

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Marcus Vinícius Gonçalves Vismara

**ESTUDO DOS PROCESSOS DE GERAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DE CARGAS EM
CORANTES CIANINAS**

BAURU

2015

Marcus Vinícius Gonçalves Vismara

**ESTUDO DOS PROCESSOS DE GERAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DE CARGAS EM
CORANTES CIANINAS**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, sob orientação do Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff.

Bauru

2015

Vismara, Marcus Vinicius Gonçalves.

Estudo dos processos de geração e transferência de cargas
em corantes cianinas / Marcus Vinicius Gonçalves Vismara,
2015

176 f. : il.

Orientador: Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2015

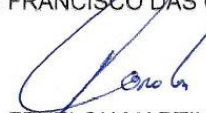
1. Ressonância de Spin Eletrônico. 2. Transferência de
cargas. 3. Semicondutores orgânicos. I. Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

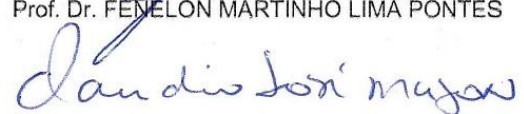
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE MARCUS VINICIUS GONÇALVES VISMARA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

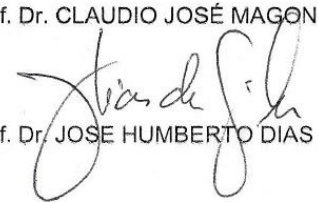
Aos 30 dias do mês de março do ano de 2015, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro do prédio da Pós-graduação da Faculdade de Ciências, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. FRANCISCO DAS CHAGAS MARQUES do(a) Instituto de Física "Gleb Wataghin" / Unicamp, Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. CLAUDIO JOSÉ MAGON do(a) Instituto de Física de São Carlos / USP, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de MARCUS VINICIUS GONÇALVES VISMARA, intitulado "Estudo dos processos de geração e transferência de cargas em corantes cianinas". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF


Prof. Dr. FRANCISCO DAS CHAGAS MARQUES


Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES


Prof. Dr. CLAUDIO JOSÉ MAGON


Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA

Dedico este trabalho aos meus pais, Sérgio (in memoriam) e Rita, minha namorada Luiza e meus irmãos Thiago e Danielle, que sempre me apoiaram e incentivaram nesta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar forças para superar as dificuldades e mostrar o caminho para seguir em frente nesta caminhada.

Aos meus pais, Sérgio (in memoriam) e Rita, meus irmãos Thiago e Danielle e em especial a minha namorada Luiza, pela paciência, apoio, compreensão, carinho e amor à mim oferecidos.

Ao Prof. Carlos Frederico de Oliveira Graeff, orientador deste trabalho, pela inestimável orientação, pelas várias discussões científicas, pelas sugestões e ideias, pela confiança em mim depositada, pela amizade e pelo apoio pessoal e profissional prestado durante todo o decorrer do meu doutorado.

À FAPESP, (Processo: 2010/20692-6) pelo apoio financeiro.

Também agradeço ao professor Marcel Tabak, que no momento em que o principal equipamento de trabalho, ESR, apresentou problemas, pôs à disposição o seu equipamento de ESR sem empecilhos, e deste modo pude concluir algumas das principais medidas desta tese.

Ao professor Claudio José Magon, que além de ajudar em algumas medidas em temperaturas muito baixas, também se pôs à disposição para tentar concertar o equipamento de ESR danificado.

Aos colegas e amigos que fiz durante a minha estadia no LNMD, Augusto Batagin Neto, Oswaldo Nunes Neto, Bruna Bregadiolli, Luiz Gustavo Albano, Mirko Congiu, Silvia Fernandes, Erika Bronze-Uhle, Douglas Leite, Andrei Assis, Pedro Xavier, Hagos Tesfay pela amizade, pelo bom ambiente de trabalho e pelas discussões científicas oportunas.

Aos colegas e amigos da pós-graduação, com quem tive o prazer conviver durante a minha estadia no POSMAT.

Aos professores do Departamento de Física que auxiliaram muito em minha formação:
André Malvezzi, Carlos Roberto Grandini, Denise F. de Mello, Edson Sardella, Elisabete Rubo,
J. Humberto Silva, João Caluzi, Luís Vicente Scalvi, Neuza Battaglini, Pablo Venegas Urenda,
Renato Ghiotto e Rosa Scalvi.

A todos os meus familiares e amigos, que de alguma maneira me apoiaram e incentivaram
durante este tempo.

Por fim, a todos que direta e indiretamente me ajudaram na execução deste trabalho,
expresso aqui o meu MUITO OBRIGADO!

Resumo

Os corantes cianinas apresentam bom potencial como camada ativa de células solares orgânicas (CSO), como por exemplo, são fortes absorvedores de luz visível e infravermelha, podem ser fabricados utilizando técnicas muito simples, com baixo custo e boa flexibilidade mecânica. No entanto apresentam certos problemas como baixa condutividade eletrônica e as células solares baseadas nestes materiais apresentam baixas eficiências. Neste contexto, este trabalho buscou compreender os processos de geração e transferência de cargas em blendas de corantes baseados em cianina atuando como aceitadores ou doadores de elétrons. Foram utilizados os corantes trimetina (Cy3) o corante heptametina (Cy7) com diferentes contraíons. As principais técnicas utilizadas neste estudo foram a de Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) e uma variação com aplicação de luz durante a medida (LESR) em temperatura de 77 K. Foram estudados o efeito dos diferentes corantes, bem como o efeito de seus contraíons na geração e transferência de cargas. Para a análise dos resultados foram simulados os espectros de ESR e LESR para cada espécie paramagnética observada utilizando o software “EasySpin”. Atuando como aceitador de elétrons em blendas com o polímero MEH-PPV, as blendas com corantes Cy3 mostraram uma melhor geração e transferência de cargas fotoinduzidas em comparação com as blendas com corantes Cy7. Já atuando como doadores de elétrons em blendas com o fulereno C₆₀, observou-se um efeito inverso, em que as blendas com corantes Cy7 apresentaram uma melhor geração e transferência de cargas fotoinduzidas. Além disso, os resultados de ESR e LESR mostraram diferentes sinais para o (C₆₀)¹⁻ modificando-se apenas os contraíons dos corantes, que pode ser explicado baseando-se em estudos sobre morfologia. Por fim foram realizados estudos de oxidação das amostras a fim de comprovar a origens de alguns sinais de LESR em menores campos magnéticos.

Palavras-chave: Ressonância de Spin Eletrônico; geração e transferência de cargas; materiais orgânicos; corantes cianinas.

Abstract

The cyanines dyes have good potential as an active layer of organic solar cells, for example, they are strong absorbers of visible and infrared light, can be manufactured using very simple techniques, with low cost and good mechanical flexibility. However, they present problems such as low electronic conductivity and solar cells based on these materials exhibit low efficiencies. In this context, this study aimed to understand the photoinduced charge generation and transfer processes in blends of dyes based on cyanine acting as electron acceptors or donors for use in organic solar cells. Trimethine dyes (Cy3) and heptamethine dye (Cy7) with different counterions were used. The main technique used in this study were the Electronic Spin Resonance (ESR) and its variation with the application of light during the measurement (LESR) at temperature of 77 K. We studied the effect of different dyes, as well as the effect of its counterions in the charge generation and transfer. For the analysis of results were simulated the ESR and LESR spectra for each paramagnetic species observed through software "EasySpin". Acting as electron acceptor in blends with the MEH-PPV polymer, the dyes blends with Cy3 dyes showed better photo-induced charge generation and transfer compared Cy7 dyes. However, working as electron donors in blends with C₆₀ fullerene the opposite effect was observed, where the blends with Cy7 dyes show a better photo-induced charge generation and transfer than blends with Cy3 dyes. Moreover, the ESR and LESR results showed different signals for (C₆₀)¹⁻ changing only the counterions of the dye, which can be explained based on morphological studies. Finally, the samples oxidation studies were conducted to verify the origins of LESR signals at lower magnetic fields.

Keywords: Electronic Spin Resonance; charge generation and transfer; organic materials; cyanines dyes.

Lista de Figuras

Figura 2. 1 – Relação entre o comprimento de conjugação (n) do corante derivado de cianina com seu espectro de absorbância. Adaptado de [13].	31
Figura 2. 2 – Representação de uma célula solar orgânica de heterojunção no volume adaptada de [13].	34
Figura 2. 3 – Imagens de microscopia de força atômica para blendas do corante Cy7-P com PCBM. A imagem da esquerda mostra o filme após o spin coating, e a imagem da direita mostra a amostra após a dissolução da camada superficial do PCBM do filme. A largura das imagens é de 4 μm [57].	39
Figura 2. 4 – Imagem de fases de AFM das amostras de Cy7-T após a remoção com TFP por $t = 0 \text{ min}$, 40 min, 100 min e 180 min. Tempos maiores correspondem a secções do filme mais próximas ao substrato e que se solidificaram primeiro. A largura as imagens é de 1,2 μm . [57].	40
Figura 2. 5 – Desdobramento do nível de energia de um spin eletrônico devido a aplicação de um campo magnético externo H_0 [83].	46
Figura 2. 6 – Acima, absorção de micro-ondas de um espectro de ESR. Abaixo, um sinal típico de ESR obtido.	47
Figura 2. 7 – Representação de uma interação hiperfina causada em um elétron desemparelhado com o spin nuclear em função do campo magnético. O sistema representado possui $S=1/2$ e $I=1/2$. Na parte inferior, a linha tracejada representa uma transição sem interação hiperfina, enquanto as linhas solidas representam as transições provocadas pela interação hiperfina [86].	49
Figura 2. 8 – Anisotropia de g para uma amostra na forma de pó, onde (a) corresponde ao espectro de absorção de ESR e (b) sua primeira derivada, adaptado de [86].	50

Figura 2. 9 – Dependência da forma de linha com o aumento da amplitude de modulação. A esquerda é apresentada a distorção ocasionada por amplitudes de modulação excessivas para um sistema de um spin. A direita o efeito da amplitude de modulação para um sistema de dois spins [88].	51
Figura 2. 10 – Comportamento típico de um crescimento homogêneo (linha preta) e não homogêneo (linha vermelha) do sinal de ESR. Figura obtida a partir da equação 2.14.	52
Figura 2. 11 – Espectros de ESR fotoinduzido para CN-PPV, acima (a) sinal de ESR e LESR e a baixo (b) sinal iluminado subtraído o sinal no escuro [95].	58
Figura 2. 12 – Sinais de LESR para PPV, MEH-PPV e CN-PPV sob iluminação à 300 nm, em 60 K para o PPV e 80 K para o MEH-PPV e CN-PPV [95].	59
Figura 2. 13 – Espectro de ESR para uma amostra de C ₆₀ sólida adaptado de Paul et al. [111].	61
Figura 3. 1 – Estrutura molecular dos compostos utilizados.	64
Figura 3. 2 – Níveis de energia das moléculas utilizadas adaptado de [47,81].	65
Figura 3. 3 – Transferência de cargas fotoinduzida do polímero MEH-PPV para o corante.	65
Figura 3. 4 – Transferência de cargas fotoinduzida do corante para o C ₆₀ .	66
Figura 3. 5 – Sinal de ESR para a amostra padrão de silício amorfo em 300 K.	71
Figura 4. 1– Espectro de absorbância para a amostra de Cy3-C (linha azul), MEH-PPV (linha vermelha) e C ₆₀ (linha preta) em solução nas concentrações de 5x10 ⁻³ mg/mL.	72
Figura 4. 2 – Espectro de absorbância para o corante Cy3-C, para a blenda Cy3-C/MEH-PPV e para a blenda Cy3-C/C ₆₀ na concentração de 5x10 ⁻³ mg/mL.	73
Figura 4. 3 – Espectros de luminescência para as amostras de Cy3-C, MEH-PPV e C ₆₀ com comprimento de excitação de 480 nm.	75
Figura 4. 4 – Espectros de luminescência para o corante Cy3-C e para as blends Cy3-C/MEH-PPV e Cy3-C/C ₆₀ com excitação em 480 nm.	75

Figura 4. 5 – Efeito da temperatura nos sinais de LESR para a blenda Cy3-C/MEH-PPV sob iluminação.	77
Figura 4. 6 – Dependência do sinal de ESR para o MEH-PPV com diferentes potências de micro-ondas a 77 K.	79
Figura 4. 7 – Sinais de ESR para o MEH-PPV normalizado pela amplitude máxima.	80
Figura 4. 8 – Simulações para os sinais de ESR do MEH-PPV em 77 K com potência de micro-ondas de (a) 0,100 mW e (b) 50,12 mW. A linha preta representa o espectro experimental, a linha vermelha o espectro simulado e as linhas verde e azul as componentes do espectro simulado.	81
Figura 4. 9 – Sinal de LESR para o MEH-PPV em 77 K sob iluminação com diversas potências de micro-ondas aplicada.	82
Figura 4. 10 – Sinal de LESR normalizado pela amplitude máxima (Δy_{pp}) para o MEH-PPV em 77 K sob iluminação com diversas potências de micro-ondas aplicada.	82
Figura 4. 11 – Espectro de LESR simulado para a amostra de MEH-PPV sob iluminação com as potências de micro-ondas de (a) 0,100 mW e (b) 50,12 mW.	84
Figura 4. 12 – Amplitude do sinal de ESR versus Raiz da potência para os pólarons P ⁺ e P ⁻ do MEH-PPV (a) no escuro e (b) sob iluminação. Os pontos e azuis e verdes representam a amplitude do sinal de ESR para os pólarons P ⁺ e para os pólarons P ⁻ , as linhas contínuas foram obtidas utilizando-se a Equação 2.14.	85
Figura 4. 13 – ESR para o polímero MEH-PPV em 77 K, no escuro (linha preta) e sob iluminação (linha vermelha).	86
Figura 4. 14 – Sinal de ESR para a blenda Cy3-I/MEH-PPV em 77 K (a) no escuro e (b) sob iluminação para diferentes potências de micro-ondas.	89
Figura 4. 15 – Sinal de ESR para a blenda Cy3-I/MEH-PPV no escuro (linha preta) e sob iluminação (linha vermelha) para a potência de micro-ondas de 0,100 mW.	90

Figura 4. 16 – Simulações dos espectros de ESR para a blenda Cy3-I/MEH-PPV (a) no escuro e (b) sob iluminação para a potência de micro-ondas de 0,100 mW. A linha preta é o espectro experimental, a linha vermelha é o espectro simulado e suas componentes são representadas pelas linhas do MEH-PPV (linha azul relativa ao P^+ e a linha verde relativa ao P^-) e a nova linha relativa ao sinal do corante (linha de cor magenta).	91
Figura 4. 17 – Sinal de ESR para a blenda de Cy3-C/MEH-PPV em 77 K (a) no escuro e (b) sob iluminação para diferentes potências de micro-ondas.	93
Figura 4. 18 – Espectros de ESR para a blenda de Cy3-C/MEH-PPV no escuro e sob iluminação para a potência de micro-ondas de 0,100 mW	94
Figura 4. 19 – Simulações para os espectros de ESR e LESR da blenda Cy3-C/MEH-PPV da Figura 4.18. A linha preta representa o espectro experimental, a linha vermelha é o espectro simulado e suas componentes são representadas pelas linhas do MEH-PPV (linha azul relativa ao P^+ e a linha verde relativa ao P^-) e a nova linha relativa ao sinal do corante (linha de cor magenta).	95
Figura 4. 20 – Sinal de ESR para a blenda de Cy3-T/MEH-PPV em 77 K para diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.	97
Figura 4. 21 – Sinal de LESR para a blenda Cy3-T/MEH-PPV sob iluminação para a potência de micro-ondas de 0,100 mW	98
Figura 4. 22 – Simulações dos sinais de ESR para a blenda Cy3-T/MEH-PPV para a potência de micro-ondas de 0,100 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação. A linha preta representa o espectro experimental, a linha vermelha é o espectro simulado e suas componentes são representadas pelas linhas do MEH-PPV (linha azul relativa ao P^+ e a linha verde relativa ao P^-) e a linha relativa ao sinal do corante (linha de cor magenta).	99
Figura 4. 23 – Sinal de ESR para a blenda de Cy7-I/MEH-PPV em 77 K com diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.	104

Figura 4. 24 – Sinal de ESR para a blenda Cy7-I/MEH-PPV em 77 K com potência de micro-ondas de 0,100 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação.....	105
Figura 4. 25 – Simulações para os espectros de ESR e LESR da blenda Cy7-I/MEH-PPV em 77 K com potência de micro-ondas de 0,100 mW. A linha preta é o espectro experimental, a linha vermelha é o espectro simulado e suas componentes são representadas pelas linhas do MEH-PPV (linha azul relativa ao P^+ e a linha verde relativa ao P^-) e a linha relativa ao sinal do corante (linha de cor magenta).	106
Figura 4. 26 – Medidas de ESR para a blenda Cy7-P/MEH-PPV em 77 K para diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.....	108
Figura 4. 27 – Sinal de ESR para a blenda Cy7-T/MEH-PPV no escuro e iluminada para a potência de micro-ondas de 0,100 mW.	109
Figura 4. 28 – Simulações para os espectros de ESR da blenda Cy7-P/MEH-PPV com potência de micro-ondas de 0,100 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação. A linha preta representa o espectro experimental, a linha vermelha o espectro simulado e suas componentes são representadas pelas linhas do MEH-PPV (linha azul relativa ao P^+ e a linha verde relativa ao P^-) e a linha relativa ao sinal do corante (linha de cor magenta).	110
Figura 4. 29 – Medidas de ESR para a blenda Cy7-T/MEH-PPV em 77 K para diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.....	112
Figura 4. 30 – Sinal de ESR para a blenda Cy7-T/MEH-PPV em 77 K com potência de micro-ondas de 0,100 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação.....	113
Figura 4. 31 – Simulações para os espectros de ESR da blenda Cy7-T/MEH-PPV com potência de micro-ondas de 0,100 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação. A linha preta representa o espectro experimental, a linha vermelha o espectro simulado e suas componentes são representadas pelas linhas do MEH-PPV (linha azul relativa ao P^+ e a linha verde relativa ao P^-) e a linha relativa ao sinal do corante (linha de cor magenta).	114

Figura 4. 32 – Sinal de ESR para a amostra de C_{60} em 77 K (a) no escuro e (b) sob iluminação para diferentes potências de micro-ondas.....	119
Figura 4. 33 – Sinais de ESR para a blenda Cy3-I/ C_{60} para diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.	122
Figura 4. 34 – Sinal de ESR para a blenda Cy3-I/ C_{60} no escuro e sob iluminação para a potência de micro-ondas de 3,162 mW em 77 K.....	123
Figura 4. 35 – Simulações para o sinal de ESR para a blenda Cy3-I/ C_{60} com potência de micro-ondas de 3,162 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação. A linha preta representa o sinal experimental, a linha vermelha o sinal simulado, a linha azul o sinal relativo ao $(C_{60})^{1-}$, a linha verde o sinal relativo ao $(C_{60})^{1+}$ e a linha de cor magenta representa o sinal do pólaron P^+ do corante.	124
Figura 4. 36 – Sinal de ESR para a blenda Cy3-C/ C_{60} para diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.	126
Figura 4. 37 – Sinal de ESR para a blenda Cy3-C/ C_{60} no escuro e sob iluminação para potência de micro-ondas de 3,162 mW.....	127
Figura 4. 38 – Simulação para a blenda Cy3-C/ C_{60} para a potência de micro-ondas de 3,162 mW. A linha preta representa o sinal experimental, a linha vermelha o sinal simulado, a linha azul o sinal do $(C_{60})^{1-}$, a linha verde o sinal do $(C_{60})^{1+}$ e a linha magenta o sinal do pólaron P^+ do corante.	128
Figura 4. 39 – Simulações para o sinal de ESR para a blenda Cy3-C/ C_{60} com potência de micro-ondas de 3,162 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação. A linha preta representa o sinal experimental, a linha vermelha o sinal simulado, a linha azul o sinal relativo ao $(C_{60})^{1-}$, a linha verde o sinal relativo ao $(C_{60})^{1+}$, a linha de cor magenta representa o sinal do pólaron P^+ do corante e a linha amarela representa o sinal do corante oxidado.....	129

Figura 4. 40 – Sinais de ESR para a blenda Cy3-T/C ₆₀ com diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.	131
Figura 4. 41 – Sinais de ESR para a blenda Cy3-T/C ₆₀ para a potência de micro-ondas de 3,162 mW no escuro e sob iluminação.	132
Figura 4. 42 – Simulações para os sinais de ESR para a blenda de Cy3-T/C ₆₀ com potência de micro-ondas de 3,162 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação. A linha preta representa o sinal experimental, a linha vermelha o sinal simulado, a linha azul o sinal relativo ao (C ₆₀) ¹⁻ , a linha verde o sinal relativo ao (C ₆₀) ¹⁺ , a linha de cor magenta representa o sinal do pólaron P ⁺ do corante, a linha amarela representa o sinal do corante oxidado e a linha de cor ciano representa o sinal do (C ₆₀) ¹⁻ com menor fator g.	133
Figura 4. 43 – Representação das possíveis estruturas de fases apresentadas para uma blenda de C ₆₀ com o corante Cy3-C. As regiões mais escuras representam as fases ricas em C ₆₀ enquanto as regiões mais claras representam as fases ricas em corante.	135
Figura 4. 44 – Representação das possíveis estruturas de fases apresentadas para uma blenda de C ₆₀ com o corante Cy3-T. As regiões mais escuras representam as fases ricas em C ₆₀ , as regiões mais claras representam as fases ricas em corante e as regiões com coloração mesclada representam as fases mistas entre corantes e C ₆₀	136
Figura 4. 45 – Sinais de ESR para a blenda Cy7-I/C ₆₀ com diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.	142
Figura 4. 46 – Sinais de ESR para a blenda Cy7-I/C ₆₀ no escuro e sob iluminação para a potência de micro-ondas de 3,162 mW.	143
Figura 4. 47 – Simulações para o sinal de ESR para a blenda Cy7-I/C ₆₀ com potência de micro-ondas de 3,162 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação. A linha preta representa o sinal experimental, a linha vermelha o sinal simulado, a linha azul o sinal relativo ao (C ₆₀) ¹⁻ , a linha	

verde o sinal relativo ao $(C_{60})^{1+}$ e alinha de cor magenta representa o sinal do pólaron P^+ do corante.	144
Figura 4. 48 – Sinais de ESR para a blenda Cy7-P/ C_{60} para diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.	146
Figura 4. 49 – Sinais de ESR para a blenda Cy7-P/ C_{60} no escuro e sob iluminação para a potência de micro-ondas de 3,162 mW.	147
Figura 4. 50 – Simulações para o sinal de ESR para a blenda Cy7-P/ C_{60} com potência de micro-ondas de 3,162 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação. A linha preta representa o sinal experimental, a linha vermelha o sinal simulado, a linha azul o sinal relativo ao $(C_{60})^{1-}$, a linha verde o sinal relativo ao $(C_{60})^{1+}$, a linha de cor magenta representa o sinal do pólaron P^+ do corante e a linha amarela representa o sinal relativo ao corante oxidado.	148
Figura 4. 51 – Sinais de ESR para a blenda Cy7-T/ C_{60} com diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.	151
Figura 4. 52 – Sinais de ESR para a blenda Cy7-T/ C_{60} no escuro e sob iluminação para a potência de micro-ondas de 3,162 mW.	152
Figura 4. 53 – Simulações para os sinais de ESR para a blenda de Cy7-T/ C_{60} com potência de micro-ondas de 3,162 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação. A linha preta representa o sinal experimental, a linha vermelha o sinal simulado, a linha azul o sinal relativo ao $(C_{60})^{1-}$, a linha verde o sinal relativo ao $(C_{60})^{1+}$, alinha de cor magenta representa o sinal do pólaron P^+ do corante, a linha amarela representa o sinal do corante oxidado e a linha de cor ciano representa o sinal do $(C_{60})^{1-}$ para a fase mista de Cy7-T e C_{60}	153
Figura 4. 54 – Representação de um possível processo de oxidação (a) do MEH-PPV e (b) do corante Cy3-C, pela entrada do oxigênio em uma dupla conjugação.	158
Figura 4. 55 – Sinais de ESR para o corante Cy3-C sob efeito da oxidação por oxigênio no escuro em diferentes potências de micro-ondas.	159

Figura 4. 56 – Sinais de ESR para o corante Cy3-C oxidado a) no escuro e sob iluminação e b) sua simulação em 77 K para a potência de micro-ondas de 10,00 mW. A linha preta representa o sinal experimental, a linha vermelha representa o sinal simulado, a linha amarela o sinal do corante Cy3-C oxidado e a linha de cor magenta representa o sinal do pólaron P^+ do corante.

..... 160

Figura 4. 57 – Sinais de ESR para o MEH-PPV oxidado em 77 K para diferentes potências de micro-ondas. 162

Figura 4. 58 – Sinais de ESR para o MEH-PPV oxidado no escuro com potência de micro-ondas de 10,00 mW em 77 K. A linha preta representa o sinal experimental, a linha vermelha a o sinal simulado, a linha amarela o sinal do MEH-PPV oxidado, a linha azul o sinal do pólaron P^+ e a linha amarela o pólaron P^- do MEH-PPV. 163

Lista de Tabelas

Tabela 2. 1 – Fator g de sinais de ESR atribuídos aos íons de C_{60}	60
Tabela 4. 1 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a amostra de MEH-PPV no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.	87
Tabela 4. 2 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy3-I/MEH-PPV no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.	92
Tabela 4. 3 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy3-C/MEH-PPV no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.	96
Tabela 4. 4 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy3-T/MEH-PPV no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.	100
Tabela 4. 5 – Fator g, Largura de linha relativos aos pólarons P- dos corantes trimetina para as blendas com MEH-PPV com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.	102
Tabela 4. 6 – Densidades de spins relativas aos pólarons P+ e P- do MEH-PPV e dos pólarons P- dos corantes trimetina para as blendas com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.	102
Tabela 4. 7 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy7-I/MEH-PPV no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.	107
Tabela 4. 8 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy7-P/MEH-PPV no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.	111
Tabela 4. 9 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy7-P/MEH-PPV no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.	115
Tabela 4. 10 – Fator g, Largura de linha relativos aos pólarons P- dos corantes trimetina para as blendas com MEH-PPV com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.	117

Tabela 4. 11 – Densidades de spins relativas aos pólarons P ⁺ e P ⁻ do MEH-PPV e dos pólarons P ⁻ dos corantes trimetina para as blendas com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.	117
Tabela 4. 12 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy3-I/C ₆₀ no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 3,162 mW em 77 K.	125
Tabela 4. 13 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy3-C/C ₆₀ no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 3,162 mW em 77 K.	130
Tabela 4. 14 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy3-T/C ₆₀ no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 3,162 mW em 77 K.	137
Tabela 4. 15 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy3-T/C ₆₀ no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 3,162 mW em 77 K para os dois novos sinais.	138
Tabela 4. 16 – Densidades de spins para os três sinais característicos presentes nas blendas Cy3-x/C ₆₀	139
Tabela 4. 17 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy7-I/C ₆₀ no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 3,162 mW em 77 K.	145
Tabela 4. 18 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy7-P/C ₆₀ no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 3,162 mW em 77 K.	149
Tabela 4. 19 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy7-T/C ₆₀ no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 3,162 mW em 77 K.	154
Tabela 4. 20 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy7-T/C ₆₀ no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 3,162 mW em 77 K para os dois novos sinais.	154
Tabela 4. 21 – Densidades de spins para os três sinais característicos presentes nas blendas Cy7-x/C ₆₀	156

Tabela 4. 22 – Fatores g e larguras de linhas para os sinais de ESR do corante Cy3-C oxidado.

..... 161

Tabela 4. 23 – Fatores g e larguras de linhas para os sinais de ESR do corante Cy3-C oxidado.

..... 163

Lista de Símbolos

<i>A</i>	Aceitador de elétrons
<i>CS</i>	Célula solar
<i>CSO</i>	Célula solar orgânica
<i>Cy3-C</i>	Corante 1-Etil-2-[3-(1-etil -1,3- dihidro -3,3- dimetil -2H- indol -2- ilideno) -1- propenil] -3,3- dimetil -3H-indolium perclorato
<i>Cy3-I</i>	Corante 1-Etil-2-[3-(1-etil -1,3- dihidro -3,3- dimetil -2H- indol -2- ilideno) -1- propenil] -3,3- dimetil -3H-indolium iodeto
<i>Cy3-T</i>	Corante 1-Etil-2-[3-(1-etil -1,3- dihidro -3,3- dimetil -2H- indol -2- ilideno) -1- propenil] -3,3- dimetil -3H-indolium TRISPHAT
<i>Cy7-I</i>	Corante 2-[2-[2-cloro-3-[(3-etil-1,3-dihidro-1,1-dimetil-2H-indol-2-ilideno) etilideno]- 1-ciclohexano-1-il]etenil]-3-etil-1,1-dimetil-1H-indolium iodeto
<i>Cy7-P</i>	Corante 2-[2-[2-cloro-3-[(3-etil-1,3-dihidro-1,1-dimetil-2H-indol-2-ilideno) etilideno]- 1-ciclohexano -1-il] etenil] -3-etil-1,1-dimetil- 1H -indolium hexafluorophosphate
<i>Cy7-T</i>	Corante 2-[2-[2-cloro-3-[(3-etil-1,3-dihidro-1,1-dimetil-2H-indol-2-ilideno) etilideno]- 1-ciclohexano -1-il] etenil] -3-etil-1,1-dimetil- 1H -indolium TRISPHAT
<i>D</i>	Doador de elétrons
<i>D-P-A</i>	Doador-ponte-aceitador
<i>ESR</i>	Electron spin resonance (Ressonância de spin eletrônico)
<i>G</i>	Gauss
<i>H₀</i>	Campo magnético externo
<i>H₁</i>	Componente magnética da micro-ondas
<i>H_{mod}</i>	Amplitude de modulação
<i>H_{res}</i>	Campo magnético ressonante
<i>ΔH_{pp}</i>	Largura de linha
<i>HOMO</i>	Highest Occupied Molecular Orbital (Orbital molecular ocupado de mais alta energia)
<i>IPCE</i>	Eficiência na conversão de fóton incidente em corrente elétrica

<i>LESR</i>	Light-induced spin resonance (Ressonância de spin eletrônico fotoinduzido)
<i>LUMO</i>	Lowest unoccupied molecular orbital (Orbital molecular desocupado de mais baixa energia)
<i>MEH-PPV</i>	Poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno)
<i>mT</i>	Mili Tesla
<i>NIR</i>	Infravermelho próximo
<i>P</i>	Potência de micro-ondas
P^+	Poláron positivo
P^-	Pólaron negativo
<i>PCBM</i>	Ácido [6,6]-fenil-C61 metilesterbutírico
<i>PEDOT:PSS</i>	Poli(3,4-etilenodioxítiofeno) dopado com poli(4-sulfonato de estireno)
<i>PET</i>	Politereftalato de etileno
<i>P3HT</i>	Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)
PF_6^-	Hexafluoro fosfato
T_1	Tempo de relaxação spin-rede
T_2	Tempo de relaxação spin-spin
<i>TE</i>	Transferência de elétrons
<i>TB</i>	Transferência de buracos
<i>TFP</i>	Tetrafluoropropanol
<i>TRISPHAT</i>	Tetrabutylammonium Phosphorus(V) tris(tetrachlorocatecholate)PHAT
<i>Y</i>	Amplitude máxima de absorção
ΔY_{pp}	Amplitude do sinal de pico a pico

Sumário

Lista de Figuras	10
Lista de Tabelas	19
Lista de Símbolos	22
1 – INTRODUÇÃO	26
2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	29
2.1 – Semicondutores orgânicos	29
2.2 – Células solares orgânicas	32
2.3 – Morfologia	36
2.4 – Processos de transferência de cargas	40
2.5 – Ressonância de Spin Eletrônico (ESR)	42
2.6 – Ressonância de Spin Eletrônico Fotoinduzido (LESR)	56
3 – METODOLOGIA	63
3.1 – Polímeros e corantes	63
3.2 – Preparação das amostras	66
3.3 – Espectroscopia de UV-Visível e Fotoluminescência	68
3.4 – Espectroscopia de Ressonância de Spin Eletrônico	68
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
4.1 – Espectros de UV-Visível e Fotoluminescência	72
4.1.1 – Espectroscopia de UV-Vis	72
4.1.2 – Espectroscopia luminescência	74
4.2 – Ressonância de Spin Eletrônico	76
4.3 – ESR e LESR para os corantes	78
4.4 – ESR e LESR para o polímero MEH-PPV	78
4.5 – Corantes cianina trimetina com MEH-PPV	87
4.5.1 – ESR e LESR para a blenda Cy3-I/MEH-PPV	88
4.5.2 – ESR e LESR para a blenda Cy3-C/MEH-PPV	92
4.5.3 – ESR e LESR para a blenda Cy3-T/MEH-PPV	96
4.5.4 – Comparação dos resultados de ESR e LESR para as blends Cy3-x/MEH-PPV.	101
4.6 – Corantes cianina heptametina com MEH-PPV	103
4.6.1 – ESR e LESR para a blenda Cy7-I/MEH-PPV	103

4.6.2 – ESR e LESR para a blenda Cy7-P/MEH-PPV.....	107
4.6.3 – ESR e LESR para a blenda Cy7-T/MEH-PPV.....	111
4.6.4 – Comparação dos resultados de ESR e LESR para as blendas Cy7-x/MEH-PPV.	116
4.7 – ESR e LESR para o fulereno C ₆₀	118
4.8 – Blendas entre os corantes trimetina e o fulereno C ₆₀	120
4.8.1 – ESR e LESR para a blenda Cy3-I/C ₆₀	121
4.8.2 – ESR e LESR para a blenda Cy3-C/C ₆₀	125
4.8.3 – ESR e LESR para a blenda Cy3-T/C ₆₀	130
4.8.4 – Comparação dos resultados de ESR e LESR para as blendas Cy3-x/C ₆₀	138
4.9 – Blendas entre os corantes heptametina e o fulereno C ₆₀	140
4.9.1 – ESR e LESR para a blenda Cy7-I/C ₆₀	141
4.9.2 – ESR e LESR para a blenda Cy7-P/C ₆₀	145
4.9.3 – ESR e LESR para a blenda Cy7-T/C ₆₀	150
4.9.4 – Comparação dos resultados de ESR e LESR para as blendas Cy7-x/C ₆₀	155
4.10 – Testes de oxidação	156
CONCLUSÃO.....	165
LISTA DE PUBLICAÇÕES	168
REFERÊNCIAS	169

1 – INTRODUÇÃO

Nos últimos anos há um grande interesse global em formas de energias alternativas aos combustíveis fósseis, que por sua vez são fontes de energias não renováveis [1]. O fato desses combustíveis causarem grandes impactos ambientais, faz com que a dependência energética a partir deles seja um problema. Com isso, a luz solar tem se tornado uma alternativa promissora quando comparada aos combustíveis fósseis, pois é uma fonte de energia praticamente infinita e as células solares (CS) não poluem a natureza durante o processo de conversão de energia [1]. No entanto, o seu principal entrave é o custo de produção de energia, que ainda é superior ao das fontes de energia utilizadas atualmente, principalmente o petróleo. Contudo nos últimos 10 anos houve um crescimento exponencial, em todo o mundo, na quantidade de módulos fotovoltaicos instalados [1]. Portanto, o estudo de novos materiais e dispositivos são necessários no intuito de aumentar as eficiências e tecnologia para aplicações desses dispositivos em larga escala. Células solares orgânicas (CSO) apresentam grande potencial quando comparadas com as células de silício, pois são fortes absorvedoras de luz visível e podem ser fabricadas utilizando técnicas mais simples, além de ter um baixo custo e boa flexibilidade mecânica. Assim, uma possível solução para auxiliar a popularização do uso da energia solar como fonte energética mundial, pode ser a utilização de CS baseadas em semicondutores orgânicos, como polímeros e corantes [2,3].

Atualmente algumas CSO, em escala laboratorial, já estão alcançando eficiências acima de 10% [4]. No entanto, ainda há grandes problemas relacionados com a baixa eficiência na conversão da luz em corrente elétrica para estes materiais. Dentre eles pode-se citar: a baixa condutividade apresentada pelos materiais orgânicos semicondutores, que pode prejudicar a geração, separação e transporte das cargas fotogeradas; poucos materiais apresentam absorção

no infravermelho próximo (NIR), que é a região onde o Sol mais emite fótons; e além disso, há uma grande dificuldade em controlar a morfologia dos filmes nos dispositivos.

Buscando uma melhor compreensão dos mecanismos de fotogeração e transferência de cargas e contribuir com o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes, o objetivo deste trabalho foi analisar os processos de geração e transferência de cargas entre os compostos utilizados nas camadas ativa de CSO baseadas em corantes cianinas por meio da técnica de Ressonância de Spins Eletrônico no escuro e sob iluminação. Para os sistemas estudados foi possível avaliar dois papéis para os corantes: eles podem atuar como doadores de elétrons em blendas com o C_{60} , ou atuar como aceitadores de elétrons em blendas com o MEH-PPV.

Descrição do trabalho

Este trabalho foi resultado de uma colaboração entre o grupo do Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos (LNMD – UNESP - Bauru), com o Grupo de Polímeros Funcionais do Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (EMPA – Suíça). Seu objetivo é estudar os processos de geração e transferência de cargas entre blendas de corantes à base de cianina, que podem ter absorção estendida do visível até o infravermelho próximo, NIR, com o polímero poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV) ou com o fulereno (C_{60}) para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Primeiramente foram estudadas blendas entre o polímero semiconductor MEH-PPV e corantes, em que neste caso, os corantes atuarão como aceitadores de elétrons. Posteriormente foi estudada a aplicação dos corantes em blendas com o C_{60} , e neste caso os corantes atuarão como doadores de elétrons. Como resultado, foi observado que a estrutura dos corantes, bem como seus contraíons, tem papel importante nos processos de geração e transferência de cargas, além de mostrar influência sobre a morfologia das blendas.

Na Seção 2, são introduzidos os conceitos básicos sobre semicondutores orgânicos, CSO, os efeitos da morfologia, os processos de transferência de cargas envolvidos e a técnica de ressonância de spin eletrônico, bem como sua modificação em que a iluminação é aplicada durante a medida. Na Seção 3, serão apresentados os materiais utilizados, a metodologia empregada no preparo das amostras e nas análises espectrométricas: medidas de espectroscopia de UV-Vis, luminescência e de ressonância de spin eletrônico. Na Seção 4, serão mostrados e discutidos os principais resultados obtidos para os materiais estudados. E por fim serão apresentadas as conclusões gerais do estudo, trabalhos publicados no período e as referências bibliográficas.

2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 – Semicondutores orgânicos

Os semicondutores orgânicos podem ser desde pequenas moléculas orgânicas até grandes cadeias de polímeros e, comumente são compostos por átomos de carbono e hidrogênio. No entanto, podem conter outros átomos, como, por exemplo, oxigênio ou nitrogênio ligados à cadeia principal. A maioria destes materiais apresenta um sistema π -conjugado, que é a alternância de ligações covalentes simples e duplas entre os átomos de carbono [5-7]. Cada ligação dupla entre os átomos de carbono apresenta uma ligação σ , formada por orbitais híbridos sp^2 , e uma ligação obtida a partir da sobreposição dos orbitais p_z , dando origem a orbitais preenchidos π (ligante) e orbitais vazios π^* (antiligante). A ligação σ é uma ligação covalente forte e a π é uma ligação mais fraca e menos localizada. A interação entre os orbitais π ligantes pode ser comparada a banda de valência de semicondutores inorgânicos, e é denominada de HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) uma vez que são formadas por orbitais preenchidos. Já a interação entre os orbitais π^* antiligantes, que estão vazios, pode ser comparada a banda de condução de semicondutores inorgânicos, e é denominada de LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). A diferença de energia entre HOMO e o LUMO é chamada *gap* de energia [5-7]. As propriedades eletrônicas destas moléculas, portanto, estão relacionadas com estas conjugações π , uma vez que ao longo desta cadeia conjugada, podem ser encontrados elétrons desemparelhados e deslocalizados [5-7].

O grau de deslocalização tanto para polímeros conjugados quanto para corantes está relacionado como tamanho de cada segmento conjugado, do mesmo modo que um elétron em um poço de potencial quântico [8]. Assim, para um maior grau de conjugação, maior será a deslocalização e menor a energia do *gap* entre HOMO e o LUMO. Portanto, o tamanho efetivo

da conjugação modifica o espectro eletrônico de absorção das moléculas [9]. Estas propriedades possibilitam sintetizar corantes e polímeros que absorvam luz com alta efetividade em diversos comprimentos de onda.

Para polímeros conjugados observa-se uma distribuição de comprimentos de conjugação, ou seja, o número de repetições monoméricas (n) das conjugações sem interrupção [10]. Estas conjugações podem ser interrompidas por defeitos estruturais, como defeitos induzidos por grupos carbonila, ligações alifáticas e sítios oxidados, ou também por torções conformacionais [11].

Corantes cianinas

Os corantes cianinas podem ser considerados semicondutores orgânicos. Eles possuem cromóforo com estrutura linear com ligações π -conjugadas e contêm átomos de nitrogênio em suas extremidades. Eles são uma classe de corantes de cadeia polimetil catiônicos, que oferecem características interessantes como a possibilidade de modificar suas propriedades por meio de um contraíon além de um alto coeficiente de extinção [12]. A Figura 2.1, na parte superior, é apresentada a estrutura de um corante à base de cianina, e é mostrada a relação do seu comprimento da conjugação (n) com seu espectro de absorbância. Observa-se que o aumento da conjugação faz o seu espectro de absorbância deslocar-se para regiões de maiores comprimentos de onda, ou seja, de menor energia.

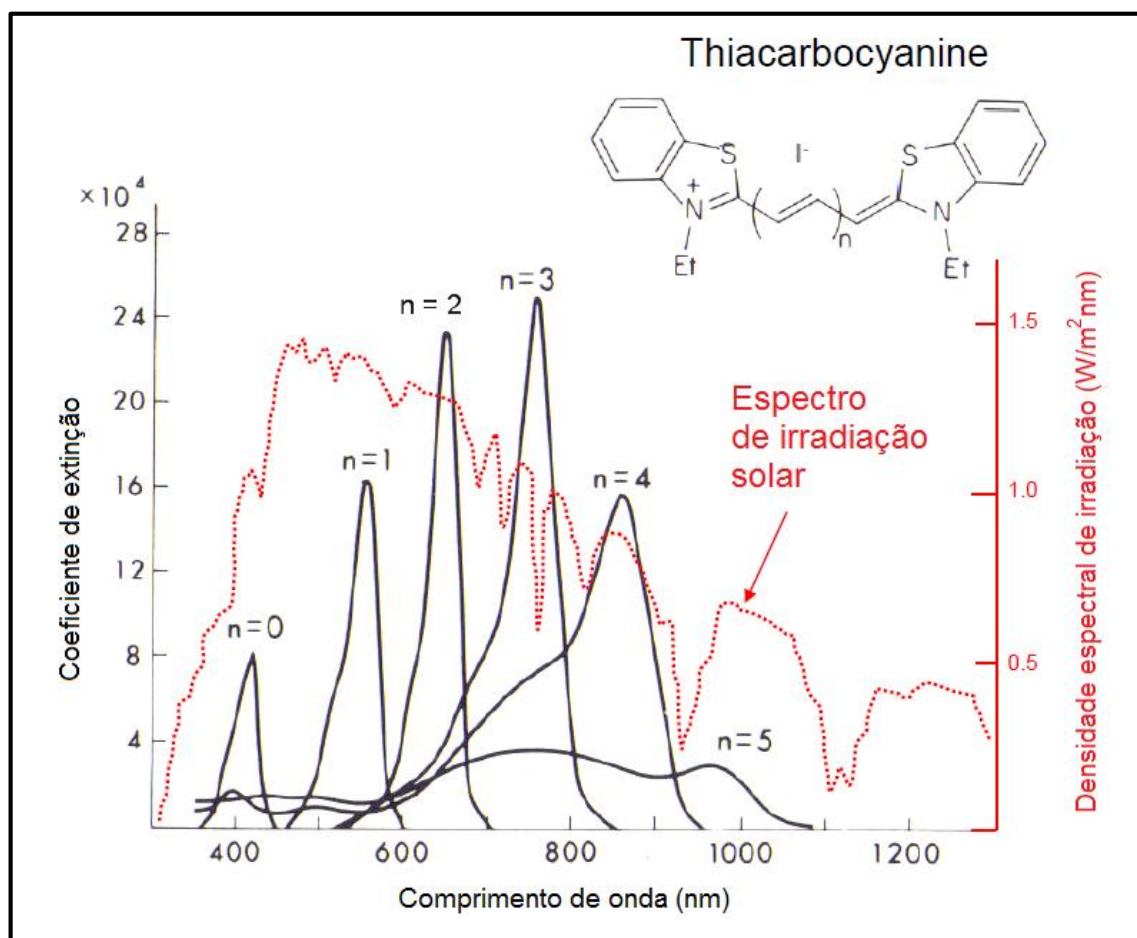


Figura 2. 1 – Relação entre o comprimento de conjugação (n) do corante derivado de cianina com seu espectro de absorvância. Adaptado de [13].

Hoje inúmeros corantes cianinas solúveis estão disponíveis e, a mais de um século, vêm sendo pesquisados e desenvolvidos pela indústria fotográfica [14]. Numerosas propriedades específicas para os corantes cianinas mostram que esta classe de materiais pode ser interessante para aplicação em dispositivos fotocondutores e fotovoltaicos [15-17]. A principal propriedade envolve o seu comprimento de absorção óptica, que pode ser modificado desde o ultravioleta (UV) até o infravermelho próximo (NIR), pela alteração de sua estrutura como mostrado na Figura 2.1. Os altos coeficientes de absorção apresentados, permitem usar filmes muito finos para colher uma grande quantidade de fótons solares [12]. No entanto, os corantes cianinas apresentam alguns problemas, como rápida degradação sob influência da luz, oxigênio e

umidade, e são maus condutores de cargas resultando em uma baixa eficiência quando são utilizados em dispositivos fotovoltaicos, por exemplo [18].

Portanto, devido as suas propriedades semicondutoras e facilidade em modificação do *gap* de energia, o uso de materiais orgânicos como camada ativa em dispositivos eletrônicos vem aumentando consideravelmente, como por exemplo em CSO.

2.2 – Células solares orgânicas

CS baseada em materiais orgânicos apresentam grande potencial quando comparada com as células de silício. Enquanto as CSO são fortes absorvedoras de luz visível e infravermelha mesmo em camadas muito finas (inferiores a 1 micron), as células de silício apresentam média absorção de luz visível e são feitas em placas rígidas com espessura maiores que 100 microns. Dentre os fatores que podem fazer as CSO apresentarem um ótimo custo-benefício pode-se incluir: a fabricação dos dispositivos com técnicas muito simples; o baixo custo de produção em altos volumes; os filmes podem ser produzidos sobre substratos flexíveis; o *gap* de energia pode ser facilmente modificado com mudanças estruturais nos materiais orgânicos, como o tamanho e o grupo funcional.

Apesar de várias vantagens, as CSO apresentam algumas desvantagens que acabam atrapalhando a sua aplicação em larga escala. Dentre elas pode-se citar uma baixa eficiência, que atualmente está na ordem de 10%, cerca de 1/3 da eficiência obtida por algumas CS de silício [2,3]. Outro fator importante é o baixo tempo de vida útil, enquanto as células orgânicas não chegam a 5 anos, as células de silício podem passar dos 25 anos [2,3].

Por isso, compreender os mecanismos de transporte eletrônico em dispositivos de CS, é um dos pré-requisitos para a concepção de CS com maior eficiência. Isto é especialmente verdade para as CS com base em materiais orgânicos, em que a eficácia do dispositivo é

determinada pela taxa de separação de cargas por meio de radicais orgânicos, que competem com as taxas de recombinação.

A fim de tentar minimizar perdas na eficiência, foram desenvolvidas CSOs de heterojunção no volume [19-21]. Para promover uma melhor separação entre os portadores de carga e, assim, evitar a recombinação dos éxcitons, é utilizada uma estrutura de fases separadas com dimensões próximas ao intervalo do comprimento de difusão do éxciton (5-20 nm). Deste modo, por meio de vias contínuas, em ambas as fases, é possibilitado um bom transporte de cargas para os respectivos eletrodos [22]. Isso deve-se aos éxcitons fotogerados estarem próximos as interfaces doador-aceitador de elétrons, reduzindo as suas distâncias de difusão e, como consequência, a sua dissociação em pólarons positivos e negativos ocorre de maneira mais eficiente. Assim uma maior quantidade de elétrons é coletada e uma maior quantidade de energia é gerada [23-26].

A arquitetura de uma célula solar orgânica de heterojunção no volume é apresentada na Figura 2.2. Ela é composta por um substrato transparente, na maioria das vezes vidro. Sobre ele encontra-se o cátodo composto por um metal de baixa função trabalho para a coleta de elétrons, geralmente um óxido transparente de estanho e índio (ITO), próxima ao HOMO na maioria dos polímeros conjugados. Já o ânodo deve ser um metal de alta funcionalidade para a coleta dos buracos, geralmente alumínio evaporado com função trabalho próxima ao LUMO dos aceitadores de elétrons [27-29]. Em alguns casos também são depositadas finas camadas de materiais orgânicos entre os eletrodos e a camada ativa, que são chamadas de camadas injetoras, para facilitar a transferência dos elétrons e buracos fotogerados para os respectivos eletrodos. Entre essas camadas injetoras encontra-se a camada ativa da célula solar que é composta por um material doador de elétrons e um material aceitador de elétrons. Nessa camada ocorrem os processos de geração, transferência e transporte das cargas fotogeradas que são o principal foco deste trabalho.

