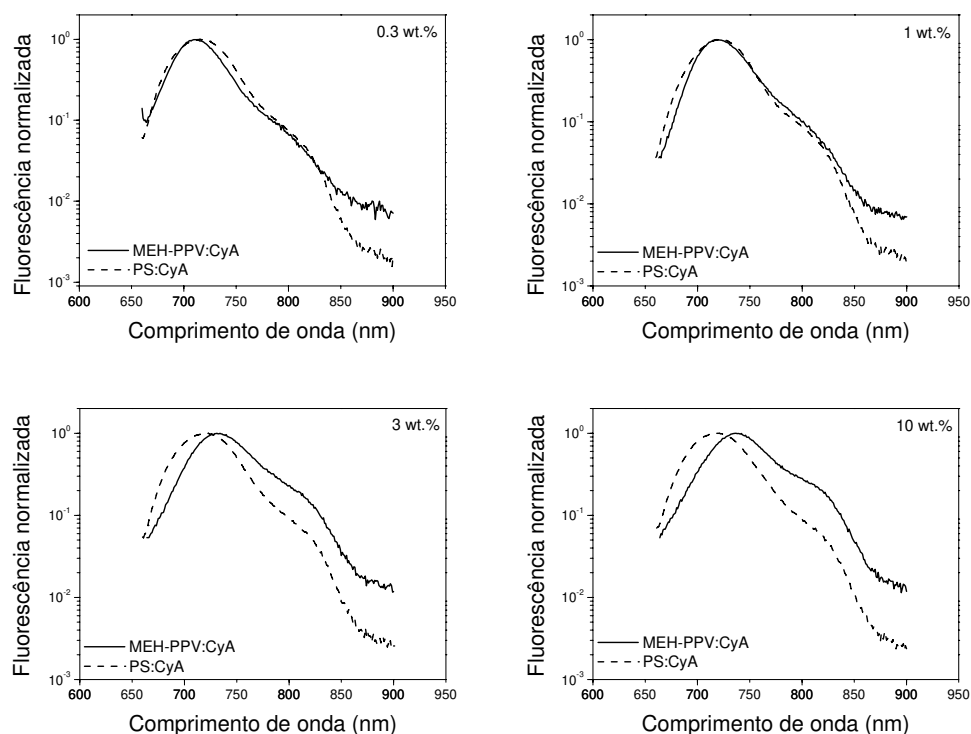


Figura 6.7: Comparação entre os espectros de fluorescência de blendas de MEH-PPV:CyA e poliestireno(PS):CyA para quatro concentrações diferentes de corante. Abaixo de 3% os espectros são essencialmente os mesmos. Em concentrações maiores, o acoplamento elétron-fônon é maior quando o corante está imerso na matriz de MEH-PPV.

A Figura 6.5c compara a intensidade do pico de emissão do CyA em função da concentração deste em MEH-PPV e em PS. Supondo que, em cada concentração, a máxima emissão do corante é aquela observada na matriz de poliestireno, é possível estimar o *quenching* desta emissão devido à presença do MEH-PPV. Como nenhuma transferência energética é esperada, os valores obtidos indicam que deve haver transferência de cargas do CyA para o polímero com uma eficiência de aproximadamente 85% em blendas com concentrações entre 1 wt.% e 30 wt.%. Vale lembrar que estes valores não são absolutos, mas apenas uma estimativa da máxima eficiência de transferência de cargas do CY para o MEH-PPV.

A possibilidade de ocorrer transferência eletrônica dos corantes CyBI e CyC para o MEH-PPV também foi investigada. No caso do CyBI, nenhuma fluorescência pôde ser observada no estado sólido, mesmo com o corante bastante diluído em

poliestireno. Em soluções de clorobenzeno, foi observado um forte efeito de *self-quenching* na medida que a concentração foi aumentada de 3.2×10^{-4} para 1.2×10^{-2} g/L. Sabe-se que, em solução, processos adicionais, como foto-isomerização trans-cis, podem causar decaimento não-radiativo do estado excitado de corantes cianinos [103]. Entretanto, neste caso, o anel no centro da cadeia polimetil possivelmente inibe parte deste movimento de torção.

No caso do CyC, foram investigados tanto filmes de blendas com MEH-PPV quanto com PS. Entretanto, devido à quase completa superposição dos espectros de absorção do MEH-PPV e do corante, não foi possível excitar seletivamente cada um dos materiais e observar a mudança na fluorescência. O que se observou foi um forte *quenching* da banda de emissão com o aumento da concentração de CyC na matriz de MEH-PPV e um efeito de *self-quenching* nas blendas com PS.

A partir destas indicações de que tanto transferência eletrônica do MEH-PPV para o corante quanto vice-versa podem ocorrer em blendas deste polímero com os CYs, dispositivos fotovoltaicos foram preparados e seus espectros de foto-corrente foram analisados. Inicialmente foram estudados dispositivos de dupla camada com a seguinte estrutura: vidro coberto com ITO/Pedot:PSS (80 nm)/MEH-PPV (30 nm)/CY (45-50 nm)/Al (40 nm). A Figura 6.8 mostra a eficiência de conversão de fótons em elétrons (IPCE, do inglês *internal photon-to-electron conversion efficiency*) para os quatro diferentes dispositivos (usando CyA, CyBl, CyBs e CyC). Os espectros mostram claramente que existe produção de corrente elétrica na região em que o MEH-PPV absorve. A eficiência de geração de corrente, entretanto, é diferente para cada amostra. Dispositivos fotovoltaicos usando CyA, CyC e, surpreendentemente, CyBl apresentam corrente na região de absorção dos corantes. Já no dispositivo com CyBs nenhuma corrente é observada na sua região de absorção, apesar da a única diferença em relação ao CyBl ser o menor comprimento da cadeia lateral alifática ligada à molécula. Uma análise mais detalhada destes espectros e suas diferenças será discutida na próxima seção.

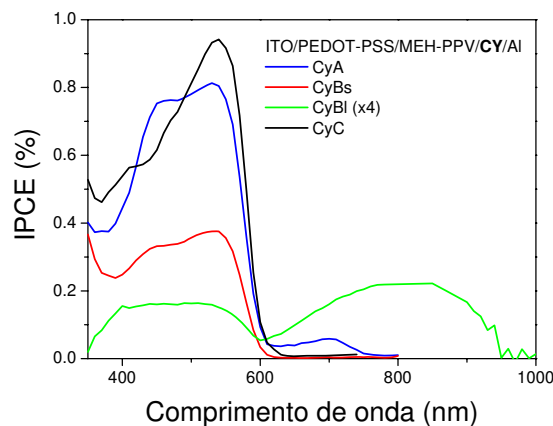


Figura 6.8: Eficiência de conversão de fótons-em-elétrons (IPCE) de dispositivos de dupla camada tipo ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/CY/Al, usando os corantes CyA, CyBs, CyBI e CyC. Para melhor visualização, o valor de IPCE do dispositivo com CyBI foi multiplicado por 4. Perdas por absorção de luz pelo substrato e reflexão não foram levadas em consideração para o cálculo da eficiência.

Foto-física e dispositivos de camada dupla (MEH-PPV:CY): discussão

A interação entre cromóforos ou entre cromóforos e cadeia polimérica pode afetar profundamente as propriedades óticas dos materiais [112,113,114]. Em filmes de blendas, como os dois componentes podem estar muito misturados, a interação entre corante e polímero (neste caso) deve ser levada em consideração. Devido a interações intermoleculares no MEH-PPV, é de se esperar que seu espectro de absorção sofra um deslocamento para o vermelho com o aumento da concentração do polímero [112]. Entretanto, nos filmes de blendas de MEH-PPV:CY observa-se o contrário (Figura 6.3). A razão é clara se levarmos em consideração que uma diminuição da concentração do polímero significa um aumento da concentração de corante e, conseqüentemente, um aumento na polarizabilidade do meio. Além disso, como os CYs são iônicos, blendas com polímeros pouco polares, como o MEH-PPV, são fortemente incompatíveis, induzindo a formação de agregados (como será mostrado mais adiante).

Os espectros de fluorescência de filmes de blendas de CY com poliestireno revelam outro efeito derivado de interação intermolecular. Ocorre um forte *quenching* da luminescência (até três ordens de magnitude) com o aumento da

concentração de corante. A maior parte dos estudos deste efeito foram realizados para corantes em solução [104,115,116]. Nestes casos, normalmente os principais caminhos não-radiativos para desativação do estado excitado são a fotoisomerização trans-cis e/ou a formação de estados de transferência de carga intramoleculares torcidos (TICT, do inglês *twisted intramolecular charge transfer states*). Nenhuma característica de estados de transferência de carga, como o aparecimento de novas bandas, foi observado nos espectros de absorção. Além disso, fotoisomerização é inibida com o aumento da rigidez do meio assim como em moléculas com anéis no meio da cadeia polimérica. Portanto, estes processos foram descartados como sendo a causa de *self-quenching* da luminescência dos corantes cianinos investigados neste trabalho.

Em polímeros conjugados, acredita-se que excitons intercadeias fotogerados e/ou separação de cargas intercadeias mediada por interações intermoleculares são as maiores causas da queda de fluorescência observada com o aumento da concentração de polímero [103,112,113]. O estado excitado apresentaria, então, um longo tempo de vida, uma vez que se espera que a superposição entre o estado excitado delocalizado e o estado fundamental em uma única cadeia seja pequena. Isto poderia levar a uma menor eficiência quântica de luminescência devido, por um lado a pares de cargas que perdem a correlação de spin e não voltam a formar singletos [113], e por outro, pois processos não-radiativos teriam tempo de desativar o estado excitado.

Esta alteração da distribuição de cargas no estado excitado, relativa ao estado fundamental, provavelmente levaria a um grande deslocamento de Stokes devido a uma mudança no momento de dipolo após excitação da molécula. Isto contradiz o que é observado nos CYs aqui investigados. É possível que a formação de dímeros e/ou um aumento de cruzamento intersistemas poderia explicar o *self-quenching* observado. Porém, seriam necessárias mais investigações, possivelmente utilizando espectroscopia resolvida no tempo para se esclarecer este assunto. Isto, no entanto, está fora do escopo desta tese e fica como sugestão para investigações futuras.

As Figura 6.4a,c mostraram que a emissão do MEH-PPV começa a ser eliminada assim que 0.1 wt.% de CyA é adicionado à blenda, com uma eficiência de aproximadamente 99% em concentrações de mais de 1 wt.%. O aparecimento de

uma nova banda de emissão (> 700 nm) indica que energia está sendo transferida do MEH-PPV para o corante. Isto pode ocorrer por transferência radiativa de energia (TR) (CyA absorve fótons emitidos pelo MEH-PPV) ou por transferência não-radiativa (TNR) (tipo Förster). A probabilidade de ocorrência de transferência energética radiativa, $M^* + CY \rightarrow M + h\nu + CY \rightarrow M + CY^*$, é dada aproximadamente, pela expressão [117]:

$$P_{RT} = \int_0^{\infty} F_M(\nu) \left[1 - 10^{-\varepsilon_{CyA}(\nu)[CyA]l} \right] d\nu$$

onde $F_M(\nu)$ é uma função que representa o espectro normalizado de emissão do MEH-PPV, ν é o número do onda e $\varepsilon_{CyA}(\nu)$ é a função que representa o coeficiente de extinção molar do CyA. $[CyA]$ é a concentração de corante no caminho ótico (l) do fóton emitido.

Expandindo a equação acima em uma série de Taylor e supondo que a potência sobre a base 10 é pequena, obtém-se:

$$P_{RT} \approx 2.3026[CyA]l \int_0^{\infty} F_M(\nu) \varepsilon_{CyA}(\nu) d\nu$$

Assim, fica claro que a probabilidade de TR de energia é diretamente proporcional à concentração de corante e à superposição entre os espectros de emissão do MEH-PPV e de absorção do CyA. Os processos TNR também dependem diretamente desta integral de superposição. É complicado investigar o efeito da concentração de CyA uma vez que, por um lado, o seu aumento deve levar ao aumento da emissão do corante (maior P_{TR}) e, por outro lado, o efeito de *self-quenching* deve levar a uma diminuição dessa emissão. Sendo assim, a superposição espectral foi estimada e seu valor foi comparado, para diferentes concentrações de corante, com a intensidade de luz emitida pelo MEH-PPV (veja Figura 6.9). Se os processos de transferência de energia fossem dominantes para o *quenching* da emissão do polímero, a dependência com a concentração de corante tanto da intensidade de luz emitida quanto da integral de superposição deveria seguir um mesmo comportamento. Entretanto, este não é o caso. Entre 0.1 wt.% e 1 wt.% de corante na blenda, enquanto a superposição espectral é pequena e praticamente

constante, um forte *quenching* da emissão do MEH-PPV é observada. Para concentrações acima de 3 wt.%, apesar da superposição aumentar quase 4 vezes, a intensidade de emissão de luz do polímero permanece praticamente constante. Na realidade, existe um mínimo no valor da PL em amostras com 10% de corante e um pequeno aumento para filmes com maiores concentrações de CyA. Portanto, fica claro que, apesar de ocorrer alguma transferência energética das moléculas de MEH-PPV para o CyA, outros processos devem ser levado em consideração para se explicar o *quenching* observado. O processo mais provável é a dissociação de excitons na interface entre o polímero (doador de elétrons) e o corante (aceitador de elétrons).

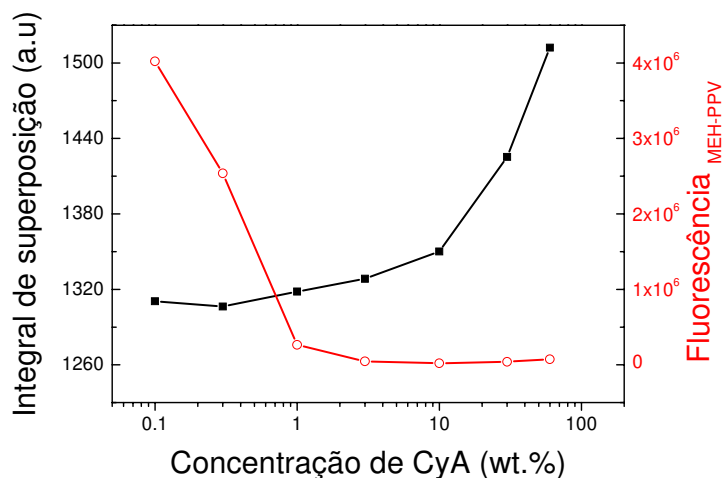


Figura 6.9: Integral de superposição entre o espectro normalizado de emissão do MEH-PPV e o coeficiente de extinção do CyA (em preto, eixo da esquerda) e intensidade do pico de fluorescência do MEH-PPV (em vermelho, eixo da direita) como função da concentração de corante na blenda.

Esta suposição foi confirmada por medidas de foto-corrente em dispositivos fotovoltaicos (Figura 6.8). Nesta figura é mostrada a eficiência de conversão de fótons em elétrons para dispositivos de dupla camada usando MEH-PPV como doador de elétrons e os dyes CyA, CyBl, CyBs e CyC como aceitadores de elétrons. Em todos os casos, pode-se observar transferência eletrônica do polímero para os corantes. A eficiência de geração de cargas após absorção de luz pelo MEH-PPV é

essencialmente a mesma tanto para o dispositivo com CyA quanto para aquele com CyC, se for levado em conta que também ocorre transferência devido à absorção pelo corante. No caso do CyC, ambas as contribuições se superpõem parcialmente (veja o espectro de absorção destas moléculas na Figura 6.1c), levando a um aumento e a um deslocamento para o vermelho do espectro de IPCE.

A contribuição do CyA para a geração de corrente, em torno de 700 nm, é muito menor de que se poderia imaginar a partir da análise do *quenching* de sua fluorescência. Entretanto, é preciso lembrar as diferenças entre os dois experimentos. O IPCE é o resultado de uma seqüência de etapas bem sucedidas: absorção de luz, dissociação de excitons e transporte de cargas. Nos dispositivos, a atenuação da luz incidente na célula pelas camadas de ITO/PEDOT:PSS não foi levada em consideração para o cálculo da eficiência. Além disso, a luz absorvida gera excitons que podem difundir durante seu tempo de vida e ser dissociados em cargas livres se encontrar uma interface D-A (não existem dados na literatura para o comprimento de difusão de excitons nos corantes investigados; no caso do MEH-PPV este valor é da ordem de ~5 nm [118]). Passando de uma blenda (experimentos de fotoluminescência) para uma dupla camada (dispositivos), a interface para separação de cargas diminui significativamente, diminuindo, portanto, a probabilidade de geração de corrente. Após esta etapa, as cargas ainda precisam ser transportadas e coletadas pelos respectivos eletrodos, o que pode causar uma diminuição ainda maior da corrente e da eficiência.

Os dispositivos utilizando corantes com bandgap pequeno (CyBs,I) apresentaram foto-correntes muito menores. A única diferença estrutural entre estas duas moléculas é o tamanho das cadeias laterais alifáticas (etil no CyBs e octadecil no CyBI). Entretanto, as diferenças entre os espectros de IPCE são notáveis. Em primeiro lugar, no dispositivo com CyBI, a foto-corrente devido à transferência eletrônica na região de absorção do MEH-PPV é mais de 8 vezes menor do que aquela nos dispositivos com CyBs. É possível que estes corantes interajam mais favoravelmente com o MEH-PPV através das cadeias alifáticas. Assim, as cadeias laterais nos CyBs e CyBI agiriam como espaçadores entre as moléculas do doador e do aceitador. Como a taxa de transferência eletrônica (ou de energia) é uma função do acoplamento eletrônico entre D-A, e isto depende diretamente da natureza do

espaçador e da distância entre D e A [119], é claro que o transporte de cargas, assim como a dissociação de excitons, será fortemente afetada quando mudamos de CyBs para CyBl.

Isto parece contradizer o fato de que a transferência de energia oxidativa é permitida para o CyBl e não para o CyBs, apesar das medidas de voltametria cíclica indicarem que ambas as moléculas apresentam os mesmos níveis de energia HOMO e LUMO (Figura 6.1a). Entretanto, como mencionado anteriormente, estas medidas foram realizadas com os corantes em solução, portanto ignoram mudanças na interação intermolecular quando no estado sólido, assim como possíveis efeitos de superfície. A estrutura eletrônica na superfície pode ser afetada pela formação de camadas de dipolo, transferência de carga, estados de interface e/ou interações químicas [107]. Além disso, a falta de simetria do potencial eletrônico na superfície pode levar a um deslocamento do nível de vácuo. Tais efeitos poderiam explicar um deslocamento dos níveis de oxidação do CyBl para baixas energias, em contraste com o CyBs, o que explicaria a observada transferência eletrônica daquele corante para o MEH-PPV. Se este for o caso, a voltagem de circuito aberto (V_{OC}) deveria ser menor para o dispositivo com CyBl.

Existe uma certa controvérsia na literatura sobre a origem de V_{OC} [46,120,121]. Em geral, seu valor é relatado como sendo relativo à diferença entre as funções trabalho dos metais dos contatos (modelo metal-isolante-metal, MIM, modificado para incluir alinhamento do nível de Fermi) ou como sendo relativo à diferença entre os níveis HOMO do doador e LUMO do aceitador. O valor máximo de V_{OC} dos dispositivos aqui investigados, estimado pela diferença entre os níveis de HOMO e LUMO, deveriam ser 1.2 eV para dispositivos com CyA e CyC e 0.9 eV para dispositivos com CyBs e CyBl. Entretanto, os valores medidos sob luz AM1.5 simulada (47 mW/cm^2) foram, respectivamente, 1.02 eV, 0.98 eV, 0.84 eV e 0.40 eV. Os primeiros dois dispositivos (CyA e CyC) apresentaram uma perda de voltagem da ordem de 200 mV, o que pode estar relacionado a problemas de transporte, tais como desvios do fator de idealidade do diodo [46], e/ou devido a um deslocamento dos níveis de orbitais moleculares de fronteira. Diferenças da ordem de $\sim 0.3 \text{ eV}$ entre os valores de V_{OC} medidos e calculados são comumente observados em dispositivos orgânicos [46,122]. Entretanto, no caso do dispositivo com CyBs,

essencialmente nenhuma diferença foi observada no valor de V_{OC} . A baixa voltagem de circuito aberto da célula com CyB1 dão suporte à suposição de que os seus níveis HOMO e LUMO são deslocados para menores energias.

Efeito dos íons

A Figura 6.10 mostra a mudança do espectro de foto-corrente de um dispositivo usando CyA, após a aplicação de uma voltagem positiva no Al, e, portanto, contrária à corrente fotogerada. Note que os espectros mostrados foram medidos com os diodos em condição de curto circuito ($V = 0$). Claramente, ocorre um aumento da corrente logo que a voltagem é desligada, e com o passar do tempo, o valor de foto-corrente tende a voltar para seu valor inicial. Provavelmente, este efeito está relacionado com a presença dos contra-íons nas moléculas dos corantes. O campo elétrico externo atrairia os contra-íons carregados negativamente para a interface com o Al, enquanto a interface com o MEH-PPV ficaria positivamente carregada. Isto facilitaria a dissociação de excitons, levando ao aumento da corrente fotogerada. Infelizmente, do ponto de vista prático, um efeito transiente e que necessita da aplicação de uma voltagem que se opõe à foto-corrente não é muito interessante. Portanto, foi sugerida uma outra possibilidade de se aproveitar destes íons, invertendo a ordem do doador com o aceitador.

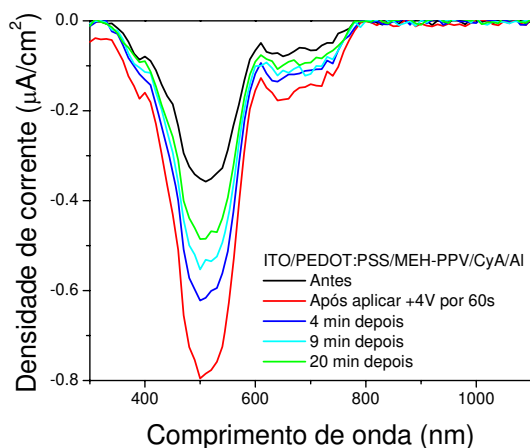


Figura 6.10: Espectros de foto-corrente de um dispositivo de dupla camada de MEH-PPV:CyA antes e após aplicação de voltagem positiva (4V) no Al. Todos os espectros foram obtidos com $V = 0$.

Foram preparados dispositivos do tipo ITO/PEDOT:PSS/CY/C₆₀/Al, usando tanto o CyA quanto o CyC como doadores de elétrons e o fulereno C₆₀ como

aceitador. Estudos anteriores haviam mostrado que o CyC poderia agir desta forma [123]. A Figura 6.11 mostra espectros de responsividade (foto-corrente por potência luminosa incidente) destes dispositivos. Operando o diodo em modo reverso (modo de fotodiodo), a corrente aumenta muito já a partir de -0.1 V. Para maiores voltagens, o efeito do aumento de corrente é mais pronunciado na região do C_{60} . Isto, muito provavelmente, está relacionado a uma diminuição do campo elétrico na camada do corante, onde o movimento dos íons tende a anular o efeito do campo externo.

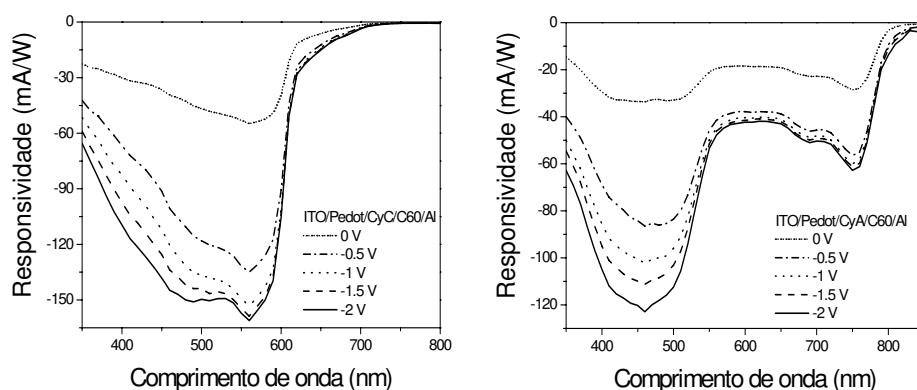


Figura 6.11: Espectros de responsividade de dispositivos de camada dupla de corante (CyC ou CyA) com fulereno C_{60} para diferentes valores de voltagem externa aplicada em modo de fotodiodo.

Este aumento significativo da corrente já em baixas voltagens de modo reverso indica que estes materiais poderiam ser utilizados como bons fotodiodos tanto na região visível quanto na região do infravermelho próximo. Por exemplo, a responsividade de fotodiodos de silício comerciais está na faixa de 100-600 mA/W [124]. Uma investigação mais detalhada, incluindo otimização e estudos de tempo de resposta, está fora do escopo desta tese. Porém, fica como sugestão de estudos futuros.

Blendas de MEH-PPV com corantes cianinos

Os resultados de dispositivos de dupla camada demonstraram que os corantes investigados permitem a geração de correntes tanto no espectro visível quanto no

NIR, ainda que com baixa eficiência. Um modo de se tentar aumentar esta eficiência é através da preparação de células do tipo *bulk-heterojunction* (BH) [65]. Foram investigados os corantes CyA, CyBs e CyBl misturados com MEH-PPV em diferentes concentrações: 15, 30, 50 e 70 wt.% de corante. Ambos os corantes CyB foram usados para se investigar o efeito de uma maior ou menor compatibilidade entre os componentes da blenda.

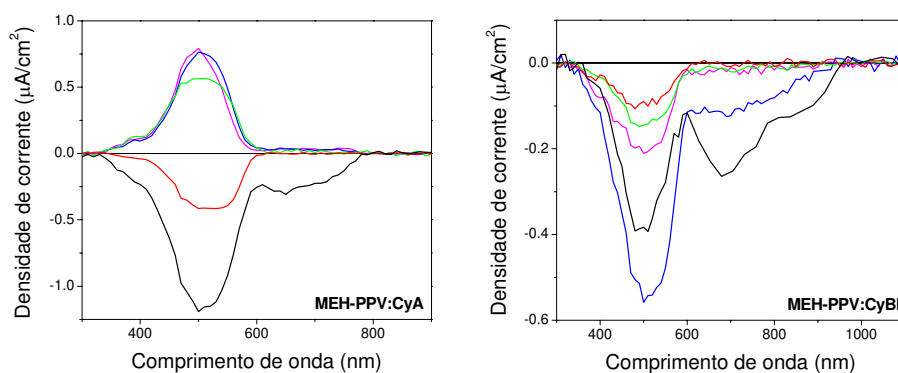


Figura 6.12: Espectro de foto-corrente em condição de curto-circuito ($V = 0$) de dispositivos de dupla camada (preto) e de blendas de a) MEH-PPV: CyA e b) MEH-PPV: CyBI em diferentes concentrações: 15 wt.% (vermelho), 30 wt.% (verde), 50 wt.% (azul) e 70 wt.% (magenta).

A Figura 6.12 mostra o espectro de foto-corrente para dispositivos BH de MEH-PPV: CyA (a) e MEH-PPV: CyBI (b) em condição de curto-circuito para diferentes concentrações de corante na blenda. Os espectros de foto-corrente de dispositivos de dupla camada (DDC) também são mostrados para comparação. Para blendas com CyA, com o aumento da concentração de corante, a foto-corrente na região de absorção do MEH-PPV primeiro diminui, depois muda de sinal, atingindo $+0.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para blendas com 70 wt.% de CyA. Em comprimentos de onda acima de 600 nm, apenas foto-correntes muito baixas foram medidas. Resultados similares foram obtidos para dispositivos de MEH-PPV: CyBs, apresentando correntes muito baixas em comprimentos de onda mais longos (não mostrado). Entretanto, a foto-corrente entre 400-600 nm foi aproximadamente duas vezes maior do que nas células usando CyA. Experimentos realizados apenas com uma camada simples de MEH-PPV (sem corantes) apresentaram foto-correntes máximas menores que $0.03 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,

e correntes de escuro entre -0.5 e $+1$ V sempre abaixo de $0.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Portanto, apesar de baixas, as correntes medidas nos dispositivos BH se devem à interface entre as componentes D-A.

