

PROPRIEDADES DE CAMADAS ATIVAS BASEADAS EM PEROVSKITA, RUBRENO E POLÍMERO MEH-PPV COM APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES HÍBRIDAS.

RAMON MIRANDA SILVA

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tatiana Duque Martins

Goiânia - GO 2017



. . .





TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: [X] Dissertação [] Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Nome completo do autor: Ramon Miranda Silva

Título do trabalho: PROPRIEDADES DE CAMADAS ATIVAS BASEADAS EM PEROVSKITA, RUBRENO E POLÍMERO MEH-PPV COM APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES HÍBRIDAS.

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento [X] SIM [] NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

Kamon Wiranda Silva Assinatura do(a) autor(a)²

Ciente e de acordo:

Assinatura do(a orientador(a)²

Data: 17 / 11 /2017

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo. Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente
- Submissão de artigo em revista científica
- Publicação como capítulo de livro
- Publicação da dissertação/tese em livro

²A assinatura deve ser escaneada.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS INSTITUTO DE QUÍMICA

PROPRIEDADES DE CAMADAS ATIVAS BASEADAS EM PEROVSKITA, RUBRENO E POLÍMERO MEH-PPV COM APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES HÍBRIDAS.

RAMON MIRANDA SILVA

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás como exigência parcial, para obtenção do título de Mestre em Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tatiana Duque Martins

Goiânia – GO

2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Miranda, Ramon PROPRIEDADES DE CAMADAS ATIVAS BASEADAS EM PEROVSKITA, RUBRENO E POLÍMERO MEH-PPV COM APLICAÇÃO (MESTADO E POLÍMERO E POLÍMERO E POLÍMERO MESTADO (MESTADO E POLÍMERO E POLÍMERO MESTADO (MESTADO E POLÍMERO E POLÍMERO MESTADO (MESTADO MESTADO (MESTADO MESTADO (MESTADO MESTADO (MESTADO MESTADO MESTADO (MESTADO MESTADO (MESTADO MESTADO (MESTADO MESTADO MESTADO (MESTADO MESTADO MESTADO (MESTADO MESTADO (MESTADO MESTADO MESTADO (MESTADO (MESTADO MESTADO (MESTADO (MESTADO MESTADO (MESTADO (MESTADO MESTADO (MESTADO (MESTADO (MESTADO (MESTADO (MESTADO (MESTADO (MESTADO



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS INSTITUTO DE QUÍMICA Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ-IQ)

Ata da defesa de Dissertação de Mestrado de Ramon Miranda Silva, aluno regularmente matriculado no Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aos dias 11 (onze) de outubro do ano de 2017 (dois mil e dezessete), com início às 09:00 hs (nove horas) no CIAR (Centro Integrado de Aprendizagem em Rede) da UFG, reuniu-se a Banca Examinadora designada pela Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação em Química da UFG, composta pelos seguintes doutores: Profa. Dra. Tatiana Duque Martins, Prof. Dr. Douglas Henrique Pereira (UFT) e o Prof. Dr. Flávio Colmati Junior (UFG), sob a presidência da primeira, para julgar a dissertação de Ramon Miranda Silva intitulada: "Propriedades de camadas ativas baseadas em perovskita, rubreno e polímero MEH-PPV com aplicação em células solares híbridas". Ressalta-se que a participação do examinador Prof. Dr. Douglas Henrique Pereira (UFT) ocorreu à distância, por meio de videoconferência e a ata será enviada ao mesmo para que seja assinada. A presidente da Banca Examinadora abriu a sessão prestando esclarecimentos sobre os trâmites da avaliação e, em seguida, passou a palavra ao candidato para que o mesmo fizesse uma exposição do seu trabalho. Terminada a exposição, o candidato foi arguido pelos membros da Banca Examinadora e, após as arguições, foi determinado um intervalo de tempo para que a banca, em sessão fechada, procedesse ao julgamento do trabalho. O resultado do julgamento foi o seguinte:

Profa. Dra. Tatiana Duque Martins: <u>APROVADO</u> Prof. Dr. Douglas Henrique Pereira: <u>Aprova D@</u> Prof. Dr. Flávio Colmati Junior : <u>Aprova D@</u>