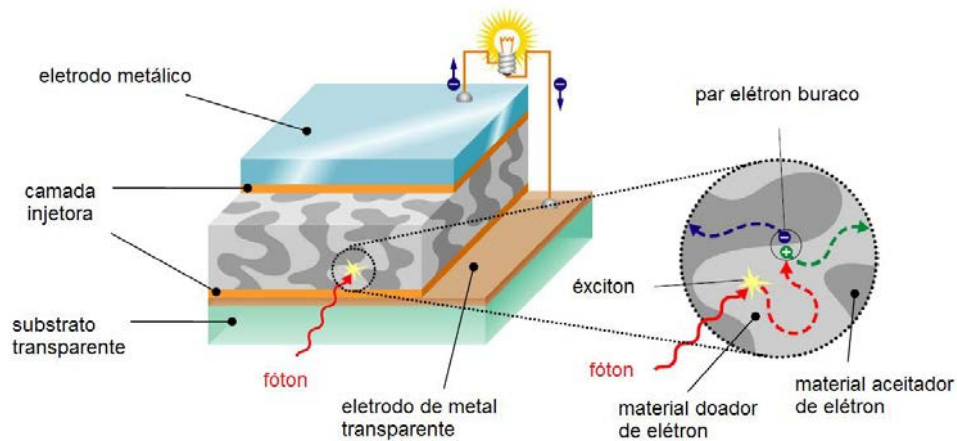


Figura 2. 2 – Representação de uma célula solar orgânica de heterojunção no volume adaptada de [13].

O processo de conversão da luz em eletricidade em CSO pode ser explicado em algumas etapas. Primeiramente o material doador de elétrons absorve um fóton de luz gerando um estado excitado (par elétron-buraco) conhecido como exciton. Esse exciton pode recombinar-se ou dissociar-se em dois portadores de cargas separados. Para evitar a recombinação do exciton, é necessário que ele se difunda até a interface entre o material doador e o aceitador de elétrons. Se o exciton não atingir a interface dentro do seu tempo de vida, ele se recombina novamente e não contribuirá para a geração de corrente elétrica. Portanto, para que ocorra uma separação das cargas efetiva, a espessura da camada doadora de elétrons deve ser da mesma magnitude do comprimento de difusão do exciton, que é da ordem de 5 a 20 nm [30-33]. Na interface doador-aceitador ocorre a separação de cargas e, como consequência desta separação espacial entre as cargas opostas, os portadores de cargas não são susceptíveis de se recombinar novamente. De modo semelhante a uma célula solar inorgânica tipo pn clássica, é energeticamente favorável que as cargas negativas separadas difundam na fase do aceitador em direção ao cátodo e de modo análogo, as cargas positivas caminharão para o ânodo [30-33]. Assim, ambos os tipos de portadores de carga contribuem para a corrente que pode ser extraída de uma célula solar.

Uma vez que para um dispositivo fotovoltaico eficiente, as cargas geradas precisam ser transportadas para os eletrodos no seu tempo de vida, é ideal a existência de uma força externa para reduzir as recombinações dos éxcitons. Sabe-se que um gradiente nos potenciais químicos dos elétrons e buracos é formado na junção doador-aceitador. Este gradiente é determinado pela diferença entre o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) do doador e o orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO) do aceitador. Este campo elétrico interno determina a tensão máxima do circuito aberto (V_{oc}) e contribui para um campo induzido derivado dos portadores de carga [27]. O transporte das cargas, no entanto, também pode ser afetado pela recombinação durante a jornada até os eletrodos [27,28]

Muitos estudos concentram-se em CSO combinando um material doador de elétron, como P3HT, e um material aceitador de elétrons, como o C_{60} carregando grupos aceptadores de elétrons (PCBM) [34-46].

Outros estudos demonstraram que corantes a base de cianina atuam como aceptadores de elétrons em blendas com o polímero MEH-PPV [47,48], mas se forem feitas blendas com o C_{60} ou PCBM, eles atuarão como doadores de elétrons [49-57]. Nestes estudos foram fabricadas tanto CS de bicamadas quanto de heterojunção no volume em que foram estudados diferentes corantes e o efeito da modificação de seus contraíons que tem a função de estabilizar a molécula. Os principais resultados mostraram que para as blendas de corantes com MEH-PPV, as CS utilizando corantes com menores estruturas (menores comprimentos de conjugação) apresentaram uma maior eficiência quando comparadas com CS utilizando corantes com maiores comprimentos de conjugação [47,48]. Para blendas de corantes com o C_{60} ou PCBM, os resultados mostraram um efeito inverso, em que as células com corantes que possuem comprimento de conjugação maior promoveram em melhores resultados na conversão de fótons em corrente [49-57].

2.3 – Morfologia

Muitos dispositivos utilizam misturas de semicondutores orgânicos como camada ativa. Pela escolha apropriada dos componentes da blenda, é possível alterar as propriedades em diodos emissores de luz, como voltagem de operação, cor emitida, injeção e transporte de cargas, ou em dispositivos fotovoltaicos, como eficiência de dissociação de éxcitons, ou seja, a geração de cargas.

Contudo, como as propriedades e o desempenho destes materiais é fortemente influenciado pela morfologia da mistura, é necessário saber sob que condições os componentes poliméricos vão formar uma fase homogênea ou irá ocorrer uma separação de fases.

Estudos sobre separação de fases de blends de polímeros mostram que, em geral, uma baixa entropia na mistura não permite uma mistura homogênea dos polímeros em nível molecular, tendendo a uma formação de fases agregadas [58-62]. Os agregados são constituídos pela união de moléculas do mesmo composto, por interações hidrofóbicas, eletrostáticas, de van der Waals, ligações de hidrogênio e complexos do tipo π [62-64]. Esta separação de fases, além de provocar deslocamentos espectrais e mudanças distintas na forma de linha das bandas [65], também provoca diminuição dos tempos de vida e dos rendimentos quânticos dos estados excitados, provocando uma diminuição na eficácia dos processos fotodinâmicos [61,62].

Por meio de um controle da formação de agregados é possível fazer dispositivos mais eficientes. Para CS de heterojunção no volume, estruturas de fases separadas no intervalo do comprimento de difusão do éxciton (5-20 nm) mostraram-se mais eficientes, em que por meio de vias contínuas em ambas as fases possibilitam um bom transporte de cargas para os respectivos eletrodos [66].

Para um aumento na performance destas CS, um controle fino da morfologia deve ser feito. Um processo favorável é o de *spin-coating*, em que pela evaporação rápida do solvente,

a estrutura da fase é estabelecida e rapidamente imobilizada [67]. Também pode-se melhorar o desempenho por tratamentos térmicos e uso de aditivos no solvente [68]. Outro método para controlar, reduzir e estabilizar as estruturas de fases é a utilização de fenômenos eletrostáticos, em que pequenas frações de cargas em uma cadeia de polímero pode aumentar a compatibilidade entre os compostos [69].

O solvente utilizado é um dos principais fatores que influenciam na morfologia dos filmes para blendas de materiais orgânicos. Ele deve ser escolhido para que em ambos materiais ocorra uma boa dissolução. Isto está relacionado com a polaridade do solvente e a polaridade dos compostos orgânicos. A polaridade de um solvente é um termo comumente utilizado para descrever a capacidade que ele tem para a solvatação de espécies carregadas ou neutras, ou seja, espécies polares ou apolares respectivamente. A solvatação ocorre quando as interações soluto-solvente são semelhantes as interações solvente-solvente. Um solvente polar solvata substâncias polares, enquanto solvente apolares solvata substâncias apolares [70].

As diferentes polaridades dos compostos permitem que eles apresentem comportamentos distintos dependendo da polaridade do solvente utilizado. Por exemplo, o fulereno C_{60} tem uma solubilidade limitada em alguns solventes orgânicos como o xileno, assim tende a cristalizar durante a formação de filme. Substituindo o C_{60} por PCBM, um de seus derivados solúveis, é possível reduzir essa cristalização. Em uma blenda de MEH-PPV / PCBM, ao substituir o solvente tolueno (com polaridade relativa de 0.099) por clorobenzeno (com polaridade relativa de 0.188), os filmes depositados por *spin-coating* mostraram uma melhora significativa nas solubilidades dos compostos e como consequência um aumento de três vezes na eficiência da célula solar foi observado [71].

Em corantes cianinas, dependendo do contração e do solvente, pares de íons próximos e separados tendem-se a equilibrar com os íons solvatados [72]. Bouit et al. demonstrou a influência dos íons sobre as propriedades ópticas de corantes cianinas heptametina [73]. Foi

mostrado que ânions pequenos e duros, como o brometo, são capazes de polarizar fortemente a cadeia polimetina levando a estabilização de uma estrutura dipolar assimétrica. Já para contraíons mais volumosos e macios, como o TRISPHAT^- , o mesmo corante de cianina apresenta preferencialmente a forma do estado ideal de polimetina, tendo uma menor influência dipolar do caso anterior. Portanto, dependendo da natureza do contraíon, o radical cianina pode apresentar tanto o estado ideal da polimetina quanto um estado dipolar que modificam fortemente as propriedades eletrônicas [73].

Em outro estudo, foram avaliadas CS utilizando dois corantes heptametina com diferentes contraíons em blendas com PCBM e o solvente o clorobenzeno para o preparo dos filmes [57]. Neste caso, a morfologia foi influenciada pela polaridade dos corantes heptametina utilizados. Um corante possui o contraíon PF_6^- , denominado de Cy7-P, enquanto o outro utiliza o contraíon TRISPHAT^- , denominado de Cy7-T. Assim, o fator determinante do filme será apenas polaridade dos corantes. Uma vez que o solvente clorobenzeno é um solvente fracamente polar e o corante com menor contraíon (PF_6^-) tem uma polaridade maior que o corante com maior contraíon (TRISPHAT^-), é observada uma tendência do Cy7-P em permanecer aglomerados mesmo em soluções diluídas. Por outro lado, o corante com contraíon TRISPHAT^- é parcialmente dissociado, favorecendo a melhor dissociação de fases [57].

A Figura 2.3 mostra que o corante com contraíon PF_6^- em blenda com PCBM, leva à uma morfologia de fase completamente diferente quando comparada com o corante com contraíon TRISPHAT^- , apresentado no Figura 2.4 [57].

Microscopias de força atômica (AFM) revelaram que o Cy7-P evoluiu para uma bicamada com uma camada relativamente áspera durante a evaporação do solvente, em que o corante teve a tendência de ficar no substrato enquanto o PCBM na interface com o ar. Foi utilizado o solvente hexano para remover seletivamente a camada superficial de PCBM, e com isso revelar a interface entre o corante e o PCBM, Figura 2.3. É possível observar claramente a separação

de fases entre o corante e o PCBM com a formação de aglomerados de ambos os compostos [57].

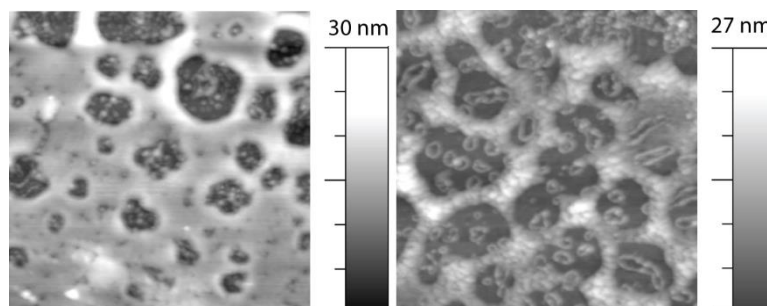


Figura 2. 3 – Imagens de microscopia de força atômica para blendas do corante Cy7-P com PCBM. A imagem da esquerda mostra o filme após o *spin-coating*, e a imagem da direita mostra a amostra após a dissolução da camada superficial do PCBM do filme. A largura das imagens é de 4 μm [57].

Diferentemente do Cy7-P, os filmes formados pelo corante Cy7-T são inicialmente planos, Figura 2.4. Utilizando o tetrafluoropropanol (TFP) como solvente seletivo para o corante, foram feitas remoções de camadas do corante com o tempo de dissolução. A primeira camada contém apenas o corante e pode ser rapidamente removida em tempos entre 0 e 40 minutos. Uma segunda camada contém tanto o corante quanto o PCBM com uma velocidade de diluição menor. E por fim uma camada contendo apenas o PCBM que só é removida com tempos muito maiores. A partir desses resultados, acompanhados por AFM, UV-Vis e fluorescência, foi possível mostrar que, para esta amostra, além das fases compostas por aglomerados existe uma fase mista de corante e PCBM [57].

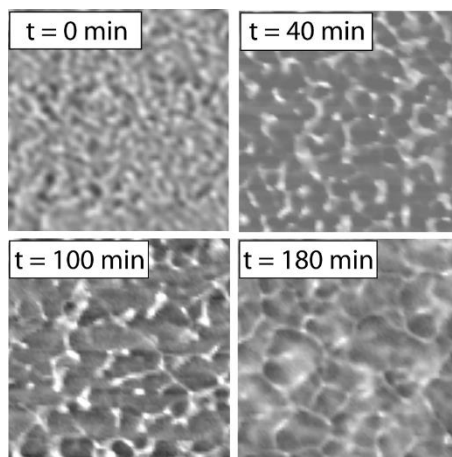


Figura 2. 4 – Imagem de fases de AFM das amostras de Cy7-T após a remoção com TFP por $t = 0$ min, 40 min, 100 min e 180 min. Tempos maiores correspondem a secções do filme mais próximas ao substrato e que se solidificaram primeiro. A largura as imagens é de $1,2 \mu\text{m}$. [57].

Portanto, para obter-se uma boa performance em uma célula solar orgânica, a morfologia deve ser considerada, pois alguns fatores mostram grande influência na sua performance. Por isso é necessário fazer a escolha apropriada dos componentes da blenda, do solvente utilizado, da concentração dos compostos que compõem a blenda e do tratamento térmico posterior ao preparo do filme para ter um bom controle das propriedades dos dispositivos fotovoltaicos, como eficiência na geração e dissociação de éxcitons, que estão diretamente ligados com a geração e transporte das cargas [57-73].

2.4 – Processos de transferência de cargas

Os processos intermoleculares têm um papel fundamental em moléculas orgânicas e podem ser separados em processos de transferência de energia e processos de transferência de cargas.

O cientista alemão Theodor Forster propôs um processo de transferência de energia conhecido como Transferência de Energia Ressonante de Forster (*FRET*). Ela é determinada

por parâmetros relativos ao doador (D) e ao aceitador (A) como: a distância entre eles, a sobreposição espectral da emissão do doador com a absorção do aceitador e a orientação do momento de dipolo do doador e do aceitador. A *FRET* propõe que o processo ocorre pela transferência de energia de uma molécula doadora excitada para uma molécula aceitadora no estado fundamental. Como a molécula doadora, geralmente tende a apresentar um espectro de emissão com energias maiores, muitas vezes esse espectro de emissão coincide com a banda de absorção da molécula aceitadora. Deste modo, pode ocorrer uma transferência de energia por meio de um acoplamento dipolo-dipolo, promovendo uma transferência do estado excitado para a molécula aceitadora de modo não radiativo, enquanto a molécula doadora tende a retornar ao seu estado fundamental. Essa transferência pode ser expressa como $D^* + A \rightarrow D + A^*$, sendo $*$ a indicação do estado excitado [74,75].

Éxcitons podem ser descritos como estados moleculares excitados ligados, também chamados de par elétron-buraco, e são eletricamente neutros. Eles são gerados a partir da absorção de fótons de luz, que ocasiona a transferência de um elétron do HOMO para o LUMO ao mesmo tempo que uma carga positiva é gerada (buraco). O elétron no LUMO tende a ser atraído por este buraco, onde ocorre uma estabilização de energia e, como consequência, este éxciton apresenta uma energia menor que para um elétron e um buraco não ligado. O éxciton possui uma função de onda composta por uma parte espacial e outra de spins, resultante da combinação dos spins de ambos os portadores de carga (elétron-buraco) [76].

Em sistemas orgânicos um baixo acoplamento intermolecular é observado, como por exemplo em CSO. Os éxcitons nestes compostos possuem raios da ordem do tamanho molecular, inferiores a 5 Å e as cargas tendem a ficar fortemente ligadas às moléculas individuais e, assim, as transferências de cargas ocorrem majoritariamente por saltos termicamente estimulados, conhecido como *hopping*, de uma molécula para outra [77]. Isso foi

comprovado experimentalmente e, assim, quanto maior a mobilidade destes portadores de carga, maior será o comprimento de difusão dos éxcitons [78].

Quando um portador de carga é inserido em um material orgânico ocorre a formação de um radical iônico gerando uma distorção local na rede. Esta distorção na rede acompanhada do deslocamento da carga inserida é conhecida como pólaron. Mudanças na conformação da rede relacionadas com a transferência do elétron limitam a taxa de *hopping* dos pólarons (modelo de Marcus). Por isso, em um material com baixa superposição intermolecular, a transferência de elétrons só irá ocorrer quando as moléculas participantes adotarem um arranjo molecular otimizado, em que os níveis eletrônicos de cada molécula estejam em ressonância [79,80]. Assim, de acordo com o modelo de Marcus, a posição relativa entre o HOMO e o LUMO de uma junção entre dois materiais orgânicos irá influenciar diretamente a separação dos éxcitons em cargas livres [73,78,81].

2.5 – Ressonância de Spin Eletrônico (ESR)

Para aumentar o desempenho das CSO, é essencial compreender os mecanismos de injeção, transporte e recombinação de portadores de cargas. Para isso, podem ser utilizadas técnicas como a ressonância de spin eletrônico (RSE ou, ESR do inglês Electron Spin Resonance) e uma derivação em que é aplicada luz durante a medida, conhecida como ressonância de spin eletrônico fotoinduzido (LESR do inglês Light-induced Electron Spin Resonance), para investigar centros paramagnéticos no ambiente microscópico destes sistemas. A ESR é uma técnica de alta sensibilidade e pode fornecer informações sobre o spin e sua vizinhança, ou seja, informações a respeito da função de onda do estado eletrônico estudado.

A técnica de ESR é muito utilizada em estudos estruturais e dinâmicos de sistemas orgânicos que contenham radicais livres, radicais iônicos, moléculas em estados tripleto e

outros centros paramagnéticos [82]. Ela é uma forma de espectroscopia na qual um campo magnético oscilante induz transições de dipolos magnéticos de origem eletrônica entre os níveis de energia de um sistema paramagnético [83,84].

Em um sistema paramagnético no equilíbrio térmico, os níveis de energia mais baixos estarão majoritariamente ocupados, assim, absorverão a energia dos campos oscilantes. Após a excitação, o sistema pode relaxar por meio de processos de trocas de energia entre spins e também entre spins e sua vizinhança (rede) que são conhecidos por relaxação spin-spin e spin-rede respectivamente.

Em ESR, para uma amostra paramagnética, a aplicação de um campo magnético promove o desdobramento dos níveis paramagnético com diferentes estados de spins (efeito Zeeman), ou seja, o campo magnético promove a quebra da degenerescência dos estados de spins, proporcionando transições entre eles. Variando-se o campo magnético e mantendo-se a frequência de micro-ondas fixa, a absorção das micro-ondas ocorrerá apenas quando a energia da radiação ($h\nu$) coincidir com a diferença de energia entre os estados de spin [83-86].

O elétron apresenta um movimento angular, conhecido como momento magnético do elétron ($\vec{\mu}_e$), que está diretamente relacionado com o momento angular orbital ($\vec{l}$) e o momento angular de spin ($\vec{s}$), associados ao movimento do elétron ao redor do núcleo e ao momento angular intrínseco do elétron, respectivamente.

$$\vec{\mu}_e = (\vec{l} + g \vec{s}) \mu_B \quad (2.1)$$

sendo g um número chamado de fator g e μ_B é uma unidade atômica do momento magnético chamada de *Magnéton de Bohr*. Para um elétron livre $g_e = 2,002319$ e $\mu_B = -|e|\hbar/4\pi m_e = -9,274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$, sendo e a carga do elétron, $\hbar$ a constante de Planck e m_e é a massa do elétron.

O modelo de Russel-Saunders [83,84,86] baseia-se no momento angular total $\vec{L}$, definido como a soma de todos os momentos angulares orbitais do material $(\vec{l}_1, \vec{l}_2, \vec{l}_3, \dots, \vec{l}_n)$. Analogamente, o momento angular de spin total $\vec{S}$ é a soma de todos os momentos angulares de spin eletrônicos $(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3, \dots, \vec{s}_n)$. Portanto, a associação entre os vetores $\vec{L}$ e $\vec{S}$ fornece o momento magnético $\vec{\mu}$ de um conjunto de elétrons em diferentes átomos, conforme a equação 2.2 [83,84,86]:

$$\vec{\mu} = (\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S) \quad (2.2)$$

sendo $\vec{\mu}_L$ o momento magnético orbital e $\vec{\mu}_S$ o momento magnético de spin.

O momento magnético orbital é associado com o momento angular orbital total (equação 2.3) e o momento magnético de spin é associado com o momento angular de spin total (equação 2.4) [83,84,86]:

$$\vec{\mu}_L = -\mu_B \vec{L} \quad (2.3)$$

$$\vec{\mu}_S = -g\mu_B \vec{S} \quad (2.4)$$

O vetor momento angular total $\vec{J}$ está relacionado com os vetores $\vec{L}$ e $\vec{S}$ de acordo com a equação 2.5:

$$\vec{J} = \vec{S} + \vec{L} \quad (2.5)$$

O acoplamento spin-órbita entre $\vec{L}$ e $\vec{S}$ resulta em uma energia de acoplamento dada pela equação 2.6 [83,84,86]:

$$H_{LS} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2.6)$$

sendo λ a constante de acoplamento spin-órbita e H_{LS} o Hamiltoniano do acoplamento spin-órbita.

Devido ao campo magnético $\vec{H}$ aplicado, uma energia $\vec{E}$ de acoplamento entre o campo magnético aplicado e o momento magnético eletrônico ocasiona uma separação de níveis de energia dos spins eletrônicos [84,84,86]. Calculando-se o produto escalar entre o momento magnético eletrônico $\vec{\mu}$ com o campo magnético aplicado $\vec{H}$, conforme a equação 2.7, observa-se que E será dependente da orientação entre eles [83,84,86]:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -(\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S) \cdot \vec{H} = -\mu_B (\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{H} \quad (2.7)$$

Para os sistemas que contêm átomos leves, como os radicais livres, o momento angular orbital tende a ser muito próximo de zero, apresentando assim, uma interação spin-órbita geralmente muito pequena (praticamente desprezível). Deste modo, pode-se dizer que o momento angular observado deve-se exclusivamente ao momento angular de spin, tornando-se possível simplificar a equação 2.7, excluindo o termo relativo ao momento angular orbital conforme a equação 2.8. Assim sendo, para este caso é esperado que o valor do fator g terá precisamente o valor de g do elétron livre (2,002319) [83,84,86].

$$E = g\mu_B \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (2.8)$$

No entanto, na maioria dos casos, mesmo que muito pequena, a interação spin-órbita deve necessariamente ser incluída. Assim, o acoplamento spin-órbita provocará um desvio $\Delta g = g - g_e$ no valor de g do elétron livre, devido a contribuição orbital. Como Δg depende do acoplamento spin-órbita, para o caso de metais complexos, é esperado um grande desvio de Δg uma vez que os elétrons estarão movendo-se próximos a núcleos atômicos pesados. No entanto, para radicais livres orgânicos que contêm apenas núcleos atômicos leves, a interação spin-órbita será pequena. Como consequência, serão observados pequenos desvios de Δg , em que, em muitos casos são inferiores a 1% do valor do fator g do elétron livre. No entanto, mesmo

pequenos, esses desvios do fator g podem dar informações estruturais importantes, bem como sobre o ambiente do radical estudado [83,84,86].

Em sistemas com apenas um elétron desemparelhado (fraca interação spin-spin), um campo magnético externo ocasiona o desdobramento dos níveis de energia do spin em dois estados α (*spin up*) com $m_s = +1/2$ e β (*spin down*) com $m_s = -1/2$, onde m_s é a projeção do spin. Deste modo, a energia terá valores distintos como mostrado na equação 2.9 e ilustrado na Figura 2.5. A diferença de energia entre esses dois níveis é dada pela equação 2.10 [83,84,86]:

$$E_{\pm} = \pm \left(\frac{1}{2} \right) g \mu_B \cdot H_0 \quad (2.9)$$

$$\Delta E = g \mu_B \cdot H_0 \quad (2.10)$$

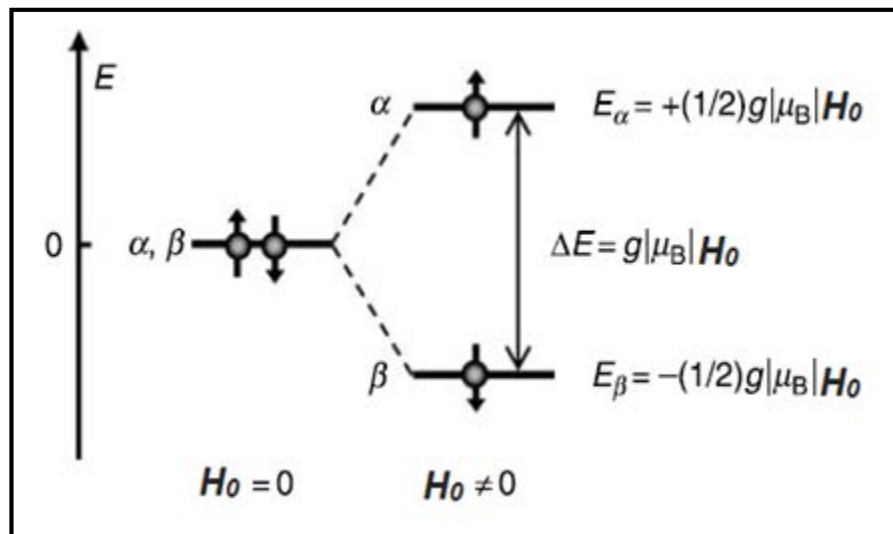


Figura 2. 5 – Desdobramento do nível de energia de um spin eletrônico devido a aplicação de um campo magnético externo H_0 [83].

Um spin eletrônico em estado β , que corresponde ao estado de mais baixa energia, pode absorver um quantum de energia $h\nu$ coincidente com a diferença de energia entre os estados α e β e ser promovido para o estado α :

$$h\nu = E_{\alpha} - E_{\beta} = g|\mu_B|H_o \quad (2.11)$$

sendo ν a frequência da radiação.

A Equação 2.11 é a equação fundamental da espectroscopia de ESR, que pode ser tratada em termos do fator g pela equação 2.12 [83,84,86]:

$$g = \frac{h\nu}{|\mu_B| \cdot H_0} \quad (2.12)$$

O fator g é um parâmetro que pode dar informações sobre o sistema molecular estudado além de que sua medição também é uma importante ferramenta analítica [86].

A Figura 2.6 exemplifica a forma de um espectro de ESR típico. Ao se aplicar diferentes intensidades do campo magnético faz-se o registro da absorção de micro-ondas, resultando na forma gaussiana apresentada. Como a medida é realizada com a modulação do campo magnético e o auxílio de um amplificador sensível à fase (lock-in), o sinal obtido corresponde a primeira derivada do sinal [83,84,86].

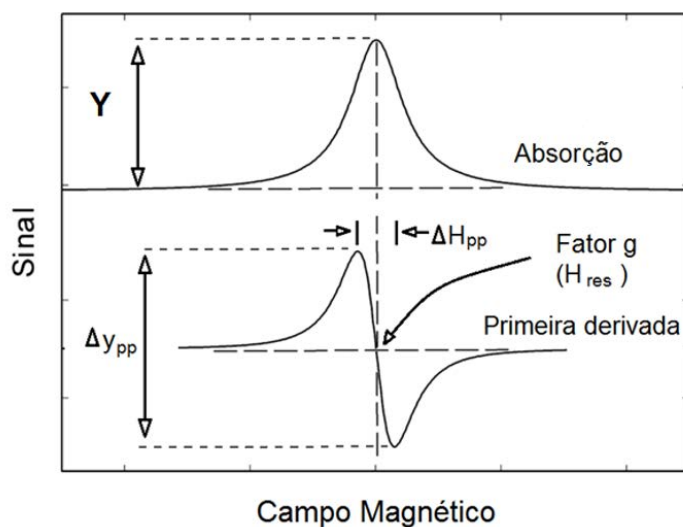


Figura 2. 6 – Acima, absorção de micro-ondas de um espectro de ESR. Abaixo, um sinal típico de ESR obtido.

Experimentos de ESR envolvem amostras com vários spins, com a ordem de pelo menos 10^{10} spins. Os principais parâmetros experimentais na técnica de ESR são: a posição do campo magnético ressonante onde ocorre a absorção (H_{res}), o fator g , o número de picos, a largura de linha (ΔH_{pp}), a amplitude do sinal de pico a pico (Δy_{pp}), e a forma do sinal. Com essas informações pode-se descrever a estrutura da espécie responsável pelo espectro, suas interações com o ambiente químico e a dinâmica do processo no qual está envolvido [83,84,86].

A interação do momento magnético de um elétron (S) com o momento magnético do núcleo próximo (I) é conhecida como interação hiperfina. O campo magnético associado com o momento nuclear pode ser somado ou ser subtraído do campo aplicado que o sistema de elétrons está presenciando. Como os núcleos podem apresentar diferentes orientações permitidas ($2I+1$), alguns elétrons em uma amostra também estarão sujeitos a um aumento ou redução do campo. Isto provoca uma separação da linha original de ressonância em ($2I+1$) componentes. A constante de acoplamento hiperfino (A) varia de acordo com a espécie nuclear e é uma medida da força da interação entre os spins do elétron e do núcleo [83,84,86]. A Figura 2.7 mostra uma representação da interação hiperfina para um sistema com $S = 1/2$ e $I = 1/2$. As transições são permitidas seguindo a regra de seleção $\Delta S = \pm 1$ e $\Delta I = 0$, que são representadas pelas linhas sólidas. A transição proibida seria a representada pela linha tracejada [86].

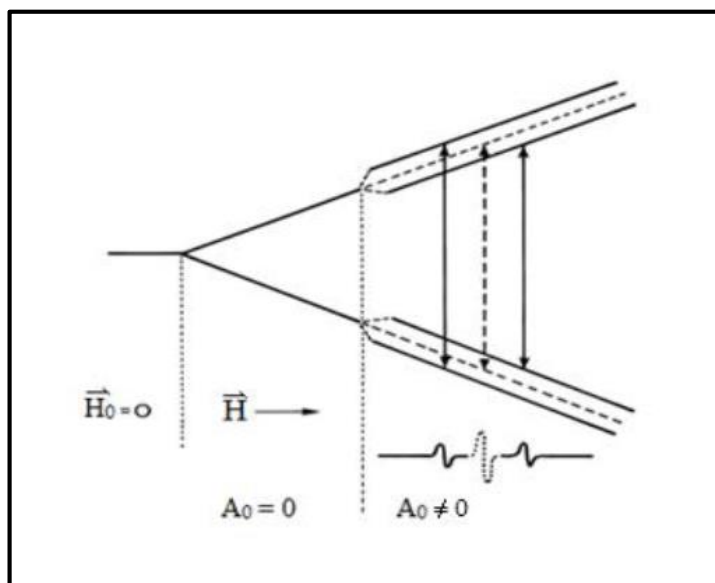


Figura 2. 7 – Representação de uma interação hiperfina causada em um elétron desemparelhado com o spin nuclear em função do campo magnético. O sistema representado possui $S=1/2$ e $I=1/2$. Na parte inferior, a linha tracejada representa uma transição sem interação hiperfina, enquanto as linhas solidas representam as transições provocadas pela interação hiperfina [86].

Em sistemas com baixíssima interação spin-órbita, como é o caso de muitos materiais orgânicos, os fatores g observados apresentarão um caráter praticamente isotrópico, em que os seus valores serão os mesmos em todos os eixos da amostra, ou seja, em qualquer direção em que o campo magnético for aplicado o valor de g será igual ($g_x = g_y = g_z$). No entanto, em uma amostra em que a interação spin-órbita torna-se importante, como no caso de sistemas com núcleos pesados, geralmente a contribuição do caráter orbital pode interferir no momento angular e, deste modo, serão observadas diferentes interações do campo magnético dependendo do eixo de orientação da amostra. Isso provoca diferentes valores de g para cada eixo molecular, ou seja, $g_x \neq g_y \neq g_z$ [83,84,86].

A anisotropia de g de um material pode ser medida modificando a orientação da amostra com relação ao campo magnético no caso de um cristal, em que as orientações das moléculas estarão fixas. No caso em que a amostra está na forma líquida, o fator g anisotrópico obtido é a

média dos fatores g isotrópicos, uma vez que as moléculas apresentam um rápido movimento em suas orientações [86]. E por fim, no caso da amostra encontrar-se na forma de pó, onde os microcristais estarão dispostos aleatoriamente, será observada uma sobreposição dos sinais de ESR para cada microcristal com sua orientação individual. Um exemplo de ESR para uma amostra ideal na forma de pó pode ser apresentado na Figura 2.8, em que é possível observar a anisotropia do sinal.

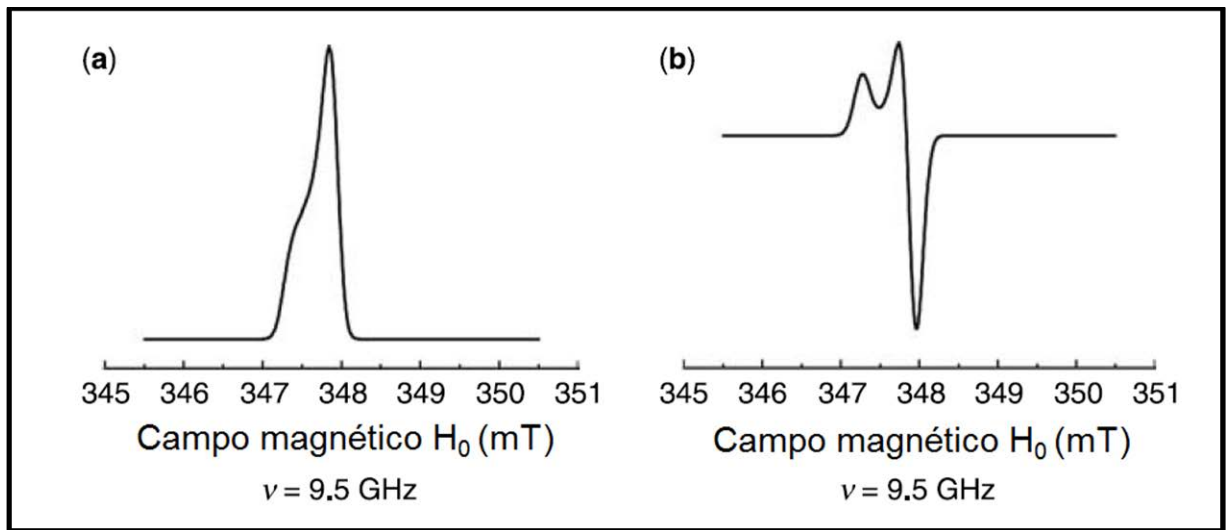


Figura 2. 8 – Anisotropia de g para uma amostra na forma de pó, onde (a) corresponde ao espectro de absorção de ESR e (b) sua primeira derivada, adaptado de [86].

Para a realização de medidas ESR os parâmetros experimentais, como modulação e potência de micro-ondas, devem ser otimizados para se ter um espectro correto e sem interferências [87]. A amplitude do sinal (Δy_{pp}), por exemplo, pode ser dependente de alguns fatores, dentre eles a amplitude de modulação (H_{mod}) e a potência de micro-ondas (P) conforme a equação 2.13 [83,84,86].

$$\Delta y_{pp} \propto H_{\text{mod}} \times \sqrt{P} \quad (2.13)$$

Para baixos valores, a amplitude de modulação é proporcional à amplitude do sinal. No entanto, para valores excessivamente altos, o sinal começa a apresentar distorções indesejáveis,

dependendo do objetivo do experimento, como mostrado na Figura 2.8. Para sistemas com mais de um spin, modulações excessivas pode acarretar uma perda de resolução que pode encobrir um dos sinais, conforme os sinais da direita da Figura 2.9. Um valor mais adequado da amplitude de modulação é da ordem de 10% da largura de pico a pico (ΔH_{pp}) da linha de ressonância. No entanto, se esta escolha ainda tiver muita interferência de ruídos no sinal, em muitos casos podem ser utilizadas amplitudes de modulação entre 1/3 e 1/2 do valor de ΔH_{pp} do sinal medido. Contudo isso pode acarretar uma pequena distorção no sinal observado [83,84,86].

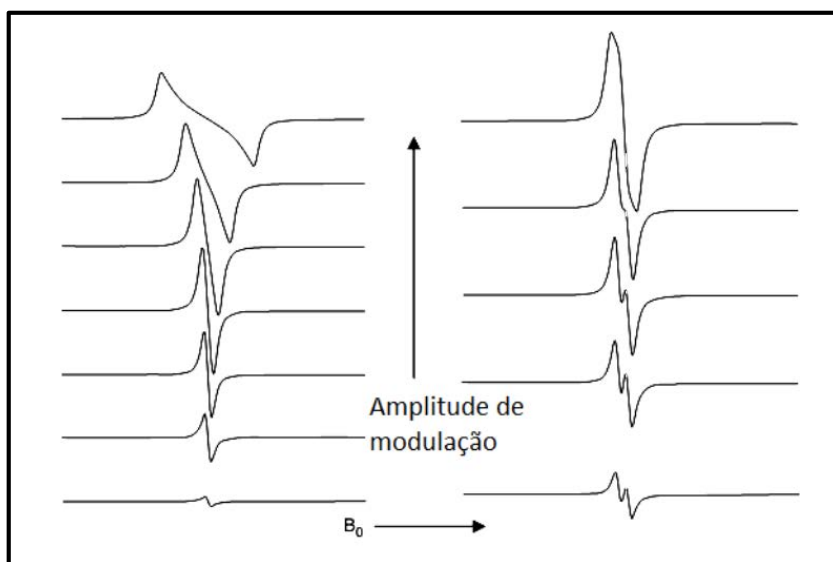


Figura 2. 9 – Dependência da forma de linha com o aumento da amplitude de modulação. A esquerda é apresentada a distorção ocasionada por amplitudes de modulação excessivas para um sistema de um spin. A direita o efeito da amplitude de modulação para um sistema de dois spins [88].

A aplicação de potências de micro-ondas excessivamente altas pode ocasionar uma saturação do sistema de transição de spin, causando uma diminuição da resolução e redução da amplitude do sinal. Nem todas os componentes de um espectro de ESR necessariamente devem ter a mesma dependência com a potência de micro-ondas aplicada, podendo indicar a presença de diferentes espécies, ou diferentes taxas de relaxação. Assim, geralmente são feitas medidas

de ESR com diversos valores de potências para otimizar ou separar os diferentes componentes. Uma vez que a potência de micro-ondas para o sinal de ESR depende da natureza da linha, pode ser observado um crescimento da linha de forma homogênea ou não-homogênea. A Figura 2.10 apresenta o comportamento típico de uma linha alargada de maneira homogênea (linha preta) e de maneira não homogênea (linha vermelha).

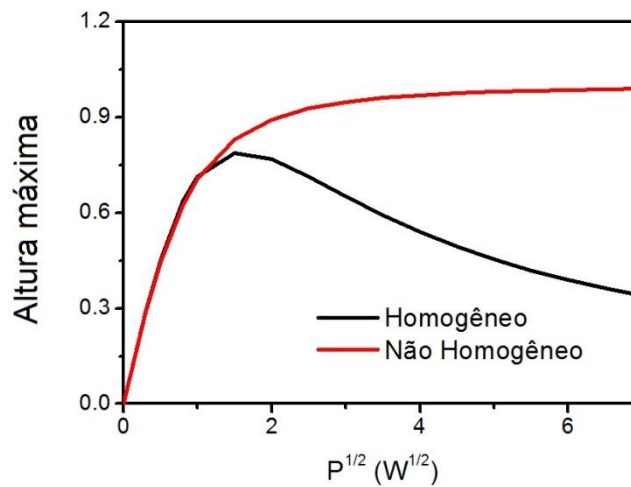


Figura 2. 10 – Comportamento típico de um crescimento homogêneo (linha preta) e não homogêneo (linha vermelha) do sinal de ESR. Figura obtida a partir da equação 2.14.

Uma linha não homogênea é composta por pacotes de spin que apresentam campos de ressonância com certa diferença. Para este caso, o sinal de ESR observado apresenta uma forma de linha Gaussiana [83,84,86]. Já uma linha homogênea ocorre quando um conjunto de spins têm o mesmo campo magnético líquido e os mesmos parâmetros de hamiltoniano de spin, ou seja, os campos locais não necessitam ser idênticos a todo instante, mas apenas dar a mesma média temporal de campo em intervalos de tempo suficientemente curtos [83,84,86]. Para este comportamento homogêneo da amplitude do sinal de ESR é dada por [83,84,86]:

$$Y = \frac{H_1 y_m^0}{1 + H_1^2 \gamma^2 T_1 T_2} \quad (2.14)$$

sendo Y a altura máxima do sinal, y_m^0 a máxima amplitude de absorção abaixo da saturação, γ o fator giromagnético, T_1 o tempo de relaxação spin-rede, T_2 o tempo de relaxação spin-spin e H_1 é a componente magnética da micro-onda. H_1 tem dependência funcional com a potência de micro-ondas aplicada por $H_1 = (KP)^{1/2}$ sendo P a potência de micro-ondas em watts e K é uma constante dependente de equipamento de ESR utilizado, sendo K proporcional a G^2/W [86,87].

Para um comportamento não homogêneo no crescimento do sinal de ESR, a amplitude do sinal aumenta até que, em certo valor de potência micro-ondas, tende a se estabilizar, seguindo a Equação 2.15 [83,84,86]. Neste caso, é observada um sinal de ESR com uma forma de linha Gaussiana.

$$Y = \frac{H_1 y_m^0}{(1 + H_1^2 \gamma^2 T_1 T_2)^{1/2}} \quad (2.15)$$

O sinal ESR consiste de uma distribuição espectral de linhas de ressonância individuais. Por exemplo, se as heterogeneidades do campo magnético aplicado sobre o volume da amostra exceder a largura de linha natural $1/\gamma T_2$, os spins em várias partes da amostra estarão em diferentes campos, assim, uma ressonância será alargada artificialmente de maneira não homogênea. Outras fontes de alargamento não homogêneo incluem estrutura hiperfina não resolvida, interação dipolar entre spins com diferentes frequências de Larmor, etc. [83,84,86].

Para obter-se os valores dos tempos de relaxação de spin-rede (T_1) e tempo de relaxação spin-spin (T_2) das espécies paramagnéticas, uma série de medidas de ESR devem ser feitas variando-se a potência de micro-ondas. O tempo de relaxação spin-spin é calculado a partir da largura de linha abaixo da saturação (ΔH_{pp}^0) pela Equação 2.16 e o tempo de relaxação spin-rede pode ser calculado pela Equação 2.17 [84,84,86].

$$T_2 = \frac{2}{3^{1/2} \gamma \Delta H_{pp}^0} \quad (2.16)$$

$$T_1 = \frac{[(\Delta H_{pp} / \Delta H_{pp}^0)^2 - 1]}{\gamma^2 H_1^2 T_2} \quad (2.17)$$

Para sistemas com grandes tempos de relaxação de spins, uma saturação do sinal é observada para potências de micro-ondas mais baixas, enquanto para sistemas de spins com tempos de relaxação mais curtos a saturação do sinal ocorre em potências de micro-ondas maiores. Esse efeito de saturação ocorre quando a população de spins no estado de menor energia se iguala a população de spins no estado de maior energia, e a taxa de relaxação dos spins excitados tende a ser igual ou menor que a taxa de excitação dos spins [83,84,86]. Deste modo, por meio do estudo com diferentes potências de micro-ondas é possível separar sinais de ESR sobrepostos que apresentem tempos de relaxação de spins diferentes.

Densidade de spins

O cálculo das densidades de spins é um parâmetro muito usado para identificar quantitativamente a concentração de spins de determinada espécie paramagnética em uma amostra.

Os experimentos de ESR detectam a diferença entre o número de fótons de micro-ondas absorvidos e emitidos, de modo que a absorção e emissão são proporcionais ao número de spins nos níveis *down* (N_d) e *up* (N_u), respectivamente. Assim, a absorção da rede (N_{rede}) é proporcional a diferença:

$$N_{rede} \propto N_d - N_u \quad (2.18)$$

No equilíbrio térmico e sob influência de aplicação de um campo magnético externo, a população de spins segue a distribuição de Boltzmann, onde a taxa de população de spins em equilíbrio é dada por:

$$\frac{N_u}{N_d} = e^{-\Delta E/k_B T} \quad (2.19)$$

$$\frac{N_u}{N_d} = e^{-g\beta B/k_B T} \quad (2.20)$$

sendo k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Em temperatura ambiente, a população entre os níveis N_u e N_d são muito próximas, apresentando um pequeno excesso para o nível de menor energia (N_d), que dá origem a um sinal de ESR. Analisando a equação 2.20, a absorção da rede, ou seja, a intensidade do sinal, deve aumentar com o aumento do campo magnético e com a diminuição da temperatura [83,84,86].

Um método comumente aplicado na determinação da densidade de spins presentes em uma amostra é fazendo-se um estudo comparativo com os sinais de ESR de uma amostra padrão de Si amorfo que contém um número de spins conhecido. Assim pode ser feita uma estimativa da densidade de spins de cada sinal da amostra utilizando a equação a seguir [83,84,86]:

$$N = \frac{CT}{AM^2\sqrt{P}} \times A \quad (2.21)$$

sendo N o número de spins, C uma constante, T a temperatura da amostra, AM a amplitude de modulação, P a potência de micro-ondas aplicada e A é a área sob a curva de ressonância de absorção.

2.6– Ressonância de Spin Eletrônico Fotoinduzido (LESR)

Para investigar o efeito da luz sobre o espectro de ESR de uma amostra, medidas de ESR são feitas no escuro e em condições de iluminação, e deste modo as diferenças entre os espectros podem ser estudadas. Essa técnica é conhecida com Ressonância de Spin Eletrônica Fotoinduzida (LESR do inglês Light-induced Electron Spin Resonance) e consiste na aplicação contínua da iluminação sobre a amostra durante toda a medida.

Vários estudos aplicando a técnica de LESR vem sendo realizados para avaliar processos como, por exemplo, os de fotogeração de cargas e defeitos em compostos orgânicos e inorgânicos [89-91]. Outros utilizam a técnica de LESR em materiais orgânicos semicondutores, com potencial para aplicação em CSO, a fim de avaliar os processos de fotogeração e transferência de cargas entre um material doador e outro aceitador de elétrons. Dentre estes materiais podem ser citados alguns bem comuns como o PPV e seus derivados [92-97], P3HT, [98-102] e C₆₀ e seus derivados [102-112]. No entanto, muitas vezes os resultados ainda geram dúvidas com relação as suas interpretações, principalmente relacionado a origem dos sinais de ESR e seus valores de g.

Uma básica explicação dos processos de transferência de cargas fotoinduzidas de um material doador de elétrons (D) para um material aceitador de elétrons (A) pode ser descrita em 5 passos [113]:

No passo 1 ocorre a excitação do material doador:



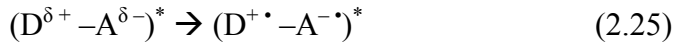
No passo 2 a excitação torna-se deslocalizada sobre o complexo doador-aceitador:



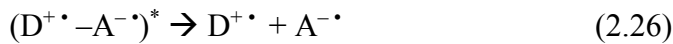
No passo 3 inicia-se o processo de transferência de cargas:



No passo 4 é formado o par radical iônico:



E no último passo ocorre a separação das cargas em radicais iônicos:



A cada passo, há possibilidade do sistema D–A relaxar para o estado fundamental por perda de energia para a rede ou por emissão de luz [113].

A partir do passo 3, em que inicia-se a transferência de cargas D–A, é possível acompanhar os processos por meio da técnica de LESR, e assim identificar os sinais fotogerados de cada espécie paramagnética (carga positiva no doador e carga negativa no aceitador).

Utilizando o PPV e seus derivados, estudos de LESR mostraram a presença de um sinal com fator g em torno de 2,003 e largura de linha típica entre 4 G e 7 G [92-97]. O sinal é atribuído a pólarons P^+ fotogerados nas cadeias poliméricas, nos quais possuem $S = 1/2$ e tem grande mobilidade ao longo da cadeia do polímero conjugado. A Figura 2.11 apresenta um espectro de LESR típico para o CN-PPV [95]. O sinal de LESR aparece devido à separação de cargas fotoinduzidas e um subsequente aprisionamento das cargas [95]. Após a iluminação ser desligada, o sinal decai em uma escala de tempo de minutos, devido à recombinação das cargas, embora haja um componente persistente que decai ao longo de várias horas, principalmente em baixas temperaturas [96].