A inversão de sinal da corrente, em células solares de MEH-PPV com CyA e CyBs, não é normalmente observada, ou pelo menos relatada, na literatura. Provavelmente, isto se deve a um processo de separação de fases durante a formação do filme por *spin-coating*, acompanhado de uma deposição preferencial dos corantes sobre a superfície polar do PEDOT [9,27]. Como foi comentado anteriormente, o caráter iônico destes CYs indica que misturas com o MEH-PPV devem ser bastante incompatíveis. Em baixas concentrações de corante deve ocorrer segregação e formação de agrupamentos de CY dentro da matriz de MEH-PPV. Assim, o caminho de condução de corrente apresentaria gargalos, agindo como armadilhas, o que levaria a um aumento de recombinação de cargas e perda de corrente. Em blindas com altas concentrações de corante, separação vertical de fases deve começar a ocorrer, com os corantes aderindo preferencialmente sobre a superfície polar do anodo. Assim, com o aumento da concentração de CY, o dispositivo mudaria gradualmente de uma estrutura de dupla camada do tipo ITO/PEDOT/MEH-PPV/CyA/Al para uma configuração do tipo ITO/PEDOT/CyA/MEH-PPV/Al. Isto permitiria correntes internas fluindo localmente em direções diferentes, o que faria com que dispositivos com concentrações intermediárias de corante apresentem baixa corrente externa. Finalmente, a morfologia invertida predominaria e o sinal da fotocorrente seria invertido para blindas com altas concentrações de CY.

Se esta inversão de morfologia de fato ocorre, ela deve ser acompanhada de uma mudança no sinal da voltagem de circuito aberto, o que foi observado tanto em dispositivos com CyA quanto com CyBs. Em ambos os casos, o valor de V_{OC} foi bem menor nas BHs do que nos dispositivos de dupla camada. Por exemplo, no caso do CyBs, valores de V_{OC} medidos sob luz AM1.5 simulada ($25 \text{ mW}/\text{cm}^2$) foram de 0.79 V para a DDC, e 0.33 , -0.24 , -0.38 , -0.27 V para as BHs com crescente concentração de corante. O fato das voltagens de circuito aberto serem menores nas BHs do que nas duplas camadas indica que existem caminhos diretos entre o catodo e o anodo nos dispositivos com blindas [5], consistindo, predominantemente, de MEH-PPV (em baixas concentrações de CY) e de corantes (em altas concentrações).

Experimentos de dissolução seletiva dos dispositivos fotovoltaicos com o solvente TFP parecem confirmar a formação destes caminhos de percolação (veja mais adiante).

Estendendo-se o tamanho da cadeia lateral de etil no CyBs para o cadecil no CyBl é possível aumentar a compatibilidade do corante com o polímero. Portanto, o processo de separação de fases e a formação preferencial de uma camada sobre o anodo, durante o *spin-coating*, foram menos pronunciados quando foi usado o CyBl do que no caso das componentes CyA ou CyBs. Desse modo, as foto-correntes, tanto de dispositivos de dupla camada quanto de BHs apresentaram o mesmo sinal (Figura 6.12b); porém, são sempre menores do que nos dispositivos com os demais CYs. Na região de absorção do MEH-PPV, as correntes das BHs são baixas tanto para altas quanto para baixas concentrações de corante, passando por um máximo no caso da amostra com 50 wt.% de CyBl. Ao mesmo tempo, observa-se um aumento relativo da foto-corrente na região do corante.

Para confirmar a proposta alteração de morfologia das blendas usadas nos dispositivos BHs, as células foram imersas por dois minutos em 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol (TFP), um solvente seletivo para os CYs. Os filmes tratados com solvente foram, então, observados no microscópio ótico e medidas de absorção foram usadas para detectar o corante ainda presente nos filmes. A Figura 6.13 mostra os espectros de absorção de dispositivos de CyBs (sem a camada de alumínio) antes e após tratamento com TFP, assim como as correspondentes fotos obtidas em um microscópio ótico.

A absorbância na região do MEH-PPV (400-600 nm) permanece constante, o que comprova a seletividade do TFP e mostra que os filmes não foram simplesmente removidos mecanicamente durante a imersão no solvente. Na estrutura de dupla camada, o CyBs foi completamente dissolvido e a absorbância em 880 nm diminuiu de aproximadamente 0.4 (antes) para menos de 0.02 (após tratamento com TFP). Para filmes de blendas, a mudança na absorção foi contrária ao esperado, porém facilmente explicável. A queda relativa é menor do que um fator dois para baixas concentrações de CYs, enquanto, para altas concentrações, os dyes foram completamente dissolvidos. Pouco corante na blenda leva a formação de ilhas

embebidas na matriz polimérica e, portanto, inacessíveis ao solvente. Em altas concentrações, uma camada de CY cobre o anodo, porém com caminhos de percolação entre os dois eletrodos. Isto permite ao TFP penetrar no filme e efetivamente remover as moléculas de corante.

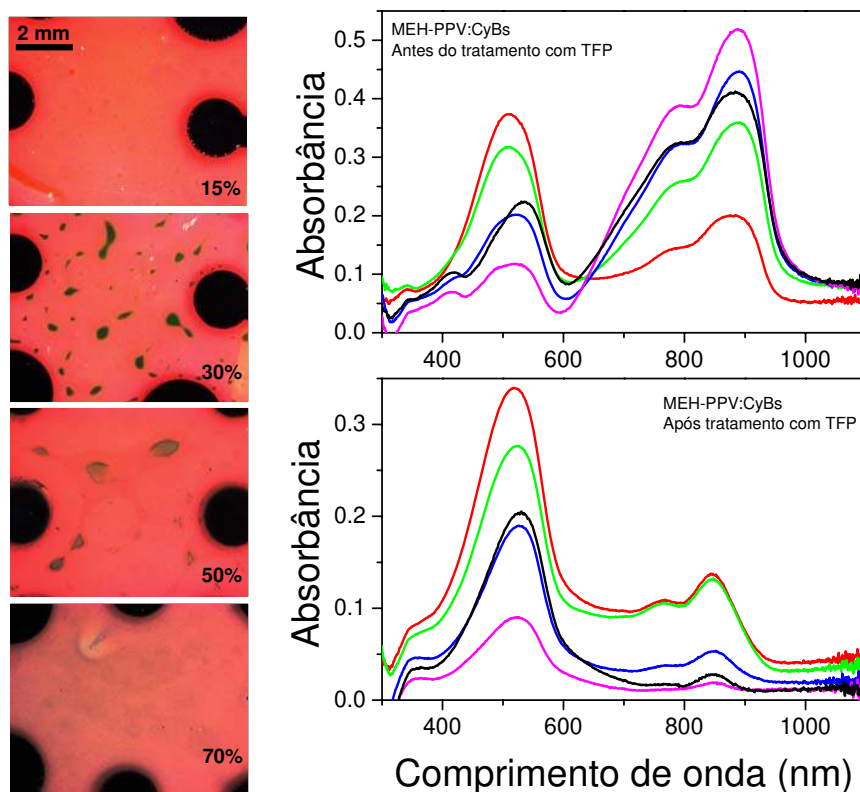


Figura 6.13: Lado direito: espectros de absorção de dispositivos de MEH-PPV:CyBs de dupla camada (preto) ou do tipo *bulk-heterojunction* com diferentes concentrações de corante [15 wt.% (vermelho), 30 wt.% (verde), 50 wt.% (azul) e 70 wt.% (magenta)] antes e após imersão em 2,2,3,3-tetraflúor-1-propanol (TFP) por dois minutos. Lado esquerdo: figuras obtidas com microscópio óptico dos dispositivos tipo *bulk-heterojunction* de MEH-PPV:CyBs após tratamento com TFP.

As figuras obtidas em um microscópio óptico, após tratamento com TFP ilustram esta seqüência. Para a amostra com 15% de CyBs, os agregados de corante são pequenos e o filme parece homogêneo. Aparência semelhante é observada para a amostra com 70%, entretanto, neste caso, isto se deve à completa remoção do corante. Para os casos intermediários, agregados de CyBs com tamanhos de até 0.1

cm são claramente visíveis. Esta escala de separação de fases é várias ordens de grandeza maior do que o que geralmente é obtido em blendas usadas em dispositivos de filmes finos [9,10,12] e, novamente, reflete a grande incompatibilidade entre este corante e o MEH-PPV. Observações similares foram feitas nos dispositivos com CyA. Finalmente, no caso das células com CyBI, todos os filmes parecem homogêneos quando olhados pelo microscópio ótico, confirmando a melhor miscibilidade deste com o MEH-PPV e a menor escala de separação de fases entre os componentes da blenda.

Portanto, este estudo demonstrou que a preparação e otimização de células solares em estruturas tipo *bulk-heterojunction* é altamente dependente dos materiais utilizados e, em alguns casos, pode não ser possível devido à alta incompatibilidade entre os componentes da blenda. Além disso, se um dos componentes for alterado, a morfologia interna do filme pode ser completamente diferente, e, portanto, a estrutura de separação de fases deverá ser otimizada de forma independente para cada novo sistema. Isto demonstra que estruturas BH não são a melhor forma de se estudar novos materiais para aplicações em dispositivos eletrônicos orgânicos.

Nanoestruturação de filmes finos de MEH-PPV e aplicação em células solares

Como foi discutido na introdução desta tese, muito esforço tem sido realizado no sentido de manipular e controlar a estrutura de filmes finos orgânicos. O intuito é de combinar a alta eficiência de geração de cargas de um dispositivo tipo *bulk heterojunction* com a baixa resistência ao transporte de cargas de dispositivos de dupla camada plana.

Atualmente, a otimização de células solares orgânicas segue um “procedimento padrão”⁶: escolhe-se um par de materiais, doador e aceitador de elétrons, que apresentem efeito fotovoltaico promissor; varia-se os parâmetros de

⁶ Apesar de algumas exceções, a maioria dos dispositivos descritos na literatura e que apresentam alta eficiência seguiram tal procedimento.

deposição (seja ele *spin-coating* ou co-evaporação a vácuo) e de pós-tratamento até se obter uma morfologia otimizada. Este processo pode levar anos e, se no final, a célula otimizada não for tão eficiente quanto esperado, e se desejar mudar um ou ambos os componentes da blenda, é necessário repetir todo o procedimento novamente. Isto significa que a exaustiva (e interdependente) lista de parâmetros deve ser ajustada para cada nova combinação de materiais [15]. Nesta tese é proposto pela primeira vez [125,126] que o mesmo processo de separação de fases durante deposição por *spin-coating* poderia ser usado para estruturar a primeira camada, do doador (aceitador), que em seguida pode ser coberta por uma segunda camada, do aceitador (doador). Tal procedimento tem a vantagem de produzir uma grande interface entre D-A e, ao mesmo tempo, manter caminhos diretos para o transporte e coleta de cargas pelos contatos. Além disso, diferente de uma BH, a otimização da morfologia é praticamente independente⁷ da segunda camada a ser depositada. Isto é importante, pois permite maior liberdade de escolha de pares de materiais e evita problemas de incompatibilidade, como os observados nas BHs usando CYs e MEH-PPV [127].

Formação de nanoestruturas

Um esquema do processo de estruturação de filmes finos é mostrado na Figura 6.14. Inicialmente, uma blenda entre um polímero semicondutor (neste caso, MEH-PPV) e um polímero que será sacrificado (neste caso, poliestireno) é depositada via *spin-coating* (A) sobre um substrato coberto por PEDOT:PSS. A morfologia final pode ser ajustada de tal forma que uma das componentes (MEH-PPV) seja depositada preferencialmente sobre o substrato e, ao mesmo tempo, apresente interpenetração com o poliestireno (PS) sobre ele (B,Da). Em seguida, o PS pode ser completamente removido ao se mergulhar o filme obtido em ciclohexano por 1 minuto (C, veja também Figura 6.15). Dessa forma, é possível se obter filmes estruturados de MEH-PPV com distâncias de pico-a-vale variando de 5

⁷ Contando que a deposição da segunda camada não altere a morfologia da estrutura formada na primeira.

nm a >100 nm e distâncias horizontais de pico-a-pico de < 50 nm até da ordem de microns (Db-Df).

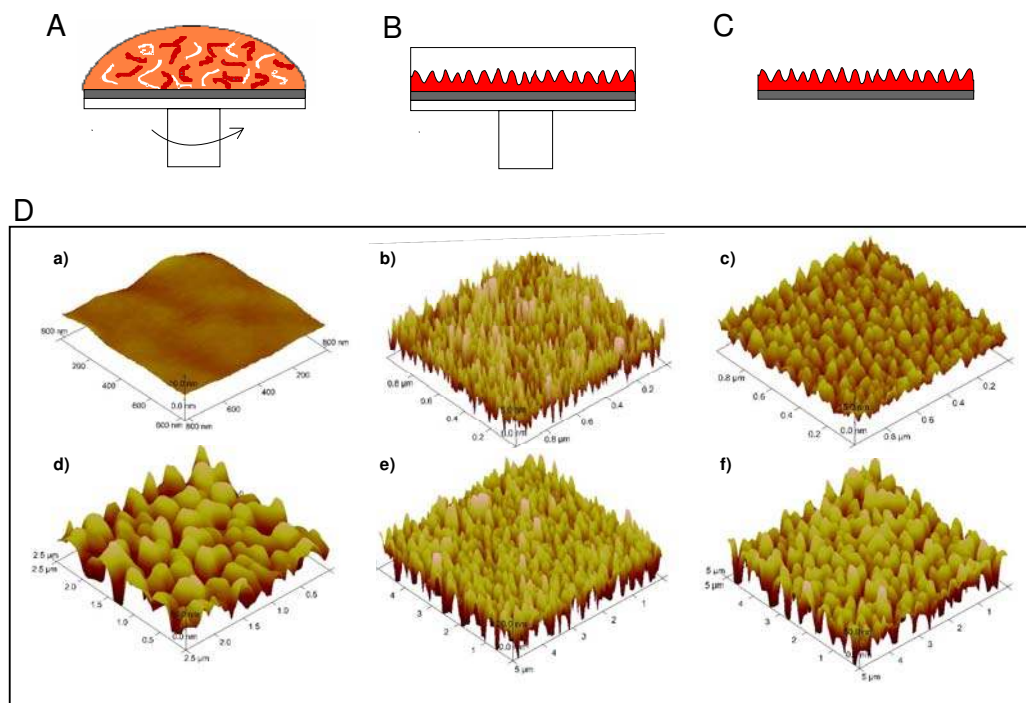


Figura 6.14: Figura esquemática do processo de formação de filmes nano- e microestruturados e exemplos de morfologias resultantes. A, solução da blenda de MEH-PPV e o polímero a ser sacrificado (poliestireno) é despejada sobre o substrato e este é colocado para girar (*spin-coating*). B, Visão lateral (desenho esquemático) do filme formado após deposição da blenda. C, estrutura obtida após mergulhar o filme da blenda por 1 minuto em ciclohexano, removendo completamente o PS. D, imagens de microscopia de força atômica de alguns filmes de MEH-PPV não estruturado a) área = $0.8 \mu\text{m} \times 0.8 \mu\text{m}$, escala vertical = 10 nm; e estruturados: b) área = $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, escala vertical = 5 nm; c) área = $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, escala vertical = 15 nm; d) área = $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$, escala vertical 50 nm; e) área = $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, escala vertical = 20 nm; f) área = $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, escala vertical = 50 nm.

A Figura 6.15 mostra o espectro de absorção de filmes de blendas de MEH-PPV:PS após deposição (linha tracejada) e após mergulhar o filme por 1 minuto em ciclohexano (círculos abertos) para dois pesos moleculares (PM) diferentes de poliestireno: 3000 e 70000. A linha contínua representa o espectro de absorção de um filme de MEH-PPV sozinho, mostrado para comparação. O desaparecimento da absorção em 200-250 nm, característica do poliestireno demonstra que este foi removido do filme. Ao mesmo tempo, a absorção constante entre 400-600 nm indica que o MEH-PPV não é afetado pelo solvente. De fato, filmes de MEH-PPV sozinho

tratados com ciclohexano desde alguns segundos até 10 minutos foram investigados por AFM e nenhuma alteração da superfície do filme foi observada (não mostrado), comprovando que as estruturas obtidas são realmente provenientes da separação de fases entre os componentes da blenda.

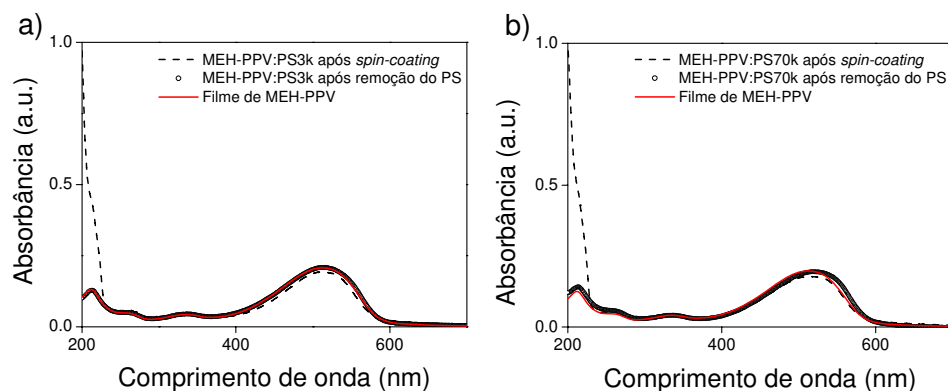


Figura 6.15: Espectros de absorção de filmes de MEH-PPV:PS antes e após remoção do poliestireno. Linha tracejada, de (a) blenda de MEH-PPV:PS (PM = 3000, 1 : 2 em massa); (b), blenda de MEH-PPV:PS (PM = 70000, 1 : 2 em massa) depositadas a partir de solução em clorobenzeno. Círculos abertos representam os mesmos filmes após imersão em ciclohexano por 1 minuto. Um espectro de absorção de um filme de MEH-PPV puro é mostrado para comparação (em vermelho).

A deposição da blenda de MEH-PPV:PS por *spin-coating* de forma controlada é um aspecto fundamental para o sucesso da realização de nanoestruturas. Misturas de polímeros depositadas a partir de um solvente comum tendem a se separar durante a evaporação do solvente. Entretanto, como durante o processo de *spin-coating* a evaporação é rápida, a separação de fases é incompleta. As características da morfologia tridimensional formada no filme podem ser controladas variando-se parâmetros como solvente [128], tamanho do polímero [129], concentração [130] e taxa de evaporação [131]. Diferentemente da separação de fases em filmes espessos, o substrato tem uma forte influência na morfologia [132] e a indução da formação de camadas preferenciais nas superfícies (do substrato ou na interface com o ar) pode ser induzida para ambos os componentes da blenda [128,132].

A análise das amostras estudadas se restringe à morfologia “congelada” fora do equilíbrio termodinâmico após o processo de *spin-coating*, uma vez que não houve possibilidade de se monitorar a cinética de formação do filme. Este processo de deposição por eliminação do solvente é complexo e envolve vários regimes hidrodinâmicos e processos de difusão [133]. Vários parâmetros inerentes ao sistema experimental, tais como viscosidade e tensões superficial e interfacial, são alteradas continuamente.

O primeiro aspecto a ser analisado é a superfície superior dos filmes das blendas após deposição (Figura 6.14Da). Estas superfícies são lisas em uma escala de 10 nanômetros. Este resultado não é comum para blendas com forte interação entre os polímeros quando depositadas a partir de solução. Normalmente ocorrem ondulações na superfície [132,134] dependendo da razão entre as tensões interfaciais entre as diferentes fases e da tensão superficial em relação à interface com o vácuo [135]. Além disso, a deposição de blendas cujos componentes apresentam diferenças de solubilidade no solvente pode levar a grandes diferenças de altura entre as duas fases. Uma das componentes irá se solidificar primeiro, seguida de um colapso da segunda fase. A baixa rugosidade dos filmes de blendas de MEH-PPV:PS, provavelmente, se deve à similaridade dos parâmetros de solubilidade⁸ [136] dos dois polímeros. Os valores relatados para o MEH-PPV variam entre $\delta = 9.96 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ e $8.9 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ [137,138]. Já o parâmetro de solubilidade do PS é constantemente relatado como sendo $\delta = 9.1 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$. Com os parâmetros de solubilidade do clorofórmio ($\delta = 9.21 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$) e do clorobenzeno ($\delta = 9.15 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$) [139], conclui-se que ambos os solventes são ligeiramente melhores para o PS.

⁸ O parâmetro de solubilidade foi descrito por Hildebrand e Wood como sendo a energia de evaporação por volume.

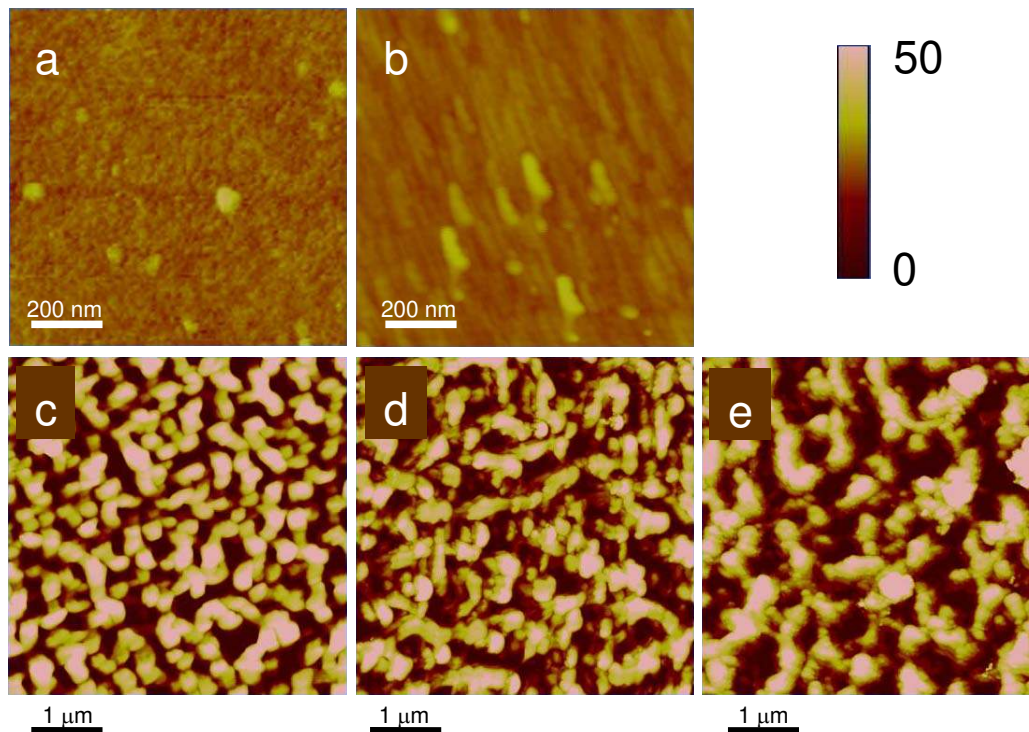


Figura 6.16: Imagens de microscopia de força atômica de filmes de MEH-PPV estruturados, após remoção do poliestireno (PS). Os filmes foram depositados a partir de blendas de MEH-PPV:PS (1:2 em massa) em uma mistura de clorofórmio:clorobenzeno (1:1 vol/vol). As imagens mostram o efeito de diferentes pesos moleculares (PM) de PS: a) PM = 3000 (PS3k), b) PS10k, c) PS70k, d) PS150k e e) PS230k.

As estruturas formadas em diferentes filmes de blendas de MEH-PPV:PS após remoção do PS estão mostradas na Figura 6.16. Para misturas com PS de alto peso molecular (PM = 70000 (PS70k), 150000 (PS150k) e 230000 (PS230k)) a morfologia do filme é dominada por uma pronunciada separação lateral de fases com domínios com altura de mais de ~ 100 nm. Já no caso de misturas com PS de baixo peso molecular (PM = 3000 (PS3k) e 10000 (PS10k)), uma estrutura do tipo dupla camada é formada com uma interface pouco rugosa (domínios com altura máxima de ~ 10 nm). No caso de blendas com PS de alto peso molecular, decomposição *spinodal* parece dominar sobre a formação de camadas preferenciais de cobertura de superfície, enquanto no caso das blendas com PS de baixo PM ocorre o inverso.

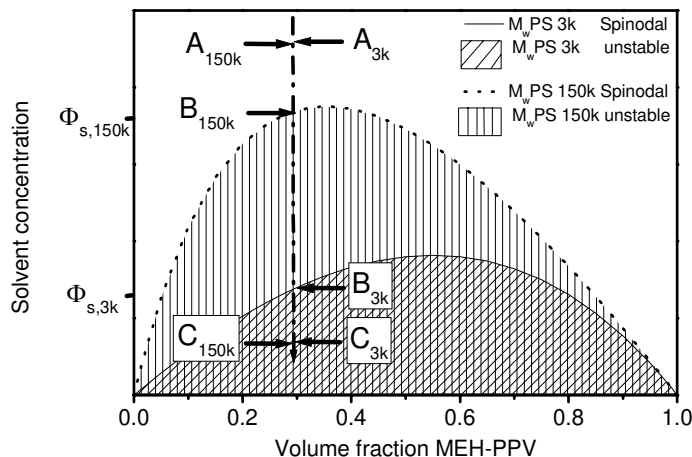


Figura 6.17: Diagrama de fases esquemático para um sistema polímero/polímero/solvente para dois pesos moleculares diferentes. O diagrama não leva em conta a influência de “molhabilidade”⁹ na forma spinodal. Durante a eliminação do solvente, camadas preferenciais se forma nas superfícies (A) antes de atingir a região instável (spinodal, B). A morfologia será congelada pela transição vítrea dos polímeros (C). Enquanto a formação de camadas preferenciais e a transição vítrea são quase independentes do peso molecular, a linha spinodal depende fortemente deste parâmetro.

O processo de formação da morfologia do filme é descrito com ajuda do diagrama esquemático mostrado na Figura 6.17. Uma descrição detalhada de como um experimento de eliminação de solvente se compara com o de eliminação de temperatura foi dada por [54]. Durante o *spin-coating*, uma camada é formada no substrato e sua espessura diminui devido ao deslocamento do fluido e à evaporação [140,141]. A morfologia das fases e sua evolução temporal são governadas pela competição entre dois fenômenos. Primeiro, a interação preferencial do MEH-PPV com a superfície polar do PEDOT:PSS e do PS com a superfície com o ar leva à formação de camadas preferenciais (A, Figura 6.17) de MEH-PPV sobre o substrato e de PS contra a interface com o ar; segundo, abaixo de concentrações Φ_s , começa a ocorrer separação de fases entre as duas componentes (B, Figura 6.17). O diagrama de fase também indica a influência do peso molecular no comportamento das fases. As blendas com PS de maior PM apresentam um maior parâmetro de interação

⁹ Facilidade de se formar camada preferencial de uma componente na superfície do substrato, por exemplo.

efetiva, de modo que o processo de separação de fases se inicia mais “cedo”; enquanto para blendas com PS de baixo PM, o processo se inicia a partir de maiores concentrações de polímero.

Os resultados apresentados sugerem o seguinte processo de formação de estruturas: para blendas com PS de alto PM, separação de fases tipo-volume se inicia em solução, favorecendo um comprimento de onda *spinodal*. A influência da superfície neste processo deve ser bem pequena. As características *spinodais* deste processo serão “congeladas” durante a rápida remoção final do solvente e colapsará sobre o substrato (Figura 6.16c,d,e). Para blendas com PS de baixo PM, a separação de fases só se inicia em baixas concentrações de solvente, o que implica que o filme está mais fino e, portanto, a influência das interfaces na cinética de separação de fases será mais pronunciada. Neste caso, camadas preferenciais são formadas, estabilizando uma interface paralela às superfícies (Figura 6.16a,b). Entretanto, uma imagem de AFM com maior resolução lateral também revela características *spinodais* (menos pronunciados) para amostras com PS de baixo PM (Figura 6.18).