A seguir, na presença do público e do candidato, a presidente da Banca Examinadora declarou que Ramon Miranda Silva, candidato ao título de Mestre em Química, foi: Aprovado (); Reprovado (). Este resultado deverá ser homologado pela Coordenadoria de Pós-Graduação do Programa de Pós-Graduação em Química do IQ/UFG. Nada mais havendo a tratar, o Senhor Presidente cumprimentou o candidato e encerrou os trabalhos. E para constar, eu, Lídia dos Santos Ferreira de Freitas, lavrei a presente ata que segue assinada pelos membros da banca examinadora. Goiânia, 11 de outubro de 2017.

Prof. Dra. Tatiana Duque Martins (UFG) /

Prof. Dr. Douglas Henrique Pereira (UFT)

Floro Wamoh In

Prof. Dr. Flávio Colmati Júnior (UFG)

AGRADECIMENTO

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por me dar forças em todos os caminhos que trilho. Em segundo lugar, à minha família que sempre me apoiou e esteve presente em cada conquista que eu realizo, em especial minha mãe Márcia Maria Miranda, meu pai José Francisco da Silva, meu irmão Rafael Miranda, minha irmã Luanna Fernanda, minha noiva Thaessa Martins.

Gostaria de agradecer também a toda equipe do LeNano, Geovany, Diericon, Lucas e Adão que me auxiliaram em todo o tempo da execução deste trabalho. Em especial gostaria de agradecer minha orientadora Tatiana Duque Martins pelo apoio e orientação.

Agradeço também a UFG e a equipe de coordenação do curso de Pósgraduação em Química, ao CNPq pela bolsa de estudos concedida a mim durante o período de realização deste mestrado.

SUMÁRIO

AGR	ADECIMENTO	6
LIST	A DE FIGURAS	
LIST	A DE TABELAS	16
LIST	A DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS	17
RESU	U MO	20
ABS	ГRACT	21
1.	INTRODUÇÃO	22
2.	SEMICONDUTORES ORGÂNICOS	25
2.1	FOTOFÍSICA MOLECULAR	27
2	2.1.1 Processos Unimoleculares	
	2.1.1.1. Luminescência	
	2.1.1.2. Processos Radiativos: Fluorescência e Fosforescência	
	2.1.1.3. Princípio de Frank–Condon.	
	2.1.1.4. Processos não radiativos	32
	2.1.1.5. Regras de Seleção	34
	2.1.1.6. Exciton Fission	35
2	2.1.2 Processos Bimoleculares	
2.2	PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO RUBRENO	
2.3	PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO MEH-PPV	41
2.4	PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DA PEROVISKITA (CH ₃ NH 42	H ₃ SnI ₃)
2.5	TÉCNICAS DE PRODUÇÃO E ANÁLISE DE FILMES FINOS .	45
2	2.5.1 Espectroscopia de fluorescência	45

	2.5.1	.1. Espectroscopia de Fluorescência Fotoestacionária	46
	2.5.2	FILMES FINOS PRODUZIDOS POR AUTOMONTAGEM	48
	2.5.3	FILMES FINOS PRODUZIDOS POR SPIN-COATING	50
3	OBJ	ETIVOS	52
4.	MA	FERIAIS E MÉTODOS	53
4	l.1 M	ATERIAIS	53
4	.2 MI	ÉTODOS	53
	4.2.1	Preparação das Soluções.	53
	4.2.2	Preparação da Perovskita de estanho (CH ₃ NH ₃ SnI ₃)	54
	4.2.3	Preparação dos substratos para deposição de filmes finos	54
	4.2.3	8.1 Filmes finos produzidos por automontagem	55
	4.2.3	3.2 Filmes finos produzidos por spin-coating	56
	4.2.4	Estudo da fotofísica	57
	4.2.4	Espectroscopias de Absorção UV- Vis	57
	4.2.4	2.2 Espectroscopias de Fluorescência Fotoestacionária	57
	4.2.5	Estudo da morfologia	58
	4.2.5	.1 Espectroscopias de Absorção no Infravermelho	58
	4.2.5	5.2 Difrações de Raio X (DRX)	58
	4.2.5	5.3 Microscopias eletrônica de varredura (MEV)	58
5	5.1 PR	EPARAÇÃO E CARACTERIZÇÃO DA PEROVSKITA	60
	5.1.1	Espectroscopia de Absorção no UV – Vis	61
	5.1.2	Espectroscopia de absorção no infravermelho	63
	5.1.3	Difração de raio-X (DRX)	64
	5.1.4	Espectros de excitação e fluorescência da Perovskita líquida	65
	5.1.5	Espectros de Excitação e Fluorescência dos Filmes Automonta	dos de
	Perovsk	cita	66
	5.1.6. N	licroscopia eletrônica de varredura (MEV)	68
	5.1.7.	Espectros de Excitação e Fluorescência dos Filmes de Perovsk	ita por
	spin-co	ating	69
	5.1.8. N	ficroscopia eletrônica de varredura (MEV)	70