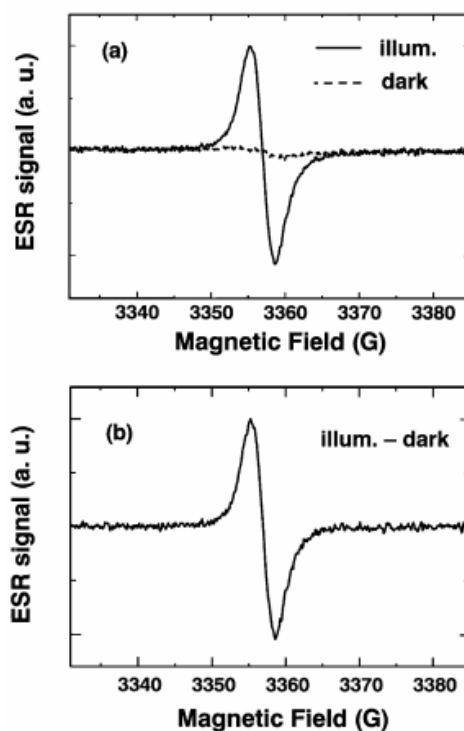


Figura 2. 11 – Espectros de ESR fotoinduzido para CN-PPV, acima (a) sinal de ESR e LESR e a baixo (b) sinal iluminado subtraído o sinal no escuro [95].

A Figura 2.12 [95] apresenta espectros de LESR para os filmes autossustentados de PPV, MEH-PPV e CN-PPV medidos em 60 K para o PPV e 80 K para o MEH-PPV e CN-PPV. Os sinais apresentaram fator g de 2,003 para todas as amostras e largura de linha de $6,7 \pm 0,2$ G, $6,6 \pm 0,2$ G e $4,5 \pm 0,1$ G para o PPV, MEH-PPV e CN-PPV respectivamente.

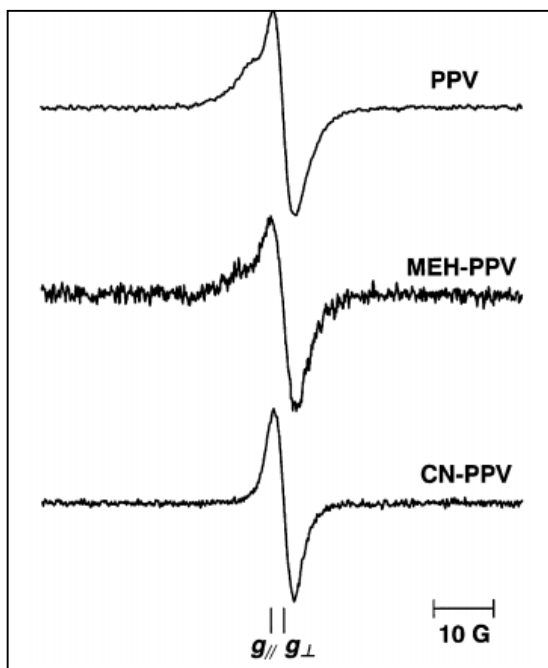


Figura 2. 12 – Sinais de LESR para PPV, MEH-PPV e CN-PPV sob iluminação à 300 nm, em 60 K para o PPV e 80 K para o MEH-PPV e CN-PPV [95].

Recentemente, em muitas CSO o C_{60} é utilizado como integrante da camada ativa, uma vez que é um excelente aceitador, podendo receber até seis elétrons. Estudos de LESR para C_{60} mostram que seus radicais iônicos podem apresentar linhas de ESR com diferentes fatores g [106-112]. Neste caso, a interpretação da origem dos sinais e os exatos valores de g ainda continuam divergentes.

Moléculas neutras de C_{60} não apresentam spins desemparelhados e com isso não apresentam sinais de ESR. No entanto, muitas vezes são observados sinais de ESR para moléculas C_{60} . Estes sinais podem ter origem devido a impurezas que geram radicais iônicos no C_{60} , tais como C_{60}^{1+} ionizado ou moléculas com elétrons ligados C_{60}^{1-} .

O C_{60} pode assumir várias valências, desde +2 até -6, no entanto apenas as que apresentam elétrons desemparelhados podem ser observadas por meio da técnica de ESR, ou seja, cargas com valência ímpar neste caso. Os resultados de ESR para o C_{60} ainda é muito controverso com

relação aos exatos valores de g para cada valência possível. Para as várias valências dos íons C_{60} os valores do fator g determinadas por Kukolich e Huffman [107], Dubois *et al.* [108] e Kempinski e Stankowski [109] são apresentados na Tabela 2.1:

Tabela 2. 1 – Fator g de sinais de ESR atribuídos aos íons de C_{60} .

		Kukolich <i>et al.</i>[107]	Dubois <i>et al.</i> [108]	Kempinski <i>et al.</i> [109]
Anions	$(C_{60})^{5-}$	$g = 2,0014$	$g = 2,0020$	
	$(C_{60})^{3-}$	$g = 2,0009$		$g = 2,0014$
	$(C_{60})^{1-}$	$g = 2,0006$	$g = 1.9980$	$g = 1,9998$
Cátion	$(C_{60})^{1+}$	$g = 2,0030$	$g = 2,0030$	$g = 2,0025$

Nota-se uma grande divergência nos valores de g tanto para os ânions quanto para os cátions do C_{60} . No entanto, para os ânions observa-se que a redução do número de elétrons na molécula de fulereno resulta em uma diminuição do valor do fator g . Já com relação ao cátion o valor do fator g é máximo, ou seja, apresenta o maior fator g para todos os estudos.

A largura de linha dos sinais de ESR para os íons de C_{60} variam desde 0,1 Gauss até dezenas de Gauss dependendo do grau de ionização e da temperatura conforme S. Eaton e R. Eaton [110]. A Figura 2.13 apresenta um espectro de ESR de C_{60}^{1+} adaptado de Paul *et al.* [111] que possui um fator g de $2,0027 \pm 0,0003$ e largura de linha (ΔH_{PP}) de $1,5 \pm 0,3$ G.

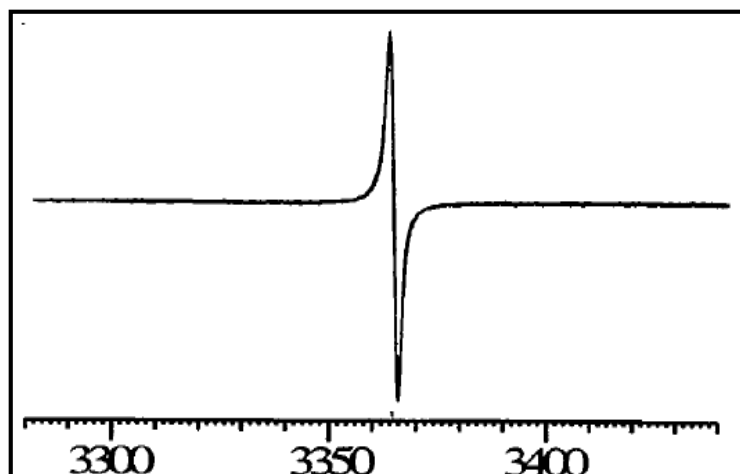


Figura 2. 13 – Espectro de ESR para uma amostra de C₆₀ sólida adaptado de Paul et al. [111].

Outro ponto importante é que o C₆₀ pode sofrer uma oxidação formando C₁₂₀O, uma vez que em algum momento tenha entrado em contato com o oxigênio. Isto pode ser observado por meio da técnica de ESR por um sinal estreito (da ordem de 1 e 2 Gauss) sobreposto ao espectro de ESR do (C₆₀)¹⁺ [111].

Muitos estudos de LESR com blendas de polímeros semicondutores com fulereno ou seus derivados vem sendo realizados com o intuito de compreender os processos de geração e transferência de cargas para aplicação em CSO. Nestes estudos os polímeros semicondutores e fulerenos são utilizados como doador e aceitador de elétrons, respectivamente [98-106].

Para uma aplicação de materiais em CSO, como por exemplo, de polímero e fulereno, as posições relativas dos níveis HOMO-LUMO são observadas a fim de ter uma otimização dos processos de transferência de cargas. Se o HOMO do doador (HOMO_D) encontra-se mais elevado que o do aceitador (HOMO_A) e adicionalmente LUMO_D > LUMO_A, a transferência de carga $D \rightarrow A$ torna-se energeticamente favorável para o elétron, formando um éxciton (D-A)* que pode ser dissociado em um pólaron P^+ no polímero e em um radical aniônico (C₆₀)¹⁻ nas interfaces entre o doador e o aceitador. Tanto o pólaron P^+ no polímero quanto o radical aniônico (C₆₀)¹⁻ do fulereno possuem $S=1/2$ e podem ser observados via LESR. Assim, pode-

se citar, por exemplo, Sariciftci *et al.* [106] que utilizou a blenda de MEH-PPV com C₆₀ e Krinichnyi *et al.* [102] que utilizou blendas de P3HT com PCBM. Sariciftci *et al.* [106] observaram uma sobreposição de dois sinais de ESR fotoinduzido com fator $g = 2,0000$ e $\Delta H_{PP} = 7,2$ G relativo ao pólaron P^+ no MEH-PPV e $g = 1,9955$ e $\Delta H_{PP} = 6$ G relativo ao radical aniônico do C₆₀⁻. Já Krinichnyi *et al.* [102] também observou uma sobreposição de dois sinais de ESR fotoinduzido com fator $g = 2,0017$ e $\Delta H_{PP} = 1,8$ G para o pólaron P^+ no P3HT e outro com $g = 1,9996$ com $\Delta H_{PP} = 1,6$ G relativo ao radical aniônico no PCBM.

Portanto, a partir destes estudos [92-112], é esperado que para o caso dos materiais utilizados neste trabalho, sejam observados ao menos dois sinais de LESR frutos da transferência de cargas fotoinduzida entre os compostos. Um sinal será relativo a carga positiva no material doador de elétrons e outro sinal relativo a carga negativa no material aceitador de elétrons.

3 – METODOLOGIA

3.1 – Polímeros e corantes

Para este estudo foram utilizados o polímero poly(2-metoxi-5(2'-etilhexiloxi)-1,4-fenileno vinileno) (**MEHPPV**) com peso molecular entre 40 000 e 70 000 e o fulereno (**C₆₀**) 99,5%, que foram obtidos comercialmente da empresa Aldrich e utilizados como recebido. Os corantes cianina trimetina 1-Etil-2-[3-(1-etil-1,3- dihidro -3,3- dimetil -2H- indol -2- ilideno) -1- propenil] -3,3- dimetil -3H-indolium perclorato (**Cy3-C**), 1-Etil-2-[3-(1-etil-1,3-dihidro-3,3-dimetil- 2H- indol- 2-ilideno)-1- propenil] - 3,3 - dimetil - 3H - indolium iodeto (**Cy3-I**) e 1-Etil-2-[3-(1-etil-1,3-dihidro -3, 3 - dimetil - 2H - indol - 2 - ilideno) -1-propenil]- 3,3 -dimetil- 3H - indolium TRISPHAT (**Cy3-T**) e os corantes cianina heptametina 2-[2-[2-cloro-3-[(3-etil-1,3-dihidro-1,1-dimetil-2H-indol-2-ilideno)etilideno]- 1-ciclohexano-1-il]etenil]-3-etil-1,1-dimetil-1H-indolium iodeto (**Cy7-I**), 2-[2-[2- cloro-3-[(3- etil-1,3- dihidro-1,1- dimetil-2H-indol -2- ilideno) etilideno]- 1-ciclohexano -1-il] etenil] -3-etil -1,1- dimetil -1H- indolium hexafluorophosphate (**Cy7-P**) , 2- [2- [2- cloro -3- [(3-etil- 1,3- dihidro- 1,1-dimetil- 2H- indol- 2-ilideno) etilideno]- 1-ciclohexano-1-il] etenil] -3- etil -1,1- dimetil -1H- indolium TRISPHAT (**Cy7-T**) 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. A Figura 3.1 apresenta as estruturas moleculares dos materiais investigados. As referências a estes corantes e polímeros serão feitas ao longo da tese utilizando-se as abreviações em parênteses.

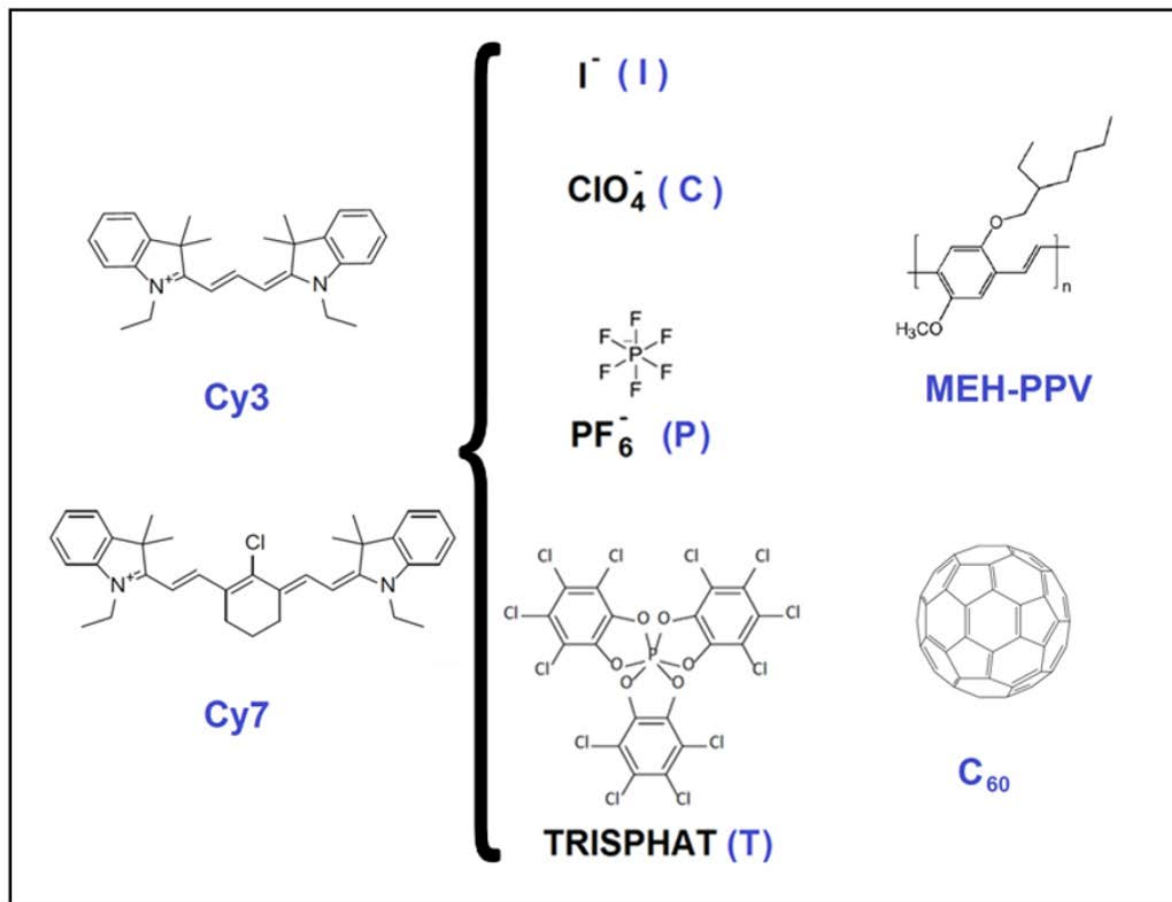


Figura 3. 1 – Estrutura molecular dos compostos utilizados.

Os níveis de energia para cada composto utilizado são apresentados na Figura 3.2, adaptada de [47,81]. A partir dos níveis HOMO e LUMO das amostras é possível observar dois tipos de comportamento para as misturas com os corantes:

- 1 – Os corantes atuam como aceitadores de elétrons quando são feitas blendas com o MEH-PPV (Figura 3.3);
- 2 – Os corantes atuam como doador de elétrons quando as blendas são feitas com o C₆₀ (Figura 3.4).

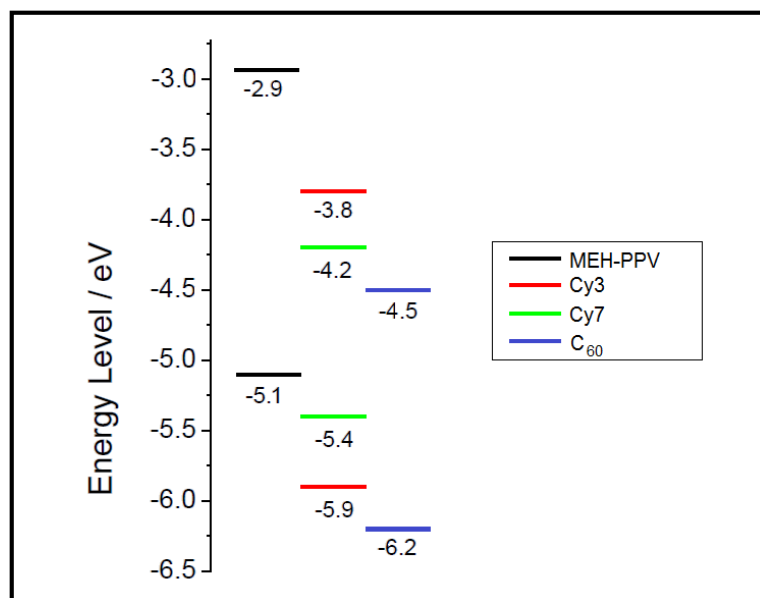


Figura 3. 2 – Níveis de energia das moléculas utilizadas adaptado de [47,81].

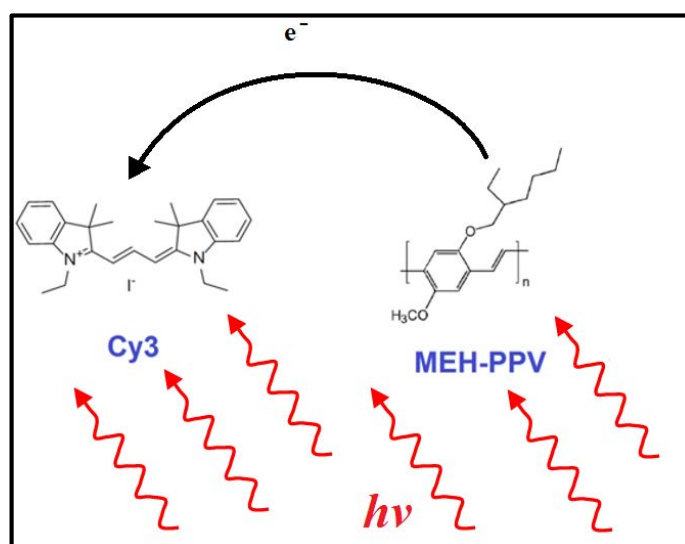


Figura 3. 3 – Transferência de cargas fotoinduzida do polímero MEH-PPV para o corante.

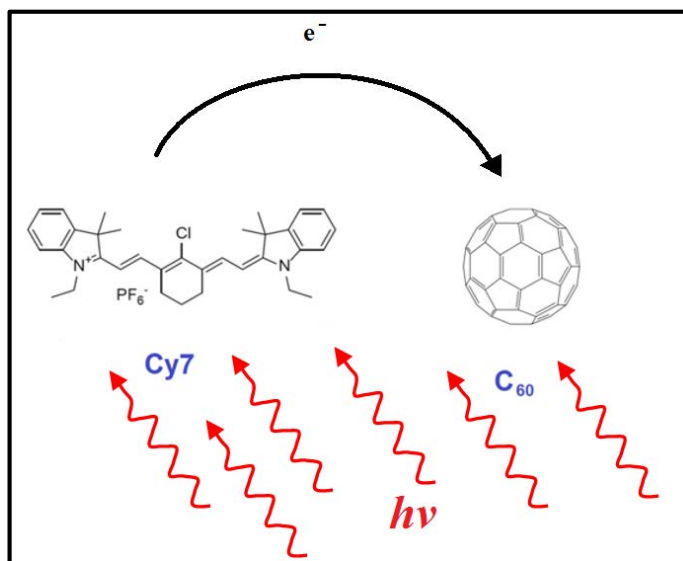


Figura 3. 4 – Transferência de cargas fotoinduzida do corante para o C₆₀.

A Figura 3.3 e Figura 3.4 representam o processo de absorção de luz promovendo a geração de éxcitons nos materiais aceptadores e como consequência uma transferência de cargas para o material aceptador. Nota-se que, para cada caso foi apresentado um corante diferente, no entanto, foi apenas de modo ilustrativo, pois o mesmo papel será observado para os diferentes corantes.

3.2 – Preparação das amostras

As amostras de corantes, polímero e fullereno foram mantidas dentro de uma *glovebox* MBraun, operando sob atmosfera de N₂ e com concentração de água e oxigênio controlada abaixo de 0,1 ppm. Todos os materiais foram utilizados como recebidos, sem prévia preparação e/ou purificação. Cada composto foi pesado em quantidades específicas em uma balança analítica eletrônica marca Shimadzu, modelo AY220, com quatro casas decimais, podendo-se pesar quantidades de até 0,1 mg. Ainda dentro da *glovebox*, os compostos foram colocados

diretamente em tubos de quartzo específico para ESR. Vale ressaltar que para o estudo de cada composto separadamente, as amostras encontravam-se na forma de pó e não tiveram contato com qualquer solvente para as medidas de ESR.

Já para as blendas de corantes com o polímero MEH-PPV ou com o C₆₀, foram utilizadas a razão de 1:1 em peso entre os materiais seguindo a literatura [80,98-100,114]. Para as blendas de corantes com o MEH-PPV, os materiais foram dissolvidos em diclorometano. Para as blendas entre os corantes e o C₆₀, as amostras foram dissolvidas em clorobenzeno. Todas foram colocadas em frascos de vidro com tampas de rosca e as concentrações típicas das soluções foram de 1 mg/mL. Os frascos foram protegidos da luz utilizando papel alumínio, e em seguida foram colocados no ultrassom por pelo menos 30 minutos, para uma boa dispersão das moléculas. Logo após, estas soluções foram levadas novamente para o interior da *glovebox*.

Tendo os materiais bem solvatados, foram feitas películas por gotejamento das soluções sobre um substrato de vidro (*drop casting*) previamente limpo. Para uma evaporação mais rápida do solvente a fim de diminuir os processos de segregação de fases entre os compostos, os substratos foram colocados sobre uma chapa aquecedora com temperatura de 60 °C. Após a secagem, as películas formadas foram raspadas/removidas com o auxílio de uma espátula e colocadas nos tubos de ESR para a realização das medidas.

As massas das blendas variaram desde 3 mg até 10 mg, dependendo da quantidade de corante presente no laboratório. Por exemplo, as amostras de corantes com o contraíon TRISPHAT possuíram uma massa em torno de 3 mg, devido ao fato de possuir uma quantidade bem menor que para os corantes com contraíons I⁻. Para os corantes com contraíons I⁻, as massas das blendas foram sempre as maiores. No entanto, o fato das blendas possuírem massas diferentes não influencia os resultados das densidades de spins, uma vez que para os cálculos são normalizados pelas massas das amostras.

Em todas as amostras, os tubos de ESR foram vedados com uma grossa camada de parafilme, a fim de evitar a entrada de oxigênio e umidade no seu interior, que pode causar degradação das amostras.

3.3 – Espectroscopia de UV-Visível e Fotoluminescência.

As medidas de absorbância no UV-visível foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de UV-Vis modelo UVmini-1240 da marca SHIMADZU com varreduras na região do espectro desde 190 nm até 1100 nm. As amostras foram medidas em solução na concentração de 5×10^{-3} mg/mL utilizando uma cubeta de quartzo.

As medidas de fotoluminescência foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de fluorescência modelo Cary Eclipse da marca Varian. Todas as amostras foram medidas em solução colocadas em uma cubeta de quartzo apropriada. O comprimento de onda de excitação das amostras foi de 480 nm. As concentrações utilizadas foram de 5×10^{-3} mg/mL.

3.4 – Espectroscopia de Ressonância de Spin Eletrônico

As medidas de ESR fotoinduzido foram realizadas utilizando-se um espectrômetro MiniScope MS300 da Magnettech de banda X. Este espectrômetro trabalha com campos magnéticos da ordem de 500 a 4500 G, a potência de micro-ondas varia de 100 μ W até 50 mW, frequência de 9,3 até 9,55 GHz e amplitude de modulação de 50 mG até 7 G. A frequência de micro-ondas para cada medida foi obtida por meio de um frequencímetro, RF Frequency Counter 53181A, da Agilent acoplado ao equipamento de ESR. Para a calibração dos campos magnéticos das medidas foi utilizado um marcador padrão de 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) com fator g bem definido ($g = 2,0036$).

Para as medidas de ESR fotoinduzido em baixa temperatura, foi utilizado um dewar para temperatura fixa em 77K, onde o tubo de ESR com a amostra é colocada diretamente em contato com o nitrogênio líquido.

Algumas medidas de ESR foram realizadas sob temperatura controlada, utilizando o sistema “Temperature Controller H02 – Magnettech” acoplado ao espectrômetro de ESR. Este sistema possui controle de temperatura num intervalo de 103 até 473 K. As temperaturas utilizando este sistema foram variadas entre 123 até 300 K.

Para as medidas de ESR fotoinduzido foi utilizado um simulador solar da Newport que contém uma lâmpada xênon de 140 W. A iluminação foi aplicada na amostra por meio de uma fibra óptica pela cavidade lateral do Miniscope e mantida constante durante cada medida. O efeito da iluminação foi acompanhado para cada amostra e foi observado um comportamento muito semelhante, onde em torno de 1 hora todas as amostras apresentaram uma saturação do crescimento do sinal de ESR. Assim, todas as medidas sob iluminação apresentadas neste trabalho, as amostras foram iluminadas por pelo menos 1 hora.

Em todos os espectros obtidos foram realizadas suavizações dos sinais de ESR fotoinduzido utilizando o software “Origin7.5”, a fim de reduzir os ruídos sem a perda de qualidade dos espectros. Isto foi importante para uma melhor visualização dos sinais de ESR e também para as suas análises por simulação. Um fator que também pode influenciar no ruído dos sinais de ESR é a quantidade de amostra utilizada. Quanto maior a amostra, mais spins serão observados. Já para amostras com pouca quantidade, menos spins serão observados e, como consequência, menor será o sinal de ESR e com isso, pior será a relação sinal ruído.

Para as simulações dos sinais de LESR, foi utilizado o software “EasySpin” versão 4.5.5 [115] que é gratuito e disponível livremente. Ele é escrito na linguagem MATLAB® (MathWorks, Inc). O EasySpin inclui diversas funções de alto nível que executam tarefas de simulação. Com ele é possível fazer simulações de espectros de ESR de onda contínua ou

pulsada, simulações de amostras no estado sólido como cristais ou pós e simulações de amostras líquidas. Também é possível simular diversos tipos de espectros, como por exemplo, espectros com g isotrópicos ou anisotrópicos, diferentes formas e larguras de linha, número arbitrários de spins eletrônicos e nucleares, interações hiperfinas e, dentre outros, fazer correções de linha de base [115].

Para as simulações dos espectros de LESR deste trabalho foi utilizada a função “*pepper*” que permite simulações para cristais individuais e sistemas desordenados como pós, soluções congeladas e vidros. Para todas as amostras foi assumido que os sinais apresentados são isotrópicos, ou seja, o valor de g é igual em todas as orientações. Por meio das simulações, foi possível separar as linhas relativas a cada espécie paramagnética dos composto e assim, obter os principais parâmetros para uma adequada análise dos resultados.

Para o cálculo das densidades de spins das amostras, foi necessário encontrar o valor da constante C da equação 2.21 utilizando uma amostra padrão de silício amorfo que contém um número de spins bem definido ($1,13 \times 10^{15}$ spins). Para isto foram realizadas medidas de ESR desta amostra padrão de silício amorfo em 300 K. Em seguida, por meio dos parâmetros de área do sinal de ESR, amplitude de modulação, temperatura, potência de micro-ondas aplicada e o número de spins da amostra, foi calculado o valor desta constantes C . O cálculo do valor da constante C foi repetido diversas vezes em diferentes dias e o seu valor praticamente não apresentou mudanças. A Figura 3.5 apresenta o sinal de ESR para a amostra padrão de silício amorfo utilizada para encontrar o valor da constante C .

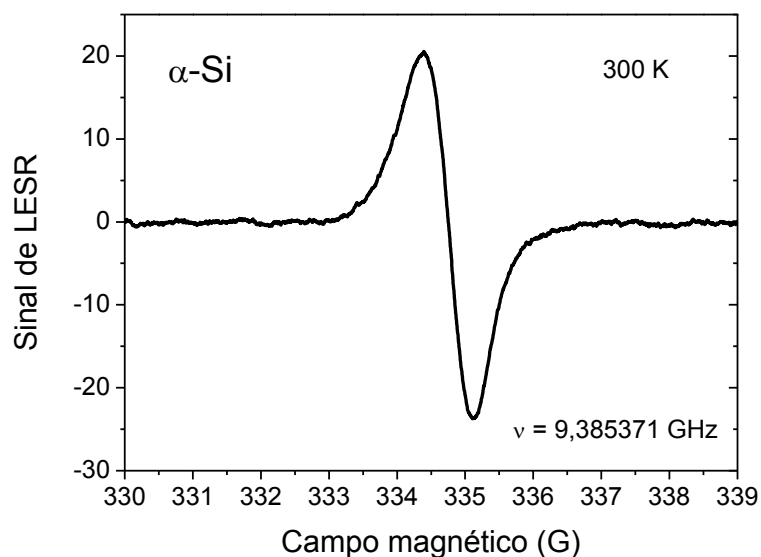


Figura 3. 5 – Sinal de ESR para a amostra padrão de silício amorfo em 300 K.

Assim, as densidades de spins de cada espécie paramagnética foram determinadas utilizando os seus respectivos sinais de ESR. As densidades de spins foram obtidas a partir do cálculo da dupla integral dos sinais de ESR utilizando o software Origin 7.5, ou seja, a área do sinal de ESR que corresponde ao valor de A da equação 2.21. Com isso, foram calculados o número de spins N de cada espécie paramagnética e os valores da densidade de spin, dividindo N pela massa de cada amostra.

Para todos os cálculos das densidades de spins foram utilizadas medidas de ESR em que o efeito da potência de micro-ondas aplicada está distante do regime de saturação da amostra, ou seja, os cálculos foram realizados utilizando as medidas com potência de micro-ondas de 0,100 mW para o MEH-PPV e para as todas as blendas corantes/MEH-PPV. Para o caso das blendas de corantes com C_{60} , devido a alguns sinais apresentarem um sinal muito fraco, foi utilizada a potência de 3,162 mW para o cálculo das densidades de spins, uma vez que com o aumento da potência há um aumento na intensidade dos sinais.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Espectros de UV-Visível e Fotoluminescência.

4.1.1 – Espectroscopia de UV-Vis

Foram realizadas medidas de absorvância para as amostras do corante Cy3-C, do polímero MEH-PPV e para o fulereno C₆₀. Como todos os corantes trimetina (Cy3) possuem a mesma estrutura, sendo a única diferença os contraíons, os espectros são bem semelhantes, com pequena diferença na largura do pico com máximo de absorvância em torno de 555 nm.

A Figura 4.1 apresenta o espectro de absorvância para o corante Cy3-C, para o polímero MEH-PPV e para o C₆₀. Para o corante é observado um pico máximo de absorvância em 555 nm, para o MEH-PPV o pico máximo está em torno 500 nm. Para o C₆₀ é observado um espectro com pico em 407 nm e uma larga banda de absorvância no intervalo entre 440 nm até 650 nm [116].

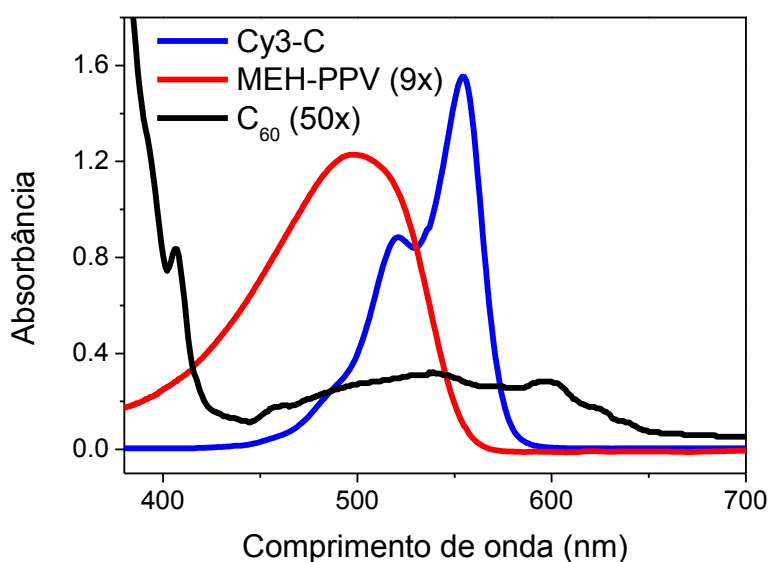


Figura 4. 1– Espectro de absorvância para a amostra de Cy3-C (linha azul), MEH-PPV (linha vermelha) e C₆₀ (linha preta) em solução nas concentrações de 5×10^{-3} mg/mL.

A Figura 4.2 apresenta uma comparação para os espectros de absorbância do corante Cy3-C (linha azul) com as blendas Cy3-C/MEH-PPV (linha vermelha) e Cy3-C/C₆₀ (linha preta). É observado, para ambas blendas, um alargamento do espectro na região próxima a 490 nm comparando-se com o espectro do Cy3-C. Este alargamento é relacionado a sobreposição das bandas de absorbância do polímero MEH-PPV com a banda do Cy3-C na blenda de Cy3-C/MEH-PPV. Para a blenda Cy3-C/C₆₀ o alargamento pode estar relacionado a pequena banda de absorbância do C₆₀ nesta mesma região. O deslocamento espectral do pico principal para a blenda Cy3-C/C₆₀ para a região do vermelho, conhecido como deslocamento batacrômico, de aproximadamente 3 nm, era esperado devido a menor polaridade do clorobenzeno utilizado como solvente no preparo desta blenda, em comparação com uma maior polaridade do solvente diclorometano usado para o corante e para a blenda Cy3-C/MEH-PPV [117,118].

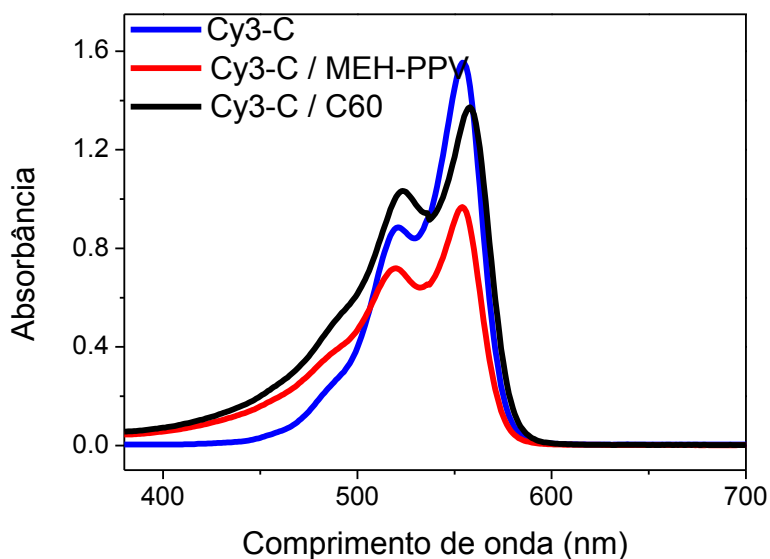


Figura 4. 2 – Espectro de absorbância para o corante Cy3-C, para a blenda Cy3-C/MEH-PPV e para a blenda Cy3-C/C₆₀ na concentração de 5×10^{-3} mg/mL.

Essas mudanças observadas nos espectros estão diretamente relacionadas às interações entre o corante e os outros compostos das blendas, uma vez que provocam uma diminuição da

interação entre as moléculas do corante e além disso, também pode ocorrer um processo de transferência de cargas não-fotoinduzidas entre os compostos [119].

4.1.2 – Espectroscopia luminescência

Medidas de luminescência foram realizadas nas amostras a fim de verificar a ocorrência de algum processo de transferência de cargas entre os compostos. Para um processo de transferência de cargas, é esperada uma redução da intensidade do sinal de luminescência. Já um aumento na intensidade do sinal pode indicar um processo de transferência de energia entre os compostos. Para os compostos estudados, devido aos níveis de energia, é esperado que haja uma redução de intensidade de luminescência tanto para blendas de corantes com MEH-PPV, quanto para blendas com C_{60} .

A Figura 4.3 apresenta os espectros de luminescência para as amostras de Cy3-C, polímero MEH-PPV e C_{60} com excitação com comprimento de onda de 480 nm. Os comprimentos de onda de emissão máxima para o Cy3-C foi de 576 nm, para o MEH-PPV foi de 557 nm e para o C_{60} foi de 562 nm.

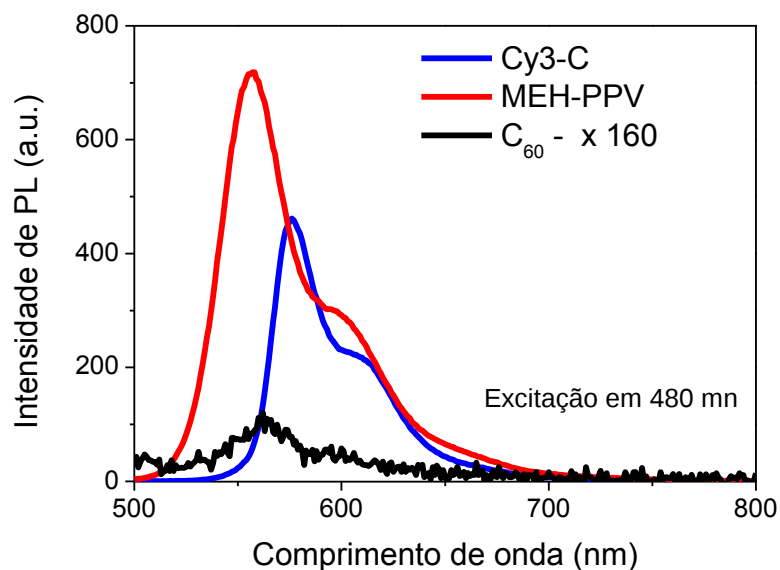


Figura 4. 3 – Espectros de luminescência para as amostras de Cy3-C, MEH-PPV e C_{60} com comprimento de excitação de 480 nm.

Os resultados para a espectroscopia de luminescência para o corante Cy3-C e para as blendas de Cy3-C/MEH-PPV e Cy3-C/ C_{60} são apresentados na Figura 4.4. As blendas foram excitadas com comprimento de onda de 480 nm.

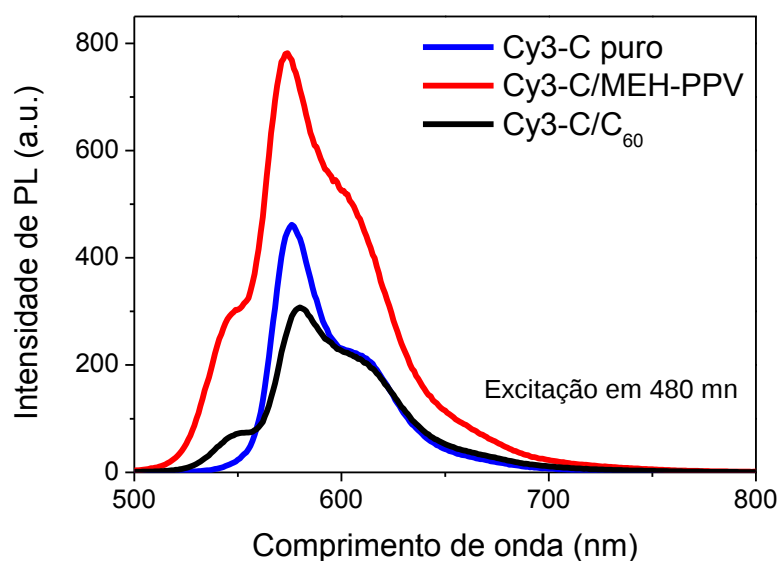


Figura 4. 4 – Espectros de luminescência para o corante Cy3-C e para as blendas Cy3-C/MEH-PPV e Cy3-C/ C_{60} com excitação em 480 nm.

Os resultados mostram que para a blenda de Cy3-C/C₆₀, em que o corante atua como doador de elétrons para o C₆₀, é observada uma redução na intensidade de emissão de luminescência, como esperado. Neste caso, por meio da luminescência, é possível dizer que está ocorrendo uma transferência de cargas do corante para o C₆₀, que é evidenciada pela redução no sinal do corante, em 576 nm. Esta redução na intensidade de luminescência indica que os fótons fotogerados no corante estão sendo separados em cargas e transferidos para o C₆₀.

Já para a blenda de Cy3-C/MEH-PPV, em que o corante atua como aceitador de elétrons, é observado um aumento significativo na intensidade de emissão indicando um processo de transferência de energia, *FRET*. Assim esse aumento da intensidade do sinal de luminescência indica que alguns éxcitons fotogerados no MEH-PPV são transferidos para o corante. No entanto, a partir desta medida de luminescência não é possível dizer que está ocorrendo a transferência de cargas do MEH-PPV para o corante.

4.2 – Ressonância de Spin Eletrônico

Para todas as amostras foram realizadas várias medidas de ESR a fim de se encontrar os melhores parâmetros experimentais como a modulação e potência de micro-ondas. Por meio da técnica de ESR e LESR das amostras, foram identificados os sinais característicos do MEH-PPV [95,123] e do C₆₀ [105-112]. Para as blendas, foram observados novos sinais de ESR e LESR que foram atribuídos à pólarons P⁺ e pólarons P⁻ nos corantes, dependendo do papel em que eles irão atuar, doador ou aceitador de elétrons respectivamente. Essa atribuição à pólarons P⁺ e P⁻ foi feita devido ao fato de não existir resultados de ESR ou LESR na literatura para estes corantes e, pelo fato de que a inserção de cargas em um material orgânico ocasionar a formação pólarons [77-81].

Inicialmente, para algumas amostras foram realizadas medidas de ESR entre 77 K e 300 K a fim de se observar o efeito da temperatura nos sinais de ESR e LESR. Foi observado que para temperaturas mais baixas obtém-se uma melhor separação dos sinais relativos as espécies paramagnéticas das amostras conforme a Figura 4.5, que apresenta os espectros de LESR para uma blenda de corante Cy3-C com o polímero MEH-PPV. Com a diminuição da temperatura foi obtida uma melhor distinção de um sinal na região de menor campo magnético (~ 334 mT).

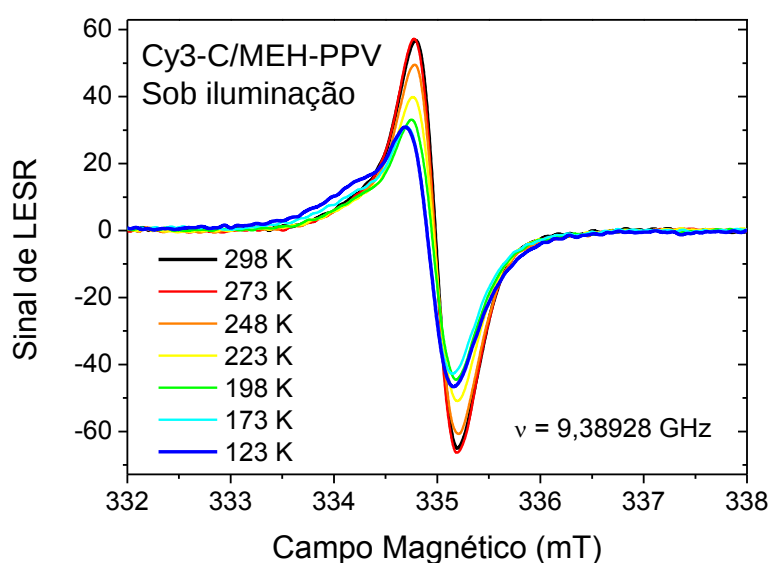


Figura 4. 5 – Efeito da temperatura nos sinais de LESR para a blenda Cy3-C/MEH-PPV sob iluminação.

Este efeito de melhor observação dos sinais em temperaturas mais baixas está diretamente relacionado ao tempo de recombinação dos éxcitons/pólarons ser maior para temperaturas mais baixas [120], ou seja, em temperaturas altas, os éxcitons/pólarons se recombinam rapidamente e como consequência é mais difícil observá-los via ESR. Já para temperaturas mais baixas, esse tempo de recombinação torna-se suficiente para que os éxcitons/pólarons sejam observados.

Assim, a partir desses resultados, para todas as amostras foram realizadas medidas de ESR e LESR em temperatura de 77 K a fim de ter uma melhor separação dos sinais relativos a cada espécie paramagnética.

4.3 – ESR e LESR para os corantes

Foram realizadas medidas de ESR e LESR para todos os corantes (Cy3 e Cy7) na forma de pó em temperatura ambiente e 77 K. Para nenhuma amostra foi possível observar sinais de ESR e LESR significativos. Isto já era esperado, uma vez que estas moléculas são diamagnéticas, juntamente com seus contraíons, e além disso, elas não foram projetadas para ter uma separação intermolecular de cargas. Alguns estudos analisaram processos de transferência de cargas fotoinduzidas por ESR em temperatura ambiente de corantes baseados em cianina com TiO_2 [120] e com microcristais de AgBr [121]. Foi observado apenas um sinal relativo a cada composto inorgânico. Outro estudo demonstrou que para temperaturas abaixo de 20 K pode ser possível observar os sinais relativos aos corantes cianinas devido a um tempo de recombinação significativamente longo [122].

4.4 – ESR e LESR para o polímero MEH-PPV

Foram realizadas medidas de ESR e LESR para o polímero MEH-PPV a 77 K variando-se as potências de micro-ondas. Primeiramente foi realizado o estudo da dependência do sinal de ESR para o MEH-PPV no escuro, apresentado na Figura 4.6. A segundo a literatura, a origem do sinal de ESR no MEH-PPV, mesmo no escuro, pode indicar a presença de pólarons armadilhados, possivelmente gerados por defeitos de oxigênio no polímero [123].

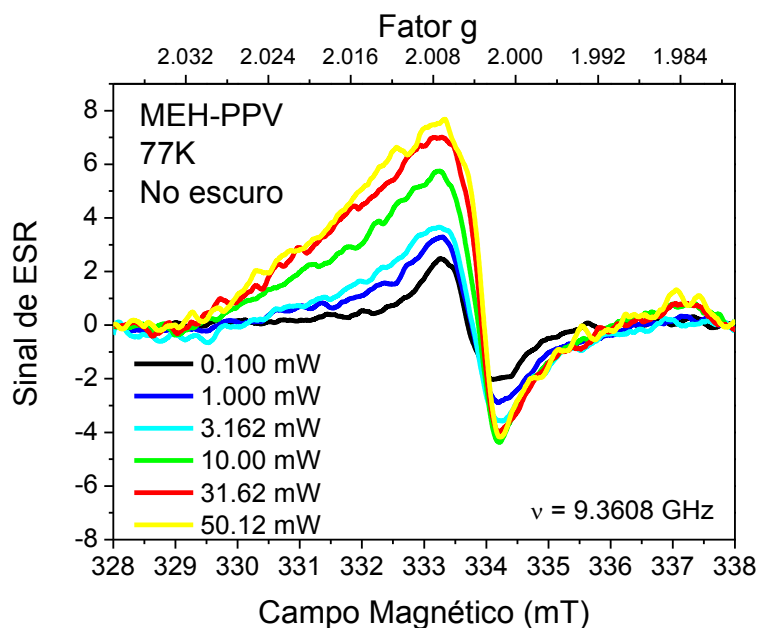


Figura 4. 6 – Dependência do sinal de ESR para o MEH-PPV com diferentes potências de micro-ondas a 77 K.

Observando-se o efeito do aumento da potência de micro-ondas, nota-se que o sinal não tem um comportamento simétrico, ou seja, a região da esquerda, com fator $g > 2,004$, tem uma maior largura que para a região da direita, com fator $g < 2,004$.

Para uma melhor análise do efeito da potência de micro-ondas, foi realizada uma normalização nos espectros de ESR pela amplitude máxima de cada sinal conforme a Figura 4.7. Deste modo, é possível observar a presença de ao menos duas espécies paramagnéticas. Uma com largura de linha mais estreita com ressonância em torno de 333,8 mT que pode ser atribuída a pólarons P^+ no MEH-PPV. Já, a outra linha é mais claramente observada em um menor campo magnético, sendo possível observar um crescimento do sinal ESR com o aumento da potência de micro-ondas. Ela pode ser atribuída a pólarons P^- em outro segmento do MEH-PPV. Este diferente crescimento do sinal de ESR com o aumento da potência de micro-ondas indica que as espécies paramagnéticas possuem tempos de relaxação de spin-rede diferentes.

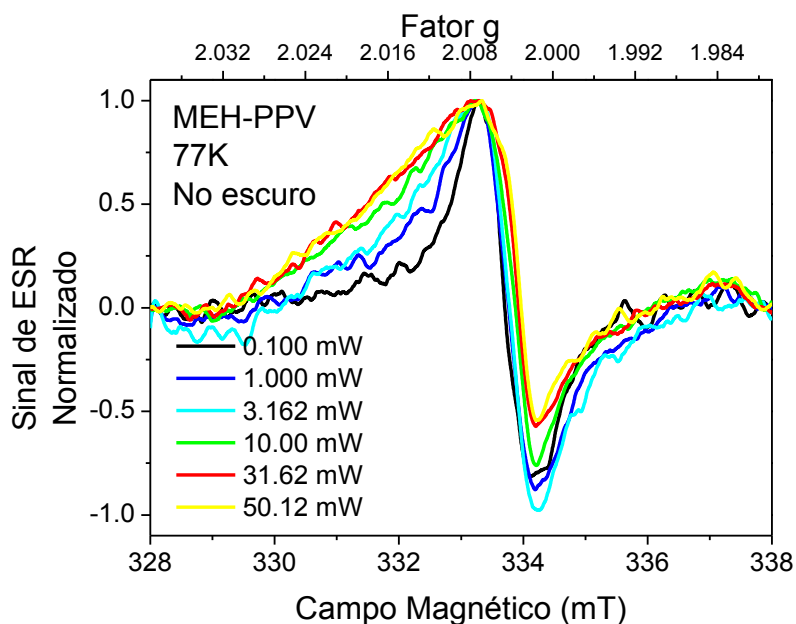


Figura 4. 7 – Sinais de ESR para o MEH-PPV normalizado pela amplitude máxima.