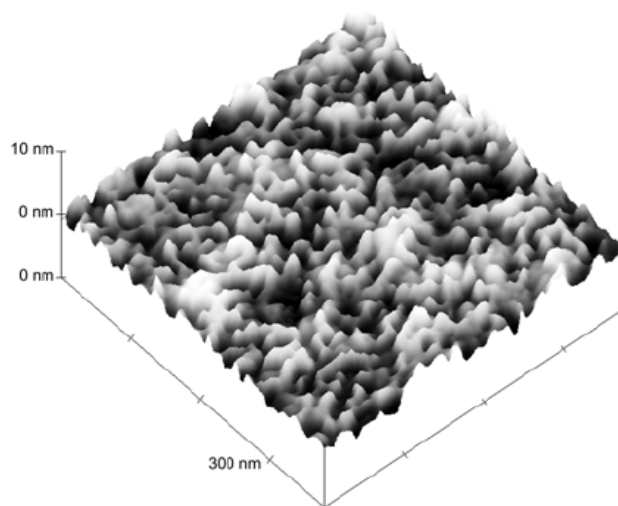


Figura 6.18: Imagem de AFM da superfície de um filme estruturado de MEH-PPV após remoção do PS. O filme foi depositado a partir de uma mistura de MEH-PPV/PS3k (1:2 em massa) em clorobenzeno. A transformada de Fourier desta superfície apresenta um pico em 166 nm, devido a estruturas *spinodais* em analogia às Figura 6.16b-e; e um *plateau* em menores comprimentos de onda, correspondente às subestruturas visíveis, com dimensões abaixo de 10 nm.

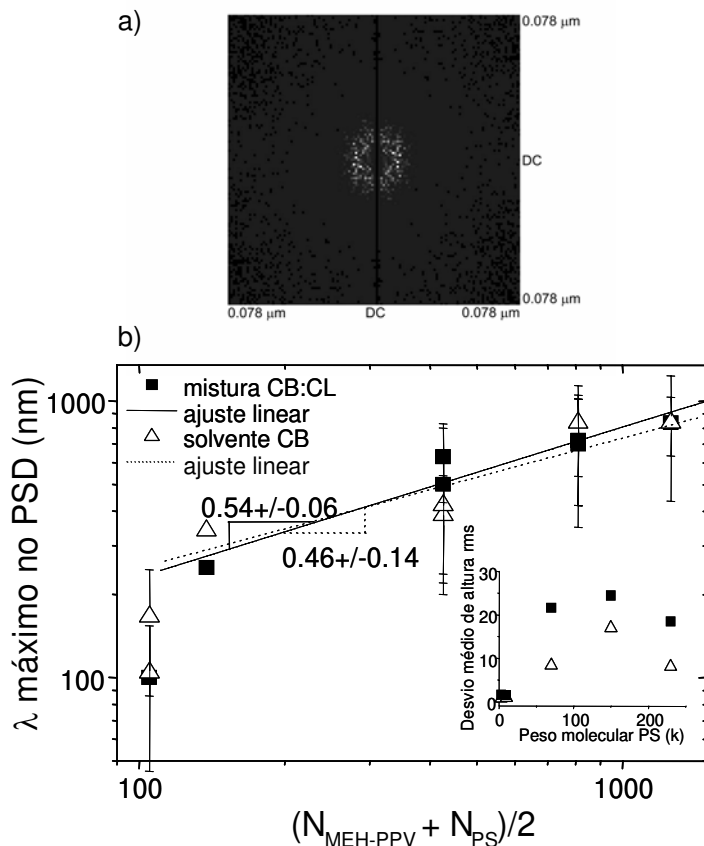


Figura 6.19: a) Espectro de potência (PSD) obtido por transformada de Fourier da imagem topográfica do filme de MEH-PPV mostrado na Figura 6.16c. b) Gráfico log-log dos comprimentos de onda *spinodais* das superfícies de MEH-PPV após remoção do PS, determinados através do PSD em função da média dos graus de polimerização. Filmes foram depositados a partir de soluções de blends de MEH-PPV/PS (1:2) em uma mistura de clorobenzeno (CB) e clorofórmio (CL) (1:1 vol/vol) ou apenas CB. Ajustes lineares foram realizados excluindo-se as duas amostras PS3k. As barras de erro indicam o comprimento de onda em que o pico de PSD cai para sua metade. O detalhe em b) mostra os desvios quadráticos médios (RMS) de altura obtidos pelas imagens de AFM para diferentes superfícies de MEH-PPV em função do peso molecular do PS usado.

Note que a Figura 6.17 representa uma “imagem” dos primeiros estágios do processo de *spin-coating* e não leva em conta a influência da formação de camadas preferenciais. Para um filme cuja espessura está diminuindo, o potencial na interface será influenciado pelo formato do diagrama de fases. Durante a eliminação do solvente, espera-se uma contínua mudança no formato das linhas *spinodais*. Dependendo da espessura do filme e das interações interfaciais, outros efeitos, como

a formação de camada preferencial, podem ocorrer [40]. Porém, eles só podem ser discriminados se toda a dinâmica do processo de *spin-coating* puder ser observada.

Na seqüência, serão discutidas as razões de se atribuir o mecanismo dominante de separação de fases em blendas de MEH-PPV:PS à decomposição *spinodal* de volume. A Figura 6.19a mostra a análise por transformada de Fourier da imagem topográfica da Figura 6.16c; um anel, típico de um processo *spinodal* [142], é claramente observado. A Figura 6.19b mostra um gráfico log-log dos comprimentos de onda característicos em função da média aritmética dos graus de polimerização, obtidos através dos espectros de potência (PSD) das medidas de AFM. Se o PS3k for excluído da análise, os dados seguem uma lei de escala com expoentes críticos iguais a 0.54 ± 0.06 e 0.46 ± 0.14 para amostras depositadas a partir de uma mistura de clorofórmio com clorobenzeno ou apenas a partir de clorobenzeno. Os expoentes foram obtidos por análise de regressão linear do comprimento de onda do pico dos PSD. Note que as barras de erro individuais não representam uma dispersão nos dados, mas sim a largura da densidade espectral. O comportamento observado é comparável à dependência do comprimento de correlação de flutuações de concentração (ξ), no volume da amostra, com o peso molecular [143,144]. ξ é dado por $\xi \sim (\text{grau de polimerização } N)^{0.5}$ para uma blenda polimérica simétrica com $N = N_x = N_y$. Durante a eliminação do solvente, a separação de fases não ocorre em um ponto fixo do diagrama de fase, mas sim ao longo de uma linha de diminuição da concentração de solvente. Isto implica em um comprimento de correlação constantemente em movimento, ao contrário da ocorrência de um comprimento de onda preferencial, como foi observado. Possivelmente, isto é uma marca da rápida eliminação do solvente durante o *spin-coating*.

Não existe grande diferença de características *spinodais* nos filmes depositados a partir de diferentes composições de solventes e o comprimento de onda dominante é essencialmente o mesmo (dentro dos erros experimentais). O detalhe na Figura 6.19 mostra as alturas rms de pico-a-vale em filmes estruturados de MEH-PPV usando PS com diferentes pesos moleculares para os dois tipos de solução. A pressão de vapor do clorofórmio é 197 mm Hg em 25 °C, enquanto a pressão de vapor do clorobenzeno é apenas 12 mm Hg [145]. Portanto, o clorofórmio evapora

muito mais rápido. Em uma mistura de clorofórmio (CL) e clorobenzeno (CB), as primeiras etapas de evaporação do solvente devem ser governadas pela taxa de evaporação do CL, enquanto as últimas etapas devem ser determinadas pela taxa de evaporação do CB. A amplitude dos picos é maior para amostras depositadas a partir de solução com maior fração de volume de clorofórmio. A máxima rugosidade foi obtida para amostras usando PS com $PM = 150k$.

A observação de que a amplitude das estruturas formadas é maior quando uma mistura de CB:CL é usada como solvente é contrária à maior parte dos resultados quando se utiliza um solvente de rápida evaporação. Em geral, nenhum desenvolvimento de características de decomposição *spinodal* ocorre [146,147]. Nos resultados obtidos nesta tese, a rápida evaporação inicial do clorofórmio possivelmente evita a formação de camadas preferenciais mais espessas, enfatizando as características laterais *spinodais*. De fato, foi observada uma pequena diminuição da espessura destas camadas preferenciais.

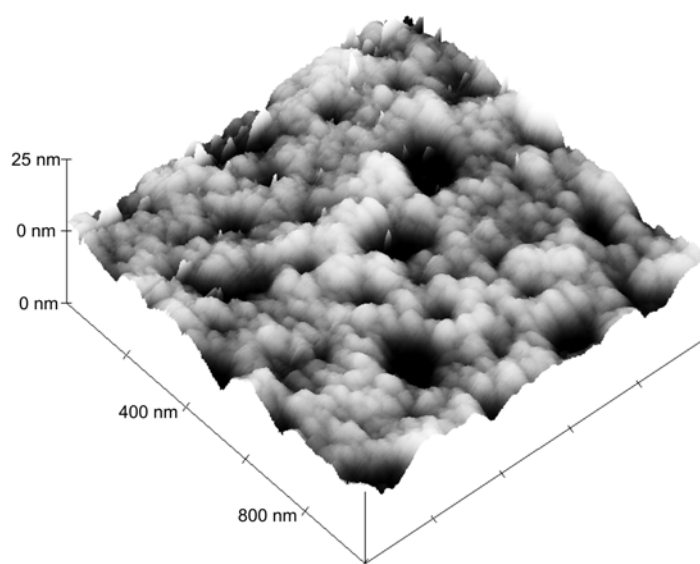


Figura 6.20: Imagem de AFM da superfície de um filme estruturado de MEH-PPV após remoção do PS. O filme foi depositado a partir de uma solução de MEH-PPV/PS3k (1:1) em clorofórmio.

Para aplicações em dispositivos fotovoltaicos, a morfologia mais interessante é aquela em que uma camada preferencial de MEH-PPV cobre a superfície do

substrato (PEDOT:PSS) e os tamanhos das características topográficas estão abaixo de 100 nm. Ambos estão presentes nos filmes estruturados de MEH-PPV a partir de blendas com PS3k. A Figura 6.19b demonstra que um mecanismo diferente (ou adicional) deve ser o responsável pela estruturação usando PS3k. Algumas dessas amostras de fato apresentaram subestruturas em escalas menores (Figura 6.18 e Figura 6.20). Portanto, a influência do solvente e da concentração relativa de PS3k na rugosidade da superfície estruturada de MEH-PPV foi investigada em maior detalhe.

Tabela 6.1: Raiz quadrática média (rms) da rugosidade da superfície e máxima distância vertical (R_t) entre os pontos mais alto e mais baixo da imagem de AFM. Blendas de MEH-PPV/PS (PM = 3000) com diferentes composições e depositadas por *spin-coating* a partir de diferentes misturas de solventes (CB = clorobenzeno, CL = clorofórmio) foram investigadas após remoção do poliestireno.

Solvente [vol/vol]	Composição da blenda MEH-PPV / PS [massa/massa]			
	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4
	rms [nm] / R_t [nm]			
CB	1.2 / 22.1	0.9 / 6.1		
CB : CL = 2 : 1	1.6 / 14.3			
CB : CL = 1 : 1	1.0 / 11.9	1.1 / 8.5	0.8 / 6.0	2.1 / 31.1
CB : CL = 1 : 2	1.0 / 8.3		1.4 / 19.0	
CB : CL = 1 : 3		1.8 / 33.7		
CB : CL = 1 : 5			1.6 / 22.5	
CL	2.1 / 15.8			

As superfícies foram caracterizadas medindo-se a raiz quadrada da média da rugosidade (rms) e a maior altura de pico-a-vale (R_t , Tabela 6.1). Os seguintes comportamentos foram observados: primeiro, ocorre um pequeno, porém contínuo aumento da rugosidade da superfície com o aumento da fração de CL (o mesmo foi observado para misturas com PS de maior peso molecular). A maior rugosidade é obtida quando apenas clorofórmio é usado como solvente (Figura 6.20). Isto é explicado pelo modelo sugerido anteriormente: a taxa de evaporação do clorofórmio é tão rápida que nenhuma formação de camada preferencial ocorre, mesmo

utilizando-se PS de baixo peso molecular. Segundo, os valores rms também indicaram um pequeno aumento com o aumento da fração de PS na blenda, possivelmente devido a um aumento do comprimento de correlação de volume para maiores concentrações de PS. As maiores distâncias pico-a-vale mostradas na Tabela 6.1 não são valores médios, mas são úteis para detectar características topográficas extremas, como pequenos buracos (*pinholes*) ou fissuras, associadas a problemas de curto-circuito em aplicações de filmes finos em dispositivos opto-eletrônicos.

Antes de dar seqüência mostrando a aplicabilidade destas nanoestruturas como camadas ativas em células solares orgânicas, vale comparar os resultados aqui obtidos com outros modelos. Foi proposto que a separação de fases em filmes finos, ocorre apenas devido à instabilidade da interface entre os polímeros paralela às superfícies do filme, e não devido a flutuações tipo-volume [133,148]. As origens desta instabilidade podem ser várias, desde instabilidades de não-“molhabilidade” (*dewetting*) e segregação entre polímero e solvente, até instabilidades de convecção causadas pela evaporação dos solventes. Por exemplo, a interface entre as camadas estratificadas pode se tornar instável devido à convecção tipo Marangoni (a evaporação causa o resfriamento na interface), levando à formação de um filme com fases lateralmente separadas. Este processo será mais pronunciado quando maior for a taxa de evaporação, enquanto, para solventes com baixas taxas de evaporação, a difusão do solvente através do filme provavelmente consegue se manter espacialmente uniforme, diminuindo a força motora da instabilidade interfacial [149]. Entretanto, De Gennes [150] e Birnie [151] mostraram que, durante o processo de *spin-coating* os efeitos de concentração são mais importantes do que os efeitos de gradiente de temperatura.

Recentemente, Jones e co-autores desenvolveram uma técnica para monitorar a dinâmica do processo de *spin-coating* e o desenvolvimento de separação de fases *in situ* enquanto ela ocorre, confirmando a formação transiente de uma dupla camada no sistema deles [140,149]. Os resultados desta tese não dão suporte a este cenário quando são usadas blendas com PS de alto peso molecular.

Células solares nanoestruturadas

Uma vez que é possível produzir camadas estruturadas de MEH-PPV, com controle do tamanho e largura dos picos e vales obtidos, fica mais fácil relacionar a morfologia interna do dispositivo com a eficiência de conversão de luz em corrente elétrica. Células do tipo ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV estruturado/C₆₀/Al foram produzidas e comparadas com células utilizando uma camada não-estruturada de MEH-PPV. O fulereno C₆₀ foi utilizado como aceitador para simplificar a análise dos resultados e facilitar a comparação dos resultados obtidos com dados relatados na literatura. Além disso, como a deposição de C₆₀ ocorre por evaporação a vácuo, a preocupação com uma possível alteração da estrutura do MEH-PPV causada por solvente pode ser descartada.

Para a estruturação da camada de MEH-PPV foram utilizados PS3k, PS70k, PS150k e PS230k. Entretanto, os dispositivos cuja camada de polímero havia sido estruturada usando PS150k e PS230k apresentaram muitos problemas de curto circuito e eficiências muito baixas. Isto é facilmente compreendido uma vez que nestas blendas ocorre separação lateral de fases, levando a formação de buracos através do filme de MEH-PPV. Dessa forma, após a deposição do C₆₀ e do eletrodo de alumínio, ambas as componentes D-A estão em contato com ambos os eletrodos, agindo como uma resistência em paralelo com a área ativa do dispositivo, o que resulta em uma diminuição da voltagem de curto-circuito (V_{OC}) [152]. Portanto, a análise se restringirá aos dispositivos mais promissores, com camadas de polímero estruturadas usando PS3k e PS70k e depositadas a partir de solução de clorobenzeno.

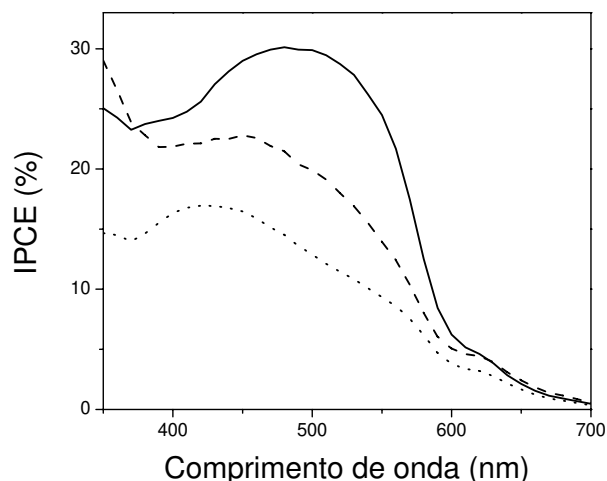


Figura 6.21: Espectros de eficiência de conversão interna de fótons-em-elétrons (IPCE) de dispositivos do tipo ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/C₆₀/Al. Linha pontilhada: camada de MEH-PPV não-estruturada. Linhas tracejada e contínua: camadas de MEH-PPV estruturado usando, respectivamente, blendas de MEH-PPV:PS70k (1:2 em massa) e MEH-PPV:PS3k (1:2 em massa) depositadas a partir de solução em clorobenzeno.

A Figura 6.21 mostra os espectros de eficiência de conversão interna de fótons-em-elétrons (IPCE) destes dispositivos. O espectro do dispositivo de dupla camada plana (não-estruturado) está entre os melhores já reportados para este par de materiais, possivelmente devido à pureza do MEH-PPV utilizado e à fina espessura das camadas. Comparados ao dispositivo de camada dupla plana, a estruturação levou a um aumento da foto-corrente, atingindo uma eficiência de ~30% entre 480 – 500 nm. O aumento é mais pronunciado na região de absorção do MEH-PPV do que nos comprimentos de onda em que predominantemente o C₆₀ é excitado (< 450, ~ 600 nm) e é maior quando se utiliza a estrutura mostrada na Figura 6.16a. Isto se explica pela diferença de comprimentos de difusão de excitons no MEH-PPV (< 10 nm) [7,153,154] e no C₆₀ (~ 40 nm) [7]. A menor dimensão das estruturas formadas com PS3k resultou em um aumento relativo da interface D-A que está dentro do comprimento de difusão de excitons no MEH-PPV em relação à topografia ondulada com dimensões laterais da ordem de ~ 200 nm formada com PS70k (Figura 6.16c). Os valores de IPCE para comprimentos de onda abaixo de 400 nm indicam que

ambas as camadas estruturadas de MEH-PPV aumentaram a eficiência de transferência de cargas, após excitação do C₆₀, na mesma proporção.

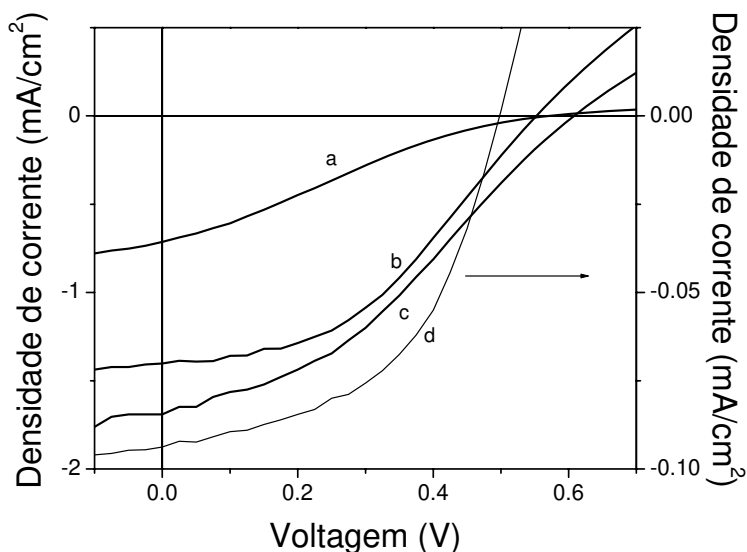


Figura 6.22: Densidade de corrente vs. voltagem aplicada no catodo (J vs. V) de dispositivos fotovoltaicos estruturados sob iluminação por luz branca e monocromática (480 nm). Lado esquerdo: características J vs. V de dispositivos de ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/C60/Al sob excitação por luz branca (56.6 mW/cm^2): a), camada não-estruturada de MEH-PPV; b), camada estruturada usando MEH-PPV:PS70k (1:2 em massa); c), camada estruturada usando MEH-PPV:PS3k (1:2 em massa), todas a partir de solução em clorobenzeno. Lado direito: características J vs. V do dispositivo estruturado usando MEH-PPV:PS3k, excitado em 480 nm (803 mW/cm^2). Estes dispositivos apresentam correntes de escuro menores que 10^{-7} A/cm^2 e fatores de retificação (RF) da ordem de 10^2 em $\pm 0.8 \text{ V}$. Dispositivos estruturados apresentaram RF 8 vezes maior do que dispositivos de dupla camada plana (não-estruturados).

Os resultados de IPCE se refletem na performance dos dispositivos sob iluminação por luz branca (AM1.5 simulada, 56.6 mW/cm^2) (Figura 6.22 e Tabela 6.2). A corrente de curto-circuito (J_{SC}) dos dispositivos estruturados são aproximadamente o dobro daquela obtida para a configuração de dupla camada plana. Ao mesmo tempo, as voltagens de circuito-aberto (V_{OC}) permanecem altas, o que é essencial para se obter uma alta potência elétrica. Na Tabela 6.2 estão inclusos dados da literatura, para comparação.

Tabela 6.2: Comparação entre a performance de dispositivos fotovoltaicos usando MEH-PPV / C₆₀. J_{sc} é a densidade de corrente de curto-circuito, V_{oc} é a voltagem de circuito aberto, FF é o fator de preenchimento e η é a eficiência de conversão de potência. ^{a)} Potência de iluminação foi de 56.6 mW cm⁻².

	$ J_{sc} $ (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	Referência
<i>Luz Branca</i>					
Camada dupla plana ^{a)}	0.71	0.57	22.6	0.16	Esta tese
Estruturado, PS70k ^{a)}	1.40	0.55	42.5	0.58	Esta tese
Estruturado, PS3k ^{a)}	1.69	0.61	35.1	0.64	Esta tese
100 mW cm ⁻²	0.57	0.54	-	0.20	155
100 mW cm ⁻²	0.50	0.65	26.7	0.09	156
<i>Luz Monocromática</i>					
Camada dupla plana, 480 nm, 0.8 mW cm ⁻²	0.044	0.46	45.6	1.15	Esta tese
Estruturado, PS3k, 480 nm, 0.8 mW cm ⁻²	0.094	0.50	50.6	2.97	Esta tese
500 nm, 0.3 mW cm ⁻²	0.035	0.44	19	0.98	157
514.5 nm, 1 mW cm ⁻²	0.002	0.44	23	0.02	158
470 nm, 3.8 mW cm ⁻²	0.092	0.50	25	0.30	159

Devido a diferenças no grau de pureza dos materiais e nas técnicas experimentais utilizadas, uma comparação detalhada entre diferentes laboratórios certamente não faz muito sentido [160]. Entretanto, os dados servem para ilustrar que os resultados obtidos, tais como eficiência de conversão de potência de $\eta = 0.64\%$ e 2.97% sob luz branca e iluminação monocromática, são muito melhores do que o que foi obtido até agora com estes mesmos materiais.

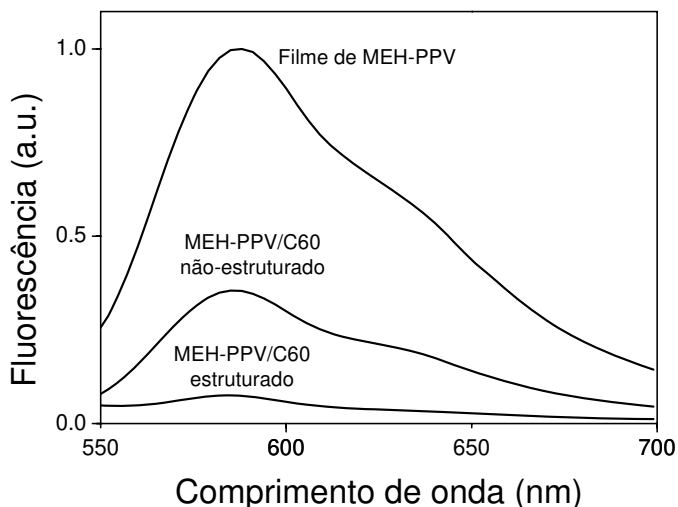


Figura 6.23: Espectros de fluorescência de filmes de MEH-PPV (30 nm) e MEH-PPV (30 nm)/C₆₀ (40 nm). Todos os espectros foram normalizados pela absorção em 530 nm (comprimento de onda de excitação). O filme estruturado foi obtido usando uma blenda com PS3k (1:2 em massa) a partir de solução de clorobenzeno. Dispositivos estruturados eliminam mais de 90% da emissão do MEH-PPV, enquanto dispositivos de dupla camada plana (não-estruturada) eliminam apenas 60%.

O aumento da geração de cargas é corroborado por experimentos de fotoluminescência (PL) (Figura 6.23). Para a combinação de materiais utilizada, a transferência eletrônica foto-induzida é mais de 10^3 vezes mais rápida do que o decaimento radiativo ou não-radiativo; e a eficiência de geração de cargas dentro do comprimento de difusão do éxciton é de quase 100% [158,71,161]. Comparado com uma camada simples de MEH-PPV, valores relativos de 35% e 7% de eficiência de PL foram medidos para camadas planar e estruturada cobertas com C₆₀. Este aumento substancial da queda da PL indica que, de fato, a interface rugosa entre MEH-PPV e C₆₀, permitindo uma maior geração de cargas, está diretamente ligada à maior eficiência observada nos dispositivos estruturados. Entretanto, somente um comprimento de difusão de éxcitons muito maior do que o conhecido valor de ~10 nm para MEH-PPV poderia explicar o quase completo *quenching* da PL em um filme com ~30 nm de espessura [153,118]. É possível que esta pronunciada queda da PL se deva à difusão de C₆₀ no MEH-PPV. Já foi demonstrado que isto pode ocorrer em

escala de tempo de várias horas [118], aumentando a região em que ocorre dissociação de excitons. Possivelmente, a espessura desta região de interpenetração é maior quando são utilizadas camadas estruturadas de MEH-PPV devido às subestruturas formadas após a separação de fases com o poliestireno.

A estruturação não apenas aumentou a geração de cargas, como também reduziu as distâncias de transporte de buracos até o anodo, permitindo uma maior eficiência de coleção de cargas. Isto se refletiu em um aumento do fator de preenchimento (FF) de $\sim 23\%$ para $> 35\%$ em dispositivos iluminados com luz branca (Tabela 6.2). Um aumento de FF indica menores resistências em série, e é atribuído a uma melhora no transporte de cargas [162]. Normalizando-se as curvas da Figura 6.23, observou-se que todos os espectros eram idênticos na região de maior comprimento de onda da PL. Um aumento de emissão na região do vermelho indicaria um maior grau de agregação intermolecular do MEH-PPV nos filmes depositados a partir de blendas com PS, o que poderia levar a uma melhora da mobilidade de portadores de carga [112,163]. Portanto, pode ser descartada a possibilidade de que um aumento da mobilidade na camada estruturada seja a razão para o aumento do FF nestes dispositivos.

Outro fator que poderia estar influenciando este parâmetro é a interface formada com o catodo. A camada formada pela deposição por evaporação a vácuo do C_{60} acaba seguindo a estrutura da camada de MEH-PPV¹⁰ formando uma nova interface rugosa com o eletrodo de alumínio. Isto pode levar a um aumento local do campo elétrico devido a estruturas tipo ponta, o que afetaria tanto o transporte quanto a injeção/extração de cargas [164,165]. Além disso, superfícies onduladas com grandes dimensões poderiam aumentar a quantidade de luz absorvida dentro da camada ativa, uma vez que o caminho ótico seria aumentado devido à reflexão da luz em ângulos que não a normal.

A possibilidade de um aumento da separação de cargas induzido por um aumento do campo elétrico interno devido à rugosidade do eletrodo foi investigada pelo Prof. Eduard Tutis [125]. A partir da modelagem de equipotenciais de campo

¹⁰ Apesar das tentativas de evitar este efeito, por exemplo, rodando o substrato durante a evaporação.

elétrico devido a uma matriz bidimensional de dipolos, cuja posição foi escolhida usando dados de AFM da superfície de C_{60} sobre um filme de MEH-PPV estruturado com PS3k, determinou-se que nenhum aumento de campo elétrico deve ocorrer na interface entre polímero e fulereno situada a 40 nm do catodo rugoso. Entretanto, o aumento do campo elétrico em alguns pontos próximos ao eletrodo pode facilitar a coleção de cargas. Como se acredita que o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO) do C_{60} se alinha com o nível de Fermi do metal [166], muito provavelmente a injeção de elétrons do C_{60} para o Al não é um fator limitante para a corrente fotogerada nas células fotovoltaicas investigadas. Desse modo, o aumento de eficiência observado nos dispositivos nanoestruturados não pode ser atribuído à rugosidade do catodo.

Comentários Finais

A enorme liberdade de escolha do polímero a ser sacrificado e a deposição seqüencial do doador e do aceitador de elétrons oferece uma grande flexibilidade para se controlar o processo de auto-organização e se otimizar a separação de fases e a morfologia da interface entre os polímeros doador e aceitador de elétrons. Além disso, o conceito de duas etapas permite a preparação independente da topografia interna desejada, que pode ser coberta por uma série de segundos componentes diferentes. Ao contrário do conceito de uma *bulk-heterojunction*, em que se deposita diretamente a blenda dos polímeros doador e aceitador e a morfologia interna precisa ser reajustada a cada nova combinação de materiais [15]. Mais importante que isto, o método permite um aumento da performance de dispositivos que utilizam combinações de materiais que não poderiam ser produzidos como uma boa BH. Um exemplo disso é o fulereno utilizado neste trabalho, cuja solubilidade limitada e sua tendência a cristalização e agregação durante a formação de filmes limita sua utilização em blendas em alta concentração [71,159,167]. Trabalhos futuros poderão estender o conceito aqui apresentado para sistemas em que a segunda componente também será depositada por *spin-coating*.

Capítulo 7

DOSIMETRIA DE RADIAÇÃO GAMA

Estudos recentes do efeito de radiação ionizante nas propriedades óticas de soluções de MEH-PPV indicaram que a radiólise do solvente é um fator determinante para o início de uma reação química com a molécula polimérica, quando a solução é irradiada com raios gama [98]. Esta reação, provavelmente, leva à substituição de hidrogênio por cloro (Cl) na cadeia polimérica e nas ramificações, levando a uma alteração do espectro de absorção da amostra. Em geral, isto é observado como uma diminuição da intensidade do pico de absorção e deslocamento do mesmo para maiores energias, indicando uma diminuição do tamanho efetivo de conjugação da molécula [21]. O deslocamento do pico é linear com a dose absorvida, (entre 0 e 140 Gy), o que permite que este sistema seja usado como dosímetro de baixas doses de radiação gama. Utilizando-se diferentes solventes, percebeu-se que a presença de cloro (Cl) aumentava a sensibilidade da solução de MEH-PPV à dose de radiação.

Por outro lado, em forma de filme fino o MEH-PPV não apresentava nenhuma alteração espectral após aplicação de radiação gama. Um pequeno deslocamento do pico de absorção foi observado apenas em altas doses (acima de 1 KGy). Para aplicação comercial, a utilização de um dosímetro em estado sólido é mais interessante devido, entre vários fatores, à facilidade de manuseio e manutenção.

Alguns corantes cianinos apresentam uma molécula catiônica e são estabilizados com um contra-íon perclorato. Como o efeito da radiação sobre o MEH-PPV em solução parece estar muito ligado à presença de cloro, foi testada a possibilidade de se obter dosímetros de baixas doses usando blendas de MEH-PPV com estes corantes tanto em estado sólido como em solução. Além disso, também foi observado o efeito da radiação no espectro de absorção dos corantes tanto em solução como na forma de filmes finos.

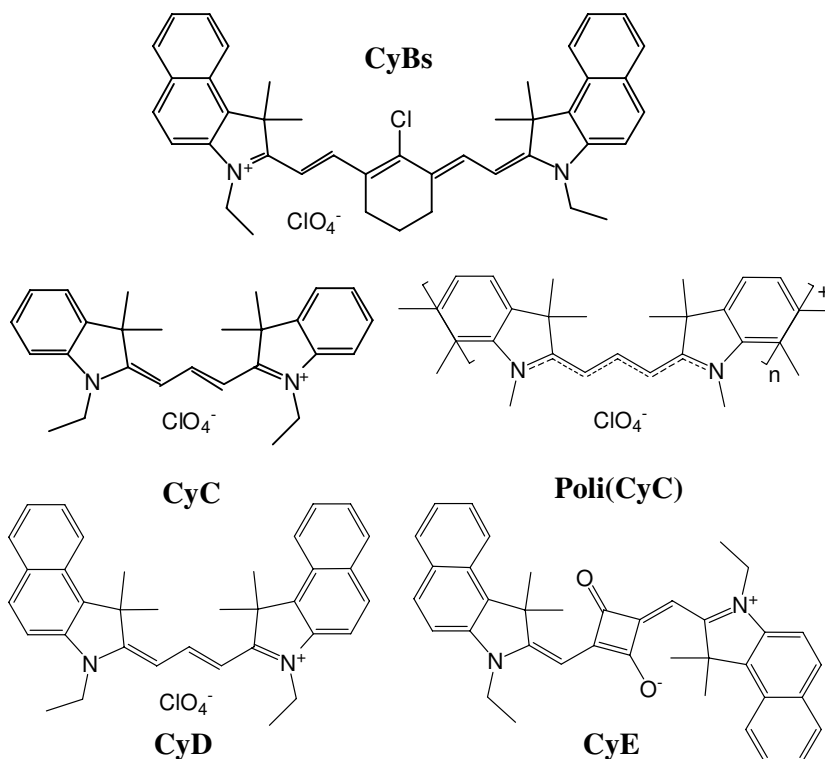
Foi investigada ainda a possibilidade de se utilizar um corante polimerizado como dosímetro de baixas doses. A utilização de corantes como dosímetros em solução aquosa foi amplamente pesquisada [168,169,170]. Entretanto, o uso de soluções aquosas como dosímetro não é confiável, em parte devido à variabilidade da solubilidade de oxigênio na água [171]. Estudos também foram realizados em soluções orgânicas [77, 171,172,173,174] nas quais a queda (ou aumento) da intensidade de absorção dos corantes era usada como parâmetro dosimétrico. Porém, até o momento, nenhum estudo havia sido reportado para corantes polimerizados. A vantagem de se utilizar um polímero é de se poder obter dois parâmetros dosimétricos: a queda de intensidade e o deslocamento do pico de absorção. Além disso, polímeros são facilmente processáveis na forma de filmes finos, o que abre caminho para a investigação de dosímetros em estado sólido, por exemplo, para imagem de dose em duas dimensões.

Irradiação de MEH-PPV + corantes cianinos (CY)

Inicialmente testamos qual seria a alteração espectral de soluções de corantes e de blendas de corantes com MEH-PPV em solução de clorofórmio e de tolueno. As amostras preparadas estão listadas na tabela a seguir e as estruturas das moléculas dos corantes estão mostradas na Figura 7.1.

Tabela 7.1: Amostras usadas para teste do efeito de radiação gama em corantes e misturas de corantes com MEH-PPV em solução.

Nome da amostra	Solvente	Soluto (mg/ml)
CL-C	Clorofórmio	CyC (0.05)
CLM-C	Clorofórmio	CyC (0.05) + MEH-PPV (0.05)
CL-poli	Clorofórmio	Poli(CyC) (0.05)
CLM-poli	Clorofórmio	Poli(CyC) (0.05) + MEH-PPV (0.05)
CL-Bs	Clorofórmio	CyBs (0.05)
CLM-Bs	Clorofórmio	CyBs (0.05) + MEH-PPV (0.05)
CL-D	Clorofórmio	CyD (0.05)
CLM-D	Clorofórmio	CyD (0.05) + MEH-PPV (0.05)
CL-E	Clorofórmio	CyE (0.05)
CLM-E	Clorofórmio	CyE (0.05) + MEH-PPV (0.05)
CL-MEH	Clorofórmio	MEH-PPV (0.05)
T-MEH	Tolueno	MEH-PPV (0.05)
T-D	Tolueno	CyD (0.05)
TM-D	Tolueno	CyD (0.05) + MEH-PPV (0.05)
T-E	Tolueno	CyE (0.05)
TM-E	Tolueno	CyE (0.05) + MEH-PPV (0.05)

**Figura 7.1:** Estrutura molecular dos corantes utilizados nos estudos de dosimetria. Note que Poli(CyC) é o polímero preparado a partir do monômero CyC.

Soluções em Tolueno

Pode-se notar na Figura 7.2a que o espectro de absorção do MEH-PPV não sofre deslocamento para o azul quando exposto a uma dose de 30 Gy de radiação gama, em solução de tolueno. Isto já havia sido observado e se deve ao fato de que a diminuição da conjugação efetiva deste polímero advém da interação deste com moléculas (ou radicais) de cloro, que não estão presentes neste solvente. Para tentar induzir o deslocamento do pico de absorção do MEH-PPV em tolueno, foram preparadas soluções de MEH-PPV com o corante CyD (que apresenta contra-íon perclorato) e com o corante CyE (que não apresenta este contra-íon). A intenção era de que a presença de cloro no CyD induzisse o deslocamento espectral, enquanto o CyE seria usado para controle. Se houvesse alteração no comportamento do MEH-PPV com a radiação tanto na blenda TM-D quanto na TM-E o efeito não poderia advir do cloro, mas seria devido à interação corante/polímero. Entretanto, como se pode observar na Figura 7.2, infelizmente o espectro de absorção do CyD se sobrepõe ao do MEH-PPV, devido ao seu maior coeficiente de extinção, e não é possível concluir se há um efeito ou não devido ao perclorato. Uma análise mais cuidadosa dos espectros indica não haver deslocamento significativo do espectro de MEH-PPV, talvez devido à baixa concentração de perclorato na solução. Na presença de CyE não há nenhum deslocamento do espectro do MEH-PPV. As diferenças de intensidade de absorção dos corantes em solução de tolueno (Figura 7.2b e d) antes e após irradiação com 30 Gy estão provavelmente relacionadas à interação da radiação gama com os CYs [77].

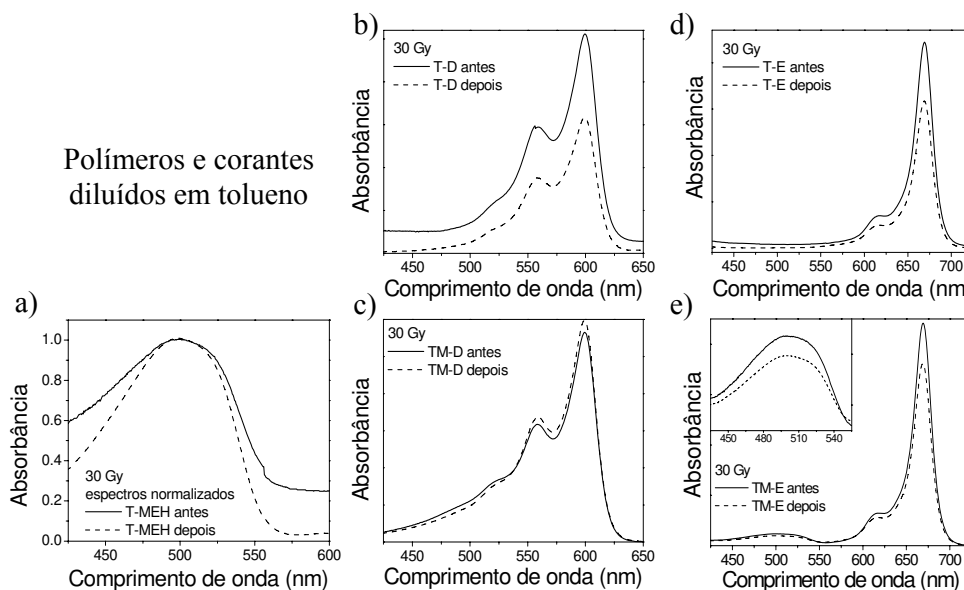


Figura 7.2: Espectros de absorção de soluções de corante, MEH-PPV e blends em solução de tolueno antes a após irradiação com dose de 30 Gy. No detalhe de e) é mostrado um zoom da banda de absorção do MEH-PPV no espectro da amostra TM-E.

Soluções em Clorofórmio

Na Figura 7.3, estão mostrados os espectros de absorção de soluções de corantes, MEH-PPV e mistura entre ambos em clorofórmio (CL), antes e após irradiação com dose de 30 Gy. Como era esperado (Figura 7.3a), o espectro de MEH-PPV em solução de CL se desloca para o azul após irradiação. O deslocamento do pico de absorção ($\Delta\lambda_{max}$) é de $21,5 \pm 0,5$ nm. Quando algum corante é adicionado à solução de MEH-PPV (Figura 7.3b, g, h e i) e a mesma dose de radiação gama é aplicada, o $\Delta\lambda_{max}$ é sempre menor do que o valor obtido com MEH-PPV puro (veja figura Figura 7.4). No caso do CyC não é possível observar a banda de absorção do MEH-PPV devido à superposição dos espectros, porém nota-se (Figura 7.3b) que houve uma queda de intensidade na região do polímero com um possível deslocamento para o azul.

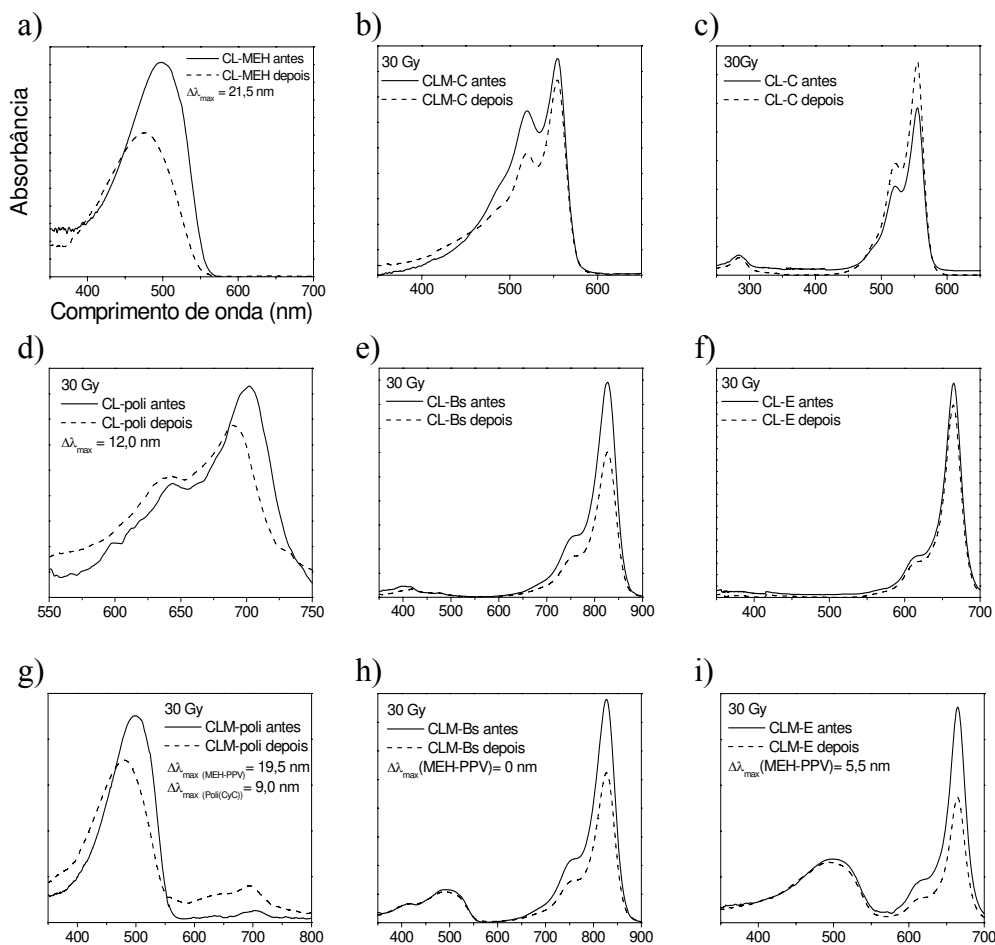


Figura 7.3: Espectros de absorção de soluções de corante, MEH-PPV e blendas em solução de clorofórmio antes a após irradiação com dose de 30 Gy.

Dois fatores podem estar influenciando a variação de $\Delta\lambda_{\max}$ com a presença de corantes. Primeiramente, a presença dos corantes na solução deve diminuir a área de contato do MEH-PPV com o solvente, uma vez que algumas moléculas do polímero estarão cercadas por moléculas do corante. Com isso, haverá uma proteção contra a reação entre o polímero e o cloro resultante da radiólise do clorofórmio. Em segundo lugar, é possível que haja transferência de energia do MEH-PPV para o corante, de forma que haverá uma menor quebra de ligações no MEH-PPV e, portanto, menos sítios de interação para o ataque do cloro. Tal fenômeno de transferência de energia

foi usado para explicar o efeito de proteção em sistemas de misturas de polímeros alifáticos com aromáticos [175].

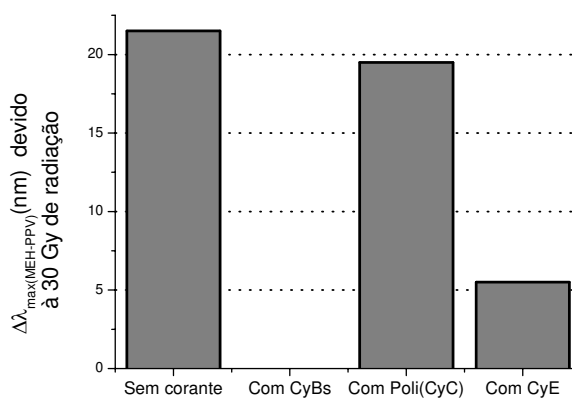


Figura 7.4: Dependência do deslocamento do pico de absorção do MEH-PPV ($\Delta\lambda_{\max}$) com a presença de corante na solução, após 30 Gy de irradiação com raios gama.

A alteração espectral dos corantes em solução (Figura 7.3c-f), após irradiação gama com 30 Gy, apresentam comportamentos distintos. Os espectros tanto do CyC (c) quanto do polímero dele derivado, poli(CyC) (d), apresentam um aumento de intensidade após irradiação com raios gama. Por outro lado, os corantes CyBs (e) e CyE (f), apresentam uma queda de intensidade após irradiação, sendo este efeito muito maior no CyBs. Além disso, no caso do poli(CyC) ocorre ainda um deslocamento do pico de absorção para o azul $\Delta\lambda_{\max} = 12,0 \pm 0,5$ nm. Assim como no MEH-PPV, este deslocamento espectral deve estar relacionado a uma diminuição do tamanho efetivo do segmento conjugado. Como os demais corantes não são polímeros, nenhum deslocamento espectral é esperado.

Quando o poli(CyC) é misturado ao MEH-PPV (Figura 7.3g), o $\Delta\lambda_{\max}$ do corante diminui para $9,0 \pm 0,5$ nm. Como, nesta amostra, tanto o corante como o MEH-PPV apresentam um menor deslocamento espectral relativo às soluções destes materiais puros e, portanto, supõe-se que haja uma menor interação com os subprodutos da radiólise do solvente, podemos excluir a possibilidade de transferência de energia como causa deste efeito (pelo menos neste par de materiais). Provavelmente, isto está ligado a uma proteção mútua entre o MEH-PPV e o

poli(CyC) distanciando estas moléculas dos radicais gerados pela interação do solvente com a radiação.

Filmes Finos

Sabe-se que um filme de MEH-PPV não apresenta mudança espectral (na absorção ou fotoluminescência) quando submetido a doses de radiação gama menores que 1 KGy [21] ou baixas doses de irradiação com prótons [176]. Os resultados obtidos em solução indicam que o efeito de mudança das características óticas deste polímero se deve a interações indiretas com a radiação gama. A secção de choque de interação com radiação ionizante é maior para elementos mais pesados. Como, em solução, o elemento mais pesado é o Cl, é de se esperar que radicais cloro sejam formados durante a irradiação. Estes radicais, junto com a radiação atuariam as ligações C-H e C-C no polímero para formar novos radicais através da remoção de hidrogênio e/ou quebra de cadeia.

Para tentar induzir o efeito do solvente em estado sólido, foram preparados filmes a partir de blendas de MEH-PPV com corantes ou com iodofórmio¹¹. Foram utilizados o CyD, devido à presença de contra-íon com cloro, e o CyE para comparação. Foi relatado na literatura que um derivado do PPV com iodo na molécula ((poly(2-iodo-1,4-fenileno vinileno), PIPV), apresenta uma sensibilidade 15 vezes maior à radiação ionizante [18]. Por essa razão foi usado o iodofórmio.

Filmes irradiados com 30 Gy não apresentaram nenhuma alteração nos espectros de absorção. Possivelmente, a quantidade limitada de cloro ou iodo nos filmes não é capaz de induzir as alterações moleculares necessárias para observarmos mudanças óticas. Estes resultados confirmam que o efeito observado em soluções é realmente proveniente da interação do polímero com radicais gerados pela radiólise do solvente. É de se esperar que o MEH-PPV, ou os corantes utilizados, ao absorver radiação também sofra uma ruptura momentânea de ligações químicas. Normalmente, a maior parte dos elétrons gerados não escapa do campo original do íon positivo gerado e são atraídos de volta pra eles, formando estados excitados que

¹¹ Iodofórmio é um análogo do clorofórmio, porém com iodo na molécula. É vendido em forma de pó, de modo que pode agir como “solvente sólido”.

podem ou não ser diferentes daqueles formado inicialmente [177]. O tempo de vida destes estados excitados vai definir o grau de reatividade do material. Em solução, a proximidade e a fácil movimentação de radicais formados a partir do solvente próximo ao polímero, facilitam a interação entre eles. Entretanto, em estado sólido, mesmo com a presença de átomos mais pesados (Cl e I), a mobilidade destes radicais gerados devido à ação da radiação gama é baixa e, portanto, a probabilidade de interação com o polímero (ou corante) é baixa. Desse modo, nos filmes, apenas aqueles radicais gerados muito próximo às cadeias poliméricas terão possibilidade de interagir com ela, durante seu tempo de vida. Assim, é de se esperar que sejam necessárias maiores doses de radiação para se obter o mesmo efeito ótico, quando passamos de solução para filmes.

O próximo passo, então, foi tentar aplicar doses mais altas de radiação nos filmes. A Figura 7.5 mostra espectros de absorção de filmes de MEH-PPV puro, MEH-PPV+corantes (CyD e CyE), MEH-PPV+iodofórmio e corantes+iodofórmio, antes e após irradiação com dose de 1 KGy. É possível observar um pequeno deslocamento (2 nm) do pico de absorção do filme de MEH-PPV sobre vidro (a). Quando CyD ou CyE são adicionados ao filme de MEH-PPV (Figura 7.5 (b),(c)) nenhum deslocamento do pico de absorção é observado. Mais uma vez parece que a presença de um corante protege a molécula do polímero. Como não há presença de radicais do solvente, esta proteção não deve ser meramente física, como pode estar ocorrendo nas soluções. É possível que haja alguma transferência de energia do MEH-PPV para os corantes ou que, de alguma forma, estes corantes estabilizem a molécula do polímero.

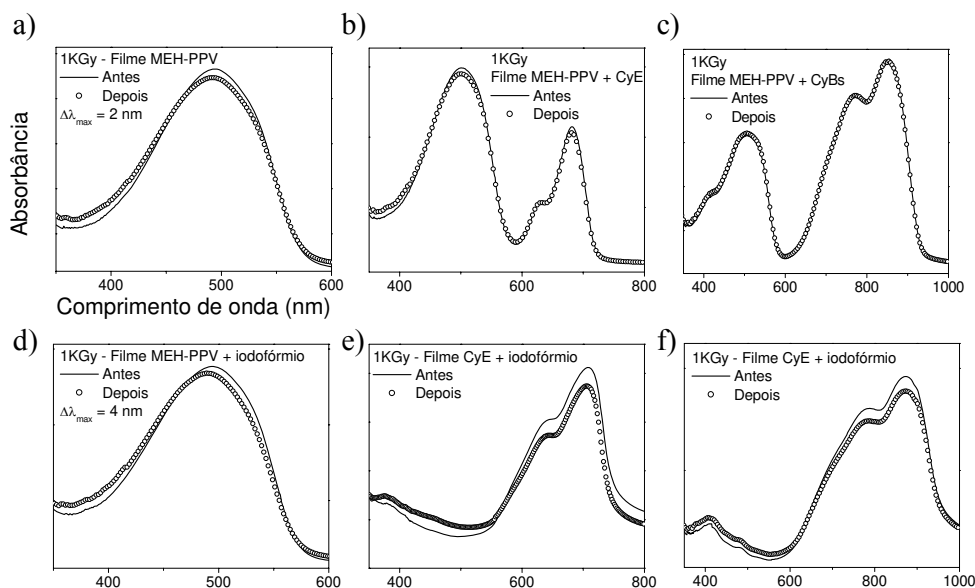


Figura 7.5: Espectros de absorção de filmes de MEH-PPV (a), blendas de corantes com MEH-PPV (b,c) e blendas de MEH-PPV ou corantes com iodofórmio (d-f) antes e após irradiação com dose de 1 KGy.

Nas Figura 7.5(e) e (f), estão mostrados filmes de corantes com iodofórmio, sem MEH-PPV. A primeira diferença que notamos é que os picos de absorção são mais largos, demonstrando que existe uma maior desordem morfológica (de empacotamento molecular) em relação aos filmes apresentados nas figuras (b) e (c). Aparentemente, os corantes estão mais susceptíveis à ação da radiação ionizante, uma vez que a queda da intensidade do sinal de absorção é muito mais expressiva quando na presença de iodofórmio. Isto pode estar ligado ao fato do iodo apresentar uma maior seção de choque à radiação gama e os íons resultantes modificarem a molécula dos corantes.

Misturando-se iodofórmio ao MEH-PPV (Figura 7.5d), o polímero também apresentou uma maior susceptibilidade à ação da radiação gama, demonstrado pelo deslocamento do pico de absorção (4 nm) duas vezes maior do que no filme de MEH-PPV puro. Uma comparação entre este resultado e o das blendas de polímero com os corantes indica que não basta adicionar átomos mais pesados aos filmes para que o polímero apresente uma maior resposta ótica à radiação ionizante. A interação

entre o polímero e a molécula adicionada tem um papel fundamental neste processo [77].

Corante polimerizado como dosímetro de baixas doses (radiação gama)

O corante polimerizado poli(CyC) apresentou deslocamento do pico de absorção quando submetido a baixas doses de radiação gama. Devido ao baixo custo de síntese deste material¹², muito menor do que o preço do MEH-PPV [178], a possibilidade de utilizá-lo como dosímetro de radiação gama foi investigada.

Soluções de poli(CyC): efeito da concentração

Soluções de poli(CyC) foram preparadas em clorofórmio e diclorometano em diferentes concentrações (0.005; 0.02; 0.06; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4 e 0.5 mg/ml). Estas soluções foram irradiadas com 30 Gy de radiação gama e seus espectros de absorção foram medidos antes e após a irradiação. Como pode ser observado na Figura 7.6, ocorre deslocamento do espectro ($\Delta\lambda_{\max}$) para todas as amostras, porém o $\Delta\lambda_{\max}$ aumenta com a diminuição da concentração de moléculas na solução. A dependência é praticamente linear em diclorometano exceto na concentração de 0,005 mg/ml. Nesta concentração, um comportamento fora do padrão também foi observado em clorofórmio. Porém, no momento, o porquê deste desvio não está claro. Estudos com MEH-PPV [21] também mostraram um pico de máximo no gráfico de deslocamento do espectro vs. concentração em solução.

¹² Segundo informações fornecidas pelo Dr. Thomas Geiger, responsável pela síntese deste material no EMPA (Suíça). Quando produzido em larga escala a tendência é que o preço diminua ainda mais.