Considerando a existência de dois sinais de ESR, foram feitas simulações destes sinais utilizando o software “EasySpin”. A Figura 4.8 apresenta as simulações para os espectros de ESR do MEH-PPV em 77 K com potência de micro-ondas de (a) 0,100 mW e (b) 50,12 mW. É possível observar o sinal experimental (linha preta), o sinal simulado (linha vermelha) e os sinais das duas componentes, um sinal com forma Lorentziana com menor largura de linha (linha azul) relativo a pólarons P^+ e um sinal na forma Gaussiana com maior largura de linha (linha verde) relativa a pólarons P^- . O comportamento Gaussiano do sinal, assim como a maior largura de linha, pode estar relacionado a uma maior interação dos pólarons P^- com os hidrogênios da cadeia polimérica, levando a diferentes campos de ressonância para a mesma espécie paramagnética em diferentes regiões da cadeia polimérica. Já o comportamento Lorentziano, assim como a menor largura de linha, pode indicar uma fraca interação dos pólarons P^+ com os hidrogênios da cadeia polimérica.

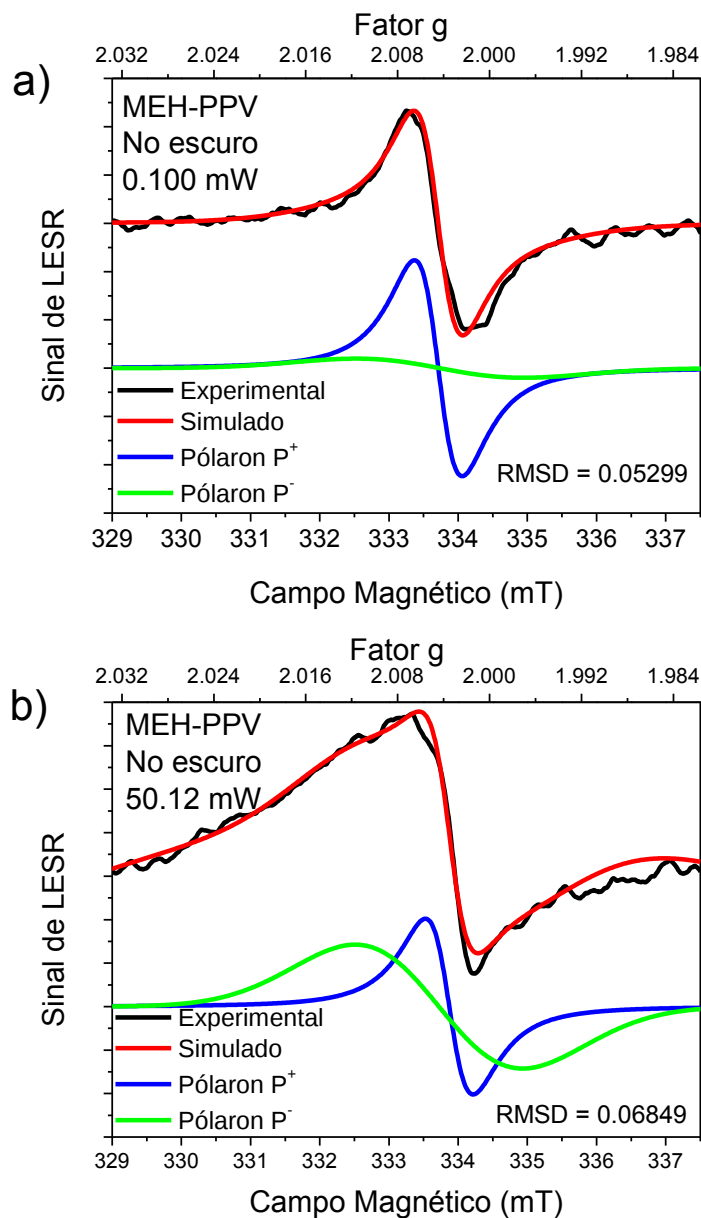


Figura 4. 8 – Simulações para os sinais de ESR do MEH-PPV em 77 K com potência de micro-ondas de (a) 0,100 mW e (b) 50,12 mW. A linha preta representa o espectro experimental, a linha vermelha o espectro simulado e as linhas verde e azul as componentes do espectro simulado.

Após as medidas em 77 K no escuro, a fim de se observar um possível efeito de fotogeração de cargas, a amostra foi iluminada com luz branca do simulador solar. A Figura 4.9 apresenta os resultados de LESR para amostra de MEH-PPV para diversas potências de micro-ondas.

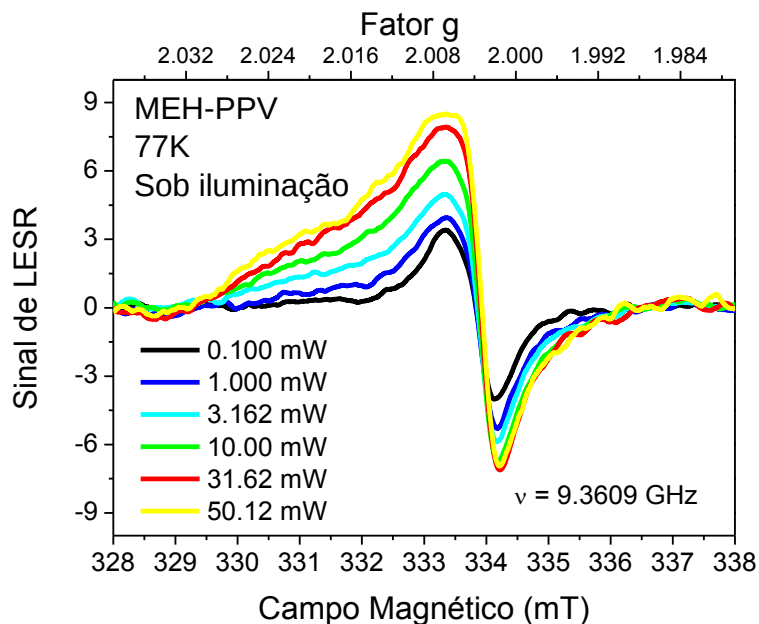


Figura 4. 9 – Sinal de LESR para o MEH-PPV em 77 K sob iluminação com diversas potências de micro-ondas aplicada.

Neste caso, pela normalização da amplitude máxima (Δy_{pp}) também é possível observar um comportamento que indica a presença de dois sinais de LESR sobrepostos (Figura 4.10). Com o aumento da potência de micro-ondas um sinal na região de menor campo magnético continua aumentando.

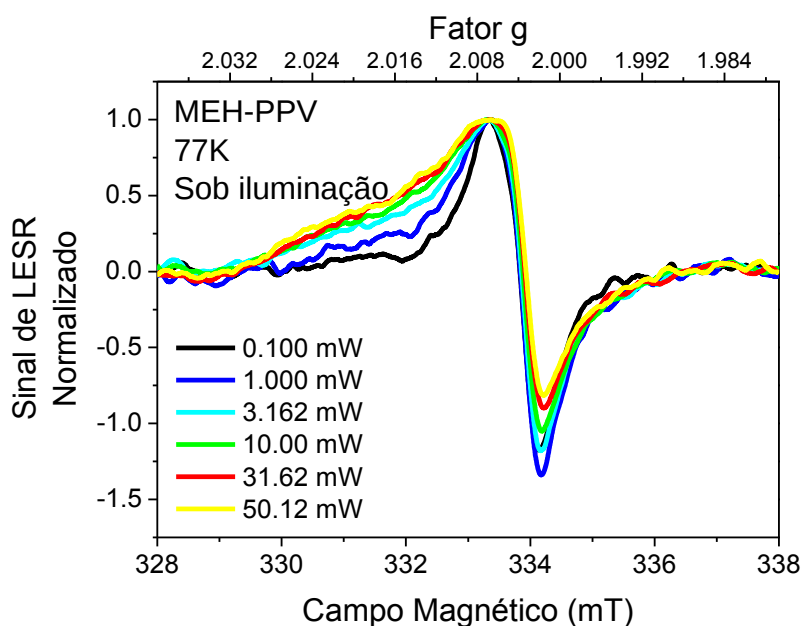


Figura 4. 10 – Sinal de LESR normalizado pela amplitude máxima (Δy_{pp}) para o MEH-PPV em 77 K sob iluminação com diversas potências de micro-ondas aplicada.

Assim como para a amostra no escuro, foram feitas simulações dos espectros sob iluminação baseando-se na existência de duas espécies paramagnéticas. Para as simulações foram utilizados, inicialmente, os mesmos parâmetros na simulação obtidos para a amostra no escuro. Sob iluminação, a largura e a forma da linha foram mantidas constantes enquanto o valor do campo ressonante apresentou uma pequena variação para o sinal do pólaron P^+ (sinal azul), variando de 2,0040 no escuro para 2,0041 sob iluminação. O fator g para o pólaron P^- manteve-se em 2,0040. A Figura 4.11 apresenta os espectros de LESR simulados para a amostra de MEH-PPV em 77 K sob iluminação com as potências de micro-ondas de (a) 0,100 mW e (b) 50,12 mW.

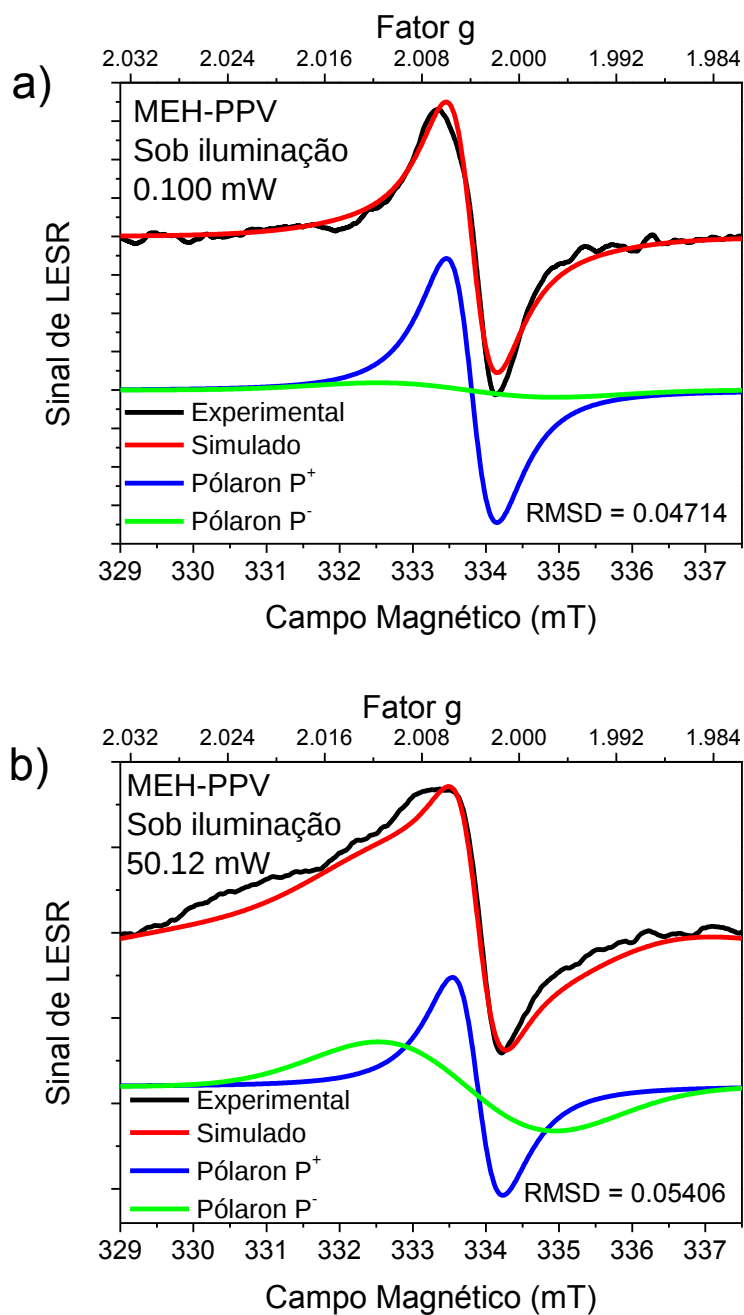


Figura 4. 11 – Espectro de LESR simulado para a amostra de MEH-PPV sob iluminação com as potências de micro-ondas de (a) 0,100 mW e (b) 50,12 mW.

Por meio da análise da amplitude máxima do sinal *versus* a raiz da potência de ESR (Figura 4.12) é possível comparar a potência de saturação para cada espécie paramagnética do MEH-PPV (a) no escuro e (b) iluminada.

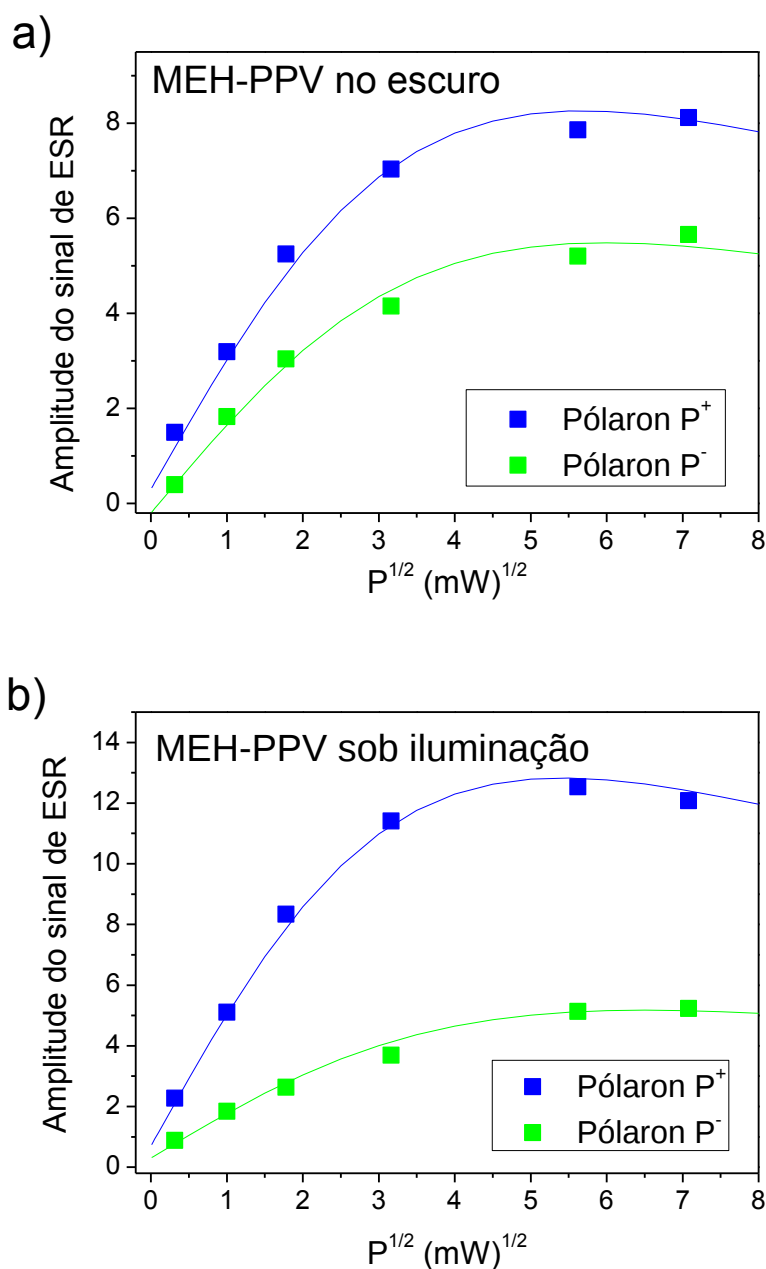


Figura 4. 12 – Amplitude do sinal de ESR versus Raiz da potência para os pólarons P^+ e P^- do MEH-PPV (a) no escuro e (b) sob iluminação. Os pontos e azuis e verdes representam a amplitude do sinal de ESR para os pólarons P^+ e para os pólarons P^- , as linhas contínuas foram obtidas utilizando-se a Equação 2.14.

Tanto para a amostra no escuro quanto sob iluminação, é possível observar um comportamento homogêneo de crescimento dos sinais dos pólarons P^+ e pólarons P^- . Enquanto o sinal do P^+ começa a entrar em regime de saturação em torno de 8 mW ($\sim 2,8 \text{ mW}^{1/2}$), o sinal do P^- satura em torno de 11 mW ($\sim 3,3 \text{ mW}^{1/2}$). A saturação em potência menor indica que os

pólarons P^+ possuem tempos de relaxação relativamente mais longos que os $P^{\cdot-}$, que apresentam uma saturação em potência mais alta.

Como já mencionado nos procedimentos experimentais, para evitar problemas de saturação dos sinais, em todos os cálculos de densidades de spin, foi utilizada a menor potência de micro-ondas emitida pelo equipamento de ESR que é de 0,100 mW. Comparando essas medidas é possível observar um pequeno aumento de intensidade do sinal relativo ao pólaron P^+ com aplicação de luz, conforme a Figura 4.13.

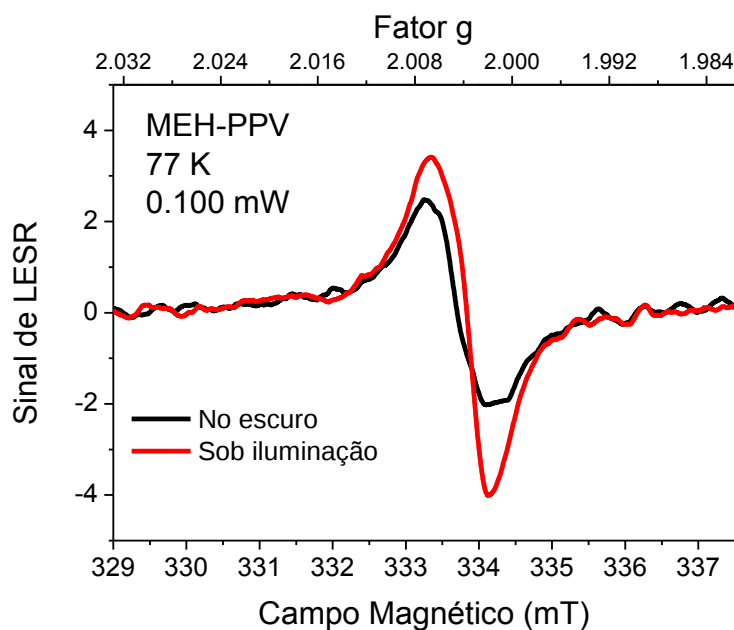


Figura 4. 13 – ESR para o polímero MEH-PPV em 77 K, no escuro (linha preta) e sob iluminação (linha vermelha).

A Tabela 4.1, obtida a partir dos resultados das simulações, apresenta os valores do fator g, da largura de linha e as densidades de spins para cada espécie paramagnética no MEH-PPV com potência de 0,100 mW em 77 K.

Tabela 4. 1 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a amostra de MEH-PPV no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.

	MEH-PPV no escuro		MEH-PPV sob iluminação	
	P ⁺	P ⁻	P ⁺	P ⁻
Fator g	2,0041	2,0040	2,0039	2,0040
ΔH_{pp} (mT)	0,69	2,42	0,69	2,42
Spins/g	$1,3 \times 10^{14}$	$2,4 \times 10^{14}$	$2,3 \times 10^{14}$	$1,4 \times 10^{14}$

Pela análise da Tabela 4.1 é possível observar que o fator g para o pólaron negativo (P⁻) e as larguras de linha para ambos sinais mantiveram-se constantes. No entanto, um pequeno desvio no fator g do sinal do pólaron positivo (P⁺) foi observado. As análises das densidades de spins mostraram que a iluminação provocou um aumento na população de P⁺ e uma redução na população de P⁻. Isto era esperado, uma vez que o MEH-PPV é um polímero semicondutor tipo *p*, em que os buracos são os portadores majoritários e os elétrons são portadores minoritários.

4.5 – Corantes cianina trimetina com MEH-PPV

Pelo estudo de luminescência não foi possível observar um processo de transferência de cargas entre os materiais, no entanto, por meio da técnica de ESR e LESR foi verificado que há um eficiente processo de geração e transferência de cargas fotoinduzidas entre os corantes e o MEH-PPV, que pode ser evidenciado por um grande aumento da intensidade do sinal de LESR.

Os corantes trimetina utilizados nas blendas com MEH-PPV, possuem os contraíons I⁻, ClO₄⁻ e o TRISPHAT⁻ apresentados na Figura 3.1. As principais medidas de ESR foram realizadas em temperatura de 77 K no escuro e sob iluminação.

Os resultados de ESR e LESR mostraram a presença de três sinais, sendo que, dois são relativos aos pólarons P⁺ e P⁻ do MEH-PPV com os parâmetros fixados a partir dos resultados

do MEH-PPV apresentados na seção anterior, e um novo sinal surgiu em menores valores de fator g (maiores campos magnéticos). Para este novo sinal foi feita uma atribuição de sua origem em pólarons $P^{\cdot-}$ nos corantes. Esta atribuição pode ser feita devido aos corantes serem aceitadores de cargas do MEH-PPV e, assim, ficarem com cargas negativas que dão origem aos pólarons $P^{\cdot-}$.

4.5.1 – ESR e LESR para a blenda Cy3-I/MEH-PPV.

No escuro a blenda do corante Cy3-I com o polímero MEH-PPV apresentou um fraco sinal de ESR em 77K para diferentes potências de micro-ondas, conforme a Figura 4.14 (a). Enquanto sob iluminação (Figura 4.14(b)) foi observado um aumento expressivo do sinal de LESR que indica uma geração e transferência de cargas entre os compostos.

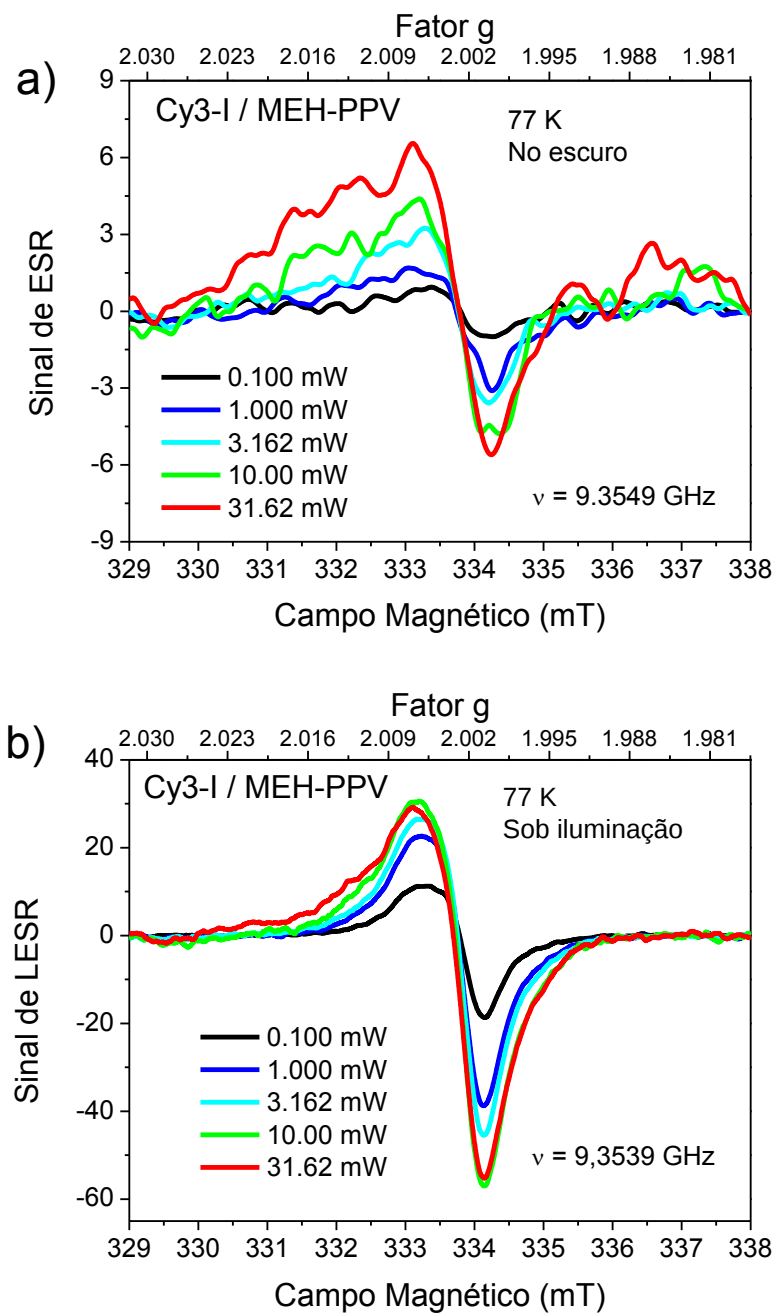


Figura 4. 14 – Sinal de ESR para a blenda Cy3-I/MEH-PPV em 77 K (a) no escuro e (b) sob iluminação para diferentes potências de micro-ondas.

A fim de uma melhor visualização do aumento do sinal, a Figura 4.15 compara os espectros de ESR para a blenda Cy3-I/MEH-PPV no escuro e sob iluminação para a potência de micro-ondas de 0,100 mW.

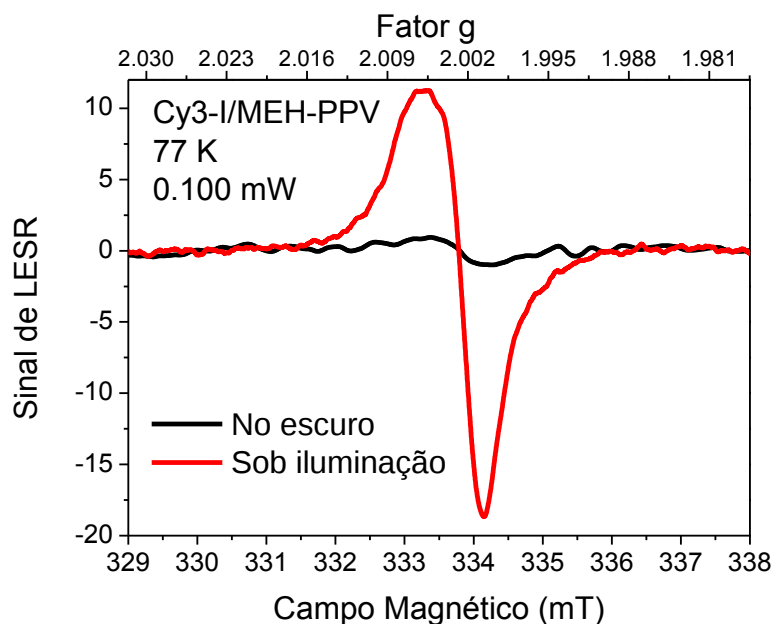


Figura 4. 15 – Sinal de ESR para a blenda Cy3-I/MEH-PPV no escuro (linha preta) e sob iluminação (linha vermelha) para a potência de micro-ondas de 0,100 mW.

Nos espectros da Figura 4.15, foram inicialmente simulados os sinais relativos aos pólarons P^+ e P^- do MEH-PPV obtidos a partir dos resultados do MEH-PPV apresentados na seção 4.4. Como consequência, foi observado um novo sinal na região de menor fator g (maior campo magnético) que foi relacionado ao pólaron negativo formado no corante devido a transferência de cargas. A Figura 4.16 apresenta as simulações para as blendas de Cy3-I/MEH-PPV.

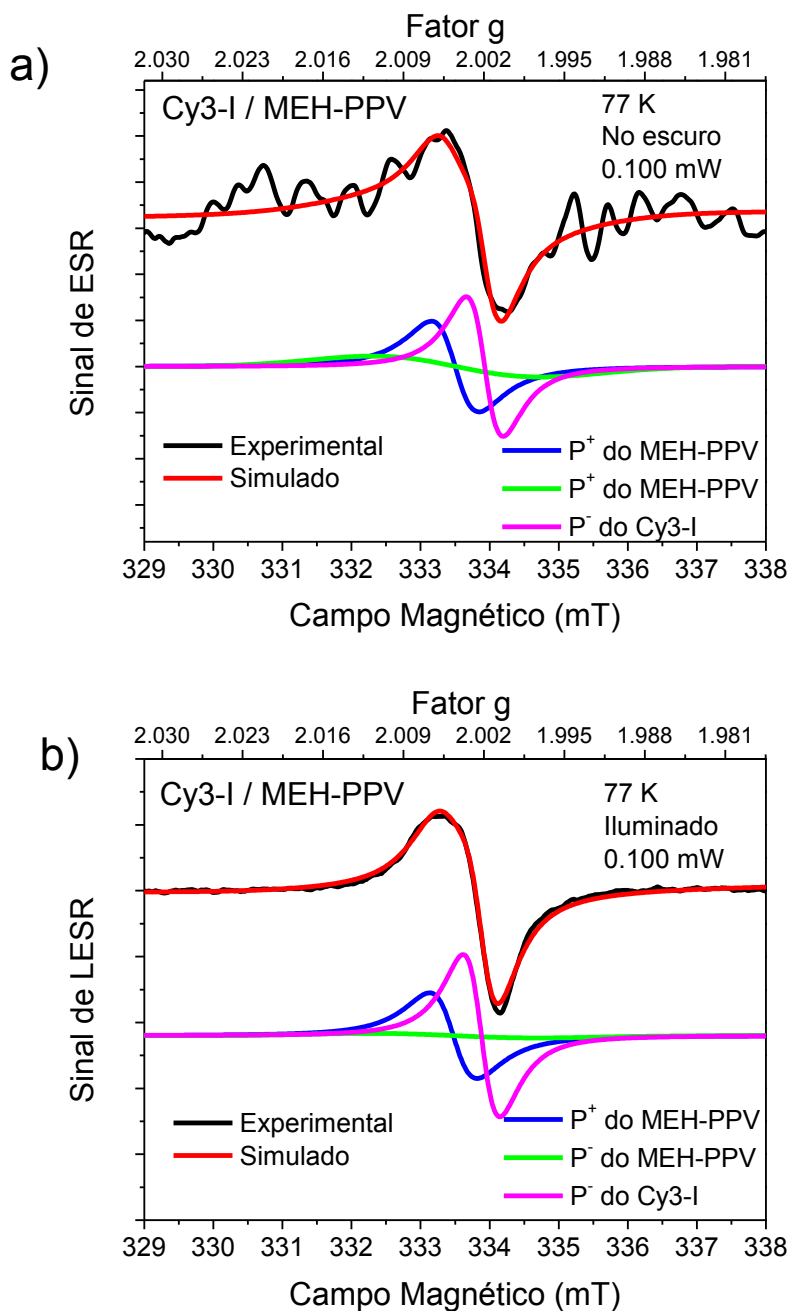


Figura 4. 16 – Simulações dos espectros de ESR para a blenda Cy3-I/MEH-PPV (a) no escuro e (b) sob iluminação para a potência de micro-ondas de 0,100 mW. A linha preta é o espectro experimental, a linha vermelha é o espectro simulado e suas componentes são representadas pelas linhas do MEH-PPV (linha azul relativa ao P⁺ e a linha verde relativa ao P⁻) e a nova linha relativa ao sinal do corante (linha de cor magenta).

Neste caso, o sinal de ESR observado na blenda Cy3-I/MEH-PPV mesmo no escuro, também pode indicar a presença de pólarons armadilhados e/ou pólarons formados devido a

interação química entre os compostos durante a preparação da blenda, já que o MEH-PPV pode apresentar pólarons armadilhados.

Por meio dos resultados obtidos pelas simulações, foi feita a Tabela 4.2 que apresenta os valores do fator g , da largura de linha e as densidades de spins para cada espécie paramagnética na blenda Cy3-I/MEH-PPV com potência de 0,100 mW em 77 K, no escuro e sob iluminação.

Tabela 4. 2 – Fator g , Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy3-I/MEH-PPV no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.

	Blenda Cy3-I/MEH-PPV			Blenda Cy3-I/MEH-PPV		
	No escuro			Sob iluminação		
	MEH-PPV P^+	MEH-PPV P^-	Cy3-I P^-	MEH-PPV P^+	MEH-PPV P^-	Cy3-I P^-
Fator g	2,0041	2,0040	2,0016	2,0039	2,0040	2,0016
ΔH_{pp} (mT)	0,69	2,42	0,53	0,69	2,42	0,53
Spins/g	$1,8 \times 10^{14}$	$1,5 \times 10^{14}$	$1,6 \times 10^{14}$	$2,3 \times 10^{15}$	$4,7 \times 10^{14}$	$2,6 \times 10^{15}$

Observa-se que as densidades de spins dos pólarons P^+ do MEH-PPV e dos pólarons P^- do corante Cy3-I apresentam grande aumento sob iluminação, da ordem de 10^{14} spins/g para 10^{15} spins/g. Já o sinal do polaron P^- do MEH-PPV não apresentou um aumento significativo do sinal com a aplicação da luz.

4.5.2 – ESR e LESR para a blenda Cy3-C/MEH-PPV.

A blenda Cy3-C/MEH-PPV mostrou um aumento significativo do sinal de ESR após a iluminação assim como a blenda Cy3-I/MEH-PPV, conforme apresentado na Figura 4.17. Para esta blenda é possível observar mais claramente que o sinal é composto por três linhas de LESR analisando os espectros da Figura 4.17 (b).

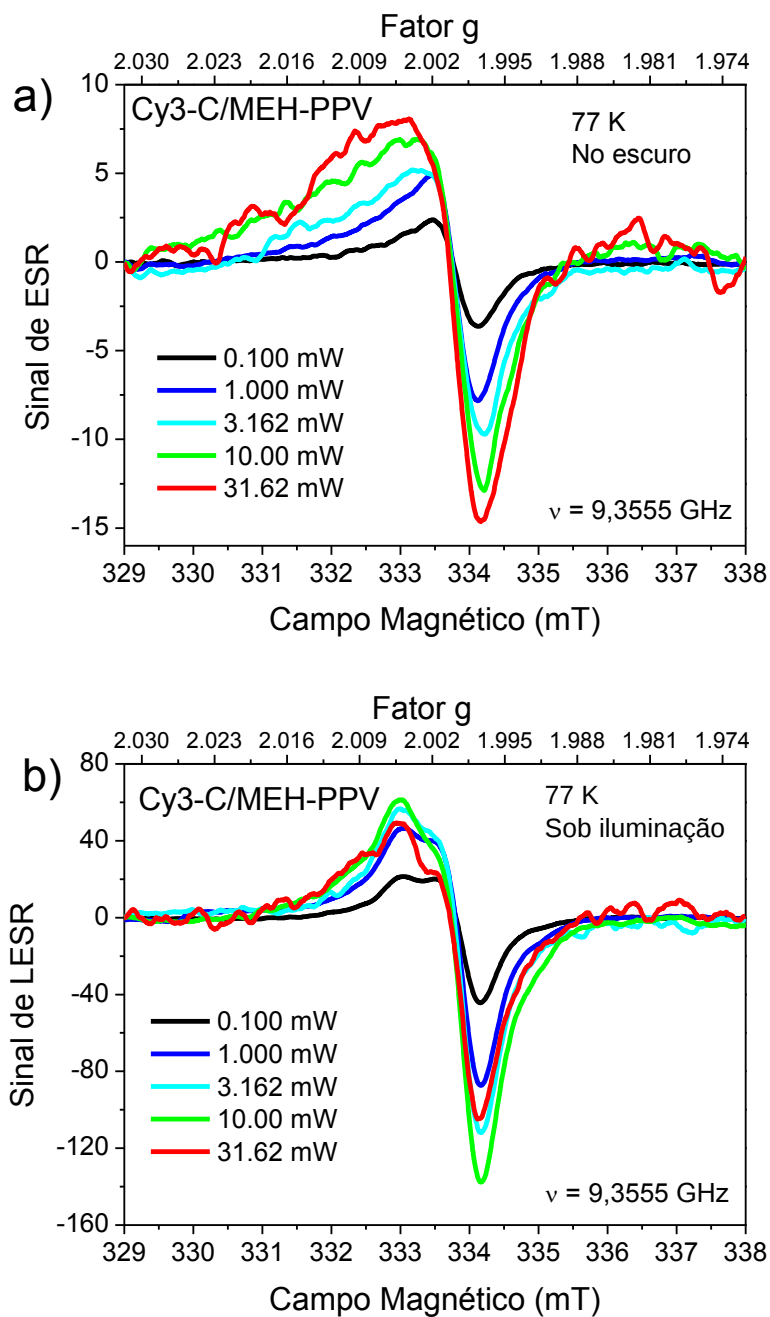


Figura 4. 17 – Sinal de ESR para a blenda de Cy3-C/MEH-PPV em 77 K (a) no escuro e (b) sob iluminação para diferentes potências de micro-ondas.

A fim de uma melhor visualização do aumento do sinal, a Figura 4.18 foi feita comparando-se os sinais no escuro e sob iluminação para a potência de micro-ondas de 0,100 mW. Observa-se, portanto, um forte aumento do sinal quando a blenda está submetida a iluminação.

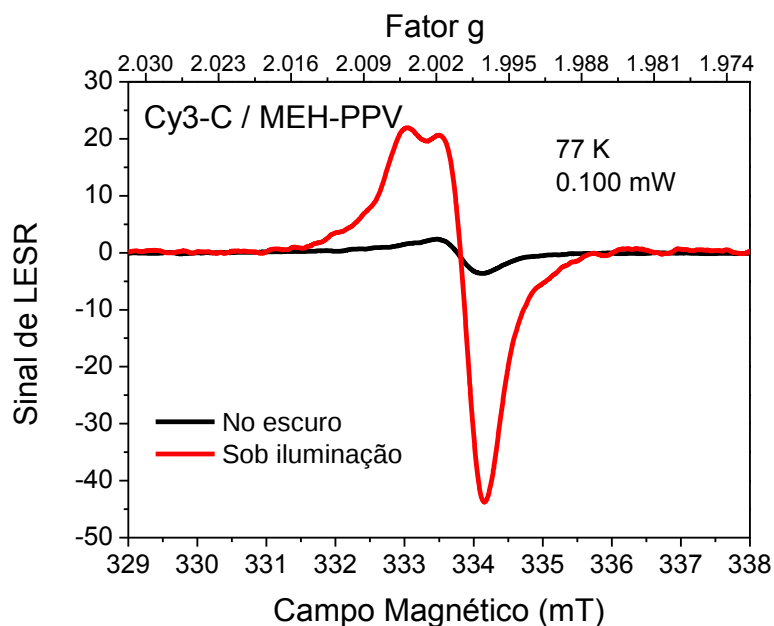


Figura 4. 18 – Espectros de ESR para a blenda de Cy3-C/MEH-PPV no escuro e sob iluminação para a potência de micro-ondas de 0,100 mW.

A partir da Figura 4.18, foram feitas simulações dos espectros de ESR e LESR que são apresentadas na Figura 4.19. Tanto para a amostra no escuro (Figura 4.19 (a)) quando sob iluminação (Figura 4.19 (b)) foram simulados os sinais do MEH-PPV e o sinal apresentado pelo corante Cy3-I na blenda Cy3-I/MEH-PPV. Os parâmetros como fator g, largura e forma de linha foram mantidos fixos para o MEH-PPV e para o sinal do corante permitiu-se um pouco de variação. Como resultado, os valores de larguras de linha ficaram iguais aos da blenda anterior com uma pequena variação no fator g do sinal do corante, conforme apresentado na Tabela 4.3.

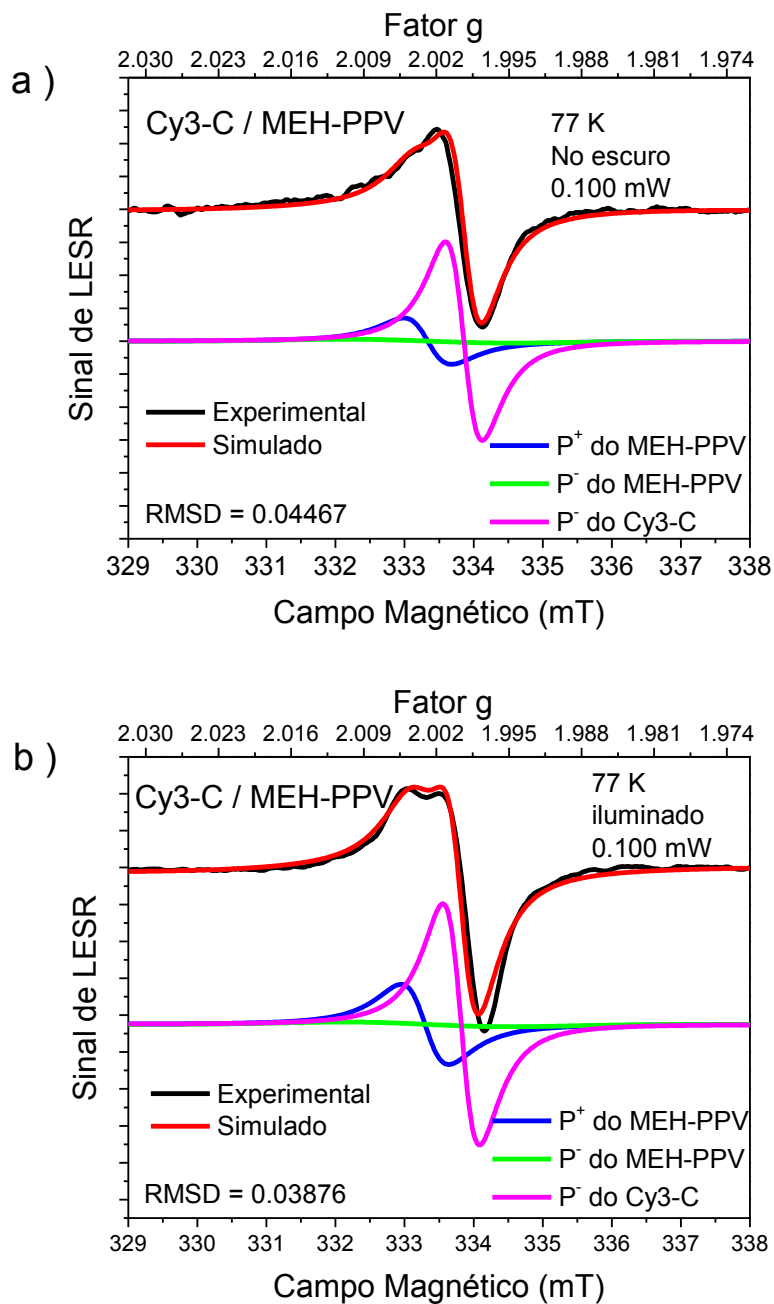


Figura 4. 19 – Simulações para os espectros de ESR e LESR da blenda Cy3-C/MEH-PPV da Figura 4.18. A linha preta representa o espectro experimental, a linha vermelha é o espectro simulado e suas componentes são representadas pelas linhas do MEH-PPV (linha azul relativa ao P^+ e a linha verde relativa ao P^-) e a nova linha relativa ao sinal do corante (linha de cor magenta).

Tabela 4. 3 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy3-C/MEH-PPV no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.

	Blenda Cy3-C/MEH-PPV			Blenda Cy3-C/MEH-PPV		
	No escuro			Sob iluminação		
	MEH-PPV P ⁺	MEH-PPV P ⁻	Cy3-C P ⁻	MEH-PPV P ⁺	MEH-PPV P ⁻	Cy3-C P ⁻
Fator g	2,0041	2,0040	2,0015	2,0039	2,0040	2,0015
ΔH_{pp} (mT)	0,69	2,42	0,53	0,69	2,42	0,53
Spins/g	$2,2 \times 10^{14}$	$7,5 \times 10^{13}$	$5,7 \times 10^{14}$	$3,3 \times 10^{15}$	$7,7 \times 10^{14}$	$6,1 \times 10^{15}$

A análise da densidade de spins revela um aumento da densidade de spins expressivo para o sinal do pólaron P⁺ do MEH-PPV e do pólaron P⁻ do corante Cy3-C quando sob iluminação. A densidade de spins aumentou da ordem de 10^{14} spins/g para 10^{15} spins/g, já o sinal do pólaron P⁻ do MEH-PPV não apresentou um aumento tão expressivo. Estes resultados estão de acordo com o mostrado pela blenda Cy3-I/MEH-PPV.

4.5.3 – ESR e LESR para a blenda Cy3-T/MEH-PPV.

Assim como para as blendas anteriores (Cy3-I/MEH-PPV e Cy3-C/MEH-PPV), para a blenda Cy3-T/MEH-PPV é possível observar um aumento significativo do sinal de LESR sob iluminação. A Figura 4.20 apresenta os espectros de ESR em 77 K com diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação. O sinal no escuro apresenta um comportamento um pouco diferente para potências mais altas na região de menores campos magnéticos. Isto pode estar relacionado com algum processo de degradação da amostra por oxigênio conforme será discutido mais adiante. No entanto, aparentemente não apresenta influência direta nos processos de geração e transferência de cargas.

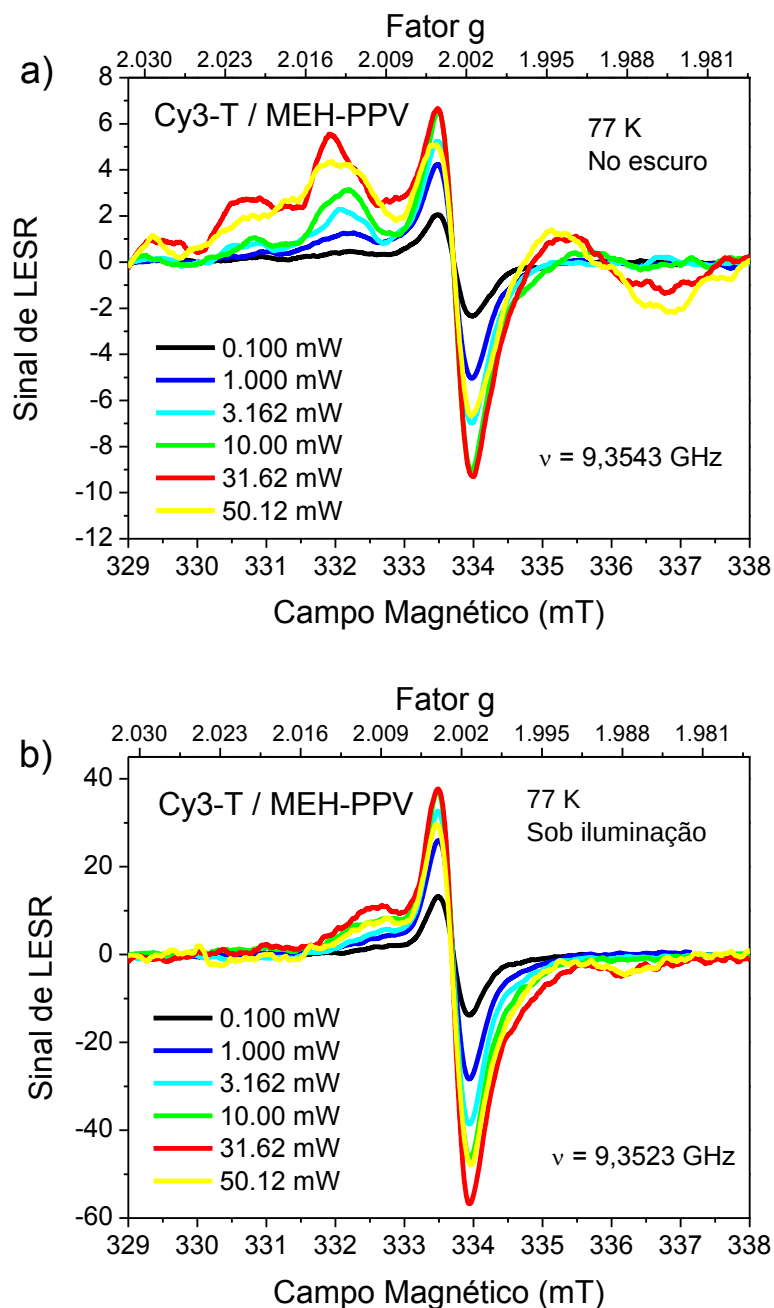


Figura 4. 20 – Sinal de ESR para a blenda de Cy3-T/MEH-PPV em 77 K para diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.

A fim de uma melhor visualização do aumento do sinal, a Figura 4.21 foi feita comparando-se os sinais no escuro e sob iluminação para a potência de micro-ondas de 0,100 mW. Observa-se, portanto, um forte aumento do sinal quando a blenda está submetida a iluminação.

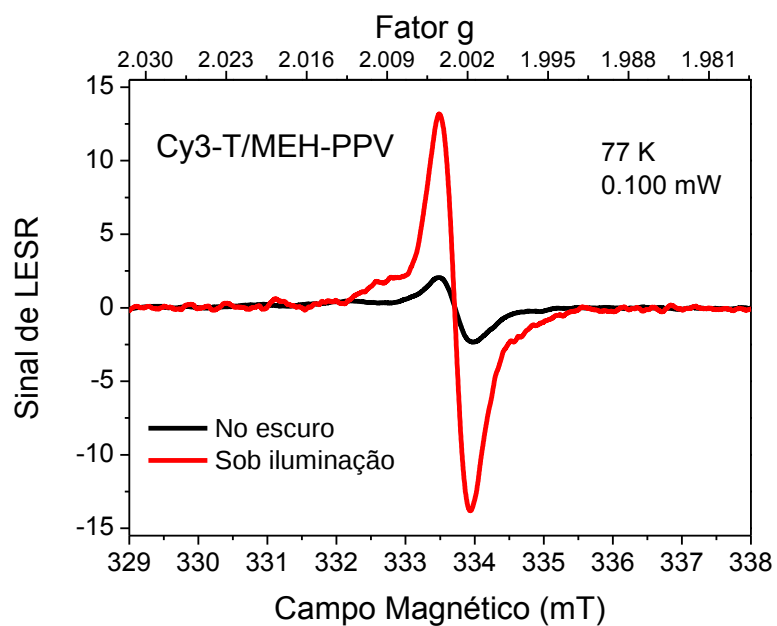


Figura 4. 21 – Sinal de LESR para a blenda Cy3-T/MEH-PPV sob iluminação para a potência de micro-ondas de 0,100 mW.

A partir da Figura 4.21, foram simulados dois sinais relativos ao MEH-PPV e um relativo ao corante Cy3-T (Figura 4.22) conforme feitos para as blendas anteriores.

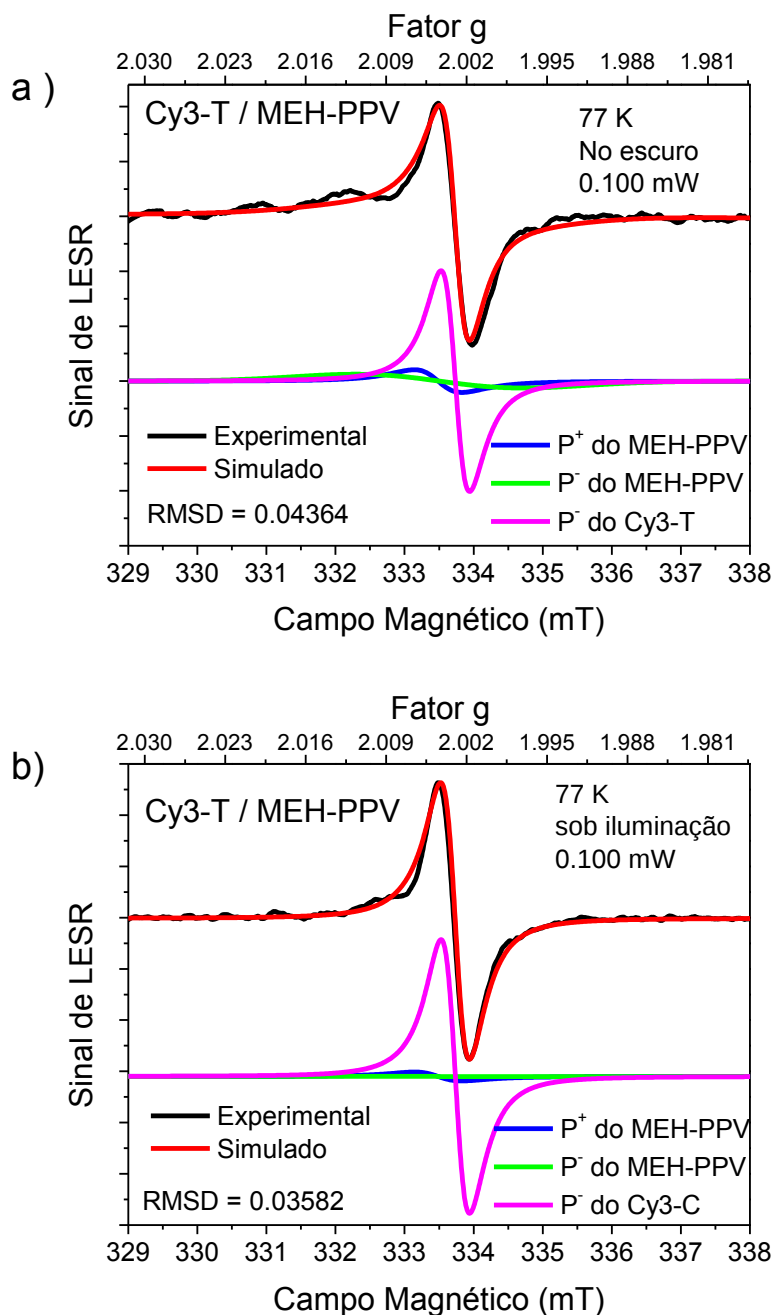


Figura 4. 22 – Simulações dos sinais de ESR para a blenda Cy3-T/MEH-PPV para a potência de micro-ondas de 0,100 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação. A linha preta representa o espectro experimental, a linha vermelha é o espectro simulado e suas componentes são representadas pelas linhas do MEH-PPV (linha azul relativa ao P^+ e a linha verde relativa ao P^-) e a linha relativa ao sinal do corante (linha de cor magenta).

Os resultados obtidos a partir das simulações são apresentados na Tabela 4.3. Os sinais do MEH-PPV mantiveram os parâmetros (fator g, forma e largura de linha) inalterados enquanto para o sinal do corante observou-se um deslocamento do fator g para menores campos

magnéticos, ou seja, maior valor de g , passando de $g = 2,0016$ para $g = 2,0026$. Também foi observada uma redução na largura de linha do sinal do corante para 0,42 mT em comparação com a largura de linha de 0,53 mT dos corantes Cy3-I e Cy3-C. Esta redução na largura de linha pode estar relacionada com uma menor polaridade do contraíon TRISPHAT com relação aos outros contraíons. Assim, a carga no corante Cy3-T terá uma interação mais fraca com o contraíon e como consequência uma menor largura de linha será observada.

Tabela 4. 4 – Fator g , Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy3-T/MEH-PPV no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.

	Blenda Cy3-T/MEH-PPV			Blenda Cy3-T/MEH-PPV		
	No escuro			Sob iluminação		
	MEH-PPV P ⁺	MEH-PPV P ⁻	Cy3-T P ⁻	MEH-PPV P ⁺	MEH-PPV P ⁻	Cy3-T P ⁻
Fator g	2,0041	2,0040	2,0026	2,0039	2,0040	2,0026
ΔH_{pp} (mT)	0,69	2,42	0,42	0,69	2,42	0,42
Spins/g	$7,5 \times 10^{13}$	$1,9 \times 10^{14}$	$2,8 \times 10^{14}$	$1,6 \times 10^{14}$	$2,8 \times 10^{13}$	$1,9 \times 10^{15}$

Para esta blenda não foi observado o balanço entre as densidades de spins dos pólarons P⁺ do MEH-PPV (da ordem de 10^{13} spins/g para 10^{14} spins/g) e dos pólarons P⁻ do corante Cy3-T (da ordem de 10^{14} spins/g para 10^{15} spins/g). Este desbalanço nas densidades de spins do P⁺ do MEH-PPV e P⁻ do corante pode estar relacionado a vários fatores, dentre eles pode-se citar uma possível recombinação de cargas, uma possível captura de cargas em defeitos no MEH-PPV, ou mesmo problemas na simulação. No entanto ambos os sinais apresentaram um claro aumento sob iluminação. Já o sinal do polaron P⁻ do MEH-PPV apresentou redução na densidade de spins após a iluminação.

4.5.4 – Comparação dos resultados de ESR e LESR para as blendas Cy3-x/MEH-PPV.

Os resultados obtidos para as blendas de MEH-PPV com os corantes Cy3-I Cy3-C e Cy3-T mostraram certa similaridade com relação as densidades de spins. Elas foram calculadas por meio de simulações dos espectros de ESR e LESR em que foram encontradas três espécies paramagnéticas: duas relacionadas ao MEH-PPV e uma relacionada aos corantes Cy3. As simulações foram realizadas mantendo fixos os parâmetros dos sinais encontrados no MEH-PPV da seção 4.4 e para os parâmetros relativos aos sinais dos corantes foi permitida certa liberdade de variação.

Em todas as amostras os sinais dos pólarons P^+ do MEH-PPV e dos pólarons P^- dos corantes apresentaram um aumento significativo durante a iluminação da amostra, que indica uma efetiva geração e transferência de cargas do MEH-PPV para o corante.

A Tabela 4.5 apresenta os valores do fator g e largura de linha para os corantes Cy3. A diferença entre os valores no fator g podem ser relacionadas ao fato de que os contraíons menores (I^- e ClO_4^-) podem provocar uma distorção maior no corante devido, a uma maior eletronegatividade. Com isso a molécula tende a ter uma polaridade maior quando comparada com o corante com o contraíon TRISPHAT [73]. Essa maior polaridade pode gerar uma modificação no ambiente químico do elétron no corante, provocando um afastamento do valor do fator g do elétron livre (2,0023) e um aumento na largura de linha. Para o corante Cy3-T, a molécula tem uma baixa polaridade e, por isso, o valor do fator g está mais próximo ao valor do elétron livre e apresenta uma menor largura de linha.

Para o MEH-PPV, os valores do fator g e largura de linha permaneceram inalterados em todas as amostras, sendo $g = 2,0041$ e $\Delta H_{pp} = 0,69$ mT para o polaron P^+ e, para o polaron P^- o fator $g = 2,0040$ e $\Delta H_{pp} = 2,42$ mT. Isto deve-se ao fato de que os parâmetros utilizados na

simulação dos sinais do MEH-PPV permaneceram fixos, igualmente os obtidos para a amostra de MEH-PPV da seção 4.4.

Tabela 4. 5 – Fator g, Largura de linha relativos aos pólarons P^- dos corantes trimetina para as blendas com MEH-PPV com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.

	P^- (Cy3)	ΔH_{pp} (mT)
Cy3-I/MEH-PPV	2,0016	0,53
Cy3-C/MEH-PPV	2,0015	0,53
Cy3-T/MEH-PPV	2,0026	0,42

Ao observar os valores das densidades de spins, apresentadas na Tabela 4.6, nota-se que o sinal do pólaron P^- do MEH-PPV não apresenta grandes mudanças quando iluminado. Entretanto, o sinal do pólaron P^+ do MEH-PPV apresentou um aumento expressivo sob iluminação, devido ao fato de o MEH-PPV ser um polímero semiconductor tipo *p* em que os buracos são portadores majoritários. Assim os elétrons fotoexcitados no MEH-PPV tendem a ser transferidos para os corantes. Em consequência, foi observado um aumento expressivo na densidade de spins para os pólarons P^- dos corantes.

Tabela 4. 6 – Densidades de spins relativas aos pólarons P^+ e P^- do MEH-PPV e dos pólarons P^- dos corantes trimetina para as blendas com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.

Spins/g	Sinal no escuro			Sinal sob iluminação		
	MEH-PPV (P^+)	MEH-PPV (P^-)	Cy3 (P^-)	MEH-PPV (P^+)	MEH-PPV (P^-)	Cy3 (P^-)
Cy3-I/ MEH-PPV	$1,8 \times 10^{14}$	$1,5 \times 10^{14}$	$1,6 \times 10^{14}$	$2,3 \times 10^{15}$	$4,7 \times 10^{14}$	$2,6 \times 10^{15}$
Cy3-C/ MEH-PPV	$2,2 \times 10^{14}$	$7,5 \times 10^{13}$	$5,7 \times 10^{14}$	$3,3 \times 10^{15}$	$7,7 \times 10^{14}$	$6,1 \times 10^{15}$
Cy3-T/ MEH-PPV	$7,5 \times 10^{13}$	$1,9 \times 10^{14}$	$2,8 \times 10^{14}$	$1,6 \times 10^{14}$	$2,8 \times 10^{13}$	$1,9 \times 10^{15}$

Como estes valores de densidades de spins foram feitos utilizando as simulações, e os sinais de ESR e LESR estão sobrepostos, pode ser que alguns valores não correspondam com a realidade. No entanto, acredita-se que estão corretos por apresentarem valores coerentes com relação as densidades de spins entre os pólarons P^+ do MEH-PPV e os pólarons P^- dos corantes.

4.6 – Corantes cianina heptametina com MEH-PPV

Os corantes heptametina (Cy7) utilizados nas blendas com MEH-PPV, possuem os contraíons I^- , PF_6^- e o $TRISPHAT^-$. As principais medidas de ESR foram realizadas em temperatura de 77 K no escuro e sob iluminação.

Assim como nos corantes trimetina, para todas as blendas dos corantes Cy7 com o MEH-PPV foram observados três sinais de ESR e LESR. Dois sinais relativos aos pólarons P^+ e P^- do MEH-PPV e um sinal atribuído aos pólarons P^- dos corantes, com menores valores de g.

4.6.1 – ESR e LESR para a blenda Cy7-I/MEH-PPV.

A blenda Cy7-I/MEH-PPV mostrou um aumento do sinal de LESR sob iluminação, assim como apresentado para as blendas de Cy3-x/MEH-PPV. A Figura 4.23 apresenta os espectros de ESR em 77 K com diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.

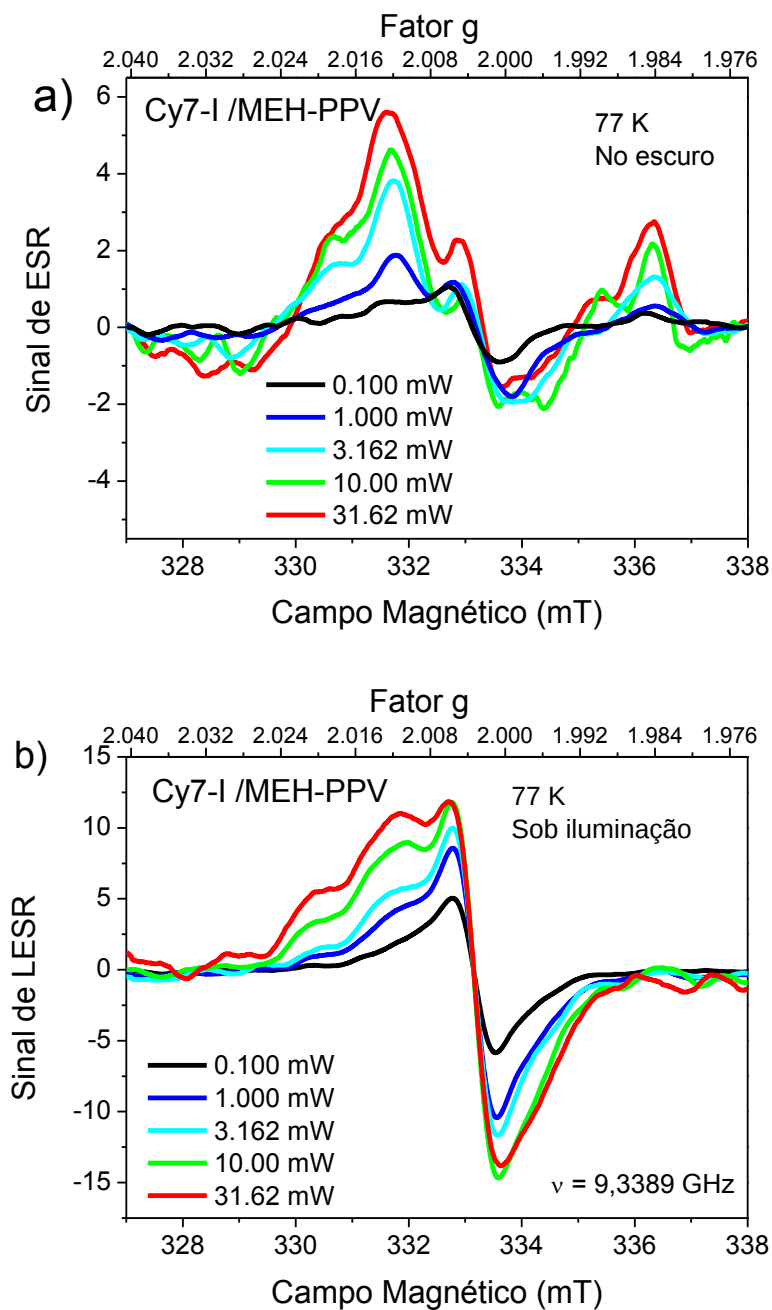


Figura 4. 23 – Sinal de ESR para a blenda de Cy7-I/MEH-PPV em 77 K com diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.

Para uma melhor observação do aumento do sinal sob iluminação, foram comparados os sinais de ESR com a potência de micro-ondas (0,100 mW) no escuro e sob iluminação, conforme a Figura 4.24.

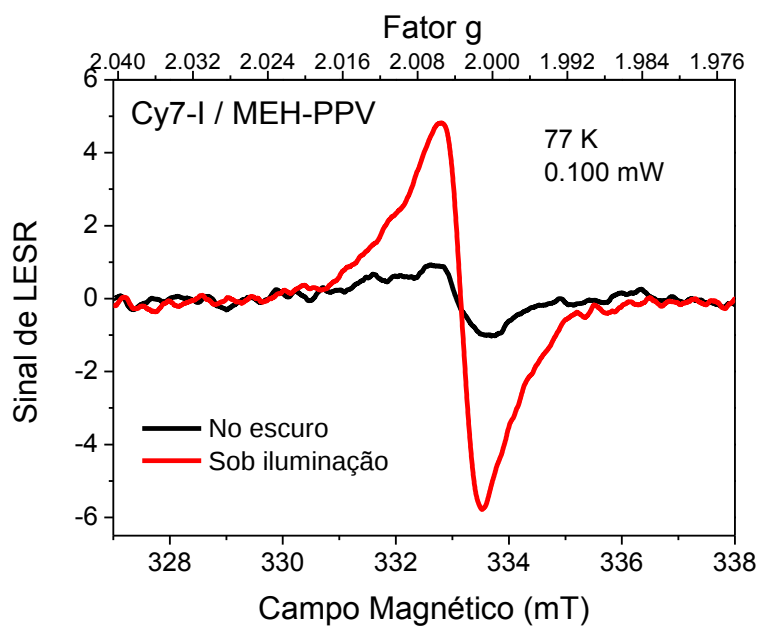


Figura 4. 24 – Sinal de ESR para a blenda Cy7-I/MEH-PPV em 77 K com potência de micro-ondas de 0,100 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação.

As simulações apresentadas na Figura 4.25 mostram um aumento significativo do sinal relativo ao pólaron $P^{\cdot-}$ do corante quando a amostra é iluminada. Este aumento é devido ao processo de transferência de cargas fotoinduzidas do MEH-PPV para o corante.

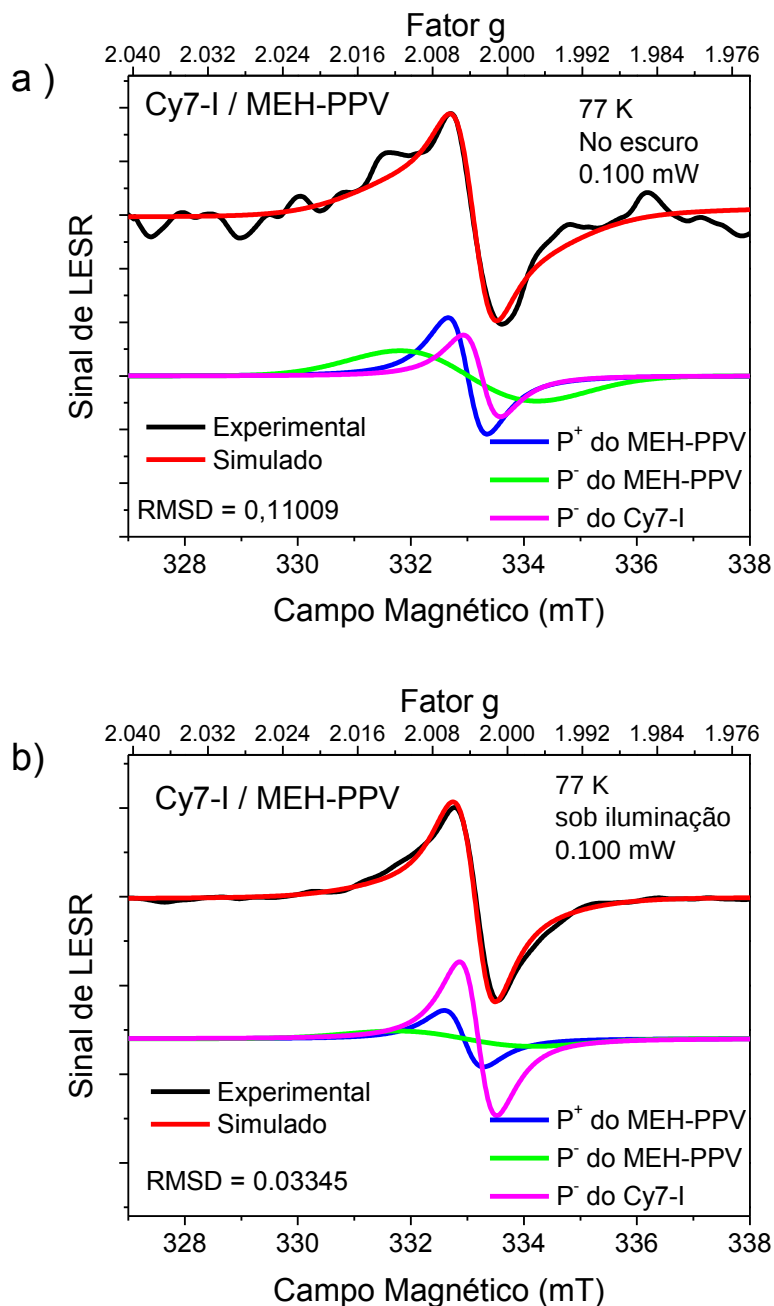


Figura 4. 25 – Simulações para os espectros de ESR e LESR da blenda Cy7-I/MEH-PPV em 77 K com potência de micro-ondas de 0,100 mW. A linha preta é o espectro experimental, a linha vermelha é o espectro simulado e suas componentes são representadas pelas linhas do MEH-PPV (linha azul relativa ao P^+ e a linha verde relativa ao P^-) e a linha relativa ao sinal do corante (linha de cor magenta).

A partir dos resultados obtidos por meio das simulações dos sinais de LESR foi feita a tabela 4.7, onde são apresentados os valores do fator g, largura de linha e densidade de spins para cada espécie paramagnética.

Tabela 4. 7 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy7-I/MEH-PPV no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.

	Blenda Cy7-I/MEH-PPV			Blenda Cy7-I/MEH-PPV		
	No escuro			Sob iluminação		
	MEH-PPV P ⁺	MEH-PPV P ⁻	Cy7-I P ⁻	MEH-PPV P ⁺	MEH-PPV P ⁻	Cy7-I P ⁻
Fator g	2,0041	2,0040	2,0026	2,0039	2,0040	2,0026
ΔH_{pp} (mT)	0,69	2,42	0,62	0,69	2,42	0,62
Spins/g	$1,1 \times 10^{14}$	$1,9 \times 10^{14}$	$7,2 \times 10^{12}$	$3,3 \times 10^{14}$	$3,5 \times 10^{14}$	$8,2 \times 10^{14}$

Pela Tabela 4.7 é possível observar que o sinal relativo ao corante teve um fator g = 2.0026 e uma largura de linha de 0,62 mT. Os parâmetros de fator g e largura de linha dos pólarons P⁺ e P⁻ do MEH-PPV foram mantidos iguais aos do MEH-PPV da seção 4.4. As densidades de spins para os pólarons P⁺ e P⁻ do MEH-PPV mostraram valores próximos no escuro e sob iluminação. Já o sinal do polaron P⁻ do corante apresentou um aumento de duas ordens de grandeza quando iluminado, indicando um processo de transferência de cargas fotoinduzidas do MEH-PPV para o corante.

4.6.2 – ESR e LESR para a blenda Cy7-P/MEH-PPV.

Assim como mostrado para as blendas anteriores, é possível observar o aumento do sinal de LESR para a blenda Cy7-P/MEH-PPV com aplicação da iluminação. A Figura 4.26 apresenta os espectros de ESR em 77 K com diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.

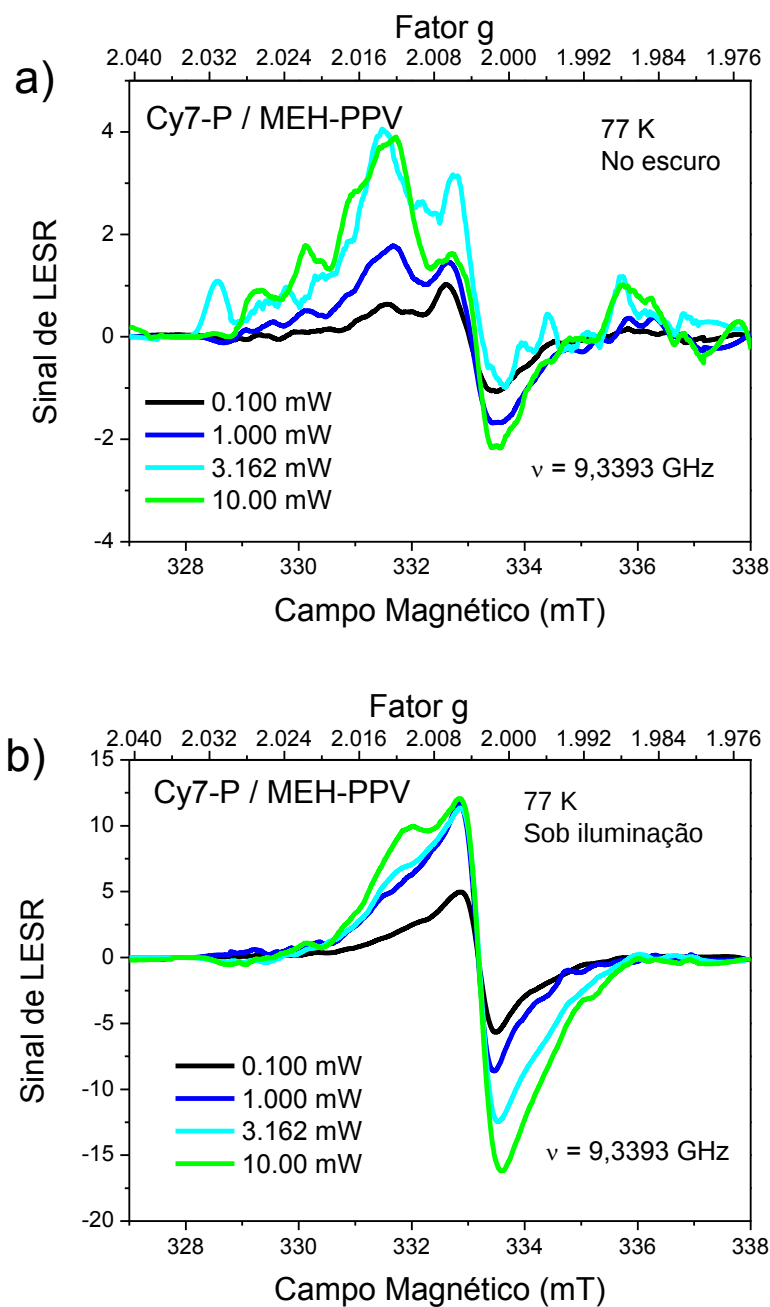


Figura 4. 26 – Medidas de ESR para a blenda Cy7-P/MEH-PPV em 77 K para diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.

Para uma melhor visualização do aumento do sinal de ESR após a iluminação, foi feita a Figura 4.27 comparando os sinais no escuro e sob iluminação da blenda Cy7-P/MEH-PPV com a potência de micro-ondas de 0,100 mW.

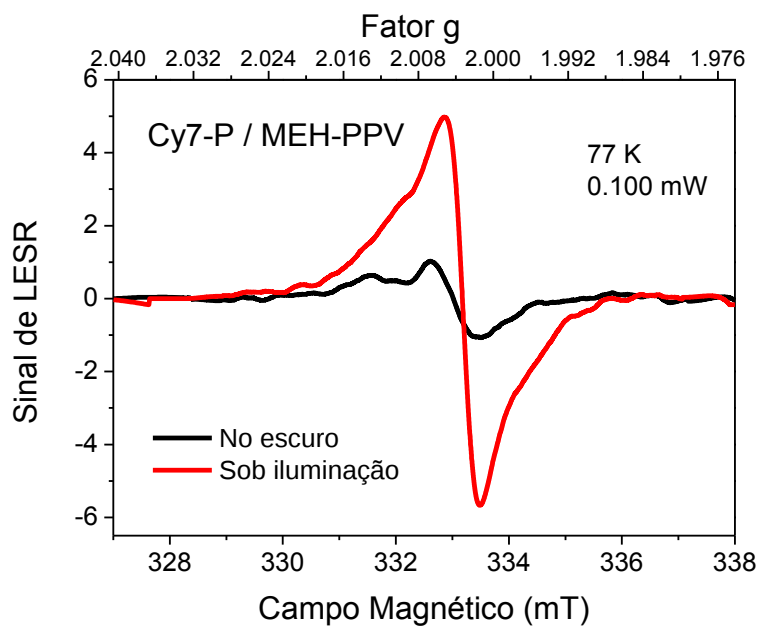


Figura 4. 27 – Sinal de ESR para a blenda Cy7-T/MEH-PPV no escuro e iluminada para a potência de micro-ondas de 0,100 mW.

As simulações da Figura 4.28, assim como para a blenda Cy7-I/MEH-PPV, mostram um aumento significativo do pólaron P^- do corante Cy7-P e também do pólaron P^+ do MEH-PPV, indicando uma geração e transferência de cargas.

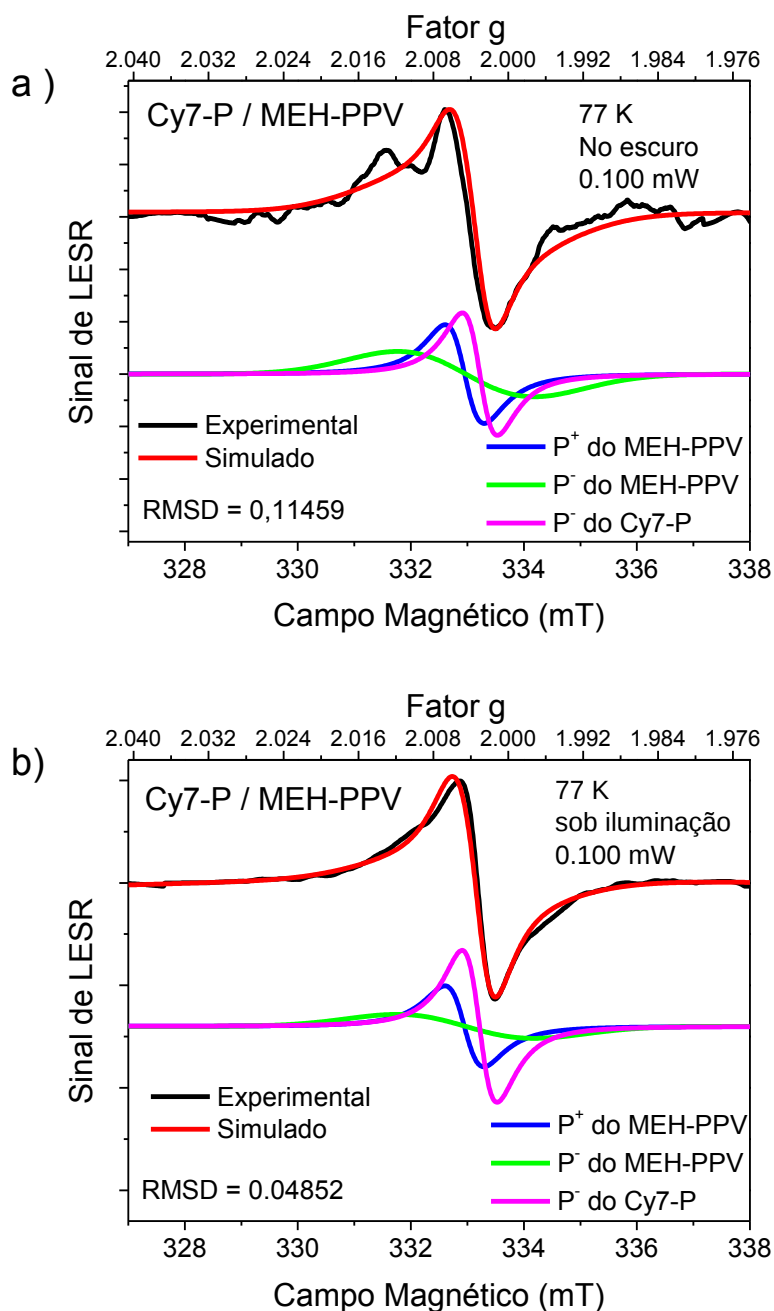


Figura 4. 28 – Simulações para os espectros de ESR da blenda Cy7-P/MEH-PPV com potência de micro-ondas de 0,100 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação. A linha preta representa o espectro experimental, a linha vermelha o espectro simulado e suas componentes são representadas pelas linhas do MEH-PPV (linha azul relativa ao P^+ e a linha verde relativa ao P^-) e a linha relativa ao sinal do corante (linha de cor magenta).

A partir dos resultados obtidos pelas simulações foi feita a Tabela 4.8, em que os valores do fator g, da largura de linha e das densidades de spins para cada espécie paramagnética são apresentados.

Tabela 4. 8 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy7-P/MEH-PPV no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.

	Blenda Cy7-P/MEH-PPV			Blenda Cy7-P/MEH-PPV		
	No escuro			Sob iluminação		
	MEH-PPV P ⁺	MEH-PPV P ⁻	Cy7-P P ⁻	MEH-PPV P ⁺	MEH-PPV P ⁻	Cy7-P P ⁻
Fator g	2,0041	2,0040	2,0025	2,0039	2,0040	2,0025
ΔH_{pp} (mT)	0,69	2,42	0,61	0,69	2,42	0,61
Spins/g	$8,2 \times 10^{13}$	$1,5 \times 10^{14}$	$8,4 \times 10^{13}$	$3,4 \times 10^{14}$	$4,1 \times 10^{14}$	$5,3 \times 10^{14}$

Os valores do fator g e da largura de linha para o MEH-PPV foram mantidos constantes com os mesmos valores encontrados para o MEH-PPV da seção 4.4. O valor do fator g obtido para o pólaron P⁻ do corante Cy7-P foi de 2,0025 e sua largura de linha de 0,61 mT. Analisando as densidades de spins para o pólaron P⁺ do MEH-PPV e do pólaron P⁻ do corante foi possível observar um aumento de 10^{13} spins/g para 10^{14} spins/g quando a amostra está sob iluminação. Isto indica um processo de geração e transferência de cargas fotoinduzidas do MEH-PPV para o corante Cy7-P.

4.6.3 – ESR e LESR para a blenda Cy7-T/MEH-PPV.

As medidas de ESR e LESR para a blenda Cy7-T/MEH-PPV mostraram um aumento significativo do sinal quando a amostra foi mantida sob iluminação, assim como para as blendas anteriores. A Figura 4.29 apresenta os espectros de ESR em 77 K para várias potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.

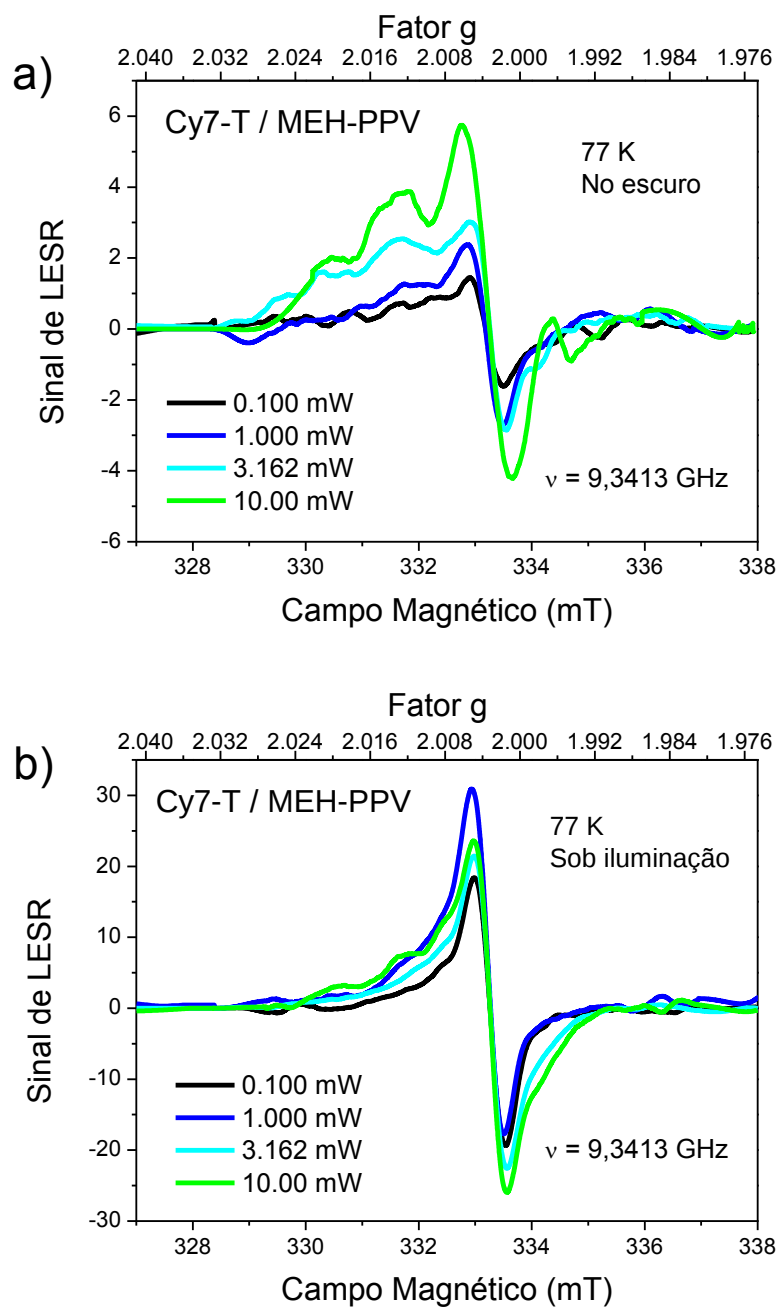


Figura 4. 29 – Medidas de ESR para a blenda Cy7-T/MEH-PPV em 77 K para diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.

Para uma melhor visualização do aumento do sinal após a iluminação, foi feita Figura 4.30 que apresenta a comparação dos sinais de ESR para a blenda Cy7-T/MEH-PPV (a) no escuro e (b) sob iluminação.

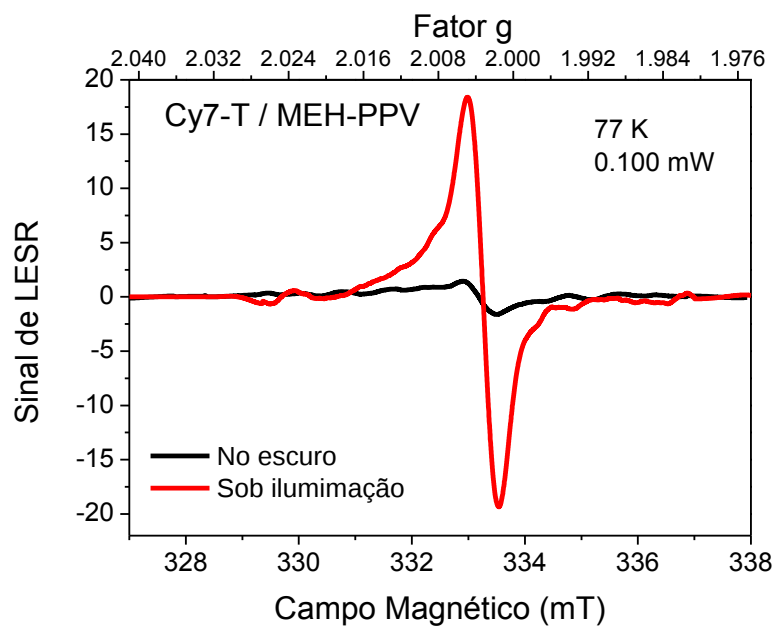


Figura 4. 30 – Sinal de ESR para a blenda Cy7-T/MEH-PPV em 77 K com potência de micro-ondas de 0,100 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação.

A partir da Figura 4.30 foram feitas simulações que são apresentadas na Figura 4.31. Assim como para as blendas Cy7-I/MEH-PPV e Cy7-P/MEH-PPV, é possível observar um aumento significativo do sinal do pólaron $P^{\cdot-}$ do corante Cy7-T quando a amostra é iluminada.

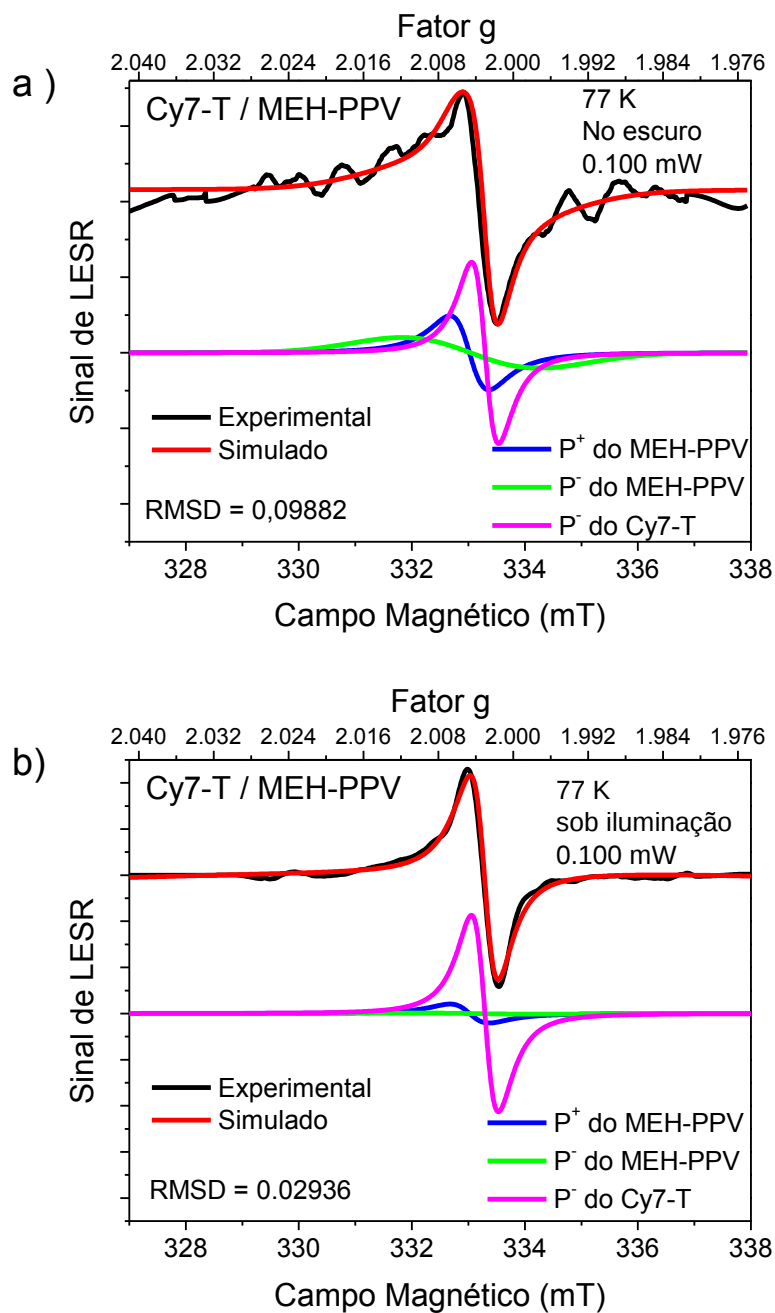


Figura 4. 31 – Simulações para os espectros de ESR da blenda Cy7-T/MEH-PPV com potência de micro-ondas de 0,100 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação. A linha preta representa o espectro experimental, a linha vermelha o espectro simulado e suas componentes são representadas pelas linhas do MEH-PPV (linha azul relativa ao P^+ e a linha verde relativa ao P^-) e a linha relativa ao sinal do corante (linha de cor magenta).

A partir dos resultados obtidos pelas simulações foi feita a Tabela 4.9, sendo apresentados o fator g, a largura de linha e a densidade de spins para cada espécie paramagnética observada na blenda Cy7-T/MEH-PPV.

Tabela 4. 9 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy7-P/MEH-PPV no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.

	Blenda Cy7-T/MEH-PPV			Blenda Cy7-T/MEH-PPV		
	No escuro			Sob iluminação		
	MEH-PPV P ⁺	MEH-PPV P ⁻	Cy7-T P ⁻	MEH-PPV P ⁺	MEH-PPV P ⁻	Cy7-T P ⁻
Fator g	2,0041	2,0040	2,0025	2,0039	2,0040	2,0025
ΔH_{pp} (mT)	0,69	2,42	0,48	0,69	2,42	0,48
Spins/g	$1,2 \times 10^{14}$	$1,8 \times 10^{14}$	$1,5 \times 10^{14}$	$4,0 \times 10^{14}$	$1,0 \times 10^{14}$	$2,1 \times 10^{15}$

Pela Tabela 4.9 é possível observar um pequeno aumento na densidade de spins do pólaron P⁺ do MEH-PPV e um grande aumento na densidade de spins do pólaron P⁻ do corante, que foi de 10^{14} spins/g para 10^{15} spins/g. Este desbalanço nas densidades de spins do P⁺ do MEH-PPV e P⁻ do corante Cy7-T após a iluminação, assim como para a blenda Cy3-T/MEH-PPV, pode estar relacionado a vários fatores, dentre eles pode-se citar uma possível recombinação de cargas, uma possível captura de cargas em defeitos no MEH-PPV, ou mesmo uma simulação inadequada uma vez que são envolvidos diversos parâmetros para cada sinal.

Pela análise da largura de linha do pólaron P⁺ do corante Cy7-T, observa-se uma redução para 0,48mT em comparação com as blendas com contraíons mais polares que foi de 0,63 mT. Isto pode ser explicado com o mesmo raciocínio apresentado para a blenda Cy3-T/MEH-PPV, em que, devido a uma menor polaridade, a carga no corante Cy7-T terá uma interação mais fraca com o contraíon e como consequência uma menor largura de linha será observada em comparação com os contraíons PF₆⁻ e I⁻.

4.6.4 – Comparação dos resultados de ESR e LESR para as blendas Cy7-x/MEH-PPV.

Os resultados obtidos para as blendas de MEH-PPV com os corantes Cy7-I, Cy7-P e Cy7-T mostraram certa similaridade, assim como observado para as blendas de MEH-PPV com os corantes Cy3. A partir de simulações foram calculadas as densidades de spins para as três espécies paramagnéticas observadas: duas relacionadas aos pólarons P^+ e P^- no MEH-PPV e uma relacionada aos pólarons P^- nos corantes Cy7. As simulações foram realizadas mantendo fixos os parâmetros encontrados para MEH-PPV da seção 4.4 e para os parâmetros relativos aos corantes foi permitida certa liberdade de variação.

Assim como para as blendas de Cy3 com MEH-PPV, em todas as amostras as densidades de spins dos pólarons P^+ do MEH-PPV e dos pólarons P^- dos corantes apresentaram um aumento significativo durante a iluminação da amostra, indicando uma clara geração e transferência de cargas do MEH-PPV para o corante.

A Tabela 4.10 apresenta os valores do fator g e largura de linha para os corantes Cy7. Foi observada uma pequena diferença para os valores do fator g. No entanto, o corante com contraíon menor (I^-) teve um fator g mais afastado do valor do fator g do elétron livre (2.0023), que pode ser explicada por uma maior polaridade do contraíon comparada com a polaridade dos contraíons maiores (PF_6^- e $TRISPHAT^-$). Além disso, as larguras de linha dos sinais mostraram uma redução com a diminuição da polaridade dos contraíons. Isto pode indicar uma menor interação das cargas presentes nos corantes com a diminuição da polaridade dos seus contraíon [75].

Para o MEH-PPV, os valores do fator g e largura de linha permaneceram inalterados para todas as amostras, sendo $g = 2,0041$ e $\Delta H_{pp} = 0,69$ mT para o pólaron P^+ e para o pólaron P^- o fator $g = 2,0040$ e $\Delta H_{pp} = 2,42$ mT, conforme obtido na seção 4.4.

Tabela 4. 10 – Fator g, Largura de linha relativos aos pólarons P^- dos corantes trimetina para as blendas com MEH-PPV com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.

	P^- (Cy7)	ΔH_{pp} (mT)
Cy7-I/MEH-PPV	2,0026	0,63
Cy7-P/MEH-PPV	2,0025	0,61
Cy7-T/MEH-PPV	2,0025	0,48

Ao observar as densidades de spins, apresentadas na Tabela 4.11, nota-se que o sinal do pólaron P^- do MEH-PPV apresenta pequenas mudanças quando iluminado. Entretanto, o sinal do pólaron P^+ do MEH-PPV apresentou um aumento significativo sob iluminação. Como consequência da fotogeração e transferência de cargas MEH-PPV para os corantes, foi observado um aumento significativo nas densidades de spins dos pólarons P^- dos corantes.

Tabela 4. 11 – Densidades de spins relativas aos pólarons P^+ e P^- do MEH-PPV e dos pólarons P^- dos corantes trimetina para as blendas com potência de micro-ondas de 0,100 mW em 77 K.