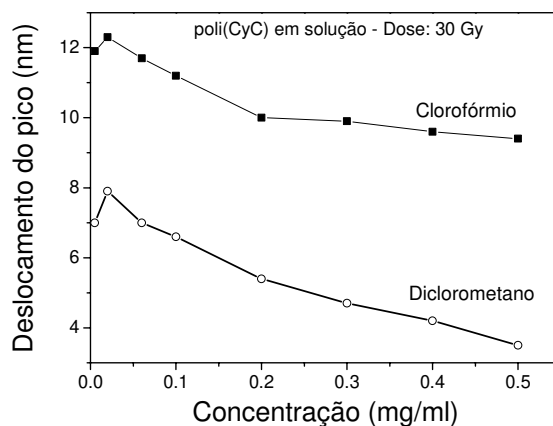


Figura 7.6: Dependência do deslocamento do pico de absorção com a concentração de soluções de poli(CyC) em clorofórmio ou diclorometano, após irradiação gama (30 Gy).

Em clorofórmio, parece haver duas regiões lineares, abaixo e acima de 0.2 mg/ml. A inclinação da reta em maiores concentrações é menor do que em baixas concentrações, o que indica que pode estar havendo uma saturação do efeito da concentração. É possível que, ao aumentarmos a quantidade de soluto, as moléculas adicionadas, ao formarem agregados, protejam-se mutuamente da ação dos radicais gerados no solvente, de forma semelhante ao que pode estar ocorrendo quando misturamos MEH-PPV com corantes. Como são moléculas iguais, as diferentes dependências com a concentração, observadas quando passamos de clorofórmio para diclorometano, não se devem à compatibilidade entre as moléculas, mas sim à afinidade com o solvente, que controlará a facilidade de se formar agregados.

Como o deslocamento espectral é sempre maior quando usamos clorofórmio, os demais estudos foram realizados apenas neste solvente. Foram preparadas soluções de poli(CyC) em quatro concentrações: 0.008; 0.020; 0.084 e 0.420 mg/ml. Os espectros de absorção foram medidos antes e após irradiação destas soluções com diferentes doses de radiação gama (25 - 500 Gy).

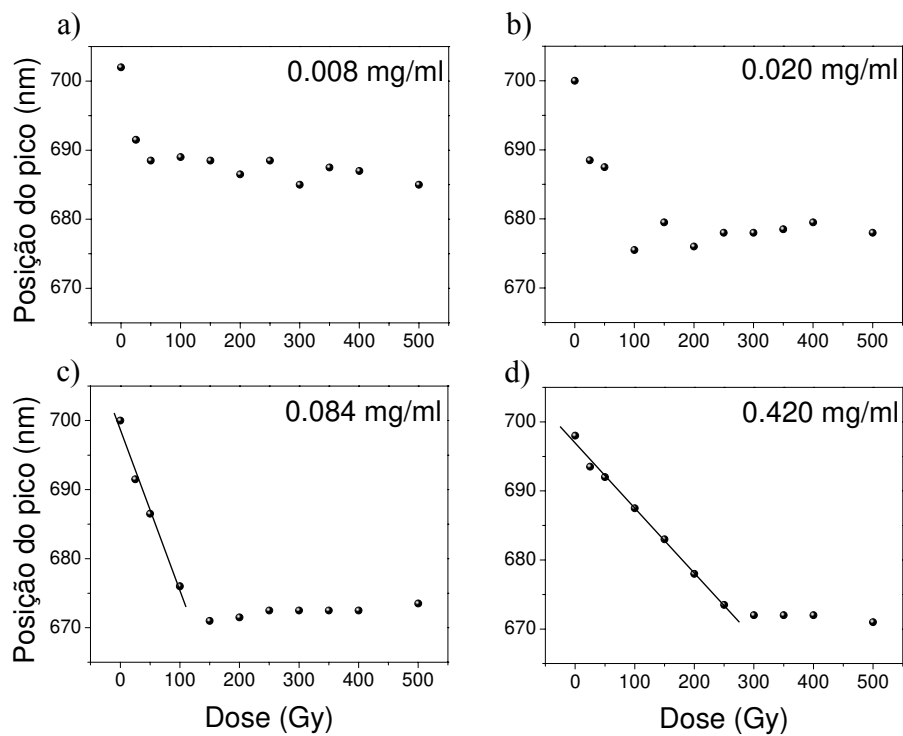


Figura 7.7: Dependência da posição do primeiro pico de absorção com a dose de radiação gama aplicada, para diferentes concentrações de poli(CyC) em solução de clorofórmio.

A posição do pico de absorção, em função da dose aplicada, está mostrado na Figura 7.7. Como característica geral, ocorre um deslocamento linear do espectro para o azul, em baixas doses, seguido de uma saturação deste deslocamento em doses maiores. A dose em que ocorre a transição é maior para maiores concentrações, de modo que a faixa de operação linear do dosímetro pode ser escolhida alterando-se este parâmetro. Apesar de ocorrer alguma dispersão dos pontos em baixa dose, note que para uma concentração de 0.420 mg/ml a linearidade é muito boa até uma dose de 250 Gy, apresentando um coeficiente de correlação $R_L = 0.997$.

Outro parâmetro que pode ser usado para medir a dose de radiação aplicada ao poli(CyC) é o aumento de sua absorbância, como observado na Figura 7.8. Como regra geral, a absorção diminui quando baixas doses de radiação gama são aplicadas, atingindo um mínimo e, em seguida, aumenta com o aumento da dose. A dose em que ocorre a transição é menor quanto menor for a concentração do corante. A região

em que o aumento de absorvância é mais linear com a dose, em geral está entre 200 e 500 Gy ($R_L = 0.9998$ para a amostra com 0.020 mg/ml e 0.9989 para a amostra com 0.084 mg/ml). Esta faixa de dose costuma ser utilizada para desinfestação de frutas e nozes [88]. Entretanto, é preciso lembrar que, para aplicações dosimétricas, o fato de haver uma queda inicial de intensidade pode levar a ambiguidades na leitura da dose. Uma saída seria aplicar uma pré-dose, ou seja, os dosímetros, quando produzidos, receberiam uma dose equivalente à dose mínima da região de resposta linear. Como o efeito da radiação é cumulativa, bastaria, então, ajustar a equação da dependência da intensidade de absorção (I_a) com a dose da seguinte forma:

$$D_\gamma = \left(\frac{I_a(D_\gamma) - I_a(D_{\gamma 0})}{K} \right) + D_{\gamma 0}$$

onde D_γ e $D_{\gamma 0}$ são, respectivamente, a dose que se deseja determinar e a pré-dose, em Gy; $I_a(D_\gamma)$ é a intensidade de absorção como função da dose, D_γ ou $D_{\gamma 0}$; e K é o coeficiente linear da curva de calibração de I_a vs. dose, dado em Gy^{-1} . Todos os fatores, exceto $I_a(D_\gamma)$ seriam fornecidos pelo fabricante do dosímetro, de forma que para o usuário bastaria uma leitura de valor de absorção de luz após a irradiação.

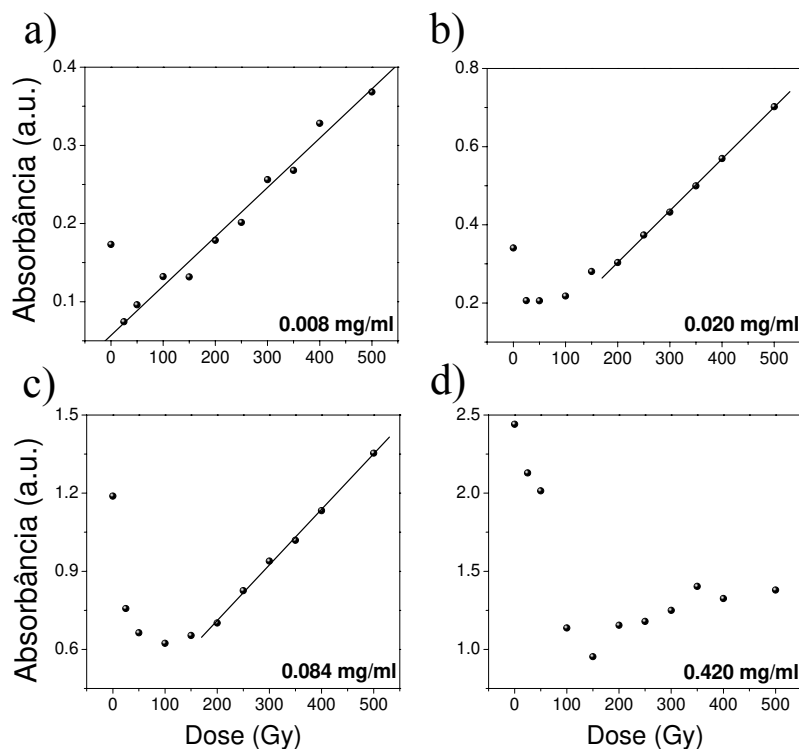


Figura 7.8: Dependência da intensidade de absorção do primeiro pico com a dose de radiação gama aplicada, para diferentes concentrações de poli(CyC) em solução de clorofórmio.

Além da parte de aplicação prática deste material como dosímetro de radiação gama, uma investigação dos espectros de absorção pode trazer informações sobre como a radiação altera as propriedades óticas de semicondutores orgânicos. Na Figura 7.9 estão mostrados os espectros de absorção normalizados pelo primeiro pico, em função da dose aplicada, para diferentes concentrações de poli(CyC) em clorofórmio. Como regra geral, ocorre um aumento da absorbância na região de altas energias (< 560 nm) na medida que se aumenta a dose de radiação e um aumento da intensidade do segundo pico (menor λ) em relação ao primeiro (maior λ). A partir de um certo valor de dose (50 Gy, 100 Gy e 150 Gy, respectivamente, para concentrações de 0.008, 0.020 e 0.084 mg/ml) começa a ocorrer um decréscimo da absorbância abaixo de 560 nm e a distância entre os picos fica praticamente constante. Nas amostras com maior concentração (0.420 mg/ml) o comportamento é

ligeiramente diferente. Pode-se notar o aparecimento de um “ombro”, em torno de 580 nm, em altas doses de radiação. Ao mesmo tempo, o segundo pico continua aumentando em relação ao primeiro.

Possivelmente, em baixas doses de radiação, ocorre quebra da cadeia polimérica em oligômeros, monômeros e radicais menores [19]. Isto explicaria o aumento da absorção em maiores energias, assim como o deslocamento do pico para o azul. Em altas doses, o excesso de radicais começa a se ligar por ligações covalentes formando ligações cruzadas (*crosslinking*) [179,20]. Quanto maior a concentração de poli(CyC) em solução, maior a facilidade de se formar agregados e, no caso da amostra com 0.420 mg/ml, possivelmente ocorre a formação de dímeros ou agregados tipo H, cuja característica é uma banda larga de absorção deslocada para menores comprimentos de onda em relação à molécula não agregada [180]. Isto explicaria o aumento do segundo pico em relação ao primeiro, uma vez que isto seria devido à contribuição do novo pico formado pelo agregado. Em geral, os polímeros são classificados em dois grupos: aqueles que sofrem degradação e aqueles que sofrem *crosslinking* devido à interação com radiação ionizante [181,182]. Os resultados aqui apresentados indicam que está havendo uma transição entre estes dois tipos de comportamento. É possível que isto não esteja limitado a este polímero em particular, mas que seja uma característica de polímeros semicondutores, uma vez que materiais com as duas contribuições já foram relatados. Entretanto, como existem muito poucos trabalhos da interação de radiação ionizante com este tipo de material, no momento esta possibilidade permanece especulativa.

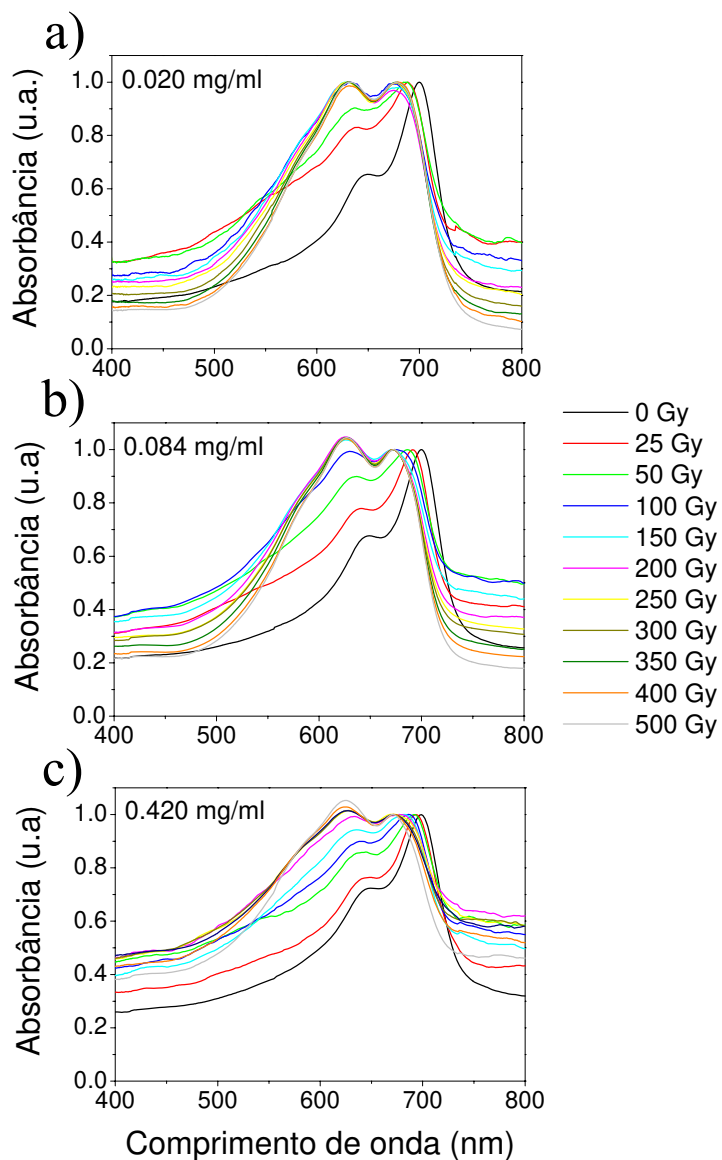


Figura 7.9: Espectros de absorvância normalizados pela intensidade do primeiro pico, em função da dose aplicada de radiação gama, para diferentes concentrações de poli(CyC) em clorofórmio.

Medidas de fotoluminescência do poli(CyC) em solução de clorofórmio (mesmas amostras apresentadas na Figura 7.6) praticamente não apresentaram

alterações espectrais em função da concentração (Figura 7.10). Além disso, a dependência do deslocamento do pico devido à irradiação é diferente daquela observada nas medidas de absorção.

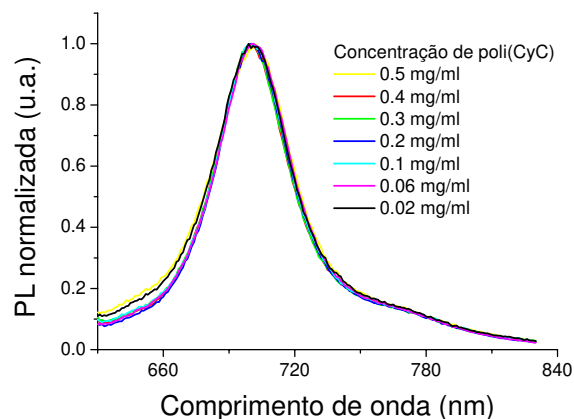


Figura 7.10: Espectros de fotoluminescência (PL) normalizada de soluções de poli(CyC) em clorofórmio, em diferentes concentrações: 0.02; 0.06; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4 e 0.5 mg/ml; após irradiação gama (30 Gy).

Em alguns casos, o deslocamento espectral é difícil de ser observado com precisão, pois efeitos de auto-absorção distorcem o espectro de PL. Entretanto, em todos os casos, quando irradiamos as amostras, ocorre um estreitamento do pico de emissão (pico de zero-fônon) e a componente vibracional quase some (Figura 7.11). Em geral, a altura do pico vibracional é mais ou menos 4x menor nas amostras irradiadas. Tal estreitamento do pico de emissão e o fato dos espectros de emissão serem todos idênticos para diferentes concentrações indicam que ocorre uma eficiente transferência energética da excitação de segmentos de maior energia para os de menor energia, onde a maior parte da recombinação radiativa acontecerá. Isto diminui a distribuição (largura) de energias de emissão e pode ser interessante para aplicações em display devido ao aumento da pureza da cor emitida [183].

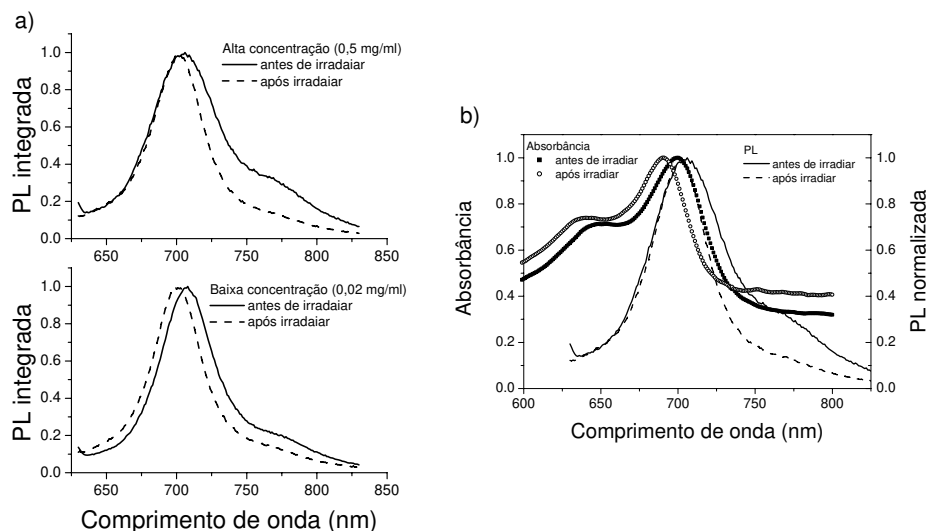


Figura 7.11: Espectros de fotoluminescência (PL) (a) e comparação com os espectros de absorção (b) de soluções de poli(CyC) antes e após irradiação gama (30Gy).

Filmes finos

Por fim, filmes finos de poli(CyC) foram irradiados com doses de 0.3, 0.6 e 1 KGy e as mudanças no espectro de absorção foram observadas (Figura 7.12).

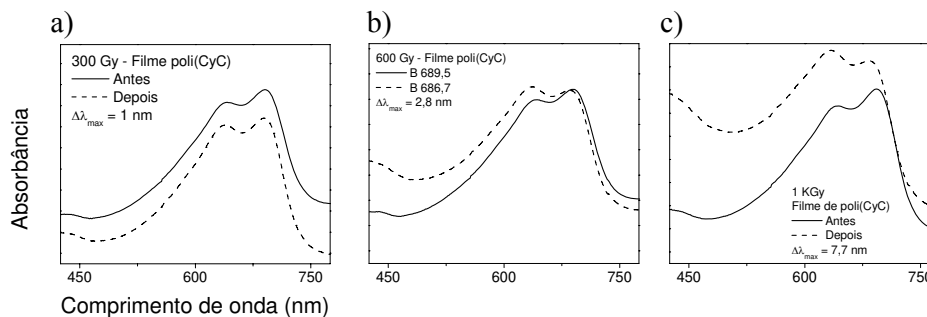


Figura 7.12: Espectros de absorção de filmes de poly(CyC) antes e após irradiação com diferentes doses: 300 Gy (a), 600 Gy (b) e 1 KGy (c).

Assim como em solução, com o aumento da dose ocorre um aumento de intensidade do segundo pico (~ 640 nm) em relação ao primeiro (~ 690 nm) e um maior deslocamento espectral ($\Delta\lambda_{max} = 1$ nm, 2,8 nm e 7,7 nm, respectivamente). Em 300 Gy, a intensidade de absorção diminui. A partir de 600 Gy, a intensidade

aumenta e começa a aparecer, também, um pico de absorção abaixo de 450 nm. Do mesmo modo que para o MEH-PPV, o deslocamento espectral em estado sólido é muito menor do que aquele obtido em solução de clorofórmio, confirmando que o processo de interação com a radiação se dá predominantemente de forma indireta. Mais experimentos seriam necessários para verificar se existe uma região de dose em que o pico se desloca de forma linear com o tempo de exposição à radiação. Isto está fora do escopo desta tese, mas poderia abrir a possibilidade de se utilizar polímeros condutores como dosímetros em estado sólido em faixa de dose da ordem de alguns KGy.

Capítulo 8

CONCLUSÃO

Semicondutores orgânicos têm atraído cada vez mais atenção da comunidade científica e de indústrias. O grande interesse se divide entre a riqueza de fenômenos físicos e químicos a serem estudados e o seu grande potencial de aplicação tecnológica nas mais diversas áreas: diodos emissores de luz (OLEDs), células solares e fotodiodos, transistores, biosensores, sensores de radiação ionizante, entre outros. Enquanto algumas destas aplicações já atingiram níveis comerciais, como os displays de OLEDs, outros ainda estão em fase inicial de desenvolvimento.

O objetivo deste trabalho foi de contribuir para o avanço de duas áreas de aplicação, ambas relacionadas com a interação de radiação eletromagnética com a matéria: células solares e dosimetria de radiação gama. A seguir serão descritos os principais resultados e as possibilidades de trabalhos futuros abertas por eles.

Células solares e fotodiodos

Foram explorados dois dos principais limitadores do aumento de eficiência de células solares: a falta de materiais com absorção na região em que o Sol emite mais fótons (infravermelho próximo (NIR)) e a dificuldade de controle da morfologia interna das células. Estudos de *quenching* da fluorescência de blendas de MEH-PPV com corantes cianinos indicaram a possibilidade de transferência eletrônica em

ambos o sentidos (do polímero para o corante e vice-versa) após absorção de luz. Estes corantes apresentam absorção estendendo ao NIR (até $\sim 1 \mu\text{m}$). Dispositivos fotovoltaicos de dupla camada utilizando estes materiais confirmaram esta indicação e demonstraram a importância da posição relativa dos níveis de energia dos orbitais moleculares de fronteira. Os efeitos de interface nestes valores foram discutidos. Os resultados apresentados também indicaram a relação entre estes níveis e o valor máximo de voltagem de circuito aberto gerada pela célula, tema que ainda é controverso na literatura. Dispositivos de dupla camada destes corantes com fulereno C_{60} mostraram que eles podem agir tanto como aceitadores (A) de elétrons (como no caso das células com MEH-PPV) quanto como doadores (D) de elétrons. Foi demonstrado ainda, que o efeito da movimentação interna de íons presentes nos corantes pode ser usada para aumentar significativamente a responsividade de fotodiodos com estes materiais, aplicando-se baixas voltagens externas ($\sim 0.5 - 2 \text{ V}$).

Dispositivos tipo *bulk-heterojunction* (BH), usando MEH-PPV e estes corantes, também foram preparados e caracterizados. A baixa compatibilidade entre os componentes da blenda não permitiu que uma boa estrutura fosse formada e o que se observou, em alguns casos, foi uma completa mudança no sinal da foto-corrente gerada dependendo da concentração relativa entre os componentes da blenda. Esta inversão se mostrou relacionada a uma inversão morfológica. Isto demonstrou que boas estruturas tipo BH nem sempre são simples de serem formadas e, para determinados pares de materiais a otimização pode ser impraticável. Como a performance de dispositivo BH dependem fortemente da nano- ou microestrutura formada pela separação de fases entre os componentes da blenda, isto limita a escolha de materiais para aplicações em células solares.

Na seqüência, foi demonstrado um novo conceito de fabricação de células solares através da nanoestruturação de filmes finos poliméricos (no caso, MEH-PPV). A metodologia de estruturação se baseia no processo de separação de fases em blendas poliméricas durante o processo de deposição por *spin-coating* e a subsequente remoção de uma das componentes (no caso desta tese, o poliestireno). Foi possível se obter filmes finos cobrindo todo o substrato e apresentando ondulações na superfície que vão desde alguns nanômetros de altura e largura até micrômetros. Também foi possível se obter estruturas em que buracos da ordem de

centenas de nanômetros a micrometros atravessam o “filme” de MEH-PPV. Todas as estruturas são facilmente reproduzíveis e podem ser controladas alterando-se parâmetros experimentais. Em particular, a variação do peso molecular do polímero a ser removido (no caso, o poliestireno) é uma ferramenta poderosa para se otimizar a estrutura formada. Maiores pesos moleculares aumentam as amplitudes das características formadas. Um ajuste fino pode ser feito alterando-se o solvente ou a concentração relativa dos componentes da blenda. Os efeitos destes parâmetros foram investigados e discutidos com base na análise de imagens de microscopia de força atômica e em modelos de separação de fase em blends de polímeros. Dispositivos de MEH-PPV estruturado coberto com C₆₀ foram fabricados e mostraram eficiências de conversão de potência até 400% maior do que um dispositivo de dupla camada, quando excitada por luz AM1.5G simulada. A eficiência de conversão de potência monocromática atingiu 2.95% em 480nm, valor 3 vezes maior do que o melhor valor reportado na literatura para este par de materiais em uma estrutura tipo BH.

Os resultados aqui apresentados abrem caminho para diferentes trabalhos futuros:

- O efeito dos íons observado em fotodiodos poderia ser aproveitado em células solares se for possível fixá-los na componente não-iônica do dispositivo. Formas de se obter isto estão sendo exploradas pelo grupo de Polímeros Funcionais, no EMPA.
- A metodologia de estruturação de filmes poliméricos semicondutores, desenvolvida neste trabalho, permite se conhecer, de antemão, qual será o tamanho de cada domínio doador e aceitador na célula; e, caso um determinado material apresente baixa performance, ele pode ser substituído por outro utilizando-se a mesma estrutura da primeira camada. Isto poderá permitir um processo rápido para a otimização de células solares além de possibilitar estudos de transferência de carga e estimativas de comprimento de difusão de éxcitons. Isto também permite uma grande flexibilidade para se balancear as necessidades de dissociação de éxcitons e transporte de cargas em dispositivos fotovoltaicos ou diodos emissores de luz, e se apresenta

como uma variante para o design controlado de dispositivos de alta eficiência.

- Outra área que poderá se beneficiar destes resultados é a de superfícies. Em alguns casos, deseja-se alterar a hidrofiliabilidade ou hirofobicidade de uma superfície. Isto pode ser obtido por filmes finos estruturados de tal modo que o ângulo de contato com a água seja alterado. Além disso, estas estruturas também poderiam ser aplicadas para se alterar a reflexão/refração de luz na superfície.

Dosimetria de radiação gama

Recentemente, estudos haviam demonstrado a aplicabilidade de soluções de MEH-PPV como dosímetros de baixas doses de radiação gama. Para simular o efeito do solvente, misturas de diferentes corantes com MEH-PPV foram estudadas. Observou-se que a presença dos corantes em solução diminuía o efeito da radiação nas propriedades óticas do MEH-PPV, apesar da presença de elementos mais pesados nos corantes (cloro presente no contra-íon). Isto indicou uma proteção que pode ser tanto física quanto devido a algum tipo de transferência de energia. Filmes de blendas de MEH-PPV com corantes e de iodofórmio com corantes ou MEH-PPV confirmaram que o efeito da radiação gama nas moléculas de MEH-PPV se dá essencialmente de forma indireta. Em solução são os radicais formados pela radiólise do solvente que facilitam a alteração estrutural do polímero.

Além destes estudos, foi demonstrada a aplicabilidade de um corante polimerizado como dosímetro de radiação gama. A faixa de operação do dosímetro pode ser alterada variando-se a concentração da solução do corante, que poderia ser utilizado na região de doses de irradiação de alimentos. Dois parâmetros podem ser utilizados e, em alguns casos, uma mesma concentração pode apresentar duas faixas de operação, uma usando o deslocamento e outra o aumento do pico de absorção. Alterações dos espectros de fotoluminescência, em função da dose, também foram investigados. Foi observado um estreitamento da banda de emissão e diminuição da contribuição vibracional, após irradiação da solução com raios gama. Isto pode ser

muito interessante para aplicação em displays, uma vez que a pureza da cor emitida é importante. As possíveis causas da alteração dos espectros óticos foram discutidas.

Estes resultados também abrem caminho para investigações futuras:

- O fato de um corante polimerizado poder ser usado como dosímetro de radiação gama, de forma semelhante ao MEH-PPV demonstra que, possivelmente, toda a classe de polímeros condutores apresenta este potencial.
- O efeito de proteção, observado quando misturamos corante e MEH-PPV, pode trazer informações sobre a miscibilidade entre os componentes da blenda, em solução, e sobre o grau de separação de fases, no estado sólido. O modo como esta afinidade entre as componentes se altera, dependendo da estrutura dos materiais, é uma questão de grande impacto científico e tecnológico em diversas áreas.
- A utilização deste corante polimerizado em estado sólido também poderia ser melhor investigado. Os resultados preliminares mostrados nesta tese indicam resposta à radiação já em doses de 300 Gy. Polímeros formados por outros corantes também poderiam ser investigados. Como a resposta depende muito da estrutura do material, é possível que filmes que respondam a doses ainda menores de radiação possam ser obtidos. Estes filmes poderiam ser usados para se obter imagens de dose em duas dimensões ou, se, suficientemente espessos, até mesmo em três dimensões.

Como resultado desta tese três artigos foram publicados em periódicos indexados, outros dois estão em fase de redação e um terceiro será escrito em breve. Indiretamente relacionado ao tema desta tese, outros dois artigos foram publicados e um encontra-se em fase de redação. Vários trabalhos foram apresentados em congressos. Um resumo do currículo, assim como a lista de publicações do autor está mostrada no apêndice. A versão completa e atualizada pode ser acessada na plataforma lattes através do link:

<http://lattes.cnpq.br/9573972583390653>

Capítulo 9

REFERÊNCIAS

1. POPE, M.; KALLMANN, H. P.; MAGNATE, P., *Electroluminescence in organic crystals*, J. Chem. Phys. **38**, 2042 (1963).
2. HELFRICH, W.; SCHNEIDE, W.G., *Recombination radiation in anthracene crystals*, Phys. Rev. Lett. **14**, 229 (1965).
3. CHIANG, C.K.; PARK, Y.W.; HEEGER, A.J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A.G., *Conducting Polymers - Halogen Doped Polyacetylene*, J. Chem. Phys., **69** (11), 5098 (1978).
4. TANG, C.W.; VANSLYKE, S.A., *Organic electroluminescent diodes*, Appl. Phys. Lett. **51(12)**, 913 (1987).
5. TANG, C.W. *Two-layer organic photovoltaic cell*, Appl. Phys. Lett. **48**, 183 (1986).
6. BURROUGHS, J.H.; BRADLEY, D.D.C.; BROWN, A.R.; MARKS, R.N.; MACKAY, K.; FRIEND, R.H.; BURNS, P.L.; HOLMES, A.B., *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*, Nature **347**, 539 (1990).
7. PEUMANS, P.; YAKIMOV, A.; FORREST, S.R., *Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells*, J. Appl. Phys. **93** (7), 3693 (2003).
8. DIMITRAKOPOULOS, C.D.; MASCARO, D.J., *Organic thin-film transistors: A review of recent advances*, IBM J. Res. & Dev. 45 (1), 11 (2001).

9. MALHOTRA, B.D.; CHAUBEY, A.; SINGH, S.P., *Prospects of conducting polymers in biosensors*, *Analytica Chimica Acta* **578**, 59 (2006).
10. A empresa Konarka produz células solares orgânicas flexíveis em processo roll-to-roll, www.konarka.com
11. ADHIKARI, B.; MAJUMDAR, S., *Polymers in sensor applications*, *Prog. Polym. Sci.* **29**, 699 (2004).
12. SHAHEEN, S.E.; GINLEY, D.S.; JABBOUR, G.E., *Organic-based photovoltaics: Toward low-cost power generation*, *MRS Bulletin* **30** (1), 10 (2005).
13. <http://www.solarserver.de>
14. LI, G.; SHROTRIYA, V.; HUANG, J.; YAO, Y.; MORIARTY, T.; EMERY, K.; YANG, Y., *High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends*, *Nature Mater.* **4**, 864 (2005).
15. HOOPE, H.; SARICIFTCI, N.S., *Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*, *J. Mater. Chem.* **16**, 45 (2006).
16. CHANINYC, M.L.; LOO, Y.-L., *Semiconducting polymers for thin-film electronics*, *J. Macromol. Sci. – Pol. R.* **46**, 1 (2006).
17. COAKLEY, K.M.; McGEHEE, M.D., *Conjugated polymer photovoltaic cells*, *Chem. Mater.* **16**, 4533 (2004).
18. GRAHAM, S.C.; FRIEND, R.H.; FUNG, S.; MORATTI, S.C., *The effect of X-ray irradiation on poly(p-phenylene vinylene) and derivatives*, *Synth. Metals* **84**, 903 (1997).
19. CIK, G.; LESNY J.; SERSEN F.; BARTUS J.; PECNIKOVA, R., *Influence of γ -radiation on iodine-doped poly(3-pentylthiophene)*, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* **165**, 27 (1992).
20. WOLSZCZAK, M.; KROH, J.; ABDEL-HAMID, M.M., *Some Aspects of the Radiation Processing of Conducting Polymers*, *Radiat. Phys. Chem.* **45** (I), 71 (1995).

21. SILVA, E.A.B.; BORIN, J.F.; NICOLUCCI, P.; GRAEFF, C.F.O.; GHILARDI NETTO T.; BIANCHI, R.F., *Low dose ionizing radiation detection using conjugated polymers*, Appl. Phys. Lett. **86**, 131902 (2005)
22. GREENHAM, N.C.; FRIEND, R.H., *Semiconductor device physics of conjugated polymers*, Sol. Stat. Phys. **49**, 1 (1995).
23. ALONSO, M.; FINN, E. *Fundamental University Physics: Volume III Quantum and Statistical Physics*. Addison-Weley Publishing Company.1968.
24. CASTRO, F.A., *Estudo de processos de transporte eletrônico em dispositivos a base de semicondutores orgânicos*, Dissertação de Mestrado – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (2004).
25. BORGES, C.A.M., *Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz*, Dissertação de Mestrado – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (2001).
26. LIM, S.H.; BJORKLUND, T.G.; BARDEEN, C.J., *Temperature-dependent exciton dynamics in poly(p-phenylene vinylene) measured by femtosecond transient spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **342**, 555 (2001).
27. TIKHOPLAV, R.K.; HESS, B.C., *Effect of pressure on photoluminescence and optical absorption in MEH-PPV*, Synth. Met. **101**, 236 (1999).
28. MARLETTA, A., *Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz*, Tese de doutorado – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (2001).
29. OBERSKI, J.M.; GREINER, A.; BASSLER, H., *Absorption-spectra of the anions of phenylenevinylene oligomers and polymer*, Chem. Phys. Lett. **184**, 391 (1991).
30. CHANG, R.; HSU, J.H.; FANN, W.S.; LIANG, K.K.; CHANG, C.H.; HAYASHI, M.; YU, Y.; LIN, S.H.; CHANG, E.C.; CHUANG, K.R.; CHEN, S.A., *Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution*, Chem. Phys. Lett. **317**, 142 (2000).

31. MARLETTA, A.; CASTRO, F.A.; BORGES, C.A.M.; OLIVEIRA JR., O.N.; FARIA, R.M.; GUIMARAES, F.E.G., *Enhanced optical properties of layer-by-layer films of poly(p-phenylenevinylene) alternated with a long chain conterion and converted at low temperatures*, *Macromolecules* **35**, 9105 (2002).
32. DE OLIVEIRA, H.P.M.; COSSIELLO, R.F.; ATVARIS, T.D.Z.; AKCELROD, L., *Dispositivos poliméricos eletroluminescentes*, *Quim. Nova* **29** (2), 277 (2006).
33. ATKINS, P.W.; FRIEDMAN, R.S., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, New York, 1997.
34. BLATCHFORD, J.W.; JESSEN, S.W.; LIN, L.B.; GUSTAFSON, T.L.; FU, D.K.; WANG, H.L.; SWAGER, T.M.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J., *Photoluminescence in pyridine-based polymers: Role of aggregates*, *Phys. Rev. B* **54**, 9180 (1996).
35. HAGLER, T.W.; PAKBAZ, K.; HEEGER, A.J., *Polarized-electroabsorption spectroscopy of a soluble derivative of poly(p-phenylenevinylene) oriented by gel processing in polyethylene - polarization anisotropy, the off-axis dipole-moment, and excited-state delocalization* *Phys. Rev. B* **49**, 10968 (1994).
36. SCHÖN, J. H.; KLOC, C.; BATLOGG, B., *Fractional Quantum Hall Effect in Organic Molecular Semiconductors*, *Science* **288**, 2338 (2000).
37. BARASHKOV, N. N.; GUNDER, O. A., *Fluorescent Polymers*, Ellis Horwood:New York, 1994.
38. GUHA, S.; RICE, J.D.; YAU, Y.T.; MARTIN, C.M.; CHANDRASEKHAR, M.; CHANDRASEKHAR, H.R.; GUENTNER, R.; FREITAS, P.S.; UCHERF, U., *Temperature-dependent photoluminescence of organic semiconductors with varying backbone conformation*, *Phys. Rev. B* **67**, 125204 (2002).
39. PHILLIPS, D., *Polymers Photophysics: Luminescence, energy migration and molecular motion in synthetic polymers*, Cambridge, University Press, 1985.
40. GUILLET, J. *Polymer photophysics and photochemistry*, Cambridge University Press, 1987.

41. BALDO, M., *The electronic and optical properties of amorphous organic semiconductors*, PhD Thesis – Department of Electrical Engineering – Princeton University (2001).
42. CLOSS, G.L.; JOHNSON, M.D.; MILLER, J.R.; PIOTROWIAK, P., *A connection between intramolecular long-range electron, hole, and triplet energy transfers*, J Am Chem Soc **111**, 3751 (1989).
43. HOLSTEIN, T., *Studies of polaron motion: Part I. The molecular-crystal model*, Ann. Phys. **8**, 325 (1959).
44. HOLSTEIN, T., *Studies of polaron motion: Part II. The “small” polaron*, Ann. Phys. **8**, 343 (1959).
45. MARCUS, R.A., *On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer*, J. Chem. Phys. **24**, 966 (1955).
46. SCHARBER, M.C.; MÜHLBACHER, D.; KOOPE, M.; DENK, P.; WALDAUF, C.; HEEGER, A.J.; BRABEC, C., *Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells – towards 10% energy-conversion efficiency*, Adv. Mater. **18**, 789 (2006).
47. FÖRSTER, T., *Transfer mechanisms of electronic excitation*, Discuss. Faraday Soc. **27**, 7 (1959).
48. DEXTER, D.L., *A theory of sensitized luminescence in solids*, J. Chem. Phys. **21**, 836 (1953).
49. SON, S.; DODABALAPUR, A.; LOVINGER, A.J.; GALVIN, M.E., *Luminescence enhancement by the introduction of disorder into poly(p-phenylene vinylene)*, Science **269**, 376 (1995).
50. UTRACKI, L.A., *Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology*, Hanser, New York (1989).
51. SPERLING, L.H., *Introduction to physical polymer science* 2ed., John Wiley & Sons (1986).
52. DOI, M., *Introduction to polymer physics*, Clarendon Press – Oxford (1996).
53. SUN, S.F., *Physical chemistry of macromolecules: basic principles and issues* 2ed., John Wiley & Sons (2004).

54. DALNOKI-VERESS, K.; FORREST J.A.; STEVENS, J.R.; DUTCHER, J.R., *Phase separation morphology of thin films of polystyrene/polyisoprene blends*, J. Polym. Sci. B 34, 3017 (1996).
55. GEOGHEGAN, M.; JONES, R.A.L.; CLOUGH, A.S., *Surface directed spinodal decomposition in a partially miscible polymer blend*, J. Chem. Phys. **103** (7), 2719 (1995).
56. BECQUEREL, A.E., *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires*, Comptes Rendus 9, 561 (1839).
57. KEARNS, D.R.; CALVIN, M., *Photovoltaic Effect and Photoconductivity in Laminated Organic Systems*, J. Chem. Phys **29**, 950 (1958)
58. http://inventors.about.com/od/timelines/a/Photovoltaics_2.htm
59. <http://www.pvresources.com/en/history.php>
60. <http://www.solarbuzz.com/>
61. ALSEMA, E.A.; WILD-SCHOLTEN, M.J. DE; FTHENAKIS, V.M., *Environmental impacts of PV electricity generation - a critical comparison of energy supply options*, 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Dresden, Germany, (2006).
<http://www.ecn.nl/publicaties/default.aspx?nr=ECN-RX--06-016>
62. CORKISH, R., *Can Solar Cells Ever Recapture the Energy Invested in their Manufacture?*, Solar Progress **18** (2) 16 (1997).
63. Site do National Renewable Energy Laboratory dos Estados Unidos, www.nrel.gov
64. <http://www.solarserver.de/wissen/photovoltaik-e.html>
65. BRABEC, C.J.; SARICIFTCI, N.S.; HUMMELEN, J.C., *Plastic solar cells*, Adv. Funct. Mater. **11** (1), 15 (2001).
66. O'REGAN, B.; GRAETZEL, M., *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*, Nature, **353** (24), 737 (1991).
67. NAZEERUDDIN, Md.K.; BESSHO, T.; LE CEVEY; ITO, S.; KLEIN, C.; DE ANGELIS, F.; FANTACCI, S.; COMTE, P. ; LISKA, P.; IMAI, H. ; GRAETZEL, M., *A high molar extinction coefficient charge transfer sensitizer*

- and its application in dye-sensitized solar cell*, J Photochem. Photobio. A, **185** (2-3), 331 (2007).
68. NELSON, J., *Organic photovoltaic films*, Curr. Opin. Solid St. Mater. Sci. **6**, 87 (2002).
69. <http://www.globalphotonic.com/>
70. KAMPAS, F.J.; GOUTERMAN, M., *Porphyrin Films. 3. Photovoltaic properties of octaethylporphine and tetraphenylporphine*, J. Phys. Chem. **81**, 690 (1977).
71. YU, G.; GAO, J.; HUMMELEN, J.C.; WUDL, F.; HEEGER, A.J., *Polymer photovoltaic cells : enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunction*, Science **270**, 1789-1791 (1995).
72. XUE, J.G.; RAND, B.P.; UCHIDA, S.; FORREST, S.R., *A Hybrid Planar-Mixed Molecular Heterojunction Photovoltaic Cell*, Adv. Mater. **17** (1), 66 (2005).
73. ZHANG, F.; PERZON, E.; WANG, X.; MAMMO, W.; ANDERSSON, M.R.; INGANÄS, O., *Polymer solar cells based on a low-bandgap fluorene copolymer and fullerene derivative with photocurrent extended to 850 nm*, Adv. Funct. Mater. **15**, 745 (2005).
74. WANG, X.; PERZON, E.; MAMMO, W.; OSWALD, F.; ADMASSIE, S.; PERSSON, N.-K.; LANGA, F.; ANDERSSON, M.R.; INGANÄS, O., *Polymer solar cells with low-bandgap polymers blended with C70-derivative give photocurrent at 1 μ m*, Thin Solid Films **511-512**, 576 (2006).
75. MENG, F.; HUA, J.; CHEN, K.; TIAN, H.; ZUPPIROLI, L.; NÜESCH, F., *Cyanine-fullerene dyad for application in broad spectral response photovoltaic devices*, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. **5938**, 593814 (2005).
76. WADELL, A.L.; FORREST, S.R., *High power organic solar cells from efficient utilization of near-infrared solar energy*, Green Power, www.greenpowermagazine.com
77. SOUKA, N., FARAG, A.N., *Dosimetric studies based on radiation induced bleaching of sudan red and sudan blue dyes in organic solutions*, Int. J. Appl. Radiat. Isotopes **41** (8), 739 (1990).

78. <http://www.abcdasaude.com.br/artigo.php?456>
79. www.uvminerals.org
80. MATTHEWS, J.C.; URY, M.G.; WOOD, C.H.; GREENBLATT, M., *Method and apparatus for performing deep UV photolithography*, US-Patent N. **4532427** (1982).
81. GIORGETTI, E.; MUNIZ-MIRANDA, M.; MARGHERI, G.; GIUSTI, A.; SOTTINI, S.; ALLOISIO, M.; CUNIBERTI, C; DELLEPIANE, G, *UV polymerization of self-assembled monolayers of a novel diacetylene on silver: a spectroscopic analysis by surface plasmon resonance and surface enhanced Raman scattering*, *Langmuir* **22** (3), 1129 (2006).
82. http://www.springway.com.br/sistem_purificacao.htm
83. <http://www.abende.org.br>
84. CARDOSO, E.M.; ALVES, I.P.; BRAZ, C.; PESTANA, S., *Aplicações de energia Nuclear*, apostila educativa disponibilizada pela Comissão Nacional de energia Nuclear (www.cnen.gov.br).
85. CHAYCHIAN, M.; AL-SHEIKHLY, M; SILVERMAN, J.; McLAUGHLIN, W.L., *The mechanisms of removal of heavy metals from water by ionizing radiation*, *Radiat. Phys. Chem.* **53**, 145 (1998).
86. CHERVIN, C.; BOISSEAU, P. *Quality Maintenance of "ready-to-eat"shredded carrots by gamma irradiation*, *J. Food Sci.* **59** (2), 359 (1994).
87. CUTRUBINIS, M.; CHIRITA, D.; SAVU, D; SECU, C.E.; MIHAI, R.; SECU, M.; PONTA, C., *Preliminary study on detection of irradiated foodstuffs from the Romanian market*, *Radiat. Phys. Chem.* (2007), doi:10.1016/j.radphyschem.2007.02.049
88. KOVACS, A.; BARANYAI, M.; WOJNAROVITS, L.; MILLER, S.; MURPHY, M.; McLAUGHLIN, W.L.; SLEZSAK, I.; KOVACS, A.I., *Applicability of the Sunna dosimeter for food irradiation control*, *Radiat. Phys. Chem.* **63**, 777 (2002).
89. Tabela foi extraída do texto de divulgação preparado pelo pelo Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) - CNEN/MG, www.cdtm.br

90. RIEL, G.K.; WINTERS, P.; PATEL, G.; PATEL, P., *Self-indicating radiation alert dosimeter (SIRAD)*, Radiat. Prot. Dosim. **120** (1–4), 259 (2006).
91. NGHIEP, T.D.; MINH, D.T.N.; MINH, L.V.; *Dose-response of photographic emulsions under gamma irradiation*, Int. J. Low Radiat. **3** (1), 88 (2006).
92. <http://www.dosimetry.com/prod/tld.html>
93. http://www.toshiba-tetd.co.jp/tetd/eng/electron/e_ionization.htm
94. <http://www.marketech-scintillators.com/index.html>
95. JONES, A.R., *The Application of Some Direct Current Properties of Silicon Junction Detectors to γ -ray Dosimetry*, Phys. Med. Biol. **8**, 451 (1963).
96. PATEL, G. N., *Personal and area self-indicating instant radiation alert dosimeter*. Patent application No. WO 2004/077097, (2004).
97. LARANJEIRA, J.M.G.; KHOURY, H.J.; DE AZEVEDO, W.M.; DA SILVA JUNIOR, E.F.; DE VASCONCELOS, E.A., *Conducting polymer/silicon heterojunction diode for gamma radiation detection*, Radiat. Prot. Dosim. **101** (1–4), 85 (2002)
98. BORIN, J.F.; CASTRO, F.A.; CAETANO, M.; GRAEFF, C.F.O., sendo redigido.
99. RUSS, J.C., *The image processing handbook, 4^o ed.* CRC Press, Boca Raton, USA, (2002).
100. JAMES, T.H., *The Theory of the Photographic Process*, Collier Macmillan, 1977.
101. DAVIDENKO, N.A.; DEREVYANKO, N.A.; ISHCENKO, A.A.; KUVSHINSKY, N.G.; KULINICH, A.V.; NEILAND, O.YA.; PLOTNIECE, M.V., *Photoconductive organic materials for the near-IR radiation range*, Russ. Chem. Bulletin, Int. Ed. **53**, 1674 (2004).
102. DHAMI, S.; DE MELLO, A.J.; RUMBLES, G.; BISHOP, S.M.; PHILLIPS, D.; BEEBY, A., *Phthalocyanine fluorescence at high concentration: dimers or reabsorption effect?*, Photochem. Photobiol. **61**, 341 (1995).

103. SLAVNOVA, T.D.; CHIBISOV, A.K.; GÖRNER, H., *Photoprocesses of thiocarbocyanine monomers, dimers, and aggregates bound to polyanions*, J. Phys. Chem. A **106**, 10985 (2002).
104. KRIEG, M.; REDMOND, R.W., *Photophysical properties of 3,3'-dialkylthiocarbocyanine dyes in homogeneous solution*, Photochem. Photobiol. **57**, 472 (1993).
105. SAYAMA, K.; HARA, K.; OHGA, Y.; SHINPOU, A.; SUGA, S.; ARAKAWA, H., *Significant effects of the distance between the cyanine dye skeleton and the semiconductor surface on the photoelectrochemical properties of dye-sensitized porous semiconductor electrodes*, New J. Chem. **25**, 200 (2001).
106. ISHII, H.; SUGIYAMA, K.; ITO, E., *Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces*, Adv. Mater. **11**, 605 (1999).
107. VEENSTRA, S.C.; JONKMAN, H.T., *Energy-Level Alignment at Metal–Organic and Organic–Organic Interfaces*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics **41**, 2549 (2003).
108. PEUMANS, P.; FORREST, S.R., *Separation of geminate charge-pairs at donor–acceptor interfaces in disordered solids*, Chem. Phys. Lett. **398**, 27 (2004).
109. ARKHIPOV, V.I.; BÄSSLER, H., *Exciton dissociation and charge photogeneration in pristine and doped conjugated polymers*, Phys. Stat. Sol. (a) **201**, 1152 (2004).
110. MOLITON, A.; NUNZI, J.-M., *How to model the behaviour of organic photovoltaic cells*, Polym. Int. **55**, 583 (2006).
111. YAN, M.; ROTHBERG, L.J.; KWOCK, E.W.; MILLER, T.M., *Interchain excitations in conjugated polymers*, Phys. Rev. Lett. **75**, 1992 (1995).
112. NGUYEN, T.-Q.; MARTINI, I.B.; LIU, J.; SCHWARTZ, B.J., *Controlling interchain interactions in conjugated polymers: the effect of chain morphology on exciton–exciton annihilation and aggregation in MEH-PPV films*, J. Phys. Chem. B **104**, 237 (2000).

113. CUPPOLETTI, C.M.; ROTHBERG, L.J., *Persistent photoluminescence in conjugated polymers*, Synth. Met. **139**, 867 (2003).
114. HUANG, Y.; CHENG, T.; LI, F.; LUO, C.; HUANG, C.-H., *Photophysical Studies on the Mono- and Dichromophoric Hemicyanine Dyes II. Solvent Effects and Dynamic Fluorescence Spectra Study in Chloroform and in LB Films*, J. Phys. Chem. B **106**, 10031 (2002).
115. MISHRA, A.; HARAM, N.S., *New push-pull type dendritic stilbazolium dyes: synthesis, photophysical and electrochemical investigation*, Dyes and Pigments **63**, 191 (2004).
116. CHEN, X.; GUO, J.; PENG, X.; GUO, M.; XU, Y.; SHI, L.; LIANG, C.; WANG, L.; GAO, Y.; SUN, S.; CAI, S., *Novel cyanine dyes with different methine chains as sensitizers for nanocrystalline solar cell*, J. Photochem. Photobio. A **171**, 231 (2005).
117. GILBERT, A.; BAGGOT, J., *Essentials of molecular photochemistry*, Blackwell Scientific Publications, 1991.
118. MARKOV, D.E.; AMSTERDAM, E.; BLOM, P.W.M.; SIEVAL, A.B.; HUMMELEN, J.C., *Accurate measurement of the exciton diffusion length in a conjugated polymer using a heterostructure with a side-chain cross-linked fullerene layer*, J. Phys. Chem. A **109**, 5266 (2005).
119. RAMOS, A.M.; BECKERS, E.H.A.; OFFERMANS, T.; MESKERS, S.C.J.; JANSSEN, R.A.J., *Photoinduced multistep electron transfer in an oligoaniline-oligo(p-phenylene vinylene)-perylene diimide molecular array*, J. Phys. Chem. A **108**, 8201 (2004).
120. MIHAILETCHI, V.D.; BLOM, P.W.M.; HUMMELEN, J.C.; RISPENS, M.T., *Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells*, J. Appl. Phys. **94**, 6849 (2003).
121. GADISA, A.; SVENSSON, M.; ANDERSSON, M.R.; INGANÄS, O., *Correlation between oxidation potential and open-circuit voltage of composite solar cells based on blends of polythiophenes/fullerene derivative*, Appl. Phys. Lett. **84**, 1609 (2004).

122. VELDMAN, D.; BASTIAANSEN, J.J.A.M.; LANGEVELD-VOSS, B.M.W.; SWEELSEN, J.; KOETSE, M.M.; MESKERS, S.C.J.; JANSSEN, R.A.J., *Photoinduced charge and energy transfer in dye-doped conjugated polymers*, *Thin Solid Films* **511-512**, 581 (2006).
123. MENG, F.; CHEN, K.C.; TIAN, H.; ZUPPIROLI, L.; NÜESCH, F., *Cyanine dye acting both as donor and acceptor in heterojunction photovoltaic devices*, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3788 (2003).
124. <http://optoelectronics.perkinelmer.com>
125. CASTRO, F.A.; BENMANSOUR H.; GRAEFF, C.F.O.; NÜESCH, F.; TUTIS, E.; HANY, R., *Nanostructured organic layers via polymer demixing for interface-enhanced photovoltaic cells*, *Chem. Mater.* **18** (23), 5504 (2007).
126. CASTRO, F.A.; GRAEFF, C.F.O.; HEIER, J.; HANY, R., *Interface Morphology Snapshots of Vertically Segregated Thin Films of Semiconducting Polymer / Polystyrene Blends*, *Polymer* **48** (8), 2380 (2007).
127. CASTRO, F.A.; FAES, A.; GEIGER, T.; NAGEL, M.; GRAEFF, C.F.O.; NÜESCH, F.; HANY, R., *On the use of cyanine dyes as low-bandgap materials in bulk heterojunction photovoltaic devices*, *Synth. Met.* **156** (14-15), 973 (2006).
128. ARIAS, A.C.; CORCORAN, N.; BANACH, M.; FRIEND, R.H.; MACKENZIE, J.D.; HUCK, W. T.S., *Vertically segregated polymer-blend photovoltaic thin-film structures through surface-mediated solution processing*, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1695 (2002).
129. SNAITH, H.J.; FRIEND, R.H., *Morphological dependence of charge generation and transport in blended polyfluorene photovoltaic devices*, *Thin Solid Films* **451-452**, 567 (2004).
130. IYENGAR, N.A.; HARRISON, B.; DURAN, R.S.; SCHANZE, K.S.; REYNOLDS, J.R., *Morphology evolution in nanoscale light-emitting domains in MEH-PPV/PMMA blends*, *Macromolecules* **36**, 8978 (2003).
131. HALLS, J.J.M.; ARIAS, A.C.; MACKENZIE, J.D.; WU, W.; INBASEKARAN, M.; WOO, E.P.; FRIEND, R.H., *Photodiodes based on polyfluorene composites: Influence of morphology*, *Adv. Mater.* **12**, 498 (2000).