Spins/g	Sinal no escuro			Sinal sob iluminação		
	MEH-PPV (P^+)	MEH-PPV (P^-)	Cy7 (P^-)	MEH-PPV (P^+)	MEH-PPV (P^-)	Cy7 (P^-)
Cy7-I/ MEH-PPV	$1,1 \times 10^{14}$	$1,9 \times 10^{14}$	$7,2 \times 10^{12}$	$3,3 \times 10^{14}$	$3,5 \times 10^{14}$	$8,2 \times 10^{14}$
Cy7-P/ MEH-PPV	$8,2 \times 10^{13}$	$1,5 \times 10^{14}$	$8,4 \times 10^{13}$	$3,4 \times 10^{14}$	$4,1 \times 10^{14}$	$5,3 \times 10^{14}$
Cy7-T/ MEH-PPV	$1,2 \times 10^{14}$	$1,8 \times 10^{14}$	$1,5 \times 10^{14}$	$4,0 \times 10^{14}$	$1,0 \times 10^{14}$	$2,1 \times 10^{15}$

Assim como para as blendas de Cy3 com MEH-PPV, como os valores de densidades de spins foram feitos utilizando simulações, e os sinais de ESR e LESR estão sobrepostos, pode ser que alguns valores não correspondam com a realidade. No entanto, acredita-se que estão corretos por apresentarem valores coerentes com relação as densidades de spins entre os pólarons P^+ do MEH-PPV e os pólarons P^- dos corantes.

4.7 – ESR e LESR para o fulereno C_{60}

Como mostrado na seção 2.5, os estudos de ESR e LESR mostraram que as várias valências do C_{60} podem apresentar variações significativas nos seus valores de fator g [105-112]. Sabe-se também, que o C_{60} neutro não possui elétrons desemparelhados e assim, não era esperado observar algum sinal de ESR. Deste modo, no intuito de verificar este estado neutro do C_{60} , foram realizadas medidas de ESR no C_{60} no escuro e sob iluminação.

Os resultados obtidos mostraram, no entanto, a presença de um sinal de ESR independente da iluminação, ou seja, não mostrou mudanças significativas com a aplicação da luz, que pode indicar que o sinal tenha origem em algum defeito estável no C_{60} . A Figura 4.32 apresenta os espectros de ESR para o C_{60} em 77 K em várias potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.

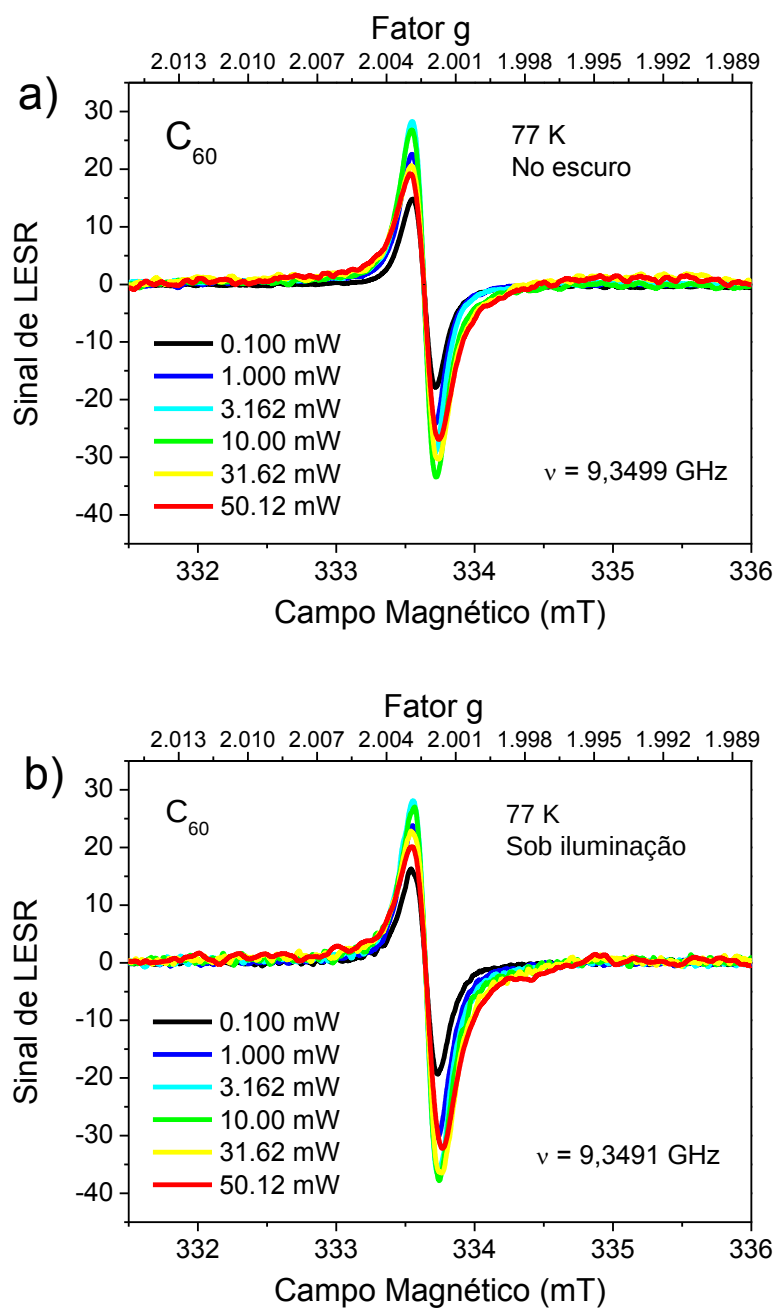


Figura 4. 32 – Sinal de ESR para a amostra de C_{60} em 77 K (a) no escuro e (b) sob iluminação para diferentes potências de micro-ondas.

A partir das simulações foram obtidos os parâmetros do sinal, que apresentou um fator g de 2,0021 e ΔH_{pp} de 0,2 mT e densidade de spins de 8×10^{14} spins/g para as medidas com potência de micro-ondas de 0,100 mW. Baseando-se nas literaturas [105-109], pode-se assumir

que sinal tem origem no estado catiônico $(C_{60})^{1+}$ do fulereno e, que ele decorra de alguma impureza, uma vez que o C_{60} pode oxidar-se facilmente na presença de oxigênio [111].

Assumindo que este sinal provavelmente tem origem em defeitos estáveis no C_{60} , é esperado que ele seja observado em todas as blendas utilizando o C_{60} . Isso foi comprovado através de medidas de ESR e LESR, onde foi verificado que o sinal permaneceu praticamente fotoindependente, com o valor de g praticamente constante e apresentou pequenas modificações em sua largura de linha, como serão mostrados nas seções 4.8 e 4.9.

4.8 – Blendas entre os corantes trimetina e o fulereno C_{60}

Assim como mostraram as medidas de luminescência para as blendas de corantes com o C_{60} , as medidas de ESR e LESR mostraram uma clara geração e transferência de cargas entre os compostos, que é evidenciada por um aumento dos sinais de ESR com a iluminação.

Blendas entre o C_{60} e os corantes trimetina (Cy3) com os contraíons I^- , ClO_4^- e $TRISPHAT^-$, foram preparadas e analisadas por ESR e LESR. Para estas blendas, diferentemente do caso anterior em que os corantes atuavam como aceitadores de elétrons do MEH-PPV, os corantes têm papel de doadores de elétrons enquanto o C_{60} atua como aceitador de elétrons. As medidas de ESR e LESR foram realizadas em 77 K com diferentes potências de micro-ondas.

A partir das simulações foram observados ao menos três sinais de ESR e LESR para as amostras, que são atribuídos aos radicais $(C_{60})^{1+}$ e $(C_{60})^{1-}$ originados no fulereno devido aos seus fatores g [107-109], e para o novo sinal com uma grande largura de linha, foi feita uma atribuição de sua origem em pólarons P^+ nos corantes. Esta atribuição pode ser feita, já que o

corante irá atuar como doador de elétrons para o C_{60} , ficando assim, com cargas positivas que dão origem aos pólarons P^+ .

Para todos as simulações, foi utilizada a potência de micro-ondas de 3,162 mW para se obter uma simulação mais adequada para todos os sinais apresentados pelas amostras. Isto foi necessário, uma vez que, para a potência de 0,100 mW, o sinal relacionado ao $(C_{60})^{1-}$ em algumas amostras apresentou intensidades muito baixas, prejudicando uma simulação razoável.

4.8.1 – ESR e LESR para a blenda Cy3-I/ C_{60} .

Por meio de medidas de ESR e LESR utilizando o corante Cy3-I em blenda com o C_{60} , foi possível observar três sinais de ESR, tanto no escuro quanto sob iluminação e estão apresentados na Figura 4.33. Um sinal estreito na região central do espectro pode ser atribuído ao cátion $(C_{60})^{1+}$ do fulereno, igualmente ao observado para a amostra de C_{60} da seção 4.7 apresentando um fator g de 2,002. Outro sinal estreito em maior campo magnético pode ser atribuído ao ânion $(C_{60})^{1-}$ do fulereno, uma vez que o fator g obtido de 1,999 para este sinal está de acordo com o esperado para o ânion $(C_{60})^{1-}$ conforme a Tabela 2.1 [106-109]. Por fim, o terceiro sinal observado apresentou uma baixa intensidade, fator g próximo a 2,002 e uma grande largura de linha. Este sinal pode ser atribuído ao pólaron P^+ do corante, uma vez que ele doará elétrons para o C_{60} .

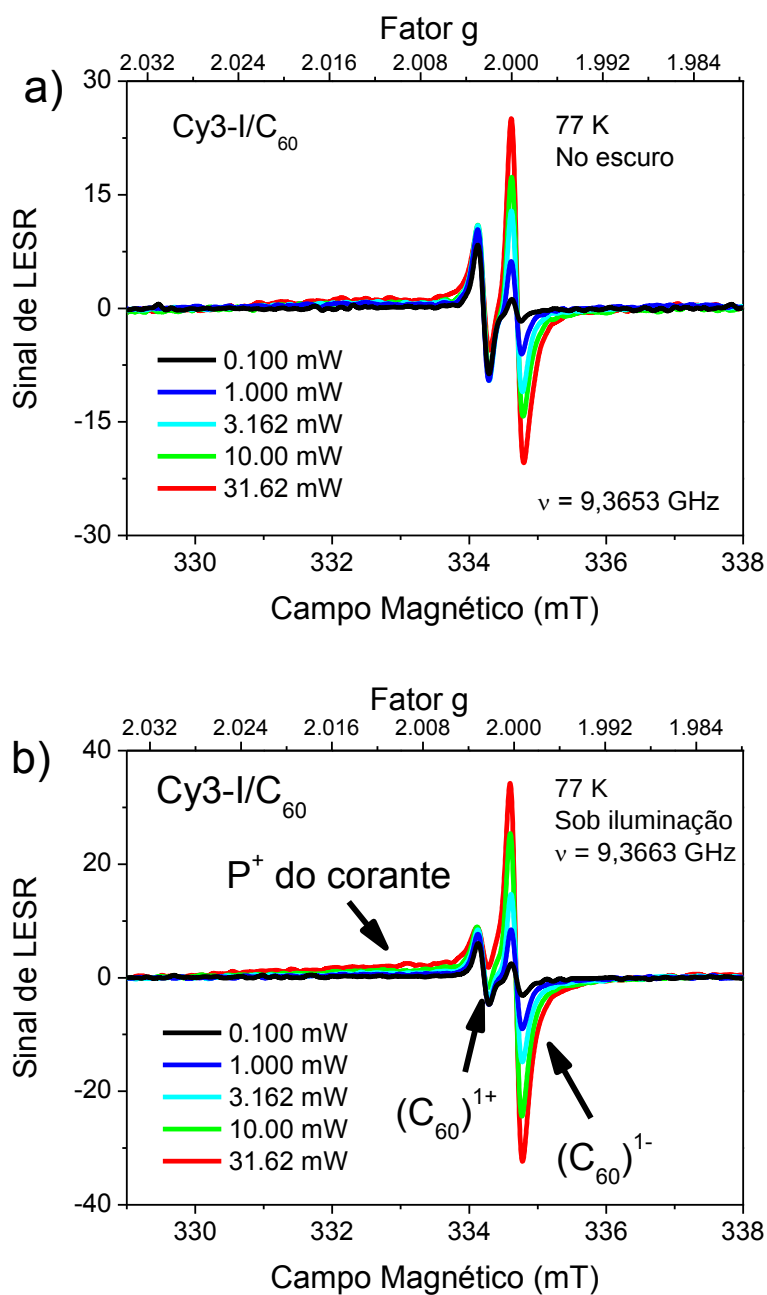


Figura 4. 33 – Sinais de ESR para a blenda Cy3-I/C₆₀ para diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.

A fim de uma melhor visualização do aumento dos sinais de ESR e LESR, a Figura 4.34 foi feita comparando-se os sinais no escuro e sob iluminação para a potência de micro-ondas de 3.162 mW.

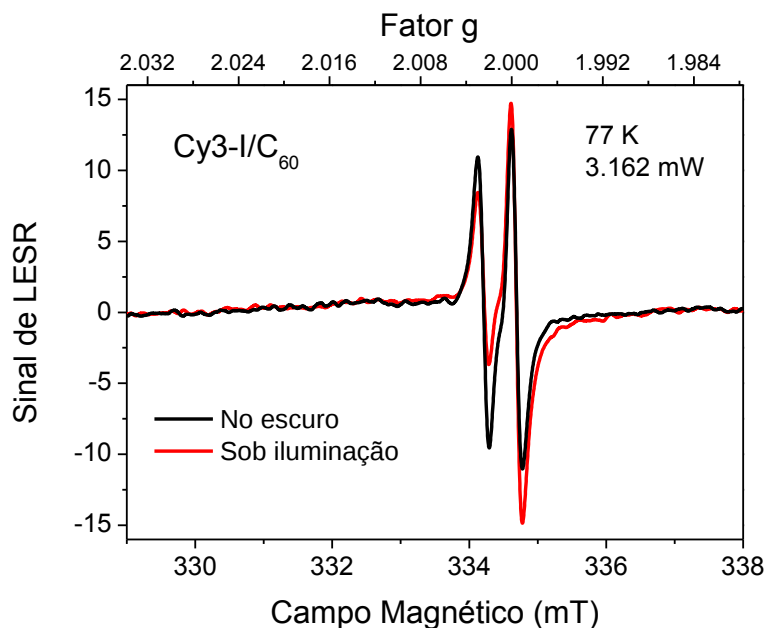


Figura 4. 34 – Sinal de ESR para a blenda Cy3-I/C₆₀ no escuro e sob iluminação para a potência de micro-ondas de 3,162 mW em 77 K.

A partir da Figura 4.34 foram feitas as simulações para os sinais de ESR das três espécies paramagnéticas, no escuro e sob iluminação. A Figura 4.35 apresenta os espectros experimentais (linha preta), os sinais simulados (linha vermelha) e os sinais relativos a cada espécie paramagnética. O sinal do (C₆₀)¹⁻ do fulereno, representado pela linha de cor azul, teve um fator g de 1,9992 e uma largura de linha de 0,17 mT. O sinal relativo ao (C₆₀)¹⁺ do fulereno, representado pela linha de cor verde, teve um fator g de 2,0021 e uma largura de linha de 0,16 mT. E por fim, o sinal relativo ao pólaron P⁺ do corante, representado pela linha de cor magenta, apresentou um fator g de 2,0027 e largura de linha de 1,87 mT.

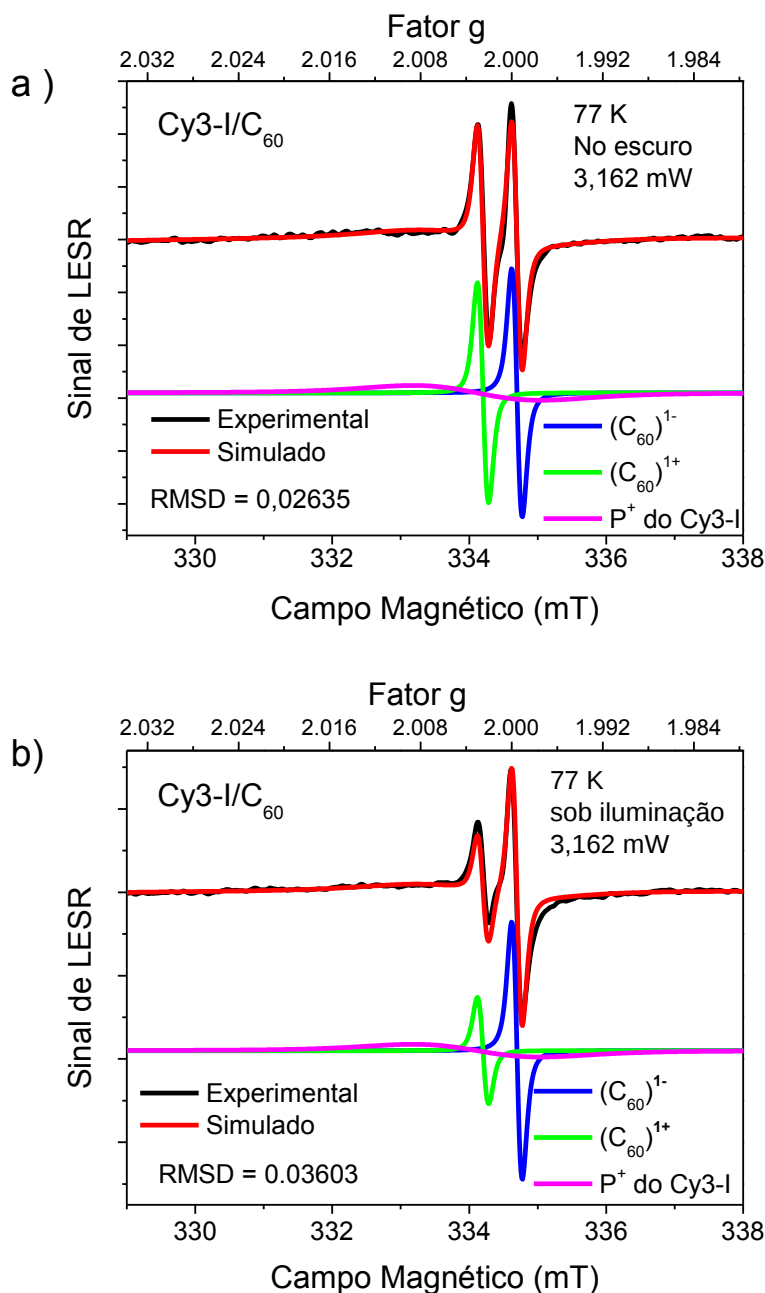


Figura 4. 35 – Simulações para o sinal de ESR para a blenda Cy3-I/C₆₀ com potência de micro-ondas de 3,162 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação. A linha preta representa o sinal experimental, a linha vermelha o sinal simulado, a linha azul o sinal relativo ao (C₆₀)¹⁻, a linha verde o sinal relativo ao (C₆₀)¹⁺ e linha de cor magenta representa o sinal do pólaron P⁺ do corante.

A Tabela 4.12 apresenta os principais parâmetros obtidos a partir das simulações dos espectros de ESR e LESR da Figura 4.35. Nela são apresentados os valores do fator g, a largura de linha e a densidade de spins no escuro e sob iluminação.

Tabela 4. 12 – Fator g, largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy3-I/C₆₀ no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 3,162 mW em 77 K.

	Blenda Cy3-I/C ₆₀ No escuro			Blenda Cy3-I/C ₆₀ Sob iluminação		
	(C ₆₀) ¹⁻	(C ₆₀) ¹⁺	Cy3-I (P ⁺)	(C ₆₀) ¹⁻	(C ₆₀) ¹⁺	Cy3-I (P ⁺)
Fator g	1,9992	2,0021	2,0027	1,9992	2,0021	2,0027
ΔH_{pp} (mT)	0,17	0,16	1,87	0,17	0,16	1,87
Spins/g	5,0x10 ¹³	4,4x10 ¹³	1,1x10 ¹⁴	6,6x10 ¹³	2,7x10 ¹³	1,8x10 ¹⁴

Pela análise das densidades de spins nota-se que a aplicação da luz não provocou grandes mudanças no sinal de ESR. Como esperado, o sinal do ânion (C₆₀)¹⁻ do fulereno e do pólaron P⁺ do corante apresentaram um pequeno aumento em sua densidade de spins sob iluminação, indicando um processo de geração e transferência de cargas, uma vez que o corante tem como função doar elétrons para o C₆₀. Com relação a diminuição da densidade de spins para o sinal do (C₆₀)¹⁺, pode ser que ocorra uma recombinação de algum elétron cedido pelo corante com o radical (C₆₀)¹⁺ e, com isso, uma diminuição do sinal poderia ser esperada.

4.8.2 – ESR e LESR para a blenda Cy3-C/C₆₀.

Os resultados de ESR e LESR para a blenda para Cy3-C/C₆₀ mostraram uma diferença significativa no sinal de ESR comparando-se com os da blenda Cy3-I/C₆₀, como pode ser observado na Figura 4.36. Visualmente pode-se notar a presença de ao menos três sinais de LESR. Assim como para a blenda Cy3-I/C₆₀, os sinais relativos ao C₆₀ são observados, (C₆₀)¹⁻ com fator g = 1,9983 e (C₆₀)¹⁺ com fator g = 2,0021. No entanto os sinais apresentaram uma

maior largura de linha. Já o sinal relativo ao pólaron P^+ do corante teve um fator g de 2,0029. Com a aplicação de luz é possível observar um aumento do sinal relativo ao C_{60} no seu estado aniônico (C_{60}^{1-}).

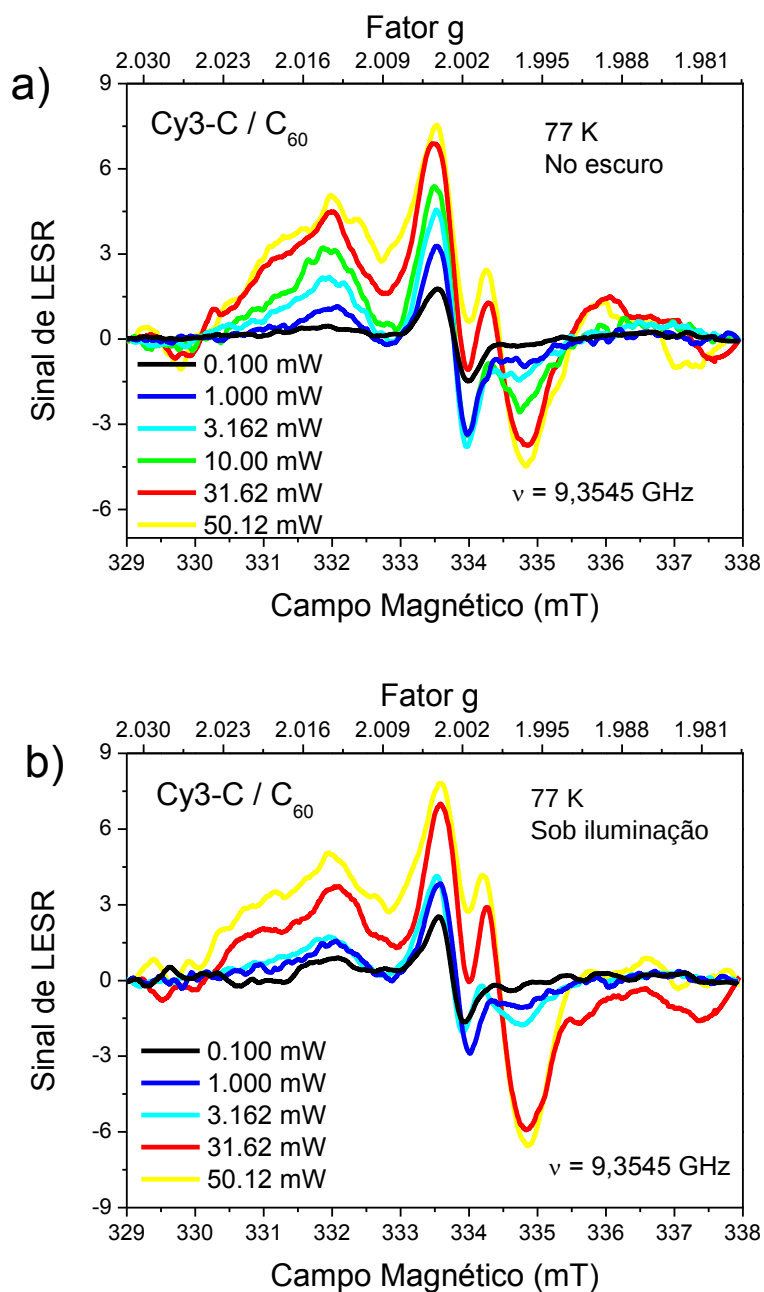


Figura 4. 36 – Sinal de ESR para a blenda Cy3-C/ C_{60} para diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.

Para uma melhor visualização do aumento dos sinais de ESR e LESR, foi feita a Figura 4.37. Observa-se um crescimento do sinal relativo ao $(C_{60})^{1-}$ com a aplicação da luz e potência de micro-ondas de 3,162 mW.

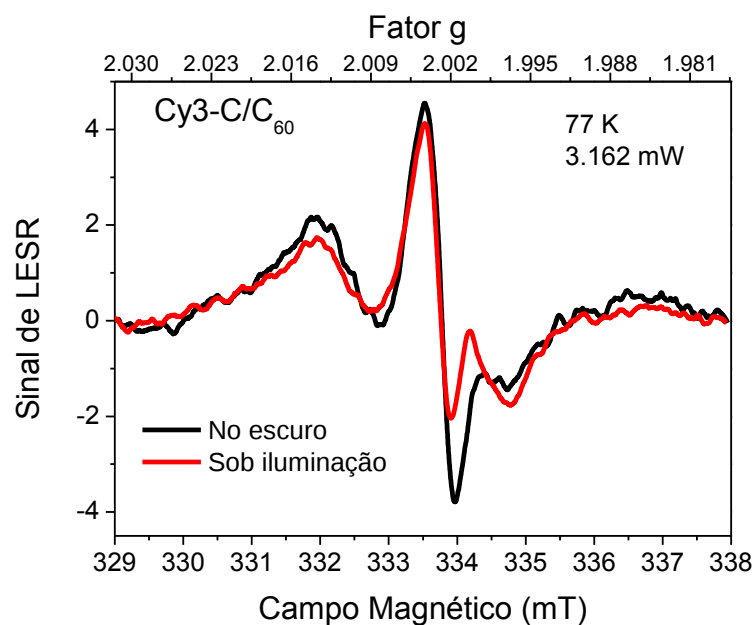


Figura 4. 37 – Sinal de ESR para a blenda Cy3-C/C₆₀ no escuro e sob iluminação para potência de micro-ondas de 3,162 mW.

As simulações foram feitas tomando como base os sinais de ESR e LESR para as três espécies paramagnéticas apresentadas pela blenda Cy3-I/C₆₀. Como pode ser observado por meio da Figura 4.38, apenas com as três linhas não é possível obter uma simulação adequada.

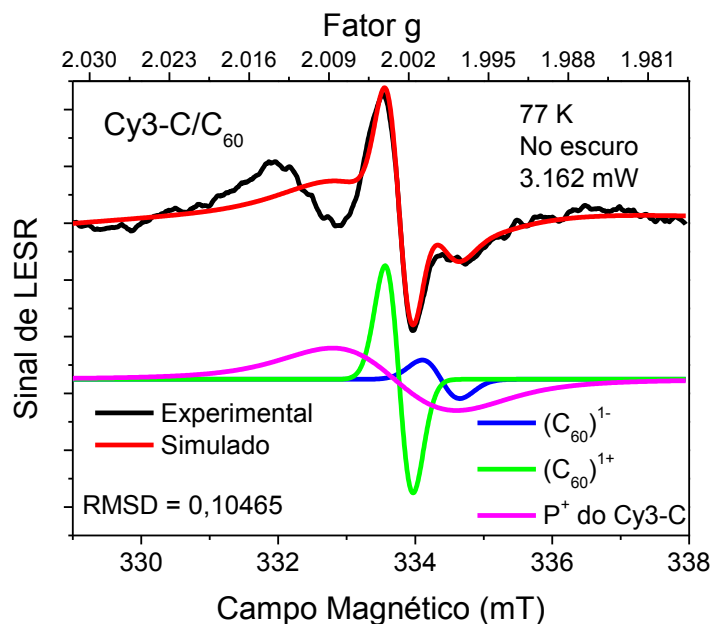


Figura 4. 38 – Simulação para a blenda Cy3-C/C₆₀ para a potência de micro-ondas de 3,162 mW. A linha preta representa o sinal experimental, a linha vermelha o sinal simulado, a linha azul o sinal do (C₆₀)¹⁻, a linha verde o sinal do (C₆₀)¹⁺ e a linha magenta o sinal do pólaron P⁺ do corante.

Então optou-se em adicionar uma nova linha com fator próximo à 2,010 conforme a Figura 4.39. Esta nova linha pode ter origem em uma oxidação do corante por oxigênio, uma vez que a oxidação do C₆₀ pelo oxigênio apresenta um sinal próximo a 2,0025 [124]. Essa hipótese foi comprovada realizando-se estudos de oxidação dos corantes que serão descritos na Seção 4.10 deste trabalho.

A Figura 4.39 apresenta os sinais de LESR para a blenda Cy3-C/C₆₀ no escuro e sob iluminação para a potência de micro-ondas de 3,612 mW. Observa-se que, fazendo uso do sinal com fator g de 2,0115, as simulações apresentaram melhores resultados. O sinal do (C₆₀)¹⁻ mostrou um aumento significativo com a aplicação da luz, enquanto os outros sinais não apresentaram grandes mudanças.

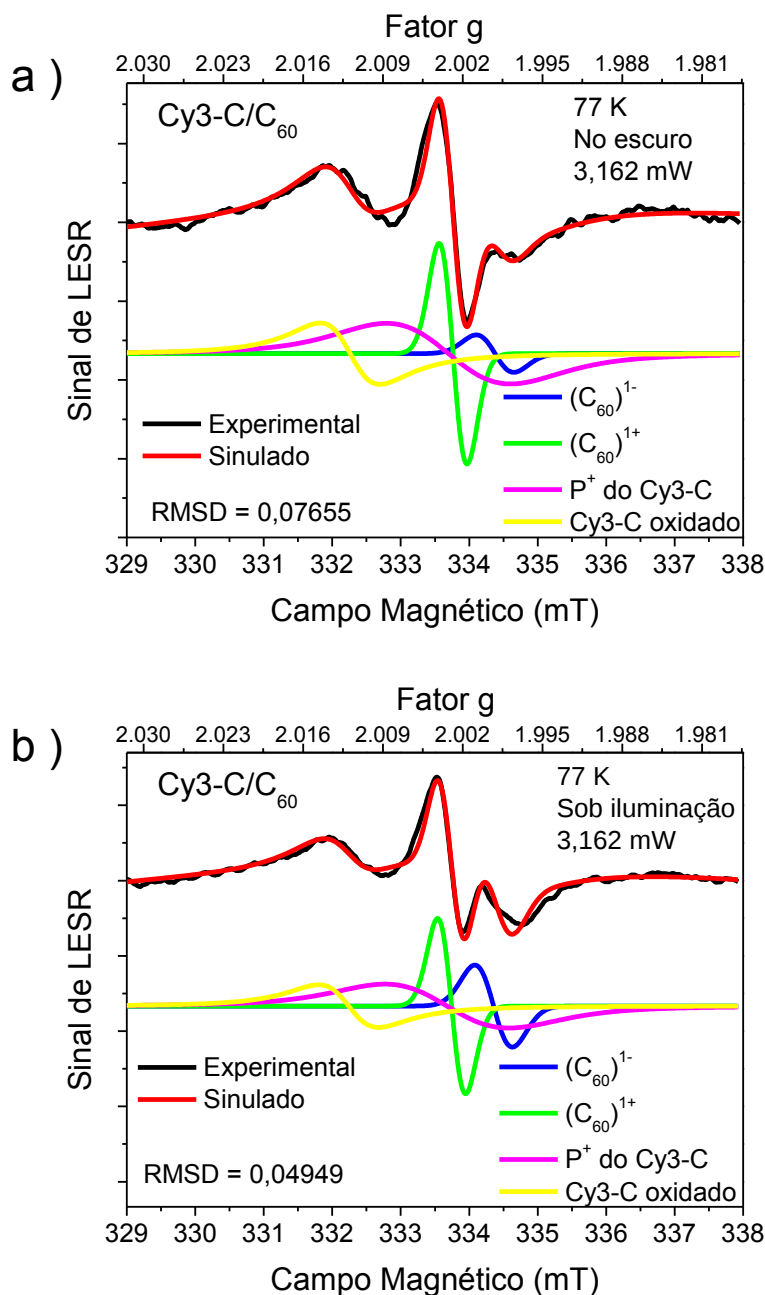


Figura 4. 39 – Simulações para o sinal de ESR para a blenda Cy3-C/C₆₀ com potência de micro-ondas de 3,162 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação. A linha preta representa o sinal experimental, a linha vermelha o sinal simulado, a linha azul o sinal relativo ao (C₆₀)¹⁻, a linha verde o sinal relativo ao (C₆₀)¹⁺, a linha de cor magenta representa o sinal do pólaron P⁺ do corante e a linha amarela representa o sinal do corante oxidado.

Por meio de simulações, foram obtidos os fatores g, as larguras de linha e as densidades de spins para cada espécie paramagnética da blenda Cy3-C/C₆₀ no escuro e sob iluminação, conforme a Tabela 4.13. Os sinais do ânion (C₆₀)¹⁻ e do cátion (C₆₀)¹⁺ do fulereno tiveram larguras de linha de 0,25 mT e 0,41 mT, respectivamente. O sinal do pólaron P⁺ do corante apresentou um fator g para 2,0029 e largura de linha de 1,79 mT. Já o sinal do Cy3-C oxidado apresentou um fator g de 2,011 e largura de linha de 0,87 mT.

Tabela 4. 13 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy3-C/C₆₀ no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 3,162 mW em 77 K.

	Blenda Cy3-C/C ₆₀ No escuro				Blenda Cy3-C/C ₆₀ Sob iluminação			
	(C ₆₀) ¹⁻	(C ₆₀) ¹⁺	Cy3-C (P ⁺)	Corante oxidado	(C ₆₀) ¹⁻	(C ₆₀) ¹⁺	Cy3-C (P ⁺)	Corante oxidado
Fator g	1,9983	2,0021	2,0029	2,011	1,9983	2,0021	2,0029	2,011
ΔH_{pp} (mT)	0,25	0,41	1,79	0,87	0,25	0,41	1,79	0,87
Spins/g	7,9x10 ¹²	2,6x10 ¹³	2,1x10 ¹⁴	8,0x10 ¹³	1,8x10 ¹³	2,1x10 ¹³	1,6x10 ¹⁴	6,5x10 ¹³

Analisando as densidades de spins, o sinal do ânion (C₆₀)¹⁻ apresentou um aumento em sua densidade de spins após a amostra ser iluminada, de 10¹² spins/g para 10¹³ spins/g. No entanto, os outros sinais tiveram uma pequena redução durante a iluminação. Esta redução pode estar relacionada a vários fatores, dentre eles pode-se citar: problemas na simulação, uma possível recombinação de cargas ou mesmo uma possível captura de cargas por defeitos, possivelmente relacionada ao corante oxidado.

4.8.3 – ESR e LESR para a blenda Cy3-T/C₆₀.

As medidas de ESR e LESR da blenda Cy3-T/C₆₀ apresentadas na Figura 4.40, assim como para as amostras anteriores, mostraram presença de ao menos três sinais, dois relativos

ao ânion $(C_{60})^{1-}$ e ao cátion $(C_{60})^{1+}$ do fulereno e outro relativo ao pólaron P^+ do corante. Neste caso, a aplicação da luz promoveu um maior aumento do sinal do ânion $(C_{60})^{1-}$ do fulereno.

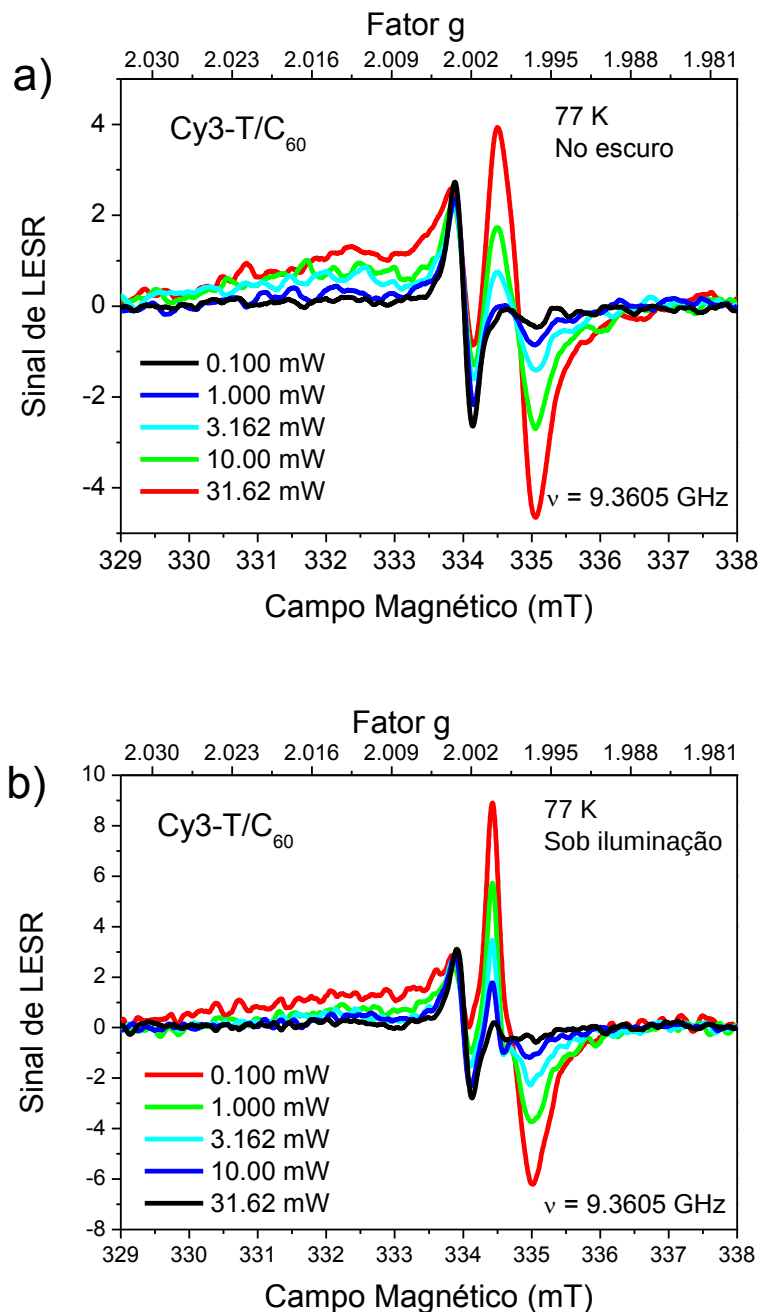


Figura 4. 40 – Sinais de ESR para a blenda Cy3-T/ C_{60} com diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.

A fim de promover uma melhor visualização do aumento do sinal com a aplicação da iluminação, foi feita a Figura 4.41, que apresenta os espectros de ESR e LESR com potência de

micro-ondas de 3,162 mW. Observa-se que o sinal relativo ao ânion (C_{60})¹⁻ teve um aumento significativo com a aplicação da luz. No entanto, observando o sinal sob iluminação, é possível notar que aparentemente existe outro sinal nesta mesma região e fator g ligeiramente menor.

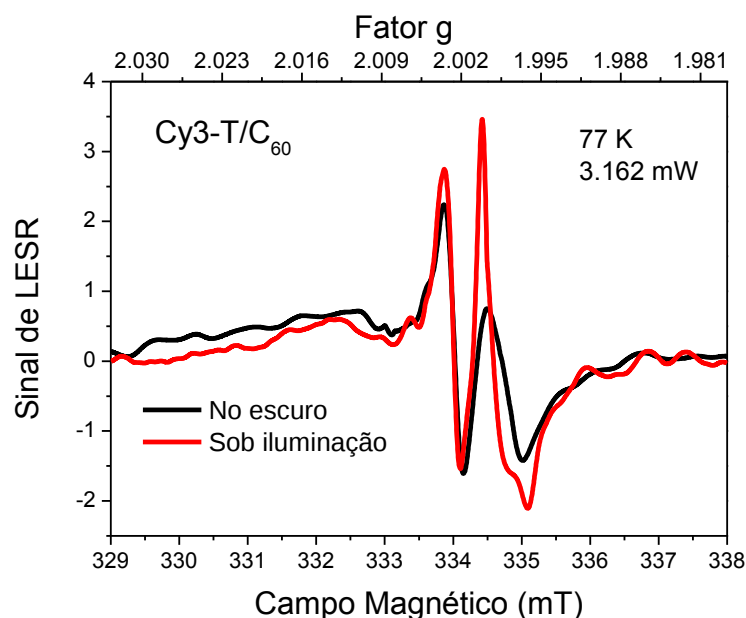


Figura 4. 41 – Sinais de ESR para a blenda Cy3-T/ C_{60} para a potência de micro-ondas de 3,162 mW no escuro e sob iluminação.

As simulações para os espectros de LESR da Figura 4.41 foram realizadas e, como esperado, foi necessário incluir o sinal do corante oxidado com fator g $\sim 2,010$, representado pela linha amarela, e, além desse, também foi necessário incluir um novo sinal com fator g = 1,9974, representado pela linha ciano. As simulações são apresentadas na Figura 4.42.

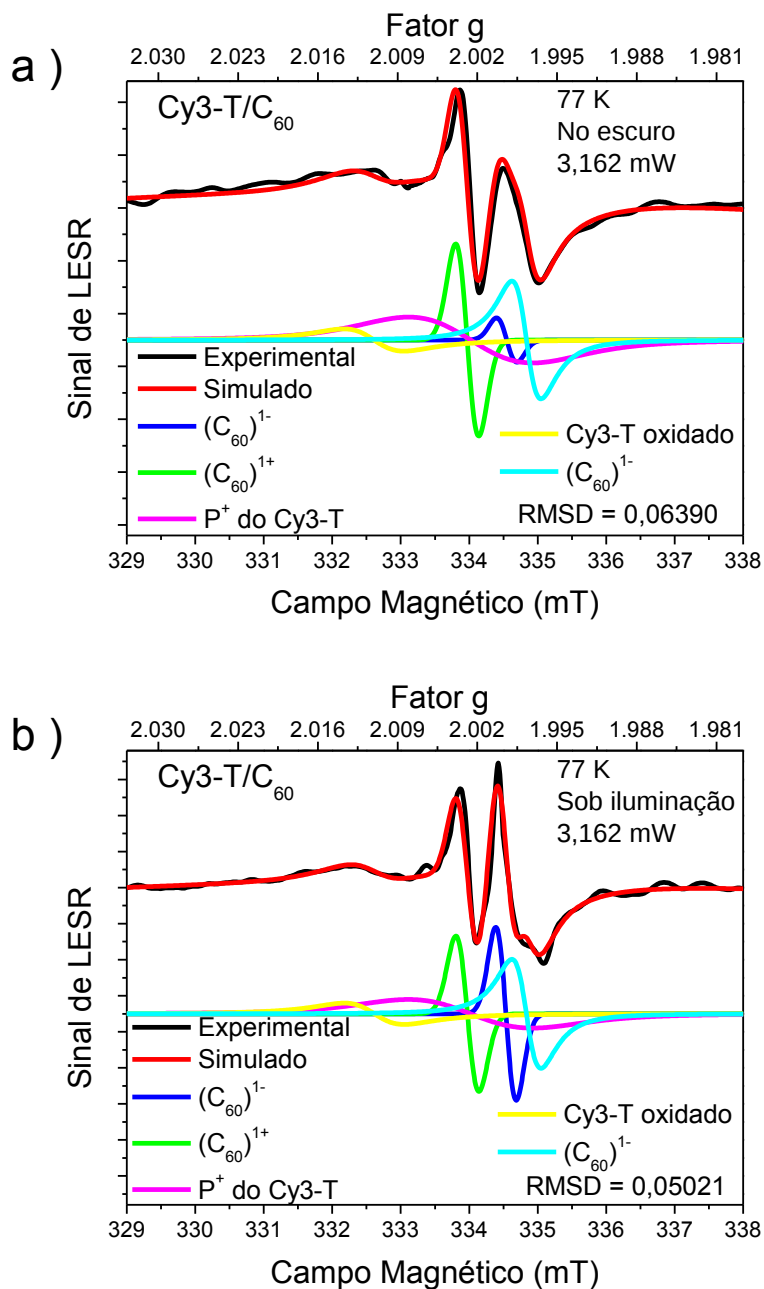


Figura 4. 42 – Simulações para os sinais de ESR para a blenda de Cy3-T/C₆₀ com potência de micro-ondas de 3,162 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação. A linha preta representa o sinal experimental, a linha vermelha o sinal simulado, a linha azul o sinal relativo ao (C₆₀)¹⁻, a linha verde o sinal relativo ao (C₆₀)¹⁺, a linha de cor magenta representa o sinal do pólaron P⁺ do corante, a linha amarela representa o sinal do corante oxidado e a linha de cor ciano representa o sinal do (C₆₀)¹⁻ com menor fator g.

Por meio do valor do fator g do novo sinal, $g = 1,9974$, é possível especular que ele tenha origem no ânion $(C_{60})^{1-}$ do fulereno, uma vez que está próximo ao valor obtido nas literaturas [106-109]. No entanto, é necessária uma melhor interpretação da real origem deste sinal.

Para isso, recorreu-se as literaturas [106-109,125] que mostram que o fator g sinal do ânion $(C_{60})^{1-}$ pode sofrer variações dependendo das condições do ambiente químico em que a molécula se encontra. A partir disso, a origem desse sinal pode ser explicada tomando como base o estudo de Heier et al. de 2014 [57] sobre a morfologia de blendas de corantes cianinas com PCBM, em que foi mostrado que a polaridade do contraíon do corante pode influenciar a formação de fases separadas de corantes e de PCBM. O corante com contraíon PF_6^- , que apresenta um caráter mais polar, mostrou uma grande separação de fases, diferentemente do corante com o contraíon $TRISPHAT^-$, que possui um caráter menos polar, que apresentou a formação de três fases distintas: uma rica em corante, outra rica em PCBM e outra mista entre corante e PCBM [57].

É possível fazer analogia destes estudos [57,106-109,125] com os resultados obtidos neste trabalho, uma vez que o PCBM é um derivado do C_{60} . Portanto, pode-se assumir que as blendas de corantes com contraíons mais polares (I^- , ClO_4^-), apresentem uma tendência maior em formação de duas fases distintas: uma fase rica em corante e outra rica em C_{60} . No entanto, para o corante com contraíon menos polar, pode ser esperada uma formação de três fases distintas, uma fase rica em corante e outra rica em C_{60} e outra mista entre corante e C_{60} .

A Figura 4.43 mostra uma representação de como seria a separação de fases para as blendas de C_{60} com corantes com contraíons mais polares. As regiões escuras representam uma fase rica em C_{60} e as regiões mais claras representam uma fase rica em corante.

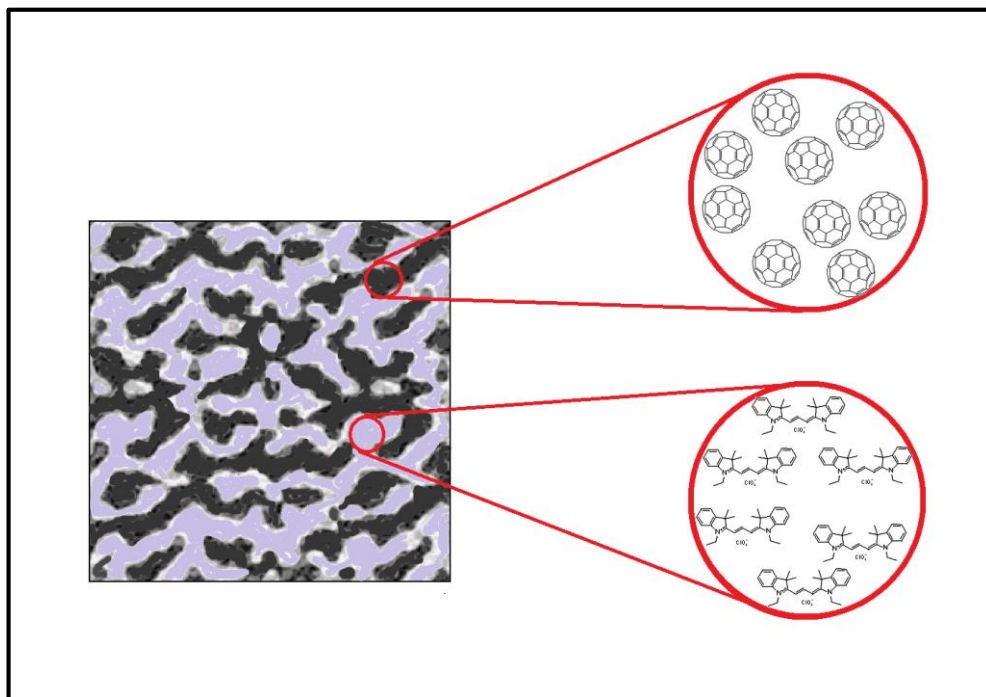


Figura 4. 43 – Representação das possíveis estruturas de fases apresentadas para uma blenda de C₆₀ com o corante Cy3-C. As regiões mais escuras representam as fases ricas em C₆₀ enquanto as regiões mais claras representam as fases ricas em corante.

A Figura 4.44 apresenta uma representação para o caso de uma blenda de C₆₀ com um corante com contraíon menos polar (TRISPHAT⁻), em que pode ser esperada a formação de três fases distintas: uma fase rica em corante, outra fase rica em C₆₀, e uma região com uma fase mista de corante com C₆₀.