132. WALHEIM, S.; BÖLTAU, M.; MLYNEK, J.; KRAUSCH, G.; STEINER, U., *Structure formation via polymer demixing in spin-cast films*, *Macromolecules* **30**, 4995 (1997).
133. SPRENGER, M., WALHEIM, S., BUDKOWSKI, A., STEINER, U., *Hierarchical structure formation in binary and ternary polymer blends*, *Interface Sci.* **11**, 225 (2003).
134. WALHEIM, S., RAMSTEIN, M., STEINER, U., *Morphologies in ternary polymer blends after spin-coating*, *Langmuir* **15**, 4828 (1999).
135. MÜLLER, M., *Interplay between wetting and miscibility in thin binary polymer films*, *Comput. Phys. Commun.* **147**, 292 (2002).
136. HILDEBRAND, J.H.; WOOD, S.E., *The Derivation of Equations for Regular Solutions*, *J. Chem. Phys.* **1**, 817 (1933).
137. CHOU, H.L.; LIN, K.F.; WANG, D.C., *Miscibility and luminescence properties of MEH-PPV/DPO-PPV polyblends*, *J. Polym. Res.* **13**, 79 (2006).
138. COSSIELLO, R.F.; AKCELROD, L.; ATVARIS, T.D.Z., *Solvent and molecular weight effects on fluorescence emission of MEH-PPV*, *J. Brazil. Chem. Soc.* **16**, 74 (2005).
139. BARTON, A.F.M., *Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*, Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc., 1983.
140. JUKES, P.C.; HERIOT, S.Y.; SHARP, J.S.; JONES, R.A.L., *Time-resolved light scattering studies of phase separation in thin film semiconducting polymer blends during spin-coating*, *Macromolecules* **38**, 2030 (2005).
141. MÜLLER-BUSCHBAUM, P.; BAUER, E.; WUNNICKE, O.; STAMM, M., *The control of thin film morphology by the interplay of dewetting, phase separation and microphase separation*, *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**;17:S363.
142. CABRAL, J.T.; HIGGINGS, J.S.; McLEISH, T.C.B.; STRAUSSER, S.; MAGONOV, S.N., *Bulk spinodal decomposition studied by atomic force microscopy and light scattering*, *Macromolecules* **34**, 3748 (2001).
143. BINDER, K., *Collective diffusion, nucleation, and spinodal decomposition in polymer mixtures*, *J. Chem. Phys.* **79**, 6387 (1983).

144. MÜLLER, M.; BINDER, K., *Wetting and capillary condensation in symmetric polymer blends: a comparison between Monte Carlo simulations and self-consistent field calculations*, *Macromolecules* **31**, 8323 (1998).
145. LIDE, D., *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 86ed., CRC press, (2005-2006).
146. ARIAS, A.C.; MACKENZIE, J.D.; STEVENSON, R.; HALLS, J.J.M.; INBASEKARAN, M.; WOO, E.P.; RICHARDS, D.; FRIEND, R.H., *Photovoltaic performance and morphology of polyfluorene blends: a combined microscopic and photovoltaic investigation*, *Macromolecules* **34**, 6005 (2001).
147. HIGGINS, A.M.; MARTIN, S.J.; THOMPSON, R.L.; CHAPPELL, J.; VOIGT, M.; LIDZEY, D.G.; JONES, R.A.L.; GEOGHEGAN, M., *Surface segregation and self-stratification in blends of spin-cast polyfluorene derivatives*, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 1319 (2005).
148. TON-THAT, C.; SHARD, A.G.; TEARE, D.O.H.; BRADLEY, R.H., *XPS and AFM surface studies of solvent-cast PS/PMMA blends*, *Polymer* **42**, 1121 (2001).
149. HERIOT, S.Y.; JONES, R.A.L., *An interfacial instability in a transient wetting layer leads to lateral phase separation in thin spin-cast polymer-blend films*, *Nature Mater.* **4**, 782 (2005).
150. DE GENNES, P.G., *Instabilities during the evaporation of a film: non-glassy polymer + volatile solvent*, *Eur. Phys. J. E* **6**, 421 (2001).
151. BIRNIE III, DP., *Rational solvent selection strategies to combat striation formation during spin coating of thin films*, *J. Mater. Res.* **16**, 1145 (2001).
152. SNAITH, H.J.; GREENHAM, N.C.; FRIEND, R.H., *The origin of collected charge and open-circuit voltage in blended polyfluorene photovoltaic devices*, *Adv. Mater.* **16**, 1640 (2004).
153. ALAM, M.M.; JENEKHE, S.A., *Efficient solar cells from layered nanostructures of donor and acceptor conjugated polymers*, *Chem. Mater.* **16**, 4647 (2004).

154. MARKOV, D.E.; TANASE, C.; BLOM, P.W.M.; WILDEMAN, J., *Simultaneous enhancement of charge transport and exciton diffusion in poly(p-phenylene vinylene) derivatives*, Phys. Rev. B **72**, 045217 (2005).
155. HAYASHI, Y.; YAMADA, I.; TAKAGI, S.; TAKASU, A.; SOGA, T.; JIMBO, T., *Influence of structure and C₆₀ composition on properties of blends and bilayers of organic donor-acceptor polymer/C₆₀ photovoltaic devices*, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **44**, 1296 (2005).
156. KREBS, F.C.; CARLE, J.E.; CRUYS-BAGGER, N.; ANDERSEN, M.; LILLIEDAL, M.R.; HAMMOND, M.A.; HVIDT, S., *Lifetimes of organic photovoltaics: photochemistry, atmosphere effects and barrier layers in ITO-MEHPV:PCBM-aluminium devices*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **86**, 499 (2005).
157. FUJII, A.; MIZUKAMI, H.; UMEDA, T.; SHIRAKAWA, T.; HASHIMOTO, Y.; YOSHINO, K., *Solvent dependence of interpenetrating interface formation in organic photovoltaic cells with heterojunction of conducting polymer and C₆₀*, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **43**, 8312 (2004).
158. SARICIFTCI, N.S.; BRAUN, D.; ZHANG, C.; SRDANOV, V.I.; HEEGER, A.J.; STUCKY, G.; WUDL, F., *Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: diodes, photodiodes, and photovoltaic cells*, Appl. Phys. Lett. **62**, 585 (1993).
159. DREES, M.; DAVIS, R.M.; HEFLIN, J. R., *Thickness dependence, in situ measurements, and morphology of thermally controlled interdiffusion in polymer-C₆₀ photovoltaic devices*, Phys. Rev. B **69**, 165320 (2004).
160. GLEDHILL, S.E.; SCOTT, B.; GREGG, B.A., *Organic and nano-structured composite photovoltaics: an overview*, J. Mater. Res. **20**, 3167 (2005).
161. GAO, J.; HIDE, F.; WANG, H., *Efficient photodetectors and photovoltaic cells from composites of fullerenes and conjugated polymers: photoinduced electron transfer*, Synth. Met. **84**, 979 (1997).
162. HOPPE, H.; SARICIFTCI, N.S., *Organic solar cells: An overview*, J. Mater. Res. **19**, 1924 (2004).

163. GEENS, W.; SHAHEEN, S.E.; WESSLING, B.; BRABEC, C.J.; POORTMANS, J.; SARICIFTCI, N.S., *Dependence of field-effect hole mobility of PPV-based polymer films on the spin-casting solvent*, Org. Electronics **3**, 105 (2002).
164. NOVIKOV, S.V., *Rough electrode surface: effect on charge carrier injection and transport in organic devices*, Macromol. Symp. **212**, 191 (2004).
165. TUTIS, E.; BERNER, D.; ZUPPIROLI, L., *The mechanism of lifetime extension due to CuPc injection layer in organic light-emitting diodes*, Proc. of SPIE **5464**, 330 (2004).
166. OHNO, T.R.; CHEN, Y.; HARVEY, S.E.; KROLL, G.H.; WEAVER, J.H.; HAUFLER, R.E.; SMALLEY, R.E., *C₆₀ bonding and energy-level alignment on metal and semiconductor surfaces*, Phys. Rev. B **44**, 13747 (1991).
167. DAVENAS, J.; ALCOUFFE, P.; LTAIEF, A.; BOUAZIZI, A., *Influence of the Nanoscale Morphology on the Photovoltaic Properties of Fullerene/MEH-PPV Composites*, Macromol. Symp. **233**, 203 (2006).
168. KOVACS, A.; WOJNAROVITS, K.; KURUCZ, C.; AL-SHEIKHLY, M.; MCLAUGHLIN, W.L., *Large scale dosimetry using dilute methylene blue dye in aqueous solutions*. Radiat. Phys.Chem. **52** (1–6), 539 (1998).
169. SUZUKI, N.; NAGAI, T.; HOTTA, H.; WASHINO, M., *The radiation induced degradation of azo dyes in aqueous solutions*. Int. J. Appl. Radiat. Isotopes **26**, 726 (1975).
170. ABDEL-REHIM, F.; EID, S.A.; SOUKA, N.; MCLAUGHLIN, W.L., *Radiolysis of bromophenol blue in aqueous solutions*. Radiat. Phys. Chem. **27** (3), 211 (1986).
171. SALIH, F.M.; PILLAY, A.E., *A new biochemical radiation dosimeter*, J. Radioanal. Nucl. Chem. **264** (3), 561 (2005).
172. CLARK, G.L.; BIERSTEDT, P.E., *X-ray dosimetry by radiolysis of some organic solutions 1 -dithizone and methyl yellow solutions*. Radiat. Res. **2**, 199 (1955).

173. HASANY, S.M.; RAUF, M.A.; REHMAN, H., *Gamma-radiolysis of morin*, J. Radioan. Nucl. Chem. Lett. **153** (1), 5 (1991).
174. BARAKAT, M.F.; EL-SALAMAWY, K.; EL-BANNA, M.; ABDEL-HAMID, M.; ABDEL-REHIM TAHA, A., *Radiation effects on some dyes in non-aqueous solvents and in some polymeric films*, Radiat. Phys. Chem. **61**, 129 (2001).
175. ZUCHOWSKA, D.; ZAGÓRSKI, Z.P.; PRZYBYTNIAK, G.K.; RAFALSKI, A., *Influence of butadiene/styrene copolymers on the stabilization of polypropylene in electron beam irradiation*. Int. J. Polymeric Materials, **52** (4), 335 (2003).
176. LEE, K.W.; MO, K.H.; JANG, J.W.; LEE, C.E., *Photoluminescence Study of the Proton-Irradiated MEH-PPV Conjugated Polymer*, J. Korean Phys. Soc. **47** (1), 130 (2005).
177. SAGERT, N.H.; MACFARLANE, R.; KREMERS, W., *Gamma-radiolysis of toluene and deuterated toluenes .I. isotopic exchange*, Radiat. Phys. Chem. **38** (4), 407 (1991).
178. <http://www.sigma-aldrich.com.br/>
179. MARTINEZ-PARDO, MA. E.; VERA-GRAZIANO, R., *Gamma Radiation Induced Crosslinking of Polyethylene/Ethylene-Vinylacetate Blends*, Radiat. Phys. Chem. **45** (I), 93 (1995).
180. KHAIRUTDINOV, R.F.; SERPONE, N., *Photophysics of Cyanine Dyes: Subnanosecond Relaxation Dynamics in Monomers, Dimers, and H- and J-Aggregates in Solution*, J. Phys. Chem. B **101**, 2602 (1997).
181. ZAGÓRSKI, Z.P., *Modification, degradation and stabilization of polymers in view of the classification of radiation spurs*, Radiat. Phys. Chem. **63**, 9 (2002).
182. SUGAI, S., *Effects of ionizing radiations on synthetic polymer solutions*, J. Phys. Soc. Jpn **14** (11), 1573 (1959).
183. LIU, J.; SHI, Y.; YANG, Y., *Improving the performance of polymer light-emitting diodes using polymer solid solutions*, Appl. Phys. Lett. **79** (5), 578 (2001).

Apêndice

Currículo resumido do autor

Fernando Araújo de Castro concluiu a graduação e o mestrado em Física Aplicada pelo Instituto de Física de São Carlos – SP, Universidade de São Paulo. Ingressou no programa de pós-graduação da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto em 2004 e durante o doutorado realizou um estágio de 19 meses no Swiss Federal Institute for Material Testing and Research, na Suíça. Publicou 23 resumos e 2 trabalhos completos (com *peer-review*) em anais de congressos. Tem 11 artigos publicados ou aceitos para publicação. Participou de 22 eventos nacionais e internacionais e recebeu prêmio de menção honrosa pelo seu trabalho de iniciação científica. Trabalha na área de física aplicada, com foco em dispositivos utilizando semicondutores orgânicos e foi revisor de um artigo para a *Applied Physics Letters*.

Lista de artigos publicados ou em redação

1. BORIN, J.; CASTRO, F.A.; CAETANO, M.; GRAEFF, C.F.O., *Irradiation of MEH-PPV solutions in alkyl halide guaranteeing solvents*, em redação.
2. CASTRO, F.A.; BENMANSOUR, H. GRAEFF, C.F.O.; NÜESCH, F.; HANY, R., *Analysis of electron and hole transfer in semiconducting polymer/low bandgap dye blends for photovoltaic applications by fluorescence spectroscopy*, em fase final de redação.

3. GOMEZ-LUNA, J.A.; CASTRO, F.A.; NÜESCH, F.; ZUPPIROLI, L.; GRAEFF, C.F.O., *Dye doping influence on spin dependent exciton formation by electrically detected magnetic resonance*, submetido para o Brazilian Journal of Physics.
4. CASTRO, F.A.; GRAEFF, C.F.O., *Electrically detected and conventional magnetic resonance investigation of surface and bulk states in polyaniline thin films*, Journal of Applied Physics **101**, 083903 (2007).
5. CASTRO, F.A.; GRAEFF, C.F.O.; HEIER, J.; HANY, R., *Interface Morphology Snapshots of Vertically Segregated Thin Films of Semiconducting Polymer / Polystyrene Blends*, Polymer **48** (8), 2380 (2007).
6. CASTRO, F.A.; SILVA, G.B.; NUESCH, F.; ZUPPIROLI, L.; GRAEFF, C.F.O., *Influence of doping on spin-dependent exciton formation in Alq3 based OLEDs*, Organic Electronics **8**, 249 (2007).
7. CASTRO, F.A.; BENMANSOUR, H.; GRAEFF, C.F.O.; NUESCH, F.; TUTIS, E., *Nanostructured Organic Layers via Polymer Demixing for Interface-Enhanced Photovoltaic Cells*, Chemistry of Materials **18** (23), 5504 (2006).
8. CASTRO, F.A.; FAES, A.; GEIGER, T.; GRAEFF, C.F.O.; NAGEL, M.; NUESCH, F.; HANY, R., *On the use of cyanine dyes as low-bandgap materials in bulk heterojunction photovoltaic devices*, Synthetic Metals **156**, 973 (2006).
9. CASTRO, F.A.; BUENO, P.R.; GRAEFF, C.F.O.; SANTOS, L.F.; FARIA, R.M.; NUESCH, F.; ZUPPIROLI, L., *Crossover from capacitive to pseudoinductive charge-relaxation in organic/polymeric light-emitting diodes*, Applied Physics Letters **87**, 013505 (2005).
10. CASTRO, F.A.; SILVA, G.B.; SANTOS, L.F.; FARIA, R.M.; NUESCH, F.; ZUPPIROLI, L.; GRAEFF, C.F.O., *Electrically detected magnetic resonance of organic and polymeric light emitting diodes*, Journal of Non-Crystalline Solids, **338**, 622 (2004).

11. CASTRO, F.A.; MARLETTA, A.; FARIA, R.M.; GUIMARÃES, F.E.G., *Optical properties of self-assembled poly(p-phenylene vinylene) converted at low temperatures*, Molecular Crystals and Liquid Crystals **374**, 421 (2002).
12. CASTRO, F.A.; MARLETTA, A.; GUIMARÃES, F.E.G., *Heteroestruturas orgânicas emissoras de luz preparadas pela técnica de automontados*, Ciência & Engenharia **11** (1), 75 (2002).
13. MARLETTA, A.; CASTRO, F.A.; BORGES, C.A.M. ; OLIVEIRA JR, O.N.; FARIA, R.M.; GUIMARÃES, F.E.G., *Enhanced Optical Properties of Layer-by-Layer Films of Poly(p-phenylenevinylene) Alternated With a Long Chain Counterion and Converted at low Temperatures*, Macromolecules **35** (24), 9105 (2002).
14. MARLETTA, A.; CASTRO, F.A.; GONÇALVES, D.; RAPOSO, M.; OLIVEIRA JR, O.N.; FARIA, R.M.; GUIMARÃES, F.E.G., *Self-assembly of poly(p-phenylene vinylene) using a long chain counter-ion: a new process for the fabrication of heterostructures*, Synthetic Metals **121**, 1447 (2001).

1 POPE, M.; KALLMANN, H. P.; MAGNATE, P., *Electroluminescence in organic crystals*, J. Chem. Phys. **38**, 2042 (1963).

² HELFRICH, W.; SCHNEIDE, W.G., *Recombination radiation in anthracene crystals*, Phys. Rev. Lett. **14**, 229 (1965).

³ CHIANG, C.K.; PARK, Y.W.; HEEGER, A.J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A.G., *Conducting Polymers - Halogen Doped Polyacetylene*, J. Chem. Phys., **69** (11), 5098 (1978).

4 TANG, C.W.; VANSLYKE, S.A., *Organic electroluminescent diodes*, Appl. Phys. Lett. **51**(12), 913 (1987).

5 TANG, C.W. *Two-layer organic photovoltaic cell*, Appl. Phys. Lett. **48**, 183 (1986).

6 BURROUGHES, J.H.; BRADLEY, D.D.C.; BROWN, A.R.; MARKS, R.N.; MACKAY, K.; FRIEND, R.H.; BURNS, P.L.; HOLMES, A.B., *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*, Nature **347**, 539 (1990).

7 PEUMANS, P.; YAKIMOV, A.; FORREST, S.R., *Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells*, J. Appl. Phys. **93** (7), 3693 (2003).

8 DIMITRAKOPOULOS, C.D.; MASCARO, D.J., *Organic thin-film transistors: A review of recent advances*, IBM J. Res. & Dev. **45** (1), 11 (2001).

9 MALHOTRA, B.D.; CHAUBEY, A.; SINGH, S.P., *Prospects of conducting polymers in biosensors*, Analytica Chimica Acta **578**, 59 (2006).

10 A empresa Konarka produz células solares orgânicas flexíveis em processo roll-to-roll, www.konarka.com

11 ADHIKARI, B.; MAJUMDAR, S., *Polymers in sensor applications*, Prog. Polym. Sci. **29**, 699 (2004).

12 SHAHEEN, S.E.; GINLEY, D.S.; JABBOUR, G.E., *Organic-based photovoltaics: Toward low-cost power generation*, MRS Bulletin **30** (1), 10 (2005).

13 <http://www.solarserver.de>

-
- ¹⁴ LI, G.; SHROTRIYA, V.; HUANG, J.; YAO, Y.; MORIARTY, T.; EMERY, K.; YANG, Y., *High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends*, Nature Mater. **4**, 864 (2005).
- ¹⁵ HOOPE, H.; SARICIFTCI, N.S., *Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*, J. Mater. Chem. **16**, 45 (2006).
- ¹⁶ CHANINYC, M.L.; LOO, Y.-L., *Semiconducting polymers for thin-film electronics*, J. Macromol. Sci. – Pol. R. **46**, 1 (2006).
- ¹⁷ COAKLEY, K.M.; McGEHEE, M.D., *Conjugated polymer photovoltaic cells*, Chem. Mater. **16**, 4533 (2004).
- ¹⁸ GRAHAM, S.C.; FRIEND, R.H.; FUNG, S.; MORATTI, S.C., *The effect of X-ray irradiation on poly(p-phenylene vinylene) and derivatives*, Synth. Metals **84**, 903 (1997).
- ¹⁹ CIK, G.; LESNY J.; SERSEN F.; BARTUS J.; PECNIKOVÁ, R., *Influence of γ -radiation on iodine-doped poly(3-pentylthiophene)*, J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. **165**, 27 (1992).
- ²⁰ WOLSZCZAK, M.; KROH, J.; ABDEL-HAMID, M.M., *Some Aspects of the Radiation Processing of Conducting Polymers*, Radiat. Phys. Chem. **45** (I), 71 (1995).
- ²¹ SILVA, E.A.B.; BORIN, J.F.; NICOLUCCI, P.; GRAEFF, C.F.O.; GHILARDI NETTO T.; BIANCHI, R.F., *Low dose ionizing radiation detection using conjugated polymers*, Appl. Phys. Lett. **86**, 131902 (2005)
- ²² GREENHAM, N.C.; FRIEND, R.H., *Semiconductor device physics of conjugated polymers*, Sol. Stat. Phys. **49**, 1 (1995).
- ²³ ALONSO, M.; FINN, E. Fundamental University Physics: Volume III Quantum and Statistical Physics. Addison-Weley Publishing Company. 1968.
- ²⁴ CASTRO, F.A., *Estudo de processos de transporte eletrônico em dispositivos a base de semicondutores orgânicos*, Dissertação de Mestrado – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (2004).

-
- 25 BORGES, C.A.M., *Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz*, Dissertação de Mestrado – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (2001).
- 26 LIM, S.H.; BJORKLUND, T.G.; BARDEEN, C.J., *Temperature-dependent exciton dynamics in poly(p-phenylene vinylene) measured by femtosecond transient spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **342**, 555 (2001).
- 27 TIKHOPLAV, R.K.; HESS, B.C., *Effect of pressure on photoluminescence and optical absorption in MEH-PPV*, Synth. Met. **101**, 236 (1999).
- 28 MARLETTA, A., *Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz*, Tese de doutorado – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (2001).
- 29 OBERSKI, J.M.; GREINER, A.; BASSLER, H., *Absorption-spectra of the anions of phenylenevinylene oligomers and polymer*, Chem. Phys. Lett. **184**, 391 (1991).
- 30 CHANG, R.; HSU, J.H.; FANN, W.S.; LIANG, K.K.; CHANG, C.H.; HAYASHI, M.; YU, Y.; LIN, S.H.; CHANG, E.C.; CHUANG, K.R.; CHEN, S.A., *Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution*, Chem. Phys. Lett. **317**, 142 (2000).
- 31 MARLETTA, A.; CASTRO, F.A.; BORGES, C.A.M.; OLIVEIRA JR., O.N.; FARIA, R.M.; GUIMARAES, F.E.G., *Enhanced optical properties of layer-by-layer films of poly(p-phenylenevinylene) alternated with a long chain conterion and converted at low temperatures*, Macromolecules **35**, 9105 (2002).
- 32 DE OLIVEIRA, H.P.M.; COSSIELLO, R.F.; ATVARS, T.D.Z.; AKCELRUD, L., *Dispositivos poliméricos eletroluminescentes*, Quim. Nova **29** (2), 277 (2006).
- 33 ATKINS, P.W.; FRIEDMAN, R.S., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, New York, 1997.
- 34 BLATCHFORD, J.W.; JESSEN, S.W.; LIN, L.B.; GUSTAFSON, T.L.; FU, D.K.; WANG, H.L.; SWAGER, T.M.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J., *Photoluminescence in pyridine-based polymers: Role of aggregates*, Phys. Rev. B **54**, 9180 (1996).

-
- 35 HAGLER, T.W.; PAKBAZ, K.; HEEGER, A.J., *Polarized-electroabsorption spectroscopy of a soluble derivative of poly(p-phenylenevinylene) oriented by gel processing in polyethylene - polarization anisotropy, the off-axis dipole-moment, and excited-state delocalization* Phys. Rev. B **49**, 10968 (1994).
- 36 SCHÖN, J. H.; KLOC, C.; BATLOGG, B., *Fractional Quantum Hall Effect in Organic Molecular Semiconductors*, *Science* **288**, 2338 (2000).
- 37 BARASHKOV, N. N.; GUNDER, O. A., *Fluorescent Polymers*, Ellis Horwood:New York, 1994.
- 38 GUHA, S.; RICE, J.D.; YAU, Y.T.; MARTIN, C.M.; CHANDRASEKHAR, M.;CHANDRASEKHAR, H.R.; GUENTNER, R.; FREITAS, P.S.; UCHERF, U., *Temperature-dependent photoluminescence of organic semiconductors with varying backbone conformation*, Phys. Rev.B **67**, 125204 (2002).
- 39 PHILLIPS, D., *Polymers Photophysics: Luminescence, energy migration and molecular motion in synthetic polymers*, Cambridge, University Press, 1985.
- 40 GUILLET, J. *Polymer photophysics and photochemistry*, Cambridge University Press, 1987.
- 41 BALDO, M., *The electronic and optical properties of amorphous organic semiconductors*, PhD Thesis – Department of Electrical Engineering – Princeton University (2001).
- 42 CLOSS, G.L.; JOHNSON, M.D.; MILLER, J.R.; PIOTROWIAK, P., *A connection between intramolecular long-range electron, hole, and triplet energy transfers*, J Am Chem Soc **111**, 3751 (1989).
- 43 HOLSTEIN, T., *Studies of polaron motion:Part I. The molecular-crystal model*, Ann. Phys. **8**, 325 (1959).
- 44 HOLSTEIN, T., *Studies of polaron motion:Part II. The “small” polaron*, Ann. Phys. **8**, 343 (1959).
- 45 MARCUS, R.A, *On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer*, J. Chem. Phys. **24**, 966 (1955).

-
- 46 SCHARBER, M.C.; MÜHLBACHER, D.; KOOPE, M.; DENK, P.; WALDAUF, C.; HEEGER, A.J.; BRABEC, C., *Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells – towards 10% energy-conversion efficiency*, Adv. Mater. **18**, 789 (2006).
- 47 FÖRSTER, T., *Transfer mechanisms of electronic excitation*, Discuss. Faraday Soc. **27**, 7 (1959).
- 48 DEXTER, D.L., *A theory of sensitized luminescence in solids*, J. Chem. Phys. **21**, 836 (1953).
- 49 SON, S.; DODABALAPUR, A.; LOVINGER, A.J.; GALVIN, M.E., *Luminescence enhancement by the introduction of disorder into poly(p-phenylene vinylene)*, Science **269**, 376 (1995).
- ⁵⁰ UTRACKI, L.A., *Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology*, Hanser, New York (1989).
- ⁵¹ SPERLING, L.H., *Introduction to physical polymer science* 2ed., John Wiley & Sons (1986).
- ⁵² DOI, M., *Introduction to polymer physics*, Clarendon Press – Oxford (1996).
- ⁵³ SUN, S.F., *Physical chemistry of macromolecules: basic principles and issues* 2ed., John Wiley & Sons (2004).
- ⁵⁴ DALNOKI-VERESS, K.; FORREST J.A.; STEVENS, J.R.; DUTCHER, J.R., *Phase separation morphology of thin films of polystyrene/polyisoprene blends*, J. Polym. Sci. B **34**, 3017 (1996).
- ⁵⁵ GEOGHEGAN, M.; JONES, R.A.L.; CLOUGH, A.S., *Surface directed spinodal decomposition in a partially miscible polymer blend*, J. Chem. Phys. **103** (7), 2719 (1995).
- ⁵⁶ BECQUEREL, A.E., *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires*, Comptes Rendus **9**, 561 (1839).
- ⁵⁷ KEARNS, D.R.; CALVIN, M., *Photovoltaic Effect and Photoconductivity in Laminated Organic Systems*, J. Chem. Phys **29**, 950 (1958)
- ⁵⁸ http://inventors.about.com/od/timelines/a/Photovoltaics_2.htm
- ⁵⁹ <http://www.pvresources.com/en/history.php>

⁶⁰ <http://www.solarbuzz.com/>

⁶¹ ALSEMA, E.A.; WILD-SCHOLTEN, M.J. DE; FTHENAKIS, V.M., *Environmental impacts of PV electricity generation - a critical comparison of energy supply options*, 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Dresden, Germany, (2006). <http://www.ecn.nl/publicaties/default.aspx?nr=ECN-RX-06-016>

⁶² CORKISH, R., *Can Solar Cells Ever Recapture the Energy Invested in their Manufacture?*, Solar Progress **18** (2) 16 (1997).

⁶³ Site do National Renewable Energy Laboratory dos Estados Unidos, www.nrel.gov

⁶⁴ <http://www.solarserver.de/wissen/photovoltaik-e.html>

⁶⁵ BRABEC, C.J.; SARICIFTCI, N.S.; HUMMELEN, J.C., *Plastic solar cells*, Adv. Funct. Mater. **11** (1), 15 (2001).