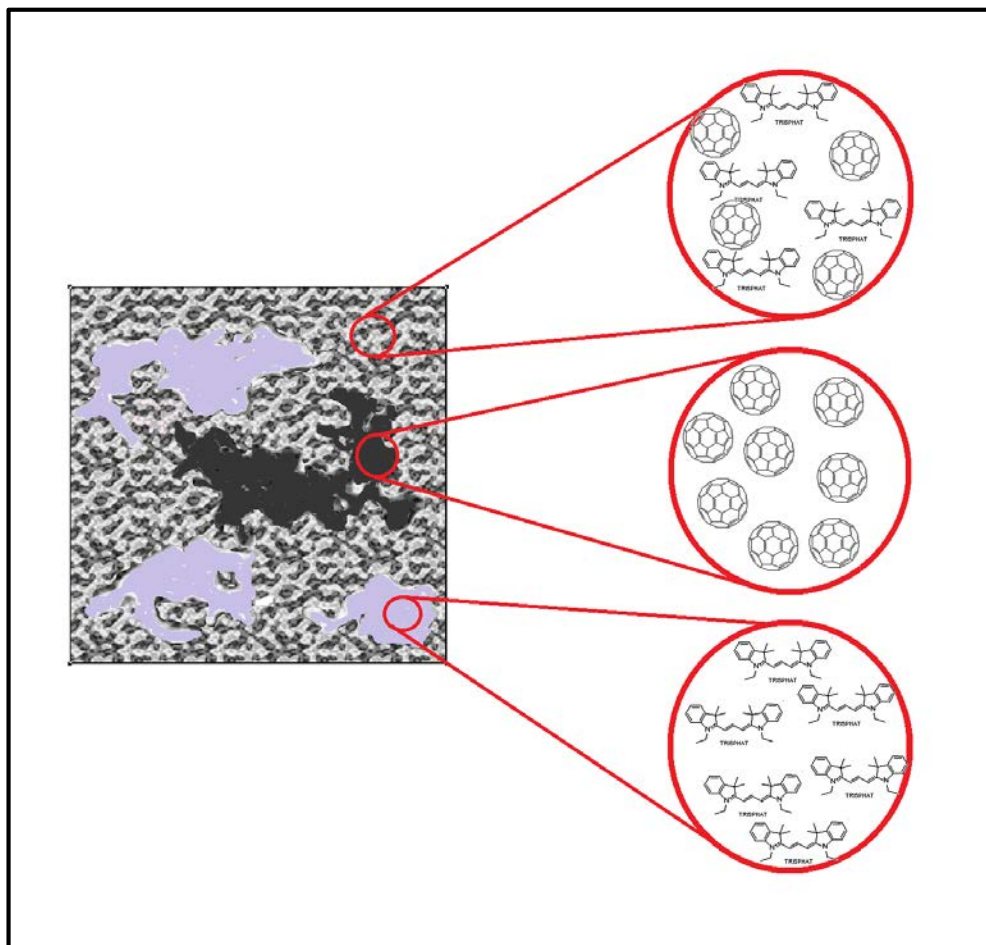


Figura 4. 44 – Representação das possíveis estruturas de fases apresentadas para uma blenda de C_{60} com o corante Cy3-T. As regiões mais escuras representam as fases ricas em C_{60} , as regiões mais claras representam as fases ricas em corante e as regiões com coloração mesclada representam as fases mistas entre corantes e C_{60} .

A partir da representação da Figura 4.43, é possível propor a origem dos sinais de ESR e LESR para o caso das blendas de C_{60} com corantes com contraíons mais polares. Assim, os sinais de ESR e LESR do ânion $(C_{60})^{1-}$ do fulereno com fator $g \sim 1,999$ tem origem nas fases ricas em C_{60} . Já o sinal dos pólarons P^+ dos corantes tem origem nas fases ricas em corantes.

Assumindo o mesmo raciocínio, por meio da representação da Figura 4.44, é possível propor a origem dos sinais de ESR e LESR para a blenda de C_{60} com o corante com contraíon TRISPHAT que possui menor polaridade. Para este caso, dois sinais podem ser atribuídos aos pólarons P^+ no corante, com origem na fase rica em Cy7-T, e outro sinal atribuído ao ânion

$(C_{60})^{1-}$ do fulereno com fator $g \sim 1,999$, tem origem na fase rica em C_{60} , assim como observado para as blendas com corantes mais polares. Já o novo sinal de ESR atribuído ao ânion $(C_{60})^{1-}$ provavelmente tem origem na fase mista de Cy7-T com C_{60} . Neste caso, a pequena diferença no fator g e na largura de linha do sinal pode ser explicada, uma vez que as moléculas de C_{60} nesta fase mista estão em um ambiente químico diferente das moléculas de C_{60} da fase rica em C_{60} . Assim, a origem do novo sinal em $g \sim 1,997$ também pode ser atribuída ao ânion $(C_{60})^{1-}$.

Por meio das simulações, foi feita a Tabela 4.14 que apresenta os valores de fator g e largura de linha para os sinais do ânion $(C_{60})^{1-}$ e cátion $(C_{60})^{1+}$ do fulereno e para o pólaron P^+ do corante. A densidade de spins para os sinais do $(C_{60})^{1+}$ e do pólaron P^+ do corante não apresentaram mudanças significativas, enquanto o sinal do $(C_{60})^{1-}$ mostrou um crescimento de uma ordem de grandeza com a aplicação da luz.

Tabela 4. 14 – Fator g , Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy3-T/ C_{60} no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 3,162 mW em 77 K.

	Blenda Cy3-T/ C_{60} No escuro			Blenda Cy3-T/ C_{60} Sob iluminação		
	$(C_{60})^{1-}$	$(C_{60})^{1+}$	Cy3-T (P^+)	$(C_{60})^{1-}$	$(C_{60})^{1+}$	Cy3-T (P^+)
Fator g	1,9991	2,0025	2,0029	1,9991	2,0025	2,0029
ΔH_{pp} (mT)	0,29	0,34	1,87	0,29	0,34	1,87
Spins/g	$2,2 \times 10^{12}$	$1,2 \times 10^{13}$	$1,3 \times 10^{14}$	$1,3 \times 10^{13}$	$1,4 \times 10^{13}$	$1,2 \times 10^{14}$

A Tabela 4.15 apresenta os valores do fator g , da largura de linha e a densidade de spins para os sinais relativos ao corante oxidado e para o sinal do $(C_{60})^{1-}$ para a fase mista da blenda Cy3-T/ C_{60} .

Tabela 4. 15 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy3-T/C₆₀ no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 3,162 mW em 77 K para os dois novos sinais.

	Blenda Cy3-T/C ₆₀ No escuro		Blenda Cy3-T/C ₆₀ Sob iluminação	
	Corante oxidado	(C ₆₀) ¹⁻ da fase mista	Corante oxidado	(C ₆₀) ¹⁻ da fase mista
Fator g	2,0115	1,9974	2,0115	1,9974
ΔH_{pp} (mT)	0,87	0,43	0,87	0,43
Spins/g	$3,9 \times 10^{13}$	$2,7 \times 10^{13}$	$3,2 \times 10^{13}$	$5,2 \times 10^{13}$

Observa-se que o sinal do corante oxidado não apresentou grandes mudanças com a aplicação da luz. Enquanto o sinal do (C₆₀)¹⁻ da fase mista, apresentou uma largura de linha de 0,43 mT, sendo um pouco maior que a largura de linha obtida para o sinal do (C₆₀)¹⁻ da fase rica em C₆₀ que é de 0,29 mT. Isto pode indicar que o elétron no C₆₀ nesta fase mista tem uma maior interação com o ambiente químico do que o apresentado para a fase rica em C₆₀. Com relação a densidade de spins, houve um aumento de quase duas vezes no seu valor com a aplicação de luz.

4.8.4 – Comparação dos resultados de ESR e LESR para as blendas Cy3-x/C₆₀.

Os resultados obtidos para as blendas de C₆₀ com os corantes trimetina Cy3-I, Cy3-C e Cy3-T mostraram pelo menos três sinais de ESR e LESR para todas as amostras. Um sinal relativo ao C₆₀ na forma oxidada (C₆₀)¹⁺, com fator g ~ 2,002, não apresentou influencias sob iluminação. Outro sinal relativo ao (C₆₀)¹⁻, com fator g ~ 1,999, mostrou um crescimento sob iluminação. E o terceiro sinal relativo aos pólarons P⁺ nos corantes com fator g próximo a 2,003 e com uma grande largura de linha.

Além desses três sinais, para as blendas com os corantes Cy3-C e Cy3-T foi observado um sinal com fator g em torno de 2,010, que pode ser relacionado a uma oxidação dos corantes provocada por oxigênio. Apesar de todos os cuidados para que as amostras não tivessem contato com o oxigênio, pode ser que em alguma etapa do preparo da amostra, esse contato tenha ocorrido. Outra possibilidade é de que, em algum momento, o C_{60} tenha reagido com o oxigênio, formando $C_{120}O^-$ e durante a preparação da blenda possa ter ocorrido uma transferência desse oxigênio para o corante.

Por fim, mais um sinal foi observado para a blenda Cy3-T/ C_{60} com fator $g = 1,9974$. Ele pode ser associado ao $(C_{60})^{1-}$ em uma fase mista do C_{60} com o corante, uma vez que para este sistema pode existir uma grande fase mista de corante e C_{60} . Assim, este sinal pode ser atribuído a uma diferença no ambiente químico do C_{60} nesta fase mista, em comparação com o sinal do $(C_{60})^{1-}$ com fator $g \sim 1,999$ gerado na fase ricas em C_{60} .

A Tabela 4.16 apresenta os valores das densidades de spins para os três sinais presentes nas blendas Cy3-x/ C_{60} no escuro e sob iluminação. Observa-se que os valores das densidades de spins para o ânion $(C_{60})^{1-}$ da blenda Cy3-T/ C_{60} estão somados os valores do $(C_{60})^{1-}$ na fase rica em C_{60} com os valores do $(C_{60})^{1-}$ da fase mista entre corante e C_{60} .

Tabela 4. 16 – Densidades de spins para os três sinais característicos presentes nas blendas Cy3-x/ C_{60} .

Spins/g	Sinal no escuro			Sinal sob iluminação		
	$(C_{60})^{1-}$	$(C_{60})^{1+}$	Cy3-x (P^+)	$(C_{60})^{1-}$	$(C_{60})^{1+}$	Cy3-x (P^+)
Cy3-I/C_{60}	$5,0 \times 10^{13}$	$4,4 \times 10^{13}$	$1,1 \times 10^{14}$	$6,6 \times 10^{13}$	$2,7 \times 10^{13}$	$1,8 \times 10^{14}$
Cy3-C/C_{60}	$7,9 \times 10^{12}$	$2,6 \times 10^{13}$	$2,1 \times 10^{14}$	$1,8 \times 10^{13}$	$2,1 \times 10^{13}$	$1,6 \times 10^{14}$
Cy3-T/C_{60}	$2,9 \times 10^{13}$	$1,2 \times 10^{13}$	$1,3 \times 10^{14}$	$4,5 \times 10^{13}$	$1,4 \times 10^{13}$	$1,2 \times 10^{14}$

Observa-se que as densidades de spins para o ânion $(C_{60})^{1+}$ e para os pólarons P^+ dos corantes não mostraram grandes alterações com a aplicação da luz. Já o sinal relativo ao $(C_{60})^{1-}$ mostrou aumento com a aplicação de luz para todas as amostras. Este aumento indica uma geração e transferência de cargas dos corantes para o C_{60} .

4.9 – Blendas entre os corantes heptametina e o fulereno C_{60}

Blendas entre o C_{60} e os corantes heptametina (Cy7) com os contraíons I^- , PF_6^- e $TRISPHAT^-$, foram analisadas por ESR e LESR. Neste caso os corantes também atuarão como doadores de elétrons enquanto o C_{60} atuará com aceitador de elétrons. As medidas de ESR e LESR foram realizadas em 77 K com diferentes potências de micro-ondas.

Assim como para as blendas dos corantes trimetina com C_{60} , para as simulações, foi utilizada a potência de micro-ondas de 3,162 mW com a finalidade de poder fazer uma simulação mais adequada para todos os sinais apresentados pelas amostras.

A partir das simulações dos sinais de ESR e LESR, foram observadas ao menos três espécies paramagnéticas, duas atribuídas aos radicais $(C_{60})^{1+}$ e $(C_{60})^{1-}$ originados no fulereno e outra atribuído aos pólarons P^+ nos corantes. Também foram observados os sinais com fator $g \sim 2,010$, relacionados aos corantes oxidados, e para a blenda de C_{60} com o corante Cy7-T foi observado o sinal com fator $g \sim 1,997$ que pode ser atribuído ao $(C_{60})^{1-}$ originado na fase mista de corante e C_{60} , do mesmo modo que o observado para a blenda Cy3-T/ C_{60} .

4.9.1 – ESR e LESR para a blenda Cy7-I/C₆₀.

Os resultados de ESR obtidos para a blenda Cy7-I/C₆₀ mostraram três sinais no escuro e sob iluminação, conforme é apresentado na Figura 4.45. Os três sinais têm a mesma origem dos apresentados pela blenda Cy3-I/C₆₀. Um relativo ao ânion (C₆₀)¹⁻ com fator $g \sim 1,999$, outro relativo ao cátion (C₆₀)¹⁺ com fator $g \sim 2.002$ e outro relativo ao pólaron P⁺ do corante.

A partir da Figura 4.45 é possível observar um forte efeito da iluminação com um aumento expressivo do sinal do ânion (C₆₀)¹⁻, indicando uma grande transferência de cargas do corante para o C₆₀.

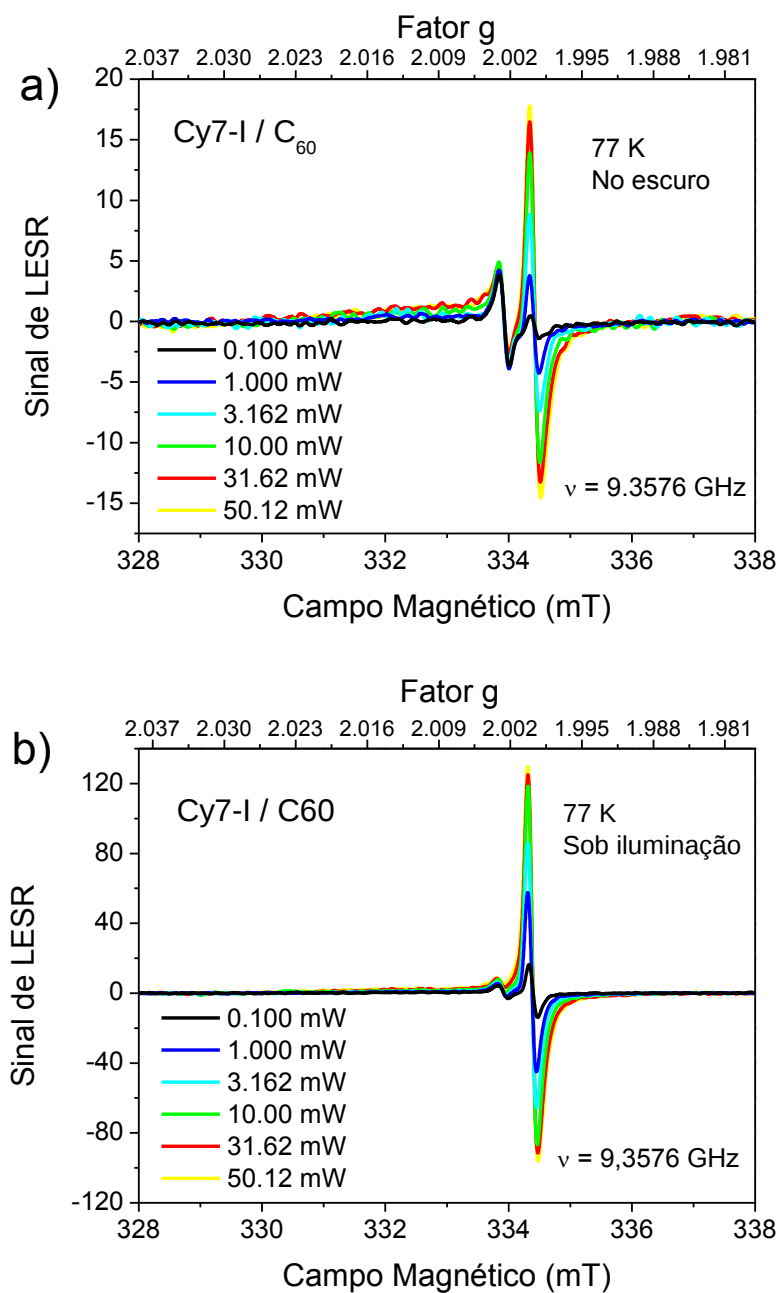


Figura 4. 45 – Sinais de ESR para a blenda Cy7-I/C₆₀ com diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.

Para uma melhor visualização do aumento do sinal foi feita a Figura 4.46, que apresenta os espectros de LESR no escuro e sob iluminação para a blenda Cy7-I/C₆₀ para a potência de micro-ondas de 3,162 mW.

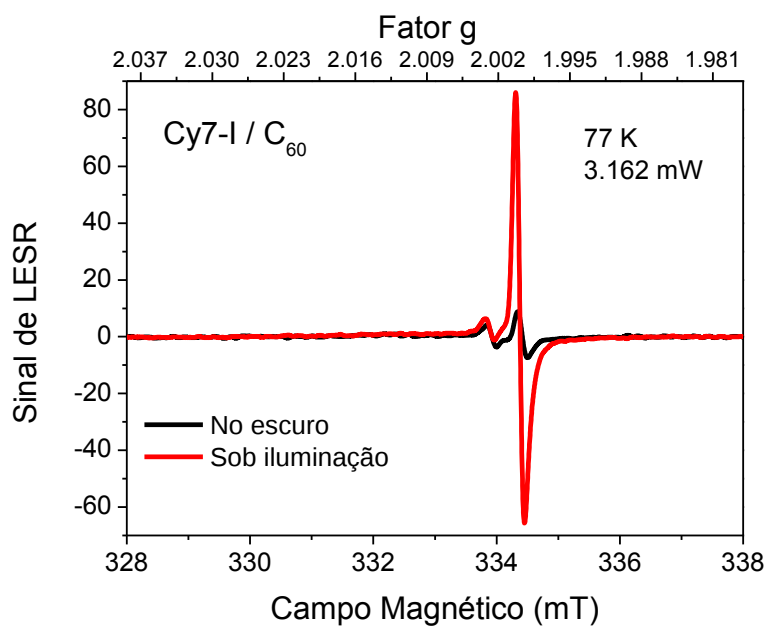


Figura 4. 46 – Sinais de ESR para a blenda Cy7-I/C₆₀ no escuro e sob iluminação para a potência de micro-ondas de 3,162 mW.

Utilizando os espectros da Figura 4.46 foram feitas simulações de três sinais de LESR (Figura 4.47) e obtidos os valores dos parâmetros de fator g, largura de linha e densidade de spins, que são apresentados na Tabela 4.17.

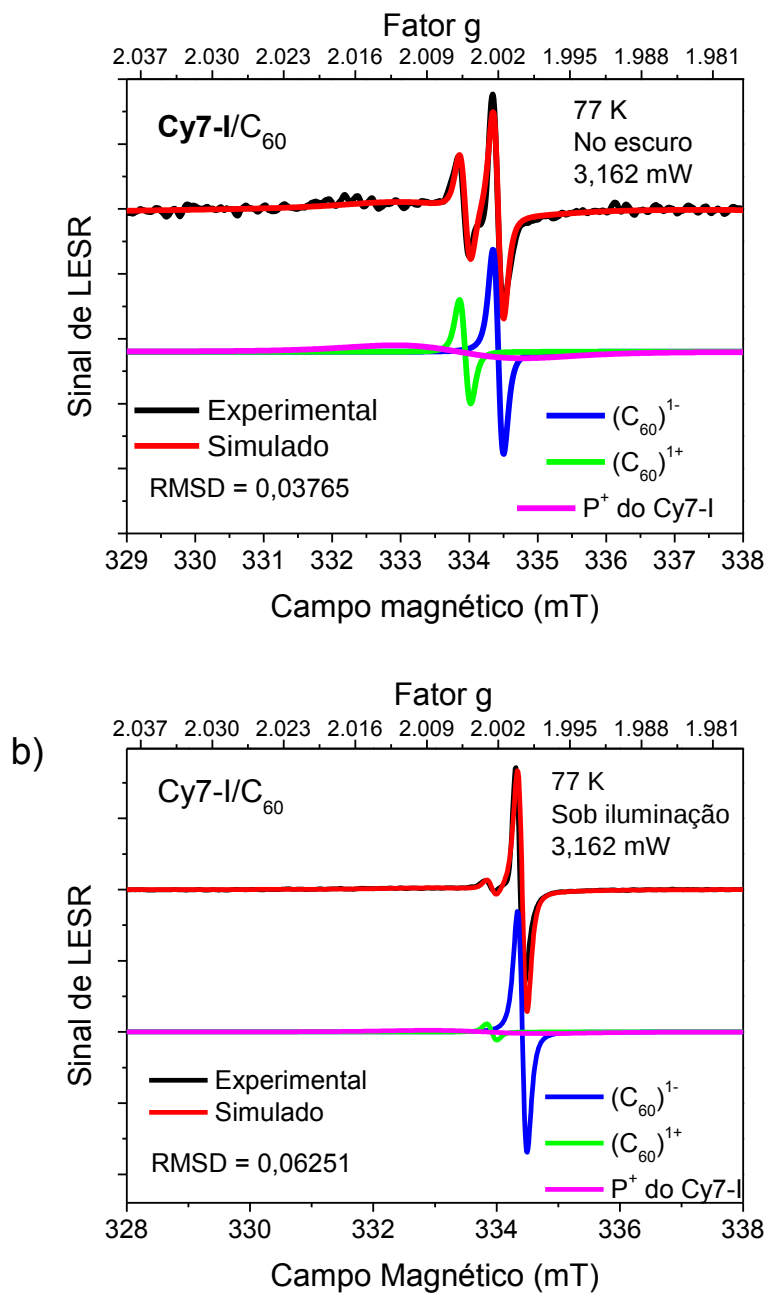


Figura 4. 47 – Simulações para o sinal de ESR para a blenda Cy7-I/C₆₀ com potência de micro-ondas de 3,162 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação. A linha preta representa o sinal experimental, a linha vermelha o sinal simulado, a linha azul o sinal relativo ao $(C_{60})^{1-}$, a linha verde o sinal relativo ao $(C_{60})^{1+}$ e linha de cor magenta representa o sinal do pólaron P^+ do corante.

Tabela 4. 17 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy7-I/C₆₀ no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 3,162 mW em 77 K.

	Blenda Cy7-I/C ₆₀ No escuro			Blenda Cy7-I/C ₆₀ Sob iluminação		
	(C ₆₀) ¹⁻	(C ₆₀) ¹⁺	Cy3-I (P ⁺)	(C ₆₀) ¹⁻	(C ₆₀) ¹⁺	Cy3-I (P ⁺)
Fator g	1,9992	2,0021	2,0027	1,9992	2,0021	2,0027
ΔH_{pp} (mT)	0,17	0,16	1,87	0,17	0,16	1,87
Spins/g	2,0x10 ¹³	9,9x10 ¹²	1,4x10 ¹⁴	2,1x10 ¹⁴	1,4x10 ¹³	2,2x10 ¹⁴

Analisando a Tabela 4.17 é possível observar a densidade de spins para o cátion (C₆₀)¹⁺ não mostrou grandes modificações quando a amostra foi iluminada. A densidade de spins dos pólarons P⁺ do corante e do ânion (C₆₀)¹⁻ do fulereno mostraram um aumento com a aplicação da iluminação, chegando na ordem de 2x10¹⁴ spins/g. Isso indica uma melhor transferência de cargas do corante para o C₆₀, quando compara-se o corante heptametina com o corante trimetina.

4.9.2 – ESR e LESR para a blenda Cy7-P/C₆₀.

Os resultados obtidos para a blenda Cy7-P/C₆₀ mostraram ao menos três sinais de ESR e LESR, conforme apresentado na Figura 4.48. Os três sinais observados são relativos ao ânion (C₆₀)¹⁻ com fator g ~ 1,999, outro relativo ao cátion (C₆₀)¹⁺ com fator g ~ 2.002 e outro relativo ao pólaron P⁺ do corante. Nota-se um aumento significativo do sinal relacionado ao ânion (C₆₀)¹⁻ com a iluminação, indicando uma geração e transferência de cargas do corante para o C₆₀.

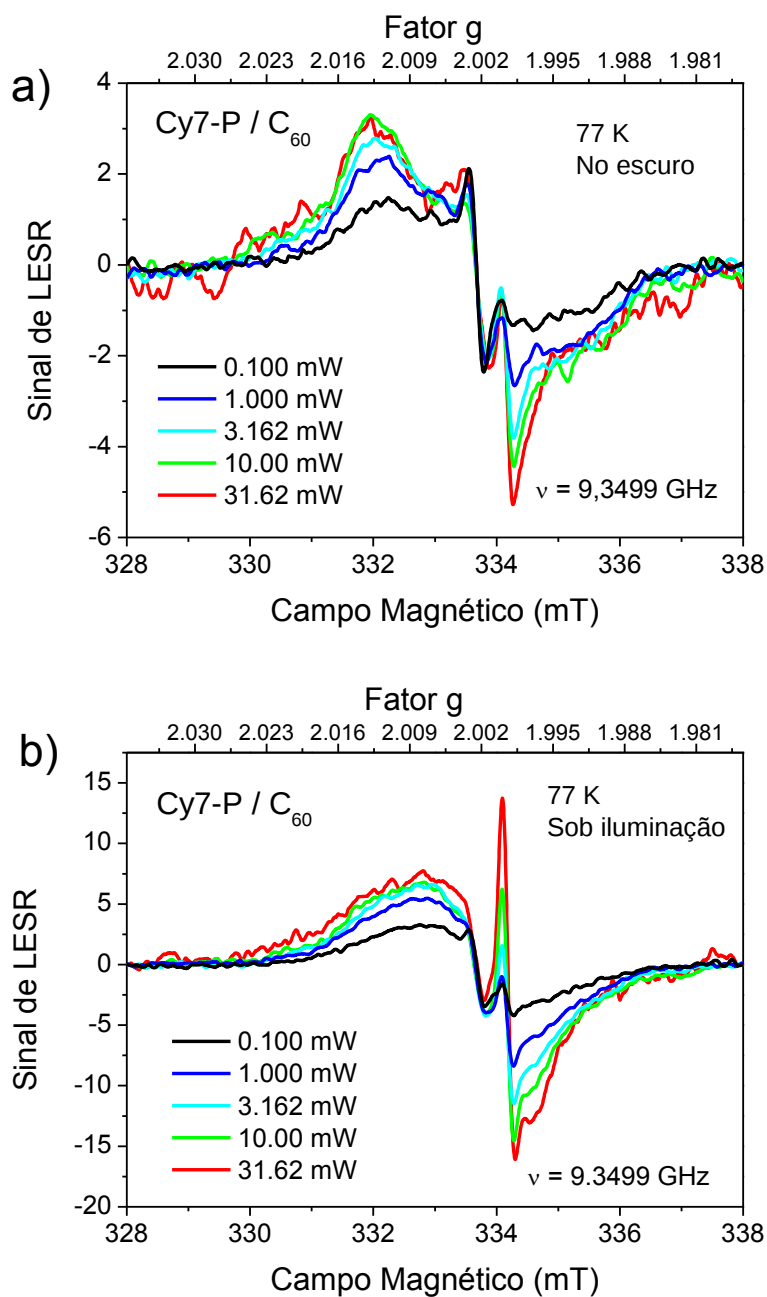


Figura 4. 48 – Sinais de ESR para a blenda Cy7-P/C₆₀ para diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.

Para uma melhor visualização do efeito da iluminação, foi feita a Figura 4.49, sendo possível observar o aumento significativo do sinal do (C₆₀)¹⁻ e também um aumento do sinal do pólaron P⁺ do corante.

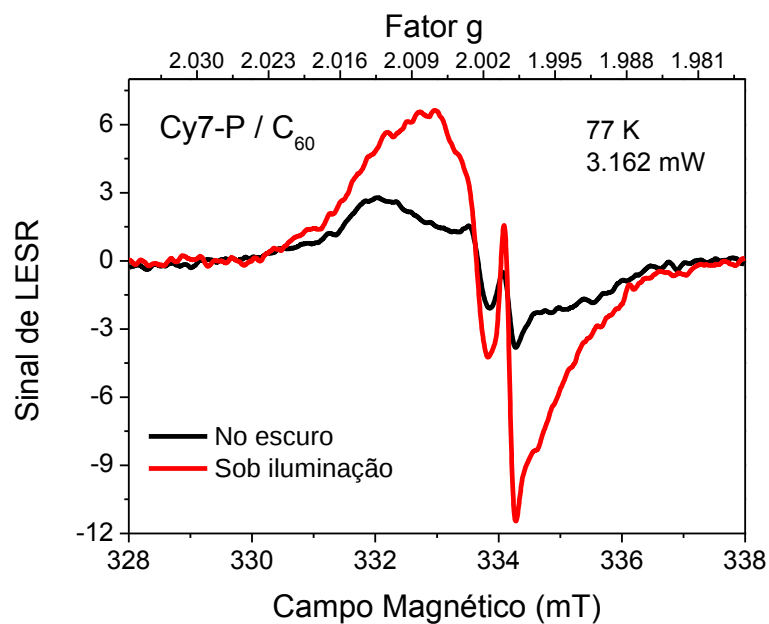


Figura 4. 49 – Sinais de ESR para a blenda Cy7-P/C₆₀ no escuro e sob iluminação para a potência de micro-ondas de 3,162 mW.

A partir das simulações dos espectros da Figura 4.49, observou-se a necessidade da inclusão do sinal do corante oxidado (fator $g \sim 2,010$) para se obter uma simulação adequada, conforme apresentado na Figura 4.50.

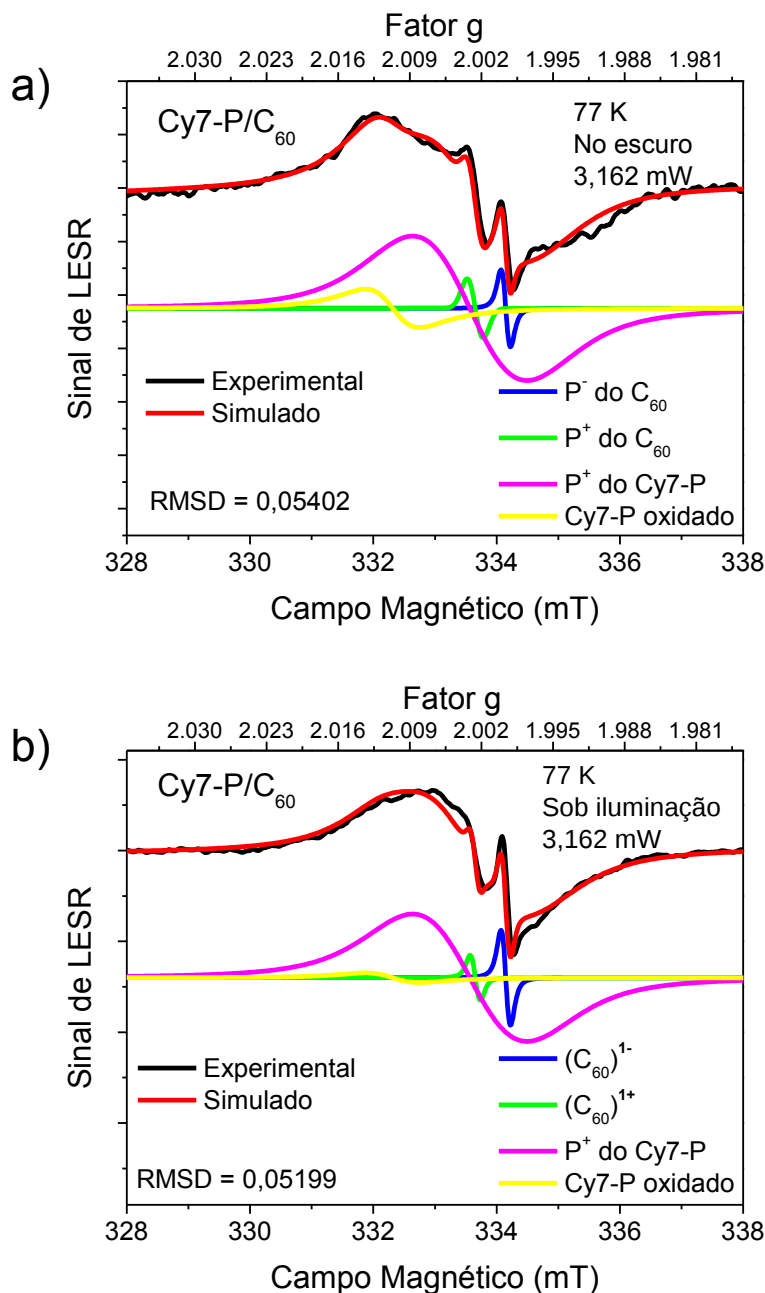


Figura 4. 50 – Simulações para o sinal de ESR para a blenda Cy7-P/C₆₀ com potência de micro-ondas de 3,162 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação. A linha preta representa o sinal experimental, a linha vermelha o sinal simulado, a linha azul o sinal relativo ao (C₆₀)¹⁻, a linha verde o sinal relativo ao (C₆₀)¹⁺, a linha de cor magenta representa o sinal do pólaron P⁺ do corante e a linha amarela representa o sinal relativo ao corante oxidado.

Por meio dos resultados das simulações, foi feita a Tabela 4.18 sendo mostrados os fatores g, as larguras de linha e as densidades de spins para cada espécie paramagnética da blenda Cy7-P/C₆₀ no escuro e sob iluminação.

Tabela 4. 18 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy7-P/C₆₀ no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 3,162 mW em 77 K.

	Blenda Cy7-P/C ₆₀ No escuro				Blenda Cy7-P/C ₆₀ Sob iluminação			
	(C ₆₀) ¹⁻	(C ₆₀) ¹⁺	Cy7-P (P ⁺)	Sinal oxidado	(C ₆₀) ¹⁻	(C ₆₀) ¹⁺	Cy7-P (P ⁺)	Sinal oxidado
Fator g	1,9992	2,0021	2,0027	2,0102	1,9992	2,0021	2,0027	2,0102
ΔH_{pp} (mT)	0,17	0,25	1,87	0,87	0,17	0,25	1,87	0,87
Spins/g	3,1x10 ¹²	3,3x10 ¹²	6,8x10 ¹⁴	7,4x10 ¹³	1,1x10 ¹³	4,3x10 ¹²	1,7x10 ¹⁵	5,4x10 ¹³

Pela Tabela 4.18, observa-se que para os três sinais principais, os fatores g calculados foram iguais ao apresentado pela blenda Cy7-I/C₆₀, assim como as larguras de linha dos sinais relativas ao (C₆₀)¹⁻ e ao pólaron P⁺ do corante, enquanto o sinal do (C₆₀)¹⁺ teve um pequeno aumento. O sinal do corante oxidado teve uma pequena redução em seu fator g, g = 2,0102, comparando-se com as blendas Cy3-C/C₆₀ e Cy3-T/C₆₀, que apresentaram g = 2,0115. Já sua largura de linha manteve com o mesmo valor de 0,87 mT.

Com relação a densidade de spins, os sinais do cátion (C₆₀)¹⁺ e do corante oxidado apresentaram uma pequena modificação com a aplicação de luz. Já os sinais do ânion (C₆₀)¹⁻ e do pólaron P⁺ do corante tiveram um aumento de 3,5 vezes e 2,5 vezes respectivamente. Este aumento indica uma geração de cargas e transferência de cargas do corante para o C₆₀.

4.9.3 – ESR e LESR para a blenda Cy7-T/C₆₀.

Foram realizadas medidas de ESR para a blenda Cy7-T/C₆₀ e seus espectros no escuro e sob iluminação são apresentados na Figura 4.51. Podem ser observados ao menos três sinais de ESR e LESR que podem ser relacionados ao ânion (C₆₀)¹⁻, ao cátion (C₆₀)¹⁺, ao pólaron P⁺ do corante. No entanto, a partir de simulações foi possível observar mais dois sinais relacionados ao sinal do corante oxidado e o sinal do ânion (C₆₀)¹⁻ na fase mista de C₆₀, sendo o último observado apenas sob iluminação, assim como para a blenda Cy3-T/C₆₀. A atribuição deste último sinal ao ânion (C₆₀)¹⁻ em uma fase mista, foi baseada na discussão sobre o efeito dos contraíons na formação de fases nas blendas, apresentada na seção 4.8.3. Deste modo, para esta blenda, Cy7-T/C₆₀, também é esperada a formação de três fases distintas, uma rica em corantes, outra rica em C₆₀ e outra mista entre corantes e C₆₀.

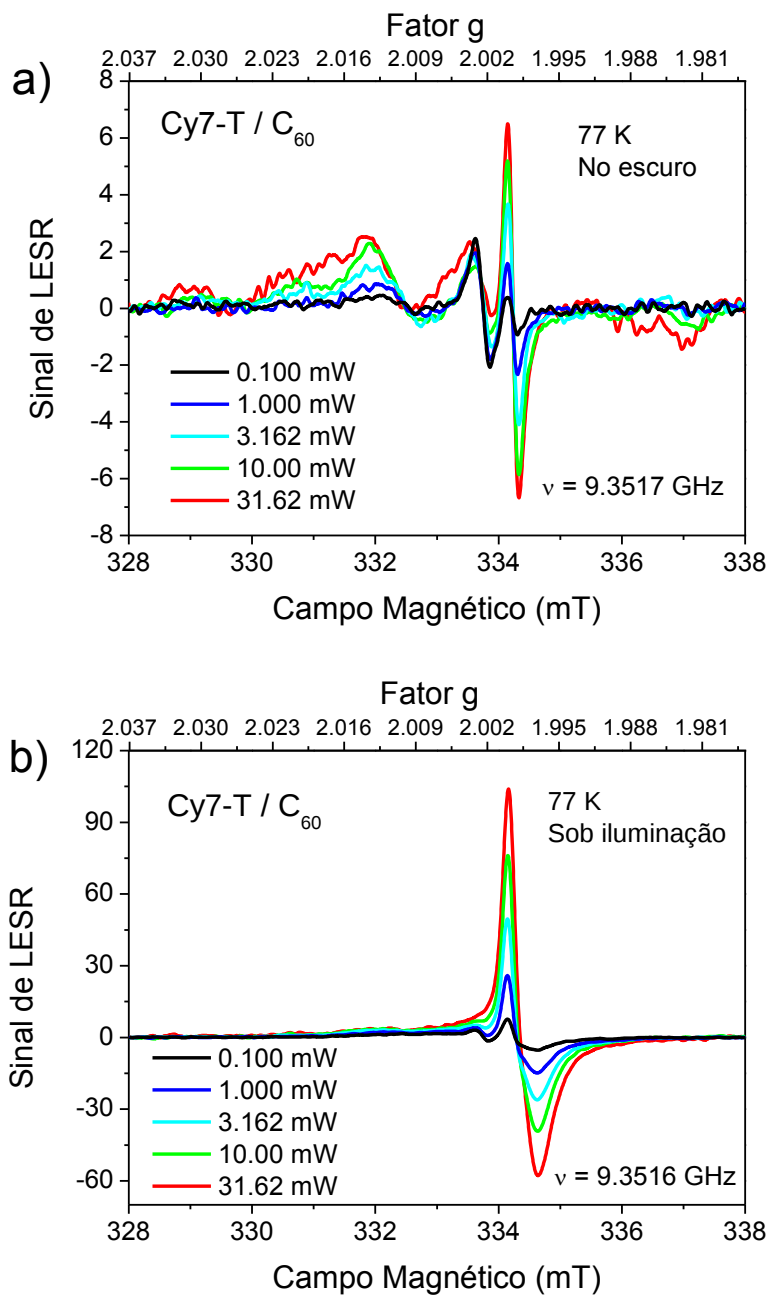


Figura 4. 51 – Sinais de ESR para a blenda Cy7-T/C₆₀ com diferentes potências de micro-ondas (a) no escuro e (b) sob iluminação.

Para uma melhor visualização dos sinais no escuro e sob iluminação, observa-se a Figura 4.52 que apresenta os sinais de ESR e LESR para a blenda Cy7-T/C₆₀ para a potência de micro-ondas de 3,162 mW. Nota-se um aumento expressivo do sinal relativo ao ânion (C₆₀)¹⁻ com a aplicação da luz.

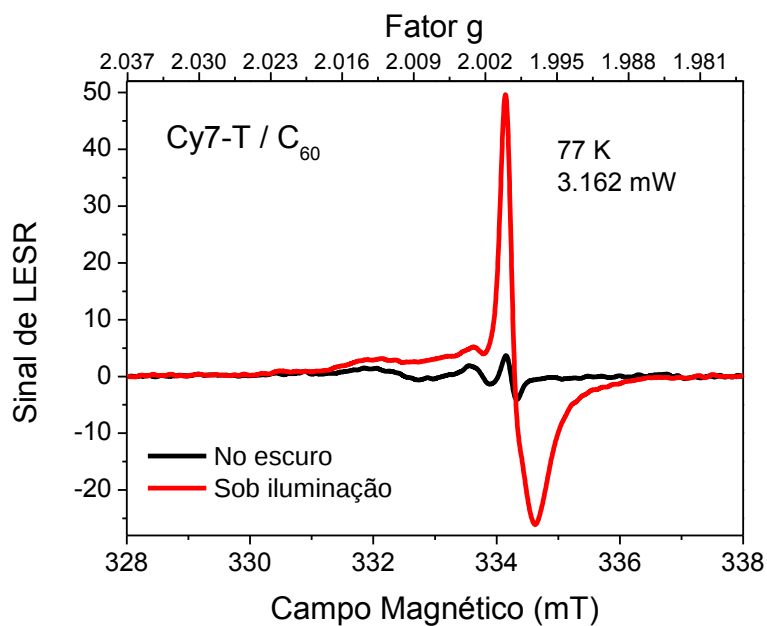


Figura 4. 52 – Sinais de ESR para a blenda Cy7-T/C₆₀ no escuro e sob iluminação para a potência de micro-ondas de 3,162 mW.

Por meio de simulações dos espectros da Figura 4.52, apresentadas na Figura 4.53, pode-se notar que a aplicação da luz promove um aumento expressivo tanto do sinal do ânion (C₆₀)¹⁻ da fase rica em C₆₀ quanto do sinal do ânion (C₆₀)¹⁻ da fase mista entre o C₆₀ e o corante, relacionados aos dois sinais com menor fator g.

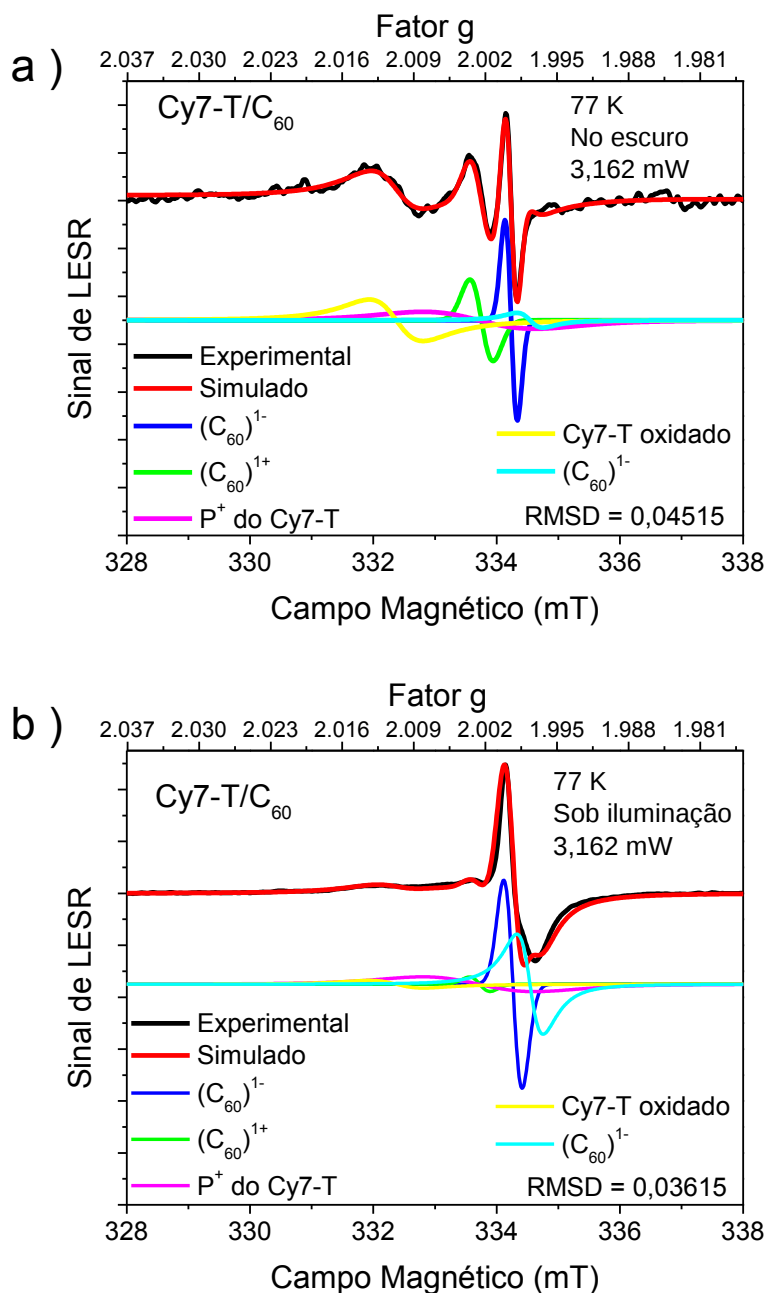


Figura 4. 53 – Simulações para os sinais de ESR para a blenda de Cy7-T/C₆₀ com potência de micro-ondas de 3,162 mW (a) no escuro e (b) sob iluminação. A linha preta representa o sinal experimental, a linha vermelha o sinal simulado, a linha azul o sinal relativo ao (C₆₀)¹⁻, a linha verde o sinal relativo ao (C₆₀)¹⁺, a linha de cor magenta representa o sinal do pólaron P⁺ do corante, a linha amarela representa o sinal do corante oxidado e a linha de cor ciano representa o sinal do (C₆₀)¹⁻ para a fase mista de Cy7-T e C₆₀.

Por meio das simulações, foi feita a Tabela 4.19 e a Tabela 4.20 que apresentam os fatores g, largura de linha e densidade de spins para cada espécie paramagnética das simulações da Figura 4.53.

Tabela 4. 19 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy7-T/C₆₀ no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 3,162 mW em 77 K.

	Blenda Cy7-T/C ₆₀ No escuro			Blenda Cy7-T/C ₆₀ Sob iluminação		
	(C ₆₀) ¹⁻	(C ₆₀) ¹⁺	Cy7-T (P ⁺)	(C ₆₀) ¹⁻	(C ₆₀) ¹⁺	Cy7-T (P ⁺)
Fator g	1,9991	2,0019	2,0022	1,9991	2,0021	2,0022
ΔH_{pp} (mT)	0,29	0,34	1,87	0,29	0,34	1,87
Spins/g	1,6x10 ¹³	2,2x10 ¹³	1,8x10 ¹⁴	3,3x10 ¹⁴	2,9x10 ¹³	1,4x10 ¹⁵

Tabela 4. 20 – Fator g, Largura de linha e densidade de spins para a blenda Cy7-T/C₆₀ no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 3,162 mW em 77 K para os dois novos sinais.

	Blenda Cy7-T/C ₆₀ No escuro		Blenda Cy7-T/C ₆₀ Sob iluminação	
	Cy7-T oxidado	(C ₆₀) ¹⁻ da fase mista	Cy7-T oxidado	(C ₆₀) ¹⁻ da fase mista
Fator g	2,0103	1,9974	2,0103	1,9972
ΔH_{pp} (mT)	0,87	0,43	0,87	0,43
Spins/g	1,8x10 ¹⁴	1,7x10 ¹³	3,2x10 ¹⁴	1,1x10 ¹⁵

As densidades de spins para o sinal do cátion (C₆₀)¹⁺ e do sinal do Cy7-T oxidado praticamente não tiveram alterações com a aplicação da luz. Já os sinais do ânion (C₆₀)¹⁻ da fase rica em C₆₀, o sinal do pólaron P⁺ do corante e do sinal do ânion (C₆₀)¹⁻ da fase mista entre corante e C₆₀, tiveram aumentos significativos de 20,6 vezes, 7,8 vezes e de 64,7, vezes respectivamente, com a aplicação da luz. Para esta blenda também é possível observar um excelente processo de geração e transferências de cargas do corante para o C₆₀.

4.9.4 – Comparação dos resultados de ESR e LESR para as blendas Cy7-x/C₆₀.

Os resultados obtidos para as blendas de C₆₀ com os corantes heptametina Cy7-I, Cy7-P e Cy7-T mostraram pelo menos três sinais de ESR e LESR para todas as amostras. Um sinal relativo ao C₆₀ na forma oxidada (C₆₀)¹⁺, com fator $g \sim 2,002$, não apresentou grandes influências sob iluminação. Outro sinal relativo ao (C₆₀)¹⁻, com fator $g \sim 1,999$, mostrou um expressivo crescimento sob iluminação. E o terceiro sinal relativo aos pólarons P⁺ nos corantes com fator g próximo a 2,003 e com uma grande largura de linha.

As blendas com os corantes Cy7-P e Cy7-T apresentaram um sinal com fator g em torno de 2,010, que pode ser relacionado a um processo de oxidação dos corantes por interação com o oxigênio em algum momento do preparo das amostras.

Além desses, a blenda Cy7-T/C₆₀ mostrou outro sinal com fator $g = 1,9972$, que pode ser atribuído também ao ânion (C₆₀)¹⁻, baseando-se na discussão sobre o efeito dos contraíons na formação de fases nas blendas, apresentada na seção 4.8.3. Deste modo, para esta blenda, Cy7-T/C₆₀, também é esperada a formação de três fases distintas, uma rica em corantes, outra rica em C₆₀ e outra mista entre corantes e C₆₀. Assim, além do sinal do ânion (C₆₀)¹⁻ com fator $g \sim 1,999$ gerado nas fases ricas em C₆₀, pode ser observado um sinal relativo ao ânion (C₆₀)¹⁻ nesta fase mista. A diferença no fator g e na largura de linha pode ser atribuída a uma diferença no ambiente químico do C₆₀ nesta fase mista em comparação com o C₆₀ da fase rica em C₆₀.

A Tabela 4.21 apresenta os valores das densidades de spins para os três sinais presentes nas blendas Cy7-x/C₆₀. Novamente o sinal do (C₆₀)¹⁺ não apresentou mudanças significativas nas densidades de spins com a aplicação da luz para todas as amostras. Os sinais do ânion (C₆₀)¹⁻ mostraram aumentos significativos em suas densidades de spin com a aplicação da iluminação. Os sinais relacionados ao (C₆₀)¹⁻ da fase rica em C₆₀ e da fase mista da blenda Cy7-T/C₆₀, estão

somados, uma vez que são relacionados a mesma espécie paramagnética. Assim, foi observado um aumento de duas ordens de grandeza em sua densidade de spins, mostrando o maior aumento em comparação com as outras blendas. Com relação ao sinal dos pólarons P^+ nos corantes, também é possível observar um aumento significativo em suas densidades de spins.

Tabela 4. 21 – Densidades de spins para os três sinais característicos presentes nas blendas Cy7-x/ C_{60} .

Spins/g	Sinal no escuro			Sinal sob iluminação		
	$(C_{60})^{1-}$	$(C_{60})^{1+}$	Cy7-x (P^+)	$(C_{60})^{1-}$	$(C_{60})^{1+}$	Cy7-x (P^+)
Cy7-I/ C_{60}	$2,0 \times 10^{13}$	$9,9 \times 10^{12}$	$1,4 \times 10^{14}$	$2,1 \times 10^{14}$	$1,4 \times 10^{13}$	$2,2 \times 10^{14}$
Cy7-C/ C_{60}	$3,1 \times 10^{12}$	$3,3 \times 10^{12}$	$6,8 \times 10^{14}$	$1,1 \times 10^{13}$	$4,3 \times 10^{12}$	$1,7 \times 10^{15}$
Cy7-T/ C_{60}	$3,3 \times 10^{13}$	$2,2 \times 10^{13}$	$1,8 \times 10^{14}$	$1,4 \times 10^{15}$	$2,9 \times 10^{13}$	$1,4 \times 10^{15}$

Portanto, este aumento devido a aplicação da iluminação, tanto para o ânion $(C_{60})^{1-}$ quanto dos pólarons P^+ indica um processo de geração e transferência de cargas dos corantes para o C_{60} .

Assim como para as blendas de C_{60} com os corantes trimetina (Cy3), também, foi possível observar um efeito dos contraíons no surgimento de um novo sinal de ESR e LESR para a blenda Cy7-T/ C_{60} , que pode ser explicado pela discussão baseada no estudo [57] sobre a morfologia de blendas de corantes com PCBM da seção 4.8.3.

4.10 – Testes de oxidação

Um estudo de oxidação foi realizado com a finalidade de interpretar a origem dos sinais ESR e LESR com fator $g \sim 2,010$, observados para as blendas de corantes com C_{60} e para a

blenda Cy3-T/MEH-PPV (Figura 4.20 (a)) que também apresentou um sinal com alto fator g. Durante a apresentação dos dados foi proposto que esses sinais poderiam estar relacionados a processos de oxidação dos corantes em algum momento do preparo das amostras.

Considerando os estudos de degradação do MEH-PPV e MDMO-PPV [126-128], pode-se assumir que, tanto os corantes Cy3 e Cy7 quanto o MEH-PPV, apresentam uma grande probabilidade de sofrerem uma reação com oxigênio em suas duplas ligações conjugadas, uma vez que os anéis aromáticos das estruturas são bastante estáveis. O processo mais comumente aceito é a que um O_2^{*+} seja capturado em um α -hidrogênio reativo iniciando o processo de oxidação na dupla ligação. Neste caso podem ser considerados dois processos: a incorporação do oxigênio saturando a ligação, ou a quebra da molécula induzida pelo oxigênio [126-128].

A Figura 4.54 mostra um processo hipotético em que poderia ocorrer a oxidação (a) do MEH-PPV e (b) do corante Cy3-C. Em ambos os casos o oxigênio reagiria na região de dupla ligação das moléculas. O oxigênio absorvido e/ou os possíveis radicais formados, caso haja uma quebra da molécula, atuarão como aceitadores de elétrons e será favorecida a formação do radical catiônico MEH-PPV $^{*+}$ e no caso do corante, será favorecida a formação do radical Cy3-C $^{*+}$. [126].

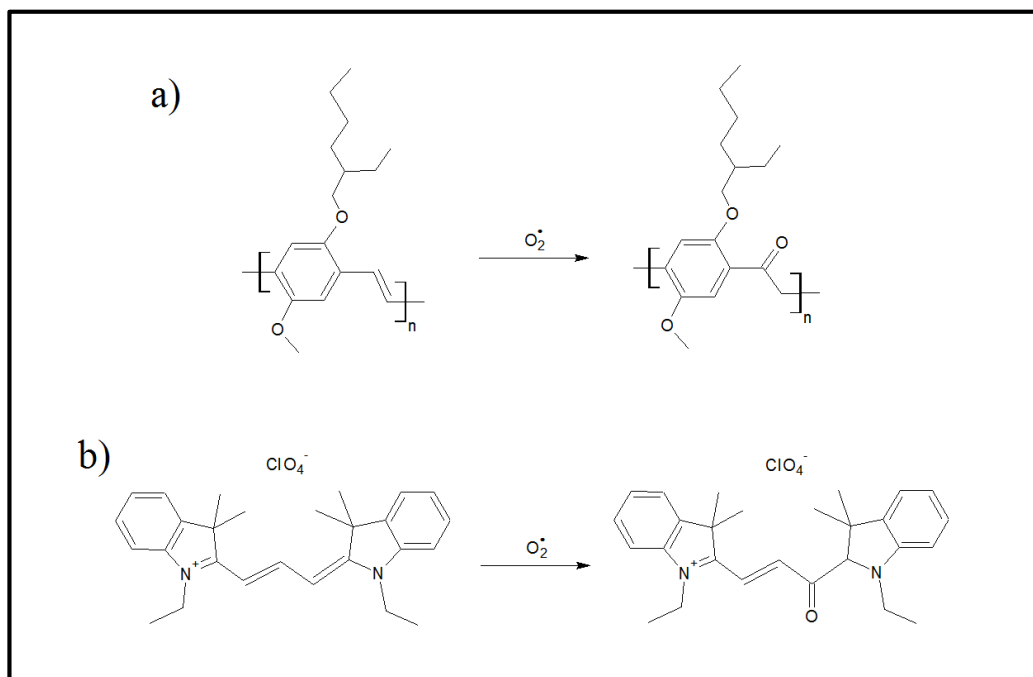


Figura 4. 54 – Representação de um possível processo de oxidação (a) do MEH-PPV e (b) do corante Cy3-C, pela entrada do oxigênio em uma dupla conjugação.

Considerando estes estudos [126-128], foram realizados testes de oxidação utilizando o corante Cy3-C e com o MEH-PPV a fim de encontrar algum sinal de ESR e LESR relacionado a esses radicais formados a partir da oxidação dos compostos.

Para os testes foram preparadas duas amostras: uma contendo apenas o corante Cy3-C e a outra apenas o MEH-PPV. As amostras foram diluídas em diclorometano e colocadas no ultrassom, por pelo menos 30 minutos, a fim de se obter uma boa solubilização dos compostos no solvente. Em seguida, foi colocado um fluxo de oxigênio gasoso nos frascos contendo as amostras por um período de 6 horas. As amostras foram levadas novamente ao ultrassom e, após 30 minutos, foram preparados os filmes por gotejamento em um substrato de vidro. Quando as películas secaram, elas foram removidas do substrato com o auxílio de uma espátula e colocadas dentro dos tubos de ESR que, por fim, foram selados com parafilme.

Para o corante Cy3-C oxidado, foram realizadas as medidas de ESR em 77 K com diferentes potências de micro-ondas, conforme é apresentado na Figura 4.55. Observa-se claramente o surgimento de dois sinais de ESR. Pode-se afirmar que origem destes sinais provem do processo de oxidação do corante, uma vez que, o corante puro não apresenta sinal de ESR por ter um caráter diamagnético.

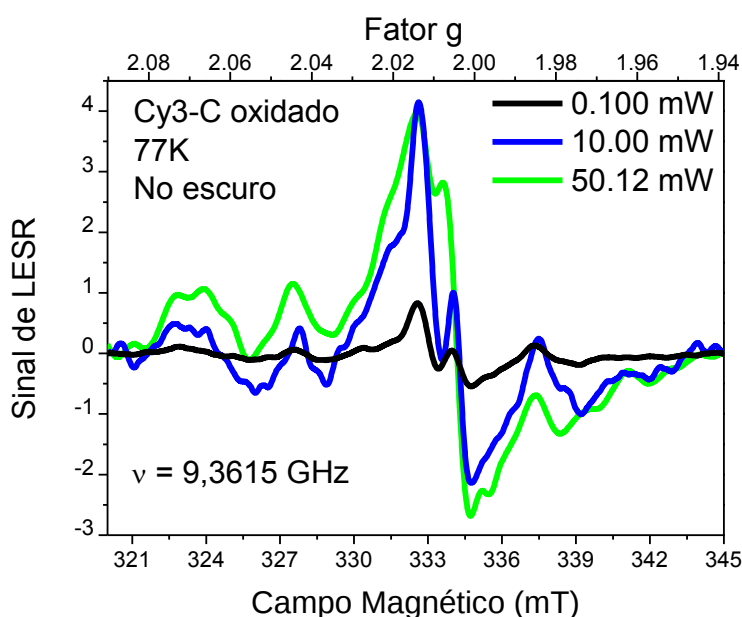


Figura 4. 55 – Sinais de ESR para o corante Cy3-C sob efeito da oxidação por oxigênio no escuro em diferentes potências de micro-ondas.

Para uma comparação do efeito da iluminação, na Figura 4.56 (a) são apresentados os espectros de ESR para o corante Cy3-C no escuro e sob iluminação com potência de micro-ondas de 10,00 mW em 77 K. Observa-se que os sinais são pouco influenciados pela iluminação. Por meio da simulação destes sinais, apresentados na Figura 4.56 (b), podem ser observados dois sinais de ESR, um com fator $g = 2,0099$, pode ser atribuído ao corante sob efeito da oxidação, e outro sinal com fator $g = 2,0021$, pode ser relacionado ao pólaron P^+ corante Cy3-C.

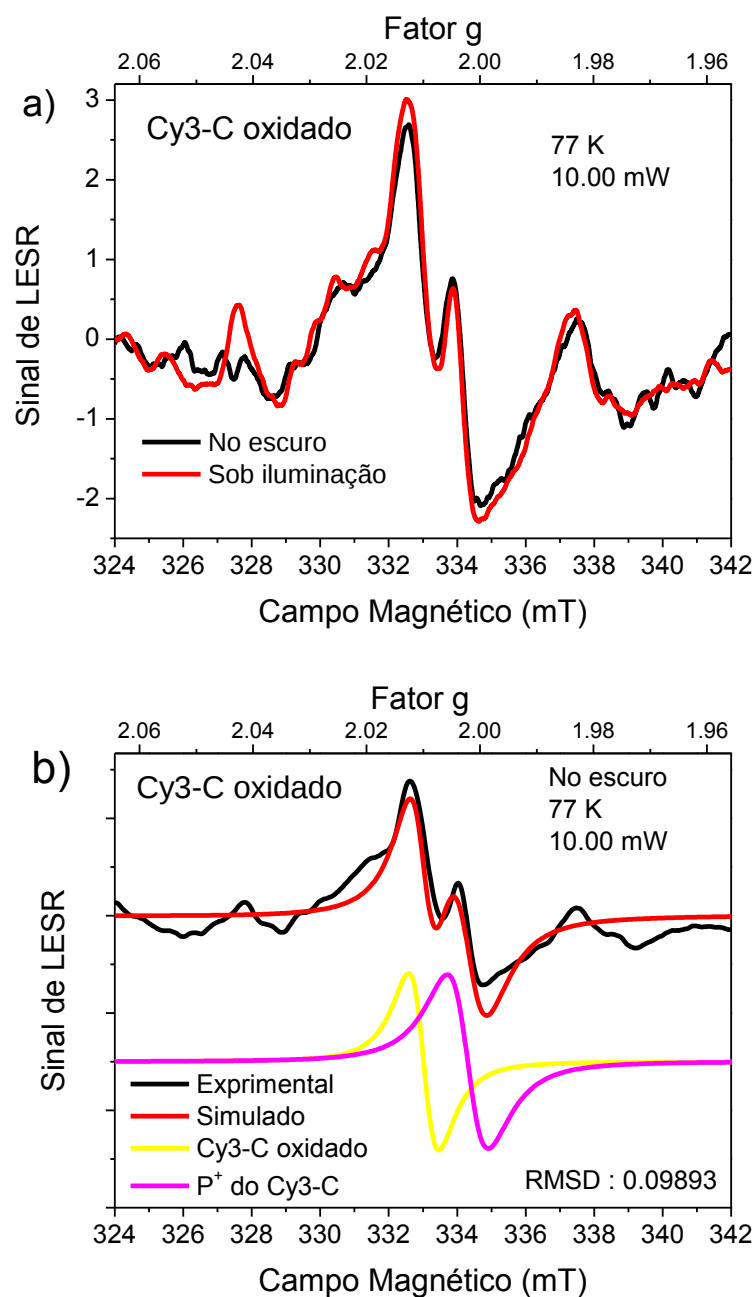


Figura 4. 56 – Sinais de ESR para o corante Cy3-C oxidado a) no escuro e sob iluminação e b) sua simulação em 77 K para a potência de micro-ondas de 10,00 mW. A linha preta representa o sinal experimental, a linha vermelha representa o sinal simulado, a linha amarela o sinal do corante Cy3-C oxidado e a linha de cor magenta representa o sinal do pólaron P⁺ do corante.

A partir dos resultados da simulação, foi feita a Tabela 4.22, em que são apresentados os valores de fator g e largura de linha para os sinais de ESR observados. Nota-se que resultados

para o sinal do corante oxidado estão de acordo com o apresentado pelas blendas com C₆₀, uma vez que apresenta valores similares de fator g e largura de linha. Com relação ao sinal do pólaron P⁺ do corante também é observada uma proximidade no valor do fator g e da largura de linha.

Tabela 4. 22 – Fatores g e larguras de linhas para os sinais de ESR do corante Cy3-C oxidado.

	Cy3-C oxidado	P⁺ do Cy3-C
Fator g	2,0099	2,0021
ΔH_{pp} (mT)	0,89	1,19

Com relação ao estudo de oxidação do MEH-PPV, a oxidação também provocou o aparecimento de um sinal com fator g próximo de 2,0099. A Figura 4.57 apresenta os espectros de ESR para o MEH-PPV oxidado para diferentes potências de micro-ondas em 77 K. Assim como no corante, a iluminação não provocou mudanças significativas no sinal de ESR do MEH-PPV oxidado.

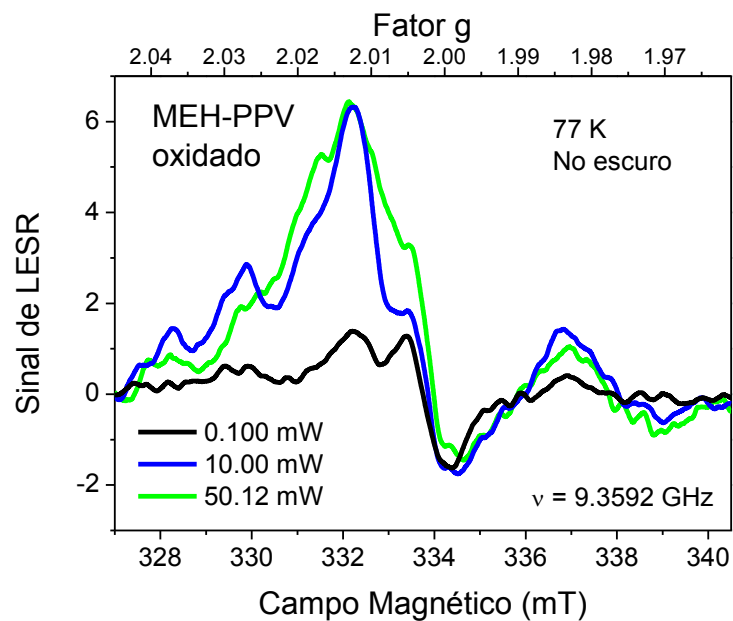


Figura 4. 57 – Sinais de ESR para o MEH-PPV oxidado em 77 K para diferentes potências de micro-ondas.

A partir dos resultados das simulações da Figura 4.58, é possível observar a presença de três sinais de ESR, sendo dois relativos aos pólarons P^+ e P^- do MEH-PPV e um novo sinal que pode ser atribuído ao MEH-PPV oxidado. Com esses resultados, pode-se explicar a origem de um sinal com alto fator g para a blenda de Cy3-T/MEH-PPV, da Figura 4.20 (a), uma vez que o sinal pode ter origem tanto no corante quanto no MEH-PPV devido a uma oxidação.

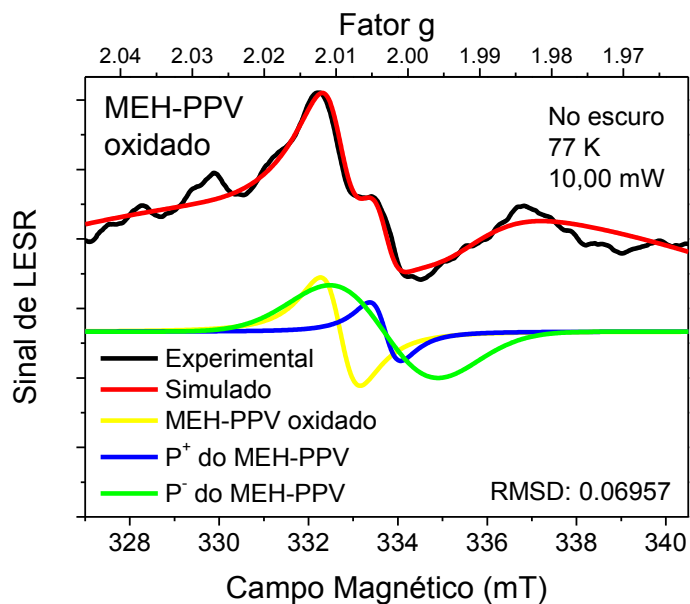


Figura 4. 58 – Sinais de ESR para o MEH-PPV oxidado no escuro com potência de micro-ondas de 10,00 mW em 77 K. A linha preta representa o sinal experimental, a linha vermelha a o sinal simulado, a linha amarela o sinal do MEH-PPV oxidado, a linha azul o sinal do pólaron P^+ e a linha amarela o pólaron P^- do MEH-PPV.

A Tabela 4.23 apresenta os parâmetros obtidos por simulação das três espécies paramagnéticas observadas na Figura 4.58. Nota-se que o sinal do MEH-PPV oxidado apresentou parâmetros bem semelhantes ao do corante Cy3-C oxidado, e foi possível simular os sinais relacionados aos pólarons P^+ e P^- do MEH-PPV com os mesmos parâmetros obtidos para o MEH-PPV da seção 4.4.

Tabela 4. 23 – Fatores g e larguras de linhas para os sinais de ESR do corante Cy3-C oxidado.

	MEH-PPV oxidado	P^+ do MEH-PPV	P^- do MEH-PPV
Fator g	2,0098	2,0039	2,0040
ΔH_{pp} (mT)	0,89	0,69	2,42

Portanto, a partir destes resultados, conclui-se que os sinais com fator g próximo a 2,010 observados nas blendas de corantes (Cy3-x ou Cy7-x) com C_{60} podem ser relacionados a uma

possível oxidação dos corantes. Esta oxidação, apesar dos cuidados tomados para evitar a contaminação dos compostos, mantendo-os em atmosfera controlada, pode ter ocorrido em alguma das etapas durante a preparação da blenda.

Já o efeito da oxidação não foi observado para as blends de C_{60} com os corantes com contraíon I^- a partir dos resultados de ESR e LESR. Uma possível explicação para isto, pode ser relacionada a polaridade dos contraíons e a formação de fases separadas, discutida na seção 4.8.3. O contraíon I^- tem um caráter mais polar que os outros contraíons, assim é esperada maior formação de fases separadas de corantes e C_{60} , ou seja, fases ricas em corantes e fases ricas em C_{60} . Como estas fases tendem a ser aglomeradas, é possível que apenas a região superficial do corante sofra oxidação pelo oxigênio e, assim, a região interna ficaria protegida da oxidação. Portanto, apenas pequena quantidade de moléculas estariam oxidadas e uma grande quantidade livres da oxidação. De tal modo, seria esperado um sinal muito fraco relativo a oxidação dos corantes com contraíon I^- . Já os corantes com contraíons menos polares pode ser esperada uma maior dissociação das fases, assim, seria uma grande parte das moléculas dos corantes estaria propensa a ser oxidada. Portanto, seria esperado um sinal relativamente mais intenso devido a uma maior oxidação dos corantes, como foi evidenciado pelos resultados dos corantes com o contraíon mais polares (ClO_4^- , PF_6^- e $TRSPHAT^-$).

Portanto, a oxidação dos corantes durante a preparação das blends é um fator que deve ser considerado, pois pode ter um papel importante no processo de conversão de energia pelas CSO, uma vez que pode causar problemas nos dispositivos como redução na vida útil e perdas de eficiências pela degradação dos compostos da camada ativa.

CONCLUSÃO

As técnicas de ESR e LESR mostraram-se eficazes para compreender os processos de geração e transferência de cargas entre compostos com potencial para aplicação em CSO. Também foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de absorbância no UV-Vis e luminescência para auxiliar a compreensão destes processos. Era esperada uma redução na intensidade dos sinais de luminescência para ambas as blendas do corante com MEH-PPV ou com C₆₀ que indicaria uma transferência de cargas entre os compostos.

As medidas de luminescência evidenciaram um processo de transferência de energia, no caso da blenda Cy3-C/MEH-PPV, em que o corante está atuando com aceitador de elétrons. Foi observado houve um aumento significativo na intensidade de emissão, indicando que alguns os éxcitons fotogerados no MEH-PPV são transferidos para o corante sem que haja a separação das cargas. Para a blenda de Cy3-C/C₆₀, em que o corante está atuando como doador de elétrons para o C₆₀, foi evidenciado um processo de transferência de cargas do corante para o C₆₀, pela redução na intensidade de emissão de luminescência. Esta redução na intensidade indica que alguns fótons fotogerados no corante estão sendo separados em cargas e transferidos para o C₆₀.

As medidas de ESR e LESR de corantes com diferentes contraíons em blendas com MEH-PPV ou C₆₀ tiveram papéis importantes na identificação e compreensão dos processos de geração e transferência de cargas. Foram identificadas as espécies paramagnéticas nas blendas responsáveis pelos espectros de ESR e LESR assim como o efeito da iluminação em suas densidades de spins.

Os corantes não mostraram sinais significativos de ESR mesmo sob iluminação e a baixa temperatura, uma vez que são materiais diamagnéticos. O MEH-PPV, apresentou dois sinais que podem ser atribuídos aos pólarons P⁺ e aos pólarons P⁻ no polímero mesmo no escuro,

indicando a presença de alguns pólarons armadilhados em defeitos. Sob iluminação observou-se um pequeno aumento de intensidade, indicando a formação de pólarons fotoexcitados. Para o C_{60} foi observado apenas um sinal de ESR não dependente da luz que foi atribuído ao radical catiônico $(C_{60})^{1+}$. Este sinal permaneceu presente em todas as blendas de C_{60} com os corantes, indicando que ele tem origem em algum defeito estável no C_{60} .

Nas blendas, foram observados sinais já esperados para o MEH-PPV e para o C_{60} que estão de acordo com a literatura. Além deles, foram observados novos sinais que, de acordo com a blenda foram feitas atribuições diferentes para suas origens: para o caso das blendas com MEH-PPV, os novos sinais foram atribuídos a pólarons P^- gerados nos corantes, uma vez que eles irão receber elétrons do polímero, e para o caso das blendas com C_{60} , os sinais foram atribuídos a pólarons P^+ nos corantes, pois, neste caso, os corantes irão doar elétrons para o C_{60} .

Nas blendas foi observado que, tanto o corante quanto o seu contraíon podem ter papéis importantes no processo de geração e transferência de cargas entre os compostos. Para o caso em que os corantes atuam como aceitadores de elétrons em blendas com o MEH-PPV, os resultados mostram uma melhor geração e transferência de cargas para as blendas com os corantes trimetina (Cy3), que apresentaram uma maior densidade de spins fotogerados com relação às blendas com o corante heptametina (Cy7). Tanto os pólarons P^+ do MEH-PPV quanto os pólarons P^- do corante mostraram um aumento de intensidade sob iluminação. Uma densidade de spins da ordem de 10^{15} spins/g foi obtida para a blenda Cy3-x/MEH-PPV enquanto foi da ordem de 10^{14} spins/g para a blenda Cy7-x/MEH-PPV.

No caso em que os corantes têm papel de doadores de elétrons em blendas com C_{60} , uma melhor geração e transferência de cargas foi observada para as blendas com os corantes heptametina (Cy7) do que para os corantes trimetina (Cy3), uma vez que mostraram uma maior densidade de spins fotogerados para o radical $(C_{60})^{1+}$. As densidades de spins fotogerados para

os pólarons P^+ dos corantes foi da ordem de 10^{15} spins/g para os Cy7-x, enquanto foi da ordem de 10^{14} spins/g para os Cy3-x. Para os sinais do $(C_{60})^{1-}$, as densidades de spins foram da ordem de 10^{14} e 10^{15} spins/g para os Cy7-x e da ordem de 10^{13} spins/g para os Cy3-x.

Foi verificado que a polaridade dos contraíons dos corantes pode ter um papel importante na interpretação dos sinais observados, uma vez que podem influenciar a morfologia das blendas conforme discutido na seção 4.8.3, principalmente no caso das blendas com C_{60} . Corantes com contraíons mais polares tendem a apresentar uma menor solubilização e, com isso, favorecer uma grande separação de fases, uma rica em corante e outra rica em C_{60} . Corantes com contraíons menos polares tendem a apresentar uma maior solubilização com o C_{60} e, com isso, podem ser observadas três fases distintas: uma rica em corante, outra rica em C_{60} e uma fase mista de corantes e C_{60} . Isto foi observado pelo surgimento de um novo sinal de ESR sensível a iluminação para as blendas com corantes menos polares, que pode ser relacionado ao $(C_{60})^{1-}$ nesta fase mista.

Também, foi possível confirmar a hipótese de que o sinal com fator g em torno de 2,010 é relacionado a uma oxidação do corante, por meio dos experimentos de oxidação o corante Cy3-C com oxigênio gasoso. Deste modo, deve-se levar em conta essa possível oxidação dos corantes ao fazer uma célula solar baseada nestes materiais, uma vez que esta oxidação pode modificar o rendimento do dispositivo.

Em suma, os resultados apresentados sugerem que, atuando como aceitadores de elétrons, os corantes Cy3-x apresentaram melhor geração e transferência de cargas do que os Cy7-x em blendas com MEH-PPV. Por outro lado, atuando como doadores de elétrons é observado o inverso, em que os corantes Cy7-x mostraram melhor geração e transferência de cargas do que os Cy3-x.

LISTA DE PUBLICAÇÕES

D'ALPINO, P. H. P. ; SILVA, M. S.; **VISMARA, M. V. G.**; HIPÓLITO, V.; GONZÁLEZ, A. H. M. ; GRAEFF, C. F. O.; The effect of polymerization mode on monomer conversion, free radical entrapment, and interaction with hydroxyapatite of commercial self-adhesive cements, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. Aceito para publicação (2015).

LA PORTA, F. A.; ANDRES, J.; **VISMARA, M. V. G.**; GRAEFF, C. F. O.; SAMBRANO, J. R.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E.. Correlation between Structural and Electronic Order-Disorder Effects and Optical Properties in ZnO Nanocrystals, *Journal of Materials Chemistry C*, v. **2**, p. 10164-10174 (2014).

HEIER, J.; PENG, C.; VÉRON, A. C.; HANY, R.; GEIGER, T.; NÜESCH, F. A.; **VISMARA, M.V.G.**; GRAEFF, C. F. O.; Cyanine dyes in solid state organic heterojunction solar cells, Conference paper: *SPIE Organic Photovoltaics XV*, 9184 (2014).

D'ALPINO, P. H. P.; **VISMARA, M. V. G.**; MELLO, L. M. M.; HIPÓLITO, V.; GONZÁLEZ, A. H. M.; GRAEFF, C. F. O.; Resin composite characterizations following a simplified protocol of accelerated aging as a function of the expiration date. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 35, p. 59-69 (2014).

D'ALPINO, P. H. P.; **VISMARA, M. V. G.**; GONZÁLEZ, A. H. M.; GRAEFF, C. F. O.; Free radical entrapment and crystallinity of resin composites after accelerated aging as a function of the expiration date. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 36, p. 82-89 (2014).

BATAGIN-NETO, A.; BRONZE-UHLE, E.; **VISMARA, M. V. G.**; ASSIS, A. P.; CASTRO, F.; GEIGER, T.; LAVARDA, F. C.; GRAEFF, C. F. O.; Gamma-Ray Dosimetric Properties of Conjugated Polymers in Solution. *Current Physical Chemistry*, v. 3, p. 431-440 (2013).

REFERÊNCIAS

- 1 – REN21. 2014. *Renewables 2014 Global Status Report* (Paris: REN21 Secretariat).
- 2 – You, J.; Dou, L.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C.; Gao, J.; Li, G.; Yang, Y.; *Nature Communications*, **4**, 1446 (2013).
- 3 – You, J.; Chen, C.; Hong, Z.; Yoshimura, K.; Ohya, K.; Xu, R.; Ye, S.; Gao, J.; Li, G.; Yang, Y.; *Advanced Materials*, **25**, 3973 (2013).
- 4 – NREL – 2014 - Research Cell Efficiency Records - National Center for Photovoltaics – Disponível em: <http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg> Acesso em 17/01/2015.
- 5 – Greenham, N.C.; Friend, R.H., *Sol. Stat. Phys.*, **49**, 1 (1995).
- 6 – T. L. Brown, H. E. Lemay, B. E. Bursten, J. R. Burdge *Química, a ciência central*, São Paulo: Pearson Prentice Hall, **2005**.
- 7 – Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.. *Química orgânica*, 7 ed.. LTC, **2000**.
- 8 – Oberski, J.M.; Greiner, A.; Bässler, H., *Chem. Phys. Lett.*, 184, 391 (1991).
- 9 – de Oliveira, H.P.M.; Cossiello, R.F.; Atvars, T.D.Z.; Akcelrud, L., *Quim. Nova*, **29**, 277 (2006).
- 10 – 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**.
- 11 – 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**.
- 12 – G. M. Shalhoub, *J. Chem. Education*, **74**, 1317 (1997).
- 13 – Empa-WUT-NIMS workshop, Empa, (2010), Disponível em <http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*/99690> Acesso em 18/01/2015.
- 14 – James, T.H., *The Theory of the Photographic Process*, Collier Macmillan, **1977**.
- 15 – Davidenko, N.A.; Derevyanko, N.A.; Ishchenko, A.A.; Kuvshinsky, N.G.; Kulinich, A.V.; Neiland, O.YA.; Plotniece, M.V., *Russ. Chem. Bulletin, Int. Ed.*, **53**, 1674 (2004).

- 16 – Zhang, F.; Perzon, E.; Wang, X.; Mammo, W.; Andersson, M.R.; Inganäs, O., *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 745 (2005).
- 17 – Tatikolov, A. S.; Ishchenko, A. A.; Ghelli, S.; Ponterini, G., *Journal of Molecular Structure.*, **471**, 145 (1998).
- 18 – Wicht, G.; Bücheler, S.; Dietrich, M.; Jäger, T.; Nüesch, F.; Offermans, T.; Tisserant, J.; Wang, L.; Zhang, H.; Hany, R., *Solar Energy Materials & Solar Cells* **117**, 585 (2013).
- 19 – Tumbleston, J. R.; Collins, B. A. Yang, Andrew, L.; Stuart, C.; Gann, E.; Ma, W.; You, W.; Ade, H.; *Nature Photonics*, **8**, 385 (2014).
- 20 - Whaley, K. B.; Kocherzhenko, A. A.; Nitzan, A.; *J. Phys. Chem. C*, **118**, 27235 (2014).
- 21 – Gasparini, N.; Righi, S.; Tinti, F.; Savoini, A.; Cominetti, A.; Po, R.; Camaioni, N.; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 21416 (2014).
- 22 - Hoppe, H.; Sariciftci, N. S.; *Journal of Materials Chemistry*, **16**, 45 (2006).
- 23 – Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; *Chem. Rev.*, **107**, 1324 (2007).
- 24 – Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 58 (2008).
- 25 – Helgesen, M.; Søndergaard, R.; Krebs, F. C.; *J. Mater. Chem.*, **20**, 36 (2010).
- 26 – Brütting, W.: Physics of organic semiconductors. *Weinheim: Wiley-VCH*, **2005**.
- 27 – Mozer, A. J.; Sariciftci, N. S.; *C. R. Chimie*, **9**, 568 (2006).
- 28 – Brabec, C.; Zerza, G.; Cerullo, G.; De Silvestri, S.; Luzatti, S.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, S.; *Chem. Phys. Lett.*, **340**, 232 (2001).
- 29 – Johnnev, B.; Vogel, M.; Fostiropoulos, K.; Mertesacker, B.; Rusu, M.; Luxsteiner, M.; Weidinger, A.; *Thin Solid Films*, **488**, 270 (2005).
- 30 – Nunzi, J. M.; *C. R. Physique*, **3**, 523 (2002).
- 31 – Schmidt, M.; Schoepke, A.; Korte, L.; Milch, O.; Fuhs, W., *J. Non-Cryst. Solids*, **338-40**, 211 (2004).
- 32 – Natali, M.; Campagna, S.; Scandola, F., *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 4005 (2014).
- 33 – Krinichnyi, V. I.; Yudanov, E. I., *J. Phys. Chem. C*, **116**, 9189 (2012).
- 34 – van der Veen, M. H.; de Boer, B.; Stalmach, U.; van de Wetering, K. I.; Hadziioannou, G., *Macromolecules*, **37**, 3673 (2004).
- 35 – Sivula, K.; Ball, Z. T.; Watanabe, N.; Fréchet, J. M. J., *Adv. Mater.*, **18**, 206 (2006).

- 36 – Barrau, S.; Heiser, T.; Richard, F.; Brochon, C.; Ngov, C.; van de Wetering, K.; Hadziioannou, G.; Anokhin, D.V.; Ivanov, D. A., *Macromolecules* **41**, 2701 (2008).
- 37 – Sommer, M.; Lang, A. S.; Thelakkat, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 7901 (2008).
- 38 – Tao, Y.; McCulloch, B.; Kim, S.; Segalman, R. A., *Soft Matter*, **5**, 4219 (2009).
- 39 – Zhang, Q.; Cirpan, A.; Russell, T. P.; Emrick, T. *Macromolecules*, **42**, 1079 (2009).
- 40 – Heiser, T.; Adamopoulos, G.; Brinkmann, M.; Giovanella, U.; Ould-Saad, S.; Brochon, C.; van de Wetering, K.; Hadziioannou, G., *Thin Solid Films*, **219**, 511 (2006).
- 41 – Lee, S.; Yeo, J.S.; Ji, Y.; Cho, C.; Kim, D.Y.; Na, S.I.; Lee, B.H.; Lee, T.; *Nanotechnology*, **23**, 344013 (2012).
- 42 – Chiew, E.K.; Yahaya, M.; Othman, P.A.; *International Journal of Computational Materials*, **1**, 1250004 (2012).
- 43 – Lee, J. U.; Kin, Y.D.; Jo, J.W.; Kin, J.P.; Jo, W.H.; *J. Mater. Chem.*, **21**, 17209-17218 (2012).
- 44 – Gomez, E. D.; Barteau, K.P.; Wang, H.; Toney, M.F.; Loo, Y.L.; *Chem. Commun.* **47**, 436 (2012).
- 45 – Foertig, A.; Rauh, J.; Dyakonov, V.; Deibel, C.; *Phys. Rev. B*, **86**, 115302 (2012).
- 46 – Kwon, M.H.; *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **13**, 98 (2012).
- 47 – Castro, F.A.; Benmansour, H.; Moser, J.E.; Graeff, C.F.O.; Nüesch, F.; Hany, R.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 8886 (2009).
- 48 – Castro, F.A.; Faes, A.; Geiger, T.; Graeff, C. F. O.; Nagel, M.; Nuesch, F.; Hany, R. *Synthetic Met*, **156**, 973 (2006).
- 49 – Fan, B.; Hany, R.; Moser, J.-E.; Nüesch, F.; *Org. Electronics*, **9**, 85 (2008).
- 50 – Chen, Y.H.; Huang, P.T.; Lin, K.C.; Huang, Y.J.; Chen, C.T.; *Organic Electronics*, **13**, 283 (2012).

- 51 – Nüesch, F.; Faes, A.; Zuppiroli, L.; Meng, F.; Chen, K.; Tian, H.; *J. Mater. Sci.*, **40**, 1353 (2005).
- 52 – Véron, A. C.; Zhang, H.; Linden, A.; Nüesch, F.; Heier, J.; Hany, R.; Geiger, T.; *Org. Lett.*, **16**, 1044 (2014).
- 53 – Berner, E.; Jager, T.; Lanz, T.; Nuesch, F.; Tisserant, J.; Wicht, G.; Zhang, H.; Hany, H.; *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 183903 (2013).
- 54 – Malinkiewicz, O.; Lenes, M.; Brine, H.; Bolink, H. J.; *RSC Advances*, **2**, 3335 (2012).
- 55 – Wicht, G.; Bücheler, S.; Dietrich, M.; Jäger, T.; Nüesch, F.; Offermans, T.; Tisserant, J.; Wang, L.; Zhang, H.; Hany, R.; *Sol Energ Mat Sol C*, **117**, 585 (2013).
- 56 – Fan, B.; Heier, J.; Castro, F.A.; Hany, R.; Nüesch, F.; *Org. Electronics*, **11**, 583 (2010).
- 57 – Heier, J.; Peng, C.; Véron, A. C.; Hany, R.; Geiger, T.; Nüesch, F. A.; Vismara, M.V.G.; Graeff, C. F. O.; Conference paper: *SPIE Organic Photovoltaics XV*, 9184 (2014).
- 58 – Sperling, L.H., *Introduction to physical polymer science* 2ed., John Wiley & Sons **1986**.
- 59 – Doi, M., *Introduction to polymer physics*, Clarendon Press – Oxford, **1996**.
- 60 – Sun, S.F., *Physical chemistry of macromolecules: basic principles and issues* 2ed., John Wiley & Sons, **2004**.
- 61 – Dougherty, T. J.; Gomer, C.; Borcicky, D.; Henderson, B. W.; Jori, G.; Kessel, D.; Korbelik, M.; Moan, J.; Peng, Q., *J. Natl. Cancer Inst.*, **12**, 889 (1998).
- 62 – Bonnett, R., *Chem. Soc. Rev.*, **24**, 19, (1995).
- 63 – Rendell, D., *Fluorescence and Phosphorescence*, Ed. John Wiley & Sons, **1987**.
- 64 – Xu, W.; Akins, D. L., *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1991 (2002).
- 65 – Guilbault, G. G., *Practical Fluorescence*, Second Edition: Revised and Expanded, **1990**.
- 66 – Hoppe, H.; Sariciftci, N. S., Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *J Mater Chem*, **16**, 45 (2006).
- 67 – DalnokiVeress, K.; Forrest, J. A.; Stevens, J. R.; Dutcher, J. R., *J Polym Sci Pol Phys*, **34**, 3017 (1996).
- 68 – Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C., *Nature Materials*, **6**, 497 (2007).
- 69 – Piculell, L.; Lindman, B., *Adv Colloid Interfac*, **41**, 149 (1992).

- 70 – Reichardt, C.; *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Ed. Wiley-VCH Publishers, 3rd ed., **2004**.
- 71 – Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C.; *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 841 (2001).
- 72 – Tatikolov, A. S.; Ishchenko, A. A.; Ghelli, S.; Ponterini, G., *Journal of Molecular Structure*, **471**, 145 (1998).
- 73 – Bouit, P. A.; Aronica, C.; Toupet, L.; Le Guennic, B.; Andraud, C.; Maury, O., *J Am Chem Soc.*, **132**, 4328 (2010).
- 74 – Streyer I.; *Annu. Rev. Biochem.*, **47**, 819 (1978).
- 75 – Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd edition, springer, **2006**.
- 76 – Closs, G.L.; Johnson, M.D.; Miller, J.R.; Piotrowiak, P., *J Am Chem Soc*, **111**, 3751 (1989).
- 77 – Baldo, M., *The electronic and optical properties of amorphous organic semiconductors*, PhD Thesis – Department of Electrical Engineering – Princeton University **2001**;
- 78 – Closs, G.L.; Johnson, M.D.; Miller, J.R.; Piotrowiak, P., *J Am Chem Soc*, **111**, 3751 (1989).
- 79 – Holstein, T., *Ann. Phys.*, **8**, 325 (1959).
- 80 – Holstein, T., *Ann. Phys.*, **8**, 343 (1959).
- 81 – Castro, F.A., *Aplicações de semicondutores orgânicos: de células solares nanoestruturadas a dosímetros de radiação ionizante*, Tese de doutorado, Ribeirão Preto – SP: USP, **2007**.
- 82 – Krinchnyi, V. I.; *Synthetic Met.*, **108**, 173 (2000).
- 83 – Brustolon, M.; *Electron paramagnetic spectroscopy a practitioner's toolkit*. Hoboken, NJ :: Wiley,, **2009**.
- 84 – Poole, C. P., *Electron spin resonance: a comprehensive treatise on experimental techniques*. John Wiley & Sons: New York, **1983**.
- 85 – Luna, J. A. G.; *Estudo de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos a base de semicondutores orgânicos utilizando a Ressonância Magnética Detectada Eletricamente*. Ribeirão Preto - SP: USP, **2009**.
- 86 – Weil, J. *Electron paramagnetic resonance*. Second edition. ed. Hoboken N.J.: Wiley-Interscience, **2007**.

- 87 – Heier, J.; Steiger, F; Nüesch, F.; Hany, R.; *Langmuir*, **26**, 3955 (2010).
- 88 – Gareth R. Eaton, Sandra S. Eaton, David P. Barr, Ralph T. Weber, *Quantitative EPR*, Wein: Springer-Verlag, **2010**.
- 89 – Vanheusden, K.; Seager, C. H.; Warren, W. L.; Tallant, D. R.; Voigt, J. A.; *Appl. Phys. Lett.* **68**, 15 (1996).
- 90 – Teklemichael, S. T.; Hlaing, W. M.; McCluskey, M. D.; Walter, E. D.; Hoyt, D. W.; *Applied Physics Letter*, **98**, 232112 (2011).
- 91 – Batagin-Neto, A.; Assis, A. P.; Lima, J. F.; Magon, C. J.; Yan, L.; Shao, M.; Hu, B.; Graeff, C. F. O.; *J. Phys. Chem. A*, **118**, 3717 (2014).
- 92 – Marumoto, K.; Takeuchi, N.; Ozaki, T.; Kuroda, S.; *Synthetic Metals.*, **129**, 239 (2002).
- 93 – Murata, K.; Kuroda, S.; Shimoi, Y.; Abe, S.; Noguchi, T.; Ohnishi, T.; *Synthetic Metals.*, **91**, 359 (1997).
- 94 – Thomsen, E.A., Characterisation of materials for organic photovoltaics, University of St Andrews, **2008**.
- 95 – Kuroda, S.; Marumoto, K.; Shimoi, Y.; Abe, S.; *Thin Solid Films.*, **393**, 304 (2001).
- 96 – Kuroda, S.; Marumoto, K.; Ito, H.; Greenham, N.C.; Friend, R.H.; Shimoi, Y.; Abe, S.; *Chemical Physics Letters*, **325**, 183 (2000).
- 97 – Kuroda, S.; *Appl. Magn. Reson.*, **23**, 455 (2003).
- 98 – Krinichnyi, V.I.; Yudanov, E.I., *Solar Energy Materials & Solar Cells.*, **95**, 2302 (2011).
- 99 – Krinichnyi, V.I.; Yudanov E.I.; *J. Phys. Chem. C.*, **116**, 9189 (2012).
- 100 – Krinichnyi, V.I.; Yudanov E.I.; *AIP Advances.*, **1**, 022131 (2011).
- 101 – Sperlich, A.; Kraus, H; Deibel, C.; Blok, H.; Schmidt, J.; Dyakonov, V., *J. Phys. Chem. B*, **115**, 13513 (2011).
- 102 – Krinichnyi, V.I.; Yudanov E.I.; Spitsina, N. G.; *J. Phys. Chem. C.*, **114**, 16756 (2010).
- 103 – Krause, C.; Miranti, R.; Witt, F.; Neumann J.; Fenske, D.; Parisi, J.; Borchert, H., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **124**, 241 (2014).
- 104 – Sperlich, A.; Liedtke, M.; Kern, J.; Kraus, H.; Deibel, C.; Filippone, S.; Delgado, J. L.; Martín, N.; Dyakonov, V., *Phys. Status Solidi RRL*, **5**, 128 (2011).

- 105 – Zhilinskaya, E.A.; Rakhmanina, A. V.; Davydov, V. A.; Agafonov, V., *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, **20**, 357 (2012).
- 106 – Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Braun, D.; Srdanov, G.; Srdanov, V.; Wudl, F.; Heeger, A. J., *Synthetic Metals*, **55**, 3125 (1993).
- 107 – Kukolich, S. G.; Huffman, D. R., *Chem. Phys.Lett.*, **182**, 263 (1991).
- 108 – Dubois, D.; Kadish, K.M.; Flanagan, R.E.; Chibante, LP.F.; Wilson, L.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4364 (1991).
- 109 – Kempinski, W.; Stankowski, J., *Solid State Communications*, **97**, 1079 (1996).
- 110 – Eaton, S. S.; Eaton, G. R., *Appl. Magn. Reson.*, **11**, 155 (1996).
- 111 – Paul, P.; Kim, K.C.; Sun, D.; Boyd, P. D.W.; Reed, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4394 (2002).
- 112 – Watanabe, S.; Tanaka, H.; Ito, H.; Marumoto, K.; Kuroda, S., *Synthetic Metals*, **159**, 893 (2009).
- 113 – Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudi, F., *Science*, **258**, 1747, (1992).
- 114 – Batagin-Neto, A.; Bronze-Uhle, E. ; Vismara, M. V. G.; Assis, A. P.; Castro, F.; Geiger, T.; Lavarda, F. C.; Graeff, C. F. O., *Current Physical Chemistry*, **3**, 431 (2013).
- 115 – Software “EasySpin” versão 4.5.5 disponível gratuitamente do site: < <http://www.easyspin.org/>>. Acesso em 18/01/2015.
- 116 – Zhang, F.; Fang, Y.; Zhang, X., *Spectrochim Acta A*, **106**, 242 (2013).
- 117 – Zakerhamidi, M. S.; Ghanadzadeh, A.; Moghadam, M., *Chem Sci Trans.*, **1**, 1 (2012).
- 118 – Díaz, M. S.; Freile, M. L.; Gutiérrez, M. I.; *Photochem. Photobiol. Sci.*, **8**, 970 (2009)
- 119 – Shrotriya, V.; Ouyang, J.; Tseng, R. J.; Li, G.; Yang, Y.; *Chem Phys Lett.*, **411**, 138 (2005).
- 120 – Miyamoto, N.; Kuroda, K.; Ogawa, M.; *J Phys Chem B*, **108**, 4268 (2004).
- 121 – Tani, T.; Sano, Y.; *J Appl Phys*, **69**, 4391 (1991).
- 122 – Thomsen, E. A.; *Characterisation of materials for organic photovoltaics*, PhD Thesis - University of St. Andrews, **2008**.

- 123 – Marumoto, K.; Kuroda, S.; *Chapter 20 - Polarons in conjugated polymer and its composite with fullerene*. In. Iwamoto, M.; Kaneto, K.; Mashiko, S.; *Nanotechnology and Nano-Interface Controlled Electronic Devices*. Ed. Elsevier Science B.V., **2003**.
- 124 – Kempinski, W.; Piekara-Sady, L.; Katz, E.A.; Shames, A. I.; Shtutina, S.; *Solid State Commun*, **114**, 173 (2000).
- 125 – Paul, P.; Bolskar, R. D.; Clark, A. M.; Reed, C.A., *Chem. Commun.*, **1229** (2000).
- 126 – Rivaton, A.; Chambon, S.; Manceau, M.; Gardette, J.; Lemaître, N.; Guillerez, S.; *Polym Degrad Stabil.*, **95**, 278 (2010).
- 127 – Wang, G.; Zhu, R.; Zhang, D.; Liu, G.; *Chem Phys Lett.*, **427**, 35 (2006).
- 128 - Bronze-Uhle, E. S.; Batagin-Neto, A.; Lavarda, F. C.; Graeff, C. F. O.; *J. Appl. Phys.* **110**, 073510 (2011).