⁶⁶ O'REGAN, B.; GRAETZEL, M., *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*, Nature, **353** (24), 737 (1991).

⁶⁷ NAZEERUDDIN, Md.K.; BESSHO, T.; LE CEVEY; ITO, S.; KLEIN, C.; DE ANGELIS, F.; FANTACCI, S.; COMTE, P.; LISKA, P.; IMAI, H.; GRAETZEL, M., *A high molar extinction coefficient charge transfer sensitizer and its application in dye-sensitized solar cell*, J Photochem. Photobio. A, **185** (2-3), 331 (2007).

⁶⁸ NELSON, J., *Organic photovoltaic films*, Curr. Opin. Solid St. Mater. Sci. **6**, 87 (2002).

⁶⁹ <http://www.globalphotonic.com/>

⁷⁰ KAMPAS, F.J.; GOUTERMAN, M., *Porphyrin Films. 3. Photovoltaic properties of octaethylporphine and tetraphenylporphine*, J. Phys. Chem. **81**, 690 (1977).

⁷¹ YU, G.; GAO, J.; HUMMELEN, J.C.; WUDL, F.; HEEGER, A.J., *Polymer photovoltaic cells : enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunction*, Science **270**, 1789-1791 (1995).

⁷² XUE, J.G.; RAND, B.P.; UCHIDA, S.; FORREST, S.R., *A Hybrid Planar-Mixed Molecular Heterojunction Photovoltaic Cell*, Adv. Mater. **17** (1), 66 (2005).

-
- ⁷³ ZHANG, F.; PERZON, E.; WANG, X.; MAMMO, W.; ANDERSSON, M.R.; INGANÄS, O., *Polymer solar cells based on a low-bandgap fluorene copolymer and fullerene derivative with photocurrent extended to 850 nm*, Adv. Funct. Mater. **15**, 745 (2005).
- ⁷⁴ WANG, X.; PERZON, E.; MAMMO, W.; OSWALD, F.; ADMASSIE, S.; PERSSON, N.-K.; LANGA, F.; ANDERSSON, M.R.; INGANÄS, O., *Polymer solar cells with low-bandgap polymers blended with C70-derivative give photocurrent at 1 μ m*, Thin Solid Films **511-512**, 576 (2006).
- ⁷⁵ MENG, F.; HUA, J.; CHEN, K.; TIAN, H.; ZUPPIROLI, L.; NÜESCH, F., *Cyanine-fullerene dyad for application in broad spectral response photovoltaic devices*, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. **5938**, 593814 (2005).
- ⁷⁶ WADELL, A.L.; FORREST, S.R., *High power organic solar cells from efficient utilization of near-infrared solar energy*, Green Power, www.greenpowermagazine.com
- ⁷⁷ SOUKA, N., FARAG, A.N., *Dosimetric studies based on radiation induced bleaching of sudan red and sudan blue dyes in organic solutions*, Int. J. Appl. Radiat. Isotopes **41** (8), 739 (1990).
- ⁷⁸ <http://www.abcdasaude.com.br/artigo.php?456>
- ⁷⁹ www.uvminerals.org
- ⁸⁰ MATTHEWS, J.C.; URY, M.G.; WOOD, C.H.; GREENBLATT, M., *Method and apparatus for performing deep UV photolithography*, US-Patent N. **4532427** (1982).
- ⁸¹ GIORGETTI, E.; MUNIZ-MIRANDA, M.; MARGHERI, G.; GIUSTI, A.; SOTTINI, S.; ALLOISIO, M.; CUNIBERTI, C.; DELLEPIANE, G., *UV polymerization of self-assembled monolayers of a novel diacetylene on silver: a spectroscopic analysis by surface plasmon resonance and surface enhanced Raman scattering*, Langmuir **22** (3), 1129 (2006).
- ⁸² http://www.springway.com.br/sistem_purificacao.htm
- ⁸³ <http://www.abende.org.br>

-
- ⁸⁴ CARDOSO, E.M.; ALVES, I.P.; BRAZ, C.; PESTANA, S., *Aplicações de energia Nuclear*, apostila educativa disponibilizada pela Comissão Nacional de energia Nuclear (www.cnen.gov.br).
- ⁸⁵ CHAYCHIAN, M.; AL-SHEIKHLY, M; SILVERMAN, J.; McLAUGHLIN, W.L., *The mechanisms of removal of heavy metals from water by ionizing radiation*, Radiat. Phys. Chem. **53**, 145 (1998).
- ⁸⁶ CHERVIN, C.; BOISSEAU, P. *Quality Maintenance of "ready-to-eat"shredded carrots by gamma irradiation*, J. Food Sci. **59** (2), 359 (1994).
- ⁸⁷ CUTRUBINIS, M.; CHIRITA, D.; SAVU, D; SECU, C.E.; MIHAI, R.; SECU, M.; PONTA, C., *Preliminary study on detection of irradiated foodstuffs from the Romanian market*, Radiat. Phys. Chem. (2007), doi:10.1016/j.radphyschem.2007.02.049
- ⁸⁸ KOVACS, A.; BARANYAI, M.; WOJNAROVITS, L.; MILLER, S.; MURPHY, M.; MCLAUGHLIN, W.L.; SLEZSAK, I.; KOVACS, A.I., *Applicability of the Sunna dosimeter for food irradiation control*, Radiat. Phys. Chem. **63**, 777 (2002).
- ⁸⁹ Tabela foi extraída do texto de divulgação preparado pelo pelo Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) - CNEN/MG, www.cdtm.br
- ⁹⁰ RIEL, G.K.; WINTERS, P.; PATEL, G.; PATEL, P., *Self-indicating radiation alert dosimeter (SIRAD)*, Radiat. Prot. Dosim. **120** (1–4), 259 (2006).
- ⁹¹ NGHIEP, T.D.; MINH, D.T.N.; MINH, L.V.; *Dose-response of photographic emulsions under gamma irradiation*, Int. J. Low Radiat. **3** (1), 88 (2006).
- ⁹² <http://www.dosimetry.com/prod/tld.html>
- ⁹³ http://www.toshiba-tetd.co.jp/tetd/eng/electron/e_ionization.htm
- ⁹⁴ <http://www.marketech-scintillators.com/index.html>
- ⁹⁵ JONES, A.R., *The Application of Some Direct Current Properties of Silicon Junction Detectors to γ -ray Dosimetry*, Phys. Med. Biol. **8**, 451 (1963).
- ⁹⁶ PATEL, G. N., *Personal and area self-indicating instant radiation alert dosimeter*. Patent application No. WO 2004/077097, (2004).
- ⁹⁷ LARANJEIRA, J.M.G.; KHOURY, H.J.; DE AZEVEDO, W.M.; DA SILVA JUNIOR, E.F.; DE VASCONCELOS, E.A., *Conducting polymer/silicon*

heterojunction diode for gamma radiation detection, Radiat. Prot. Dosim. **101** (1–4), 85 (2002)

⁹⁸ BORIN, J.F.; CASTRO, F.A.; CAETANO, M.; GRAEFF, C.F.O., sendo redigido.

⁹⁹ RUSS, J.C., *The image processing handbook*, 4^o ed. CRC Press, Boca Raton, USA, (2002).

¹⁰⁰ JAMES, T.H., *The Theory of the Photographic Process*, Collier Macmillan, 1977.

¹⁰¹ DAVIDENKO, N.A.; DEREVYANKO, N.A.; ISHCENKO, A.A.; KUVSHINSKY, N.G.; KULINICH, A.V.; NEILAND, O.YA.; PLOTNIECE, M.V., *Photoconductive organic materials for the near-IR radiation range*, Russ. Chem. Bulletin, Int. Ed. **53**, 1674 (2004).

¹⁰² DHAMI, S.; DE MELLO, A.J.; RUMBLES, G.; BISHOP, S.M.; PHILLIPS, D.; BEEBY, A., *Phthalocyanine fluorescence at high concentration: dimers or reabsorption effect?*, Photochem. Photobiol. **61**, 341 (1995).

¹⁰³ SLAVNOVA, T.D.; CHIBISOV, A.K.; GÖRNER, H., *Photoprocesses of thiocarbocyanine monomers, dimers, and aggregates bound to polyanions*, J. Phys. Chem. A **106**, 10985 (2002).

¹⁰⁴ KRIEG, M.; REDMOND, R.W., *Photophysical properties of 3,3'-dialkylthiocarbocyanine dyes in homogeneous solution*, Photochem. Photobiol. **57**, 472 (1993).

¹⁰⁵ SAYAMA, K.; HARA, K.; OHGA, Y.; SHINPOU, A.; SUGA, S.; ARAKAWA, H., *Significant effects of the distance between the cyanine dye skeleton and the semiconductor surface on the photoelectrochemical properties of dye-sensitized porous semiconductor electrodes*, New J. Chem. **25**, 200 (2001).

¹⁰⁶ ISHII, H.; SUGIYAMA, K.; ITO, E., *Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces*, Adv. Mater. **11**, 605 (1999).

¹⁰⁷ VEENSTRA, S.C.; JONKMAN, H.T., *Energy-Level Alignment at Metal–Organic and Organic–Organic Interfaces*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics **41**, 2549 (2003).

-
- ¹⁰⁸ PEUMANS, P.; FORREST, S.R., *Separation of geminate charge-pairs at donor-acceptor interfaces in disordered solids*, Chem. Phys. Lett. **398**, 27 (2004).
- ¹⁰⁹ ARKHIPOV, V.I.; BÄSSLER, H., *Exciton dissociation and charge photogeneration in pristine and doped conjugated polymers*, Phys. Stat. Sol. (a) **201**, 1152 (2004).
- ¹¹⁰ MOLITON, A.; NUNZI, J.-M., *How to model the behaviour of organic photovoltaic cells*, Polym. Int. **55**, 583 (2006).
- ¹¹¹ YAN, M.; ROTHBERG, L.J.; KWOCK, E.W.; MILLER, T.M., *Interchain excitations in conjugated polymers*, Phys. Rev. Lett. **75**, 1992 (1995).
- ¹¹² NGUYEN, T.-Q.; MARTINI, I.B.; LIU, J.; SCHWARTZ, B.J., *Controlling interchain interactions in conjugated polymers: the effect of chain morphology on exciton-exciton annihilation and aggregation in MEH-PPV films*, J. Phys. Chem. B **104**, 237 (2000).
- ¹¹³ CUPPOLETTI, C.M.; ROTHBERG, L.J., *Persistent photoluminescence in conjugated polymers*, Synth. Met. **139**, 867 (2003).
- ¹¹⁴ HUANG, Y.; CHENG, T.; LI, F.; LUO, C.; HUANG, C.-H., *Photophysical Studies on the Mono- and Dichromophoric Hemicyanine Dyes II. Solvent Effects and Dynamic Fluorescence Spectra Study in Chloroform and in LB Films*, J. Phys. Chem. B **106**, 10031 (2002).
- ¹¹⁵ MISHRA, A.; HARAM, N.S., *New push-pull type dendritic stilbazolium dyes: synthesis, photophysical and electrochemical investigation*, Dyes and Pigments **63**, 191 (2004).
- ¹¹⁶ CHEN, X.; GUO, J.; PENG, X.; GUO, M.; XU, Y.; SHI, L.; LIANG, C.; WANG, L.; GAO, Y.; SUN, S.; CAI, S., *Novel cyanine dyes with different methine chains as sensitizers for nanocrystalline solar cell*, J. Photochem. Photobio. A **171**, 231 (2005).
- ¹¹⁷ GILBERT, A.; BAGGOT, J., *Essentials of molecular photochemistry*, Blackwell Scientific Publications, 1991.
- ¹¹⁸ MARKOV, D.E.; AMSTERDAM, E.; BLOM, P.W.M.; SIEVAL, A.B.; HUMMELEN, J.C., *Accurate measurement of the exciton diffusion length in a*

conjugated polymer using a heterostructure with a side-chain cross-linked fullerene layer, J. Phys. Chem. A **109**, 5266 (2005).

¹¹⁹ RAMOS, A.M.; BECKERS, E.H.A.; OFFERMANS, T.; MESKERS, S.C.J.; JANSSEN, R.A.J., *Photoinduced multistep electron transfer in an oligoaniline-oligo(p-phenylene vinylene)-perylene diimide molecular array*, J. Phys. Chem. A **108**, 8201 (2004).

¹²⁰ MIHAILETCHI, V.D.; BLOM, P.W.M.; HUMMELEN, J.C.; RISPENS, M.T., *Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells*, J. Appl. Phys. **94**, 6849 (2003).

¹²¹ GADISA, A.; SVENSSON, M.; ANDERSSON, M.R.; INGANÄS, O., *Correlation between oxidation potential and open-circuit voltage of composite solar cells based on blends of polythiophenes/fullerene derivative*, Appl. Phys. Lett. **84**, 1609 (2004).

¹²² VELDMAN, D.; BASTIAANSEN, J.J.A.M.; LANGEVELD-VOSS, B.M.W.; SWEELSEN, J.; KOETSE, M.M.; MESKERS, S.C.J.; JANSSEN, R.A.J., *Photoinduced charge and energy transfer in dye-doped conjugated polymers*, Thin Solid Films **511-512**, 581 (2006).

¹²³ MENG, F.; CHEN, KC.; TIAN, H.; ZUPPIROLI, L.; NÜESCH, F., *Cyanine dye acting both as donor and acceptor in heterojunction photovoltaic devices*, Appl. Phys. Lett. **82**, 3788 (2003).

¹²⁴ <http://optoelectronics.perkinelmer.com>

¹²⁵ CASTRO, F.A.; BENMANSOUR H.; GRAEFF, C.F.O.; NÜESCH, F.; TUTIS, E.; HANY, R., *Nanostructured organic layers via polymer demixing for interface-enhanced photovoltaic cells*, Chem. Mater. **18** (23), 5504 (2007).

¹²⁶ CASTRO, F.A.; GRAEFF, C.F.O.; HEIER, J.; HANY, R., *Interface Morphology Snapshots of Vertically Segregated Thin Films of Semiconducting Polymer / Polystyrene Blends*, Polymer **48** (8), 2380 (2007).

¹²⁷ CASTRO, F.A.; FAES, A.; GEIGER, T.; NAGEL, M.; GRAEFF, C.F.O.; NÜESCH, F.; HANY, R., *On the use of cyanine dyes as low-bandgap materials in bulk heterojunction photovoltaic devices*, Synth. Met. **156** (14-15), 973 (2006).

-
- ¹²⁸ ARIAS, A.C.; CORCORAN, N.; BANACH, M.; FRIEND, R.H.; MACKENZIE, J.D.; HUCK, W. T.S., *Vertically segregated polymer-blend photovoltaic thin-film structures through surface-mediated solution processing*, Appl. Phys. Lett. **80**, 1695 (2002).
- ¹²⁹ SNAITH, H.J.; FRIEND, R.H., *Morphological dependence of charge generation and transport in blended polyfluorene photovoltaic devices*, Thin Solid Films **451-452**, 567 (2004).
- ¹³⁰ IYENGAR, N.A.; HARRISON, B.; DURAN, R.S.; SCHANZE, K.S.; REYNOLDS, J.R., *Morphology evolution in nanoscale light-emitting domains in MEH-PPV/PMMA blends*, Macromolecules **36**, 8978 (2003).
- ¹³¹ HALLS, J.J.M.; ARIAS, A.C.; MACKENZIE, J.D.; WU, W.; INBASEKARAN, M.; WOO, E.P.; FRIEND, R.H., *Photodiodes based on polyfluorene composites: Influence of morphology*, Adv. Mater. **12**, 498 (2000).
- ¹³² WALHEIM, S.; BÖLTAU, M.; MLYNEK, J.; KRAUSCH, G.; STEINER, U., *Structure formation via polymer demixing in spin-cast films*, Macromolecules **30**, 4995 (1997).
- ¹³³ SPRENGER, M.; WALHEIM, S.; BUDKOWSKI, A.; STEINER, U., *Hierarchical structure formation in binary and ternary polymer blends*, Interface Sci. **11**, 225 (2003).
- ¹³⁴ WALHEIM, S.; RAMSTEIN, M.; STEINER, U., *Morphologies in ternary polymer blends after spin-coating*, Langmuir **15**, 4828 (1999).
- ¹³⁵ MÜLLER, M., *Interplay between wetting and miscibility in thin binary polymer films*, Comput. Phys. Commun. **147**, 292 (2002).
- ¹³⁶ HILDEBRAND, J.H.; WOOD, S.E., *The Derivation of Equations for Regular Solutions*, J. Chem. Phys. **1**, 817 (1933).
- ¹³⁷ CHOU, H.L.; LIN, K.F.; WANG, D.C., *Miscibility and luminescence properties of MEH-PPV/DPO-PPV polyblends*, J. Polym. Res. **13**, 79 (2006).
- ¹³⁸ COSSIELLO, R.F.; AKCELRUD, L.; ATVARIS, T.D.Z., *Solvent and molecular weight effects on fluorescence emission of MEH-PPV*, J. Brazil. Chem. Soc. **16**, 74 (2005).

-
- ¹³⁹ BARTON, A.F.M., *Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*, Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc., 1983.
- ¹⁴⁰ JUKES, P.C.; HERIOT, S.Y.; SHARP, J.S.; JONES, R.A.L., *Time-resolved light scattering studies of phase separation in thin film semiconducting polymer blends during spin-coating*, *Macromolecules* **38**, 2030 (2005).
- ¹⁴¹ MÜLLER-BUSCHBAUM, P.; BAUER, E.; WUNNICKE, O.; STAMM, M., *The control of thin film morphology by the interplay of dewetting, phase separation and microphase separation*, *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**;17:S363.
- ¹⁴² CABRAL, J.T.; HIGGINGS, J.S.; McLEISH, T.C.B.; STRAUSSER, S.; MAGONOV, S.N., *Bulk spinodal decomposition studied by atomic force microscopy and light scattering*, *Macromolecules* **34**, 3748 (2001).
- ¹⁴³ BINDER, K., *Collective diffusion, nucleation, and spinodal decomposition in polymer mixtures*, *J. Chem. Phys.* **79**, 6387 (1983).
- ¹⁴⁴ MÜLLER, M.; BINDER, K., *Wetting and capillary condensation in symmetric polymer blends: a comparison between Monte Carlo simulations and self-consistent field calculations*, *Macromolecules* **31**, 8323 (1998).
- ¹⁴⁵ LIDE, D., *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 86ed., CRC press, (2005-2006).
- ¹⁴⁶ ARIAS, A.C.; MACKENZIE, J.D.; STEVENSON, R.; HALLS, J.J.M.; INBASEKARAN, M.; WOO, E.P.; RICHARDS, D.; FRIEND, R.H., *Photovoltaic performance and morphology of polyfluorene blends: a combined microscopic and photovoltaic investigation*, *Macromolecules* **34**, 6005 (2001).
- ¹⁴⁷ HIGGINS, A.M.; MARTIN, S.J.; THOMPSON, R.L.; CHAPPELL, J.; VOIGT, M.; LIDZEY, D.G.; JONES, R.A.L.; GEOGHEGAN, M., *Surface segregation and self-stratification in blends of spin-cast polyfluorene derivatives*, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 1319 (2005).
- ¹⁴⁸ TON-THAT, C.; SHARD, A.G.; TEARE, D.O.H.; BRADLEY, R.H., *XPS and AFM surface studies of solvent-cast PS/PMMA blends*, *Polymer* **42**, 1121 (2001).

-
- ¹⁴⁹ HERIOT, S.Y.; JONES, R.A.L., *An interfacial instability in a transient wetting layer leads to lateral phase separation in thin spin-cast polymer-blend films*, Nature Mater. **4**, 782 (2005).
- ¹⁵⁰ DE GENNES, P.G., *Instabilities during the evaporation of a film: non-glassy polymer + volatile solvent*, Eur. Phys. J. E **6**, 421 (2001).
- ¹⁵¹ BIRNIE III, DP., *Rational solvent selection strategies to combat striation formation during spin coating of thin films*, J. Mater. Res. **16**, 1145 (2001).
- ¹⁵² SNAITH, H.J.; GREENHAM, N.C.; FRIEND, R.H., *The origin of collected charge and open-circuit voltage in blended polyfluorene photovoltaic devices*, Adv. Mater. **16**, 1640 (2004).
- ¹⁵³ ALAM, M.M.; JENEKHE, S.A., *Efficient solar cells from layered nanostructures of donor and acceptor conjugated polymers*, Chem. Mater. **16**, 4647 (2004).
- ¹⁵⁴ MARKOV, D.E.; TANASE, C.; BLOM, P.W.M.; WILDEMAN, J., *Simultaneous enhancement of charge transport and exciton diffusion in poly(p-phenylene vinylene) derivatives*, Phys. Rev. B **72**, 045217 (2005).
- ¹⁵⁵ HAYASHI, Y.; YAMADA, I.; TAKAGI, S.; TAKASU, A.; SOGA, T.; JIMBO, T., *Influence of structure and C₆₀ composition on properties of blends and bilayers of organic donor-acceptor polymer/C₆₀ photovoltaic devices*, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **44**, 1296 (2005).
- ¹⁵⁶ KREBS, F.C.; CARLE, J.E.; CRUYS-BAGGER, N.; ANDERSEN, M.; LILLIEDAL, M.R.; HAMMOND, M.A.; HVIDT, S., *Lifetimes of organic photovoltaics: photochemistry, atmosphere effects and barrier layers in ITO-MEHPPV:PCBM-aluminium devices*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **86**, 499 (2005).
- ¹⁵⁷ FUJII, A.; MIZUKAMI, H.; UMEDA, T.; SHIRAKAWA, T.; HASHIMOTO, Y.; YOSHINO, K., *Solvent dependence of interpenetrating interface formation in organic photovoltaic cells with heterojunction of conducting polymer and C₆₀*, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **43**, 8312 (2004).
- ¹⁵⁸ SARICIFTCI, N.S.; BRAUN, D.; ZHANG, C.; SRDANOV, V.I.; HEEGER, A.J.; STUCKY, G.; WUDL, F., *Semiconducting polymer-buckminsterfullerene*

heterojunctions: diodes, photodiodes, and photovoltaic cells, Appl. Phys. Lett. **62**, 585 (1993).

¹⁵⁹ DREES, M.; DAVIS, R.M.; HEFLIN, J. R., *Thickness dependence, in situ measurements, and morphology of thermally controlled interdiffusion in polymer-C₆₀ photovoltaic devices*, Phys. Rev. B **69**, 165320 (2004).

¹⁶⁰ GLEDHILL, S.E.; SCOTT, B.; GREGG, B.A., *Organic and nano-structured composite photovoltaics: an overview*, J. Mater. Res. **20**, 3167 (2005).

¹⁶¹ GAO, J.; HIDE, F.; WANG, H., *Efficient photodetectors and photovoltaic cells from composites of fullerenes and conjugated polymers: photoinduced electron transfer*, Synth. Met. **84**, 979 (1997).

¹⁶² HOPPE, H.; SARICIFTCI, N.S., *Organic solar cells: An overview*, J. Mater. Res. **19**, 1924 (2004).

¹⁶³ GEENS, W.; SHAHEEN, S.E.; WESSLING, B.; BRABEC, C.J.; POORTMANS, J.; SARICIFTCI, N.S., *Dependence of field-effect hole mobility of PPV-based polymer films on the spin-casting solvent*, Org. Electronics **3**, 105 (2002).

¹⁶⁴ NOVIKOV, S.V., *Rough electrode surface: effect on charge carrier injection and transport in organic devices*, Macromol. Symp. **212**, 191 (2004).

¹⁶⁵ TUTIS, E.; BERNER, D.; ZUPPIROLI, L., *The mechanism of lifetime extension due to CuPc injection layer in organic light-emitting diodes*, Proc. of SPIE **5464**, 330 (2004).

¹⁶⁶ OHNO, T.R.; CHEN, Y.; HARVEY, S.E.; KROLL, G.H.; WEAVER, J.H.; HAUFLER, R.E.; SMALLEY, R.E., *C₆₀ bonding and energy-level alignment on metal and semiconductor surfaces*, Phys. Rev. B **44**, 13747 (1991).

¹⁶⁷ DAVENAS, J.; ALCOUFFE, P.; LTAIEF, A.; BOUAZIZI, A., *Influence of the Nanoscale Morphology on the Photovoltaic Properties of Fullerene/MEH-PPV Composites*, Macromol. Symp. **233**, 203 (2006).

¹⁶⁸ KOVACS, A.; WOJNAROVITS, K.; KURUCZ, C.; AL-SHEIKHLY, M.; MCLAUGHLIN, W.L., *Large scale dosimetry using dilute methylene blue dye in aqueous solutions*. Radiat. Phys.Chem. **52** (1–6), 539 (1998).

-
- ¹⁶⁹ SUZUKI, N.; NAGAI, T.; HOTTA, H.; WASHINO, M., *The radiation induced degradation of azo dyes in aqueous solutions*. Int. J. Appl. Radiat. Isotopes **26**, 726 (1975).
- ¹⁷⁰ ABDEL-REHIM, F.; EID, S.A.; SOUKA, N.; MCLAUGHLIN, W.L., *Radiolysis of bromophenol blue in aqueous solutions*. Radiat. Phys. Chem. **27** (3), 211 (1986).
- ¹⁷¹ SALIH, F.M.; PILLAY, A.E., *A new biochemical radiation dosimeter*, J. Radioanal. Nucl. Chem. **264** (3), 561 (2005).
- ¹⁷² CLARK, G.L.; BIERSTEDT, P.E., *X-ray dosimetry by radiolysis of some organic solutions I -dithizone and methyl yellow solutions*. Radiat. Res. **2**, 199 (1955).
- ¹⁷³ HASANY, S.M.; RAUF, M.A.; REHMAN, H., *Gamma-radiolysis of morin*, J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. **153** (1), 5 (1991).
- ¹⁷⁴ BARAKAT, M.F.; EL-SALAMAWY, K.; EL-BANNA, M.; ABDEL-HAMID, M.; ABDEL-REHIM TAHA, A., *Radiation effects on some dyes in non-aqueous solvents and in some polymeric films*, Radiat. Phys. Chem. **61**, 129 (2001).
- ¹⁷⁵ ZUCHOWSKA, D.; ZAGÓRSKI, Z.P.; PRZYBYTNIAK, G.K.; RAFALSKI, A., *Influence of butadiene/styrene copolymers on the stabilization of polypropylene in electron beam irradiation*. Int. J. Polymeric Materials, **52** (4), 335 (2003).
- ¹⁷⁶ LEE, K.W.; MO, K.H.; JANG, J.W.; LEE, C.E., *Photoluminescence Study of the Proton-Irradiated MEH-PPV Conjugated Polymer*, J. Korean Phys. Soc. **47** (1), 130 (2005).
- ¹⁷⁷ SAGERT, N.H.; MACFARLANE, R.; KREMERS, W., *Gamma-radiolysis of toluene and deuterated toluenes .1. isotopic exchange*, Radiat. Phys. Chem. **38** (4), 407 (1991).
- ¹⁷⁸ <http://www.sigma-aldrich.com.br/>
- ¹⁷⁹ MARTINEZ-PARDO, MA. E.; VERA-GRAZIANO, R., *Gamma Radiation Induced Crosslinking of Polyethylene/Ethylene-Vinylacetate Blends*, Radiat. Phys. Chem. **45** (1), 93 (1995).
- ¹⁸⁰ KHAIRUTDINOV, R.F.; SERPONE, N., *Photophysics of Cyanine Dyes: Subnanosecond Relaxation Dynamics in Monomers, Dimers, and H- and J-Aggregates in Solution*, J. Phys. Chem. B **101**, 2602 (1997).

-
- ¹⁸¹ ZAGÓRSKI, Z.P., *Modification, degradation and stabilization of polymers in view of the classification of radiation spurs*, Radiat. Phys. Chem. **63**, 9 (2002).
- ¹⁸² SUGAI, S., *Effects of ionizing radiations on synthetic polymer solutions*, J. Phys. Soc. Jpn **14** (11), 1573 (1959).
- ¹⁸³ LIU, J.; SHI, Y.; YANG, Y., *Improving the performance of polymer light-emitting diodes using polymer solid solutions*, Appl. Phys. Lett. **79** (5), 578 (2001).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)