5.2 DOS	ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA FOTOESTACIONÁRIA FLUORÓFOROS
5.2.	1 Espectros de excitação e fluorescência Rubreno72
5.2.	2 Espectros de excitação e fluorescência do MEH-PPV77
5.3 DO E	ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA FOTOESTACIONÁRIA STADO SÓLIDO79
5.3.	1 Óxido de Índio dopado com Estanho (ITO)79
4	5.3.1.1. Espectroscopia de absorção no UV – Vis80
4	5.3.1.2. Espectros de fluorescência e excitação do filme do ITO81
5.3.	2 Filmes de Perovskita depositados em ITO82
5 I	5.3.2.1.Espectros de fluorescência e excitação dos filmes de Perovskita em TO produzidos por Automontagem
: I	5.3.2.2. Espectros de fluorescência e excitação dos filmes de Perovskita em TO produzidos por Spin-coating
5.3.	3. Filmes de Rubreno depositados em Vidro e ITO
4	5.3.3.1. Espectroscopia de absorção no UV – Vis
t I	5.3.3.2. Espectros de fluorescência e excitação dos filmes automontados do Rubreno em vidro
t I	5.3.3.3. Espectros de fluorescência e excitação dos filmes automontados de Rubreno depositados sobre ITO92
6	5.3.3.4. Espectros de fluorescência e excitação dos filmes de Rubreno lepositados em vidro por spin-coating
4 (5.3.3.5. Espectros de fluorescência e excitação dos filmes de Rubreno lepositados em ITO por spin-coating95
5.3.	4 Filmes automontados de MEH – PPV depositados em Vidro e ITO.97
4	5.3.4.1.Espectroscopia de Absorção no UV – Vis97
5 I	5.3.4.2. Espectros de fluorescência e excitação dos filmes automontados de MEH – PPV depositados em vidro97
e N	5.3.4.3.Espectros de fluorescência e excitação dos filmes automontados de MEH - PPV depositados em ITO100
6	5.3.4.4.Espectros de fluorescência e excitação dos filmes do MEH–PPV lepositados em vidro por spin-coating
(5.3.4.5. Espectros de fluorescência e excitação dos filmes de MEH - PPV lepositados em ITO por spin-coating
5.3.	5 Filmes da composição ITO/Perovskita/Rubreno105

8.	REFERÊNCIAS126
7.	PERSPECTIVAS FURURAS125
6	CONCLUSÕES123
	5.6.3.4. Microscopia eletrônica de varredura da superfície da composição ITO/Perovskita/ MEH – PPV produzido por spin-coating
	5.3.6.3. Fluorescência e excitação da composição dos filmes produzidos por spin-coating ITO/Perovskita/ MEH – PPV
	5.3.6.2. Microscopia eletrônica de varredura da superfície da composição ITO/Perovskita/ MEH – PPV produzido por automontagem117
	5.3.6.1. Fluorescência e excitação da combinação dos filmes automontados da composição ITO/Perovskita/ MEH – PPV115
	5.3.6 Filmes da composição ITO/Perovskita/ MEH – PPV 114
	5.3.5.4. Microscopia eletrônica de varredura da superfície da composição ITO/Perovskita/Rubreno produzida por spin-coating
	5.3.5.3.Fluorescência e excitação da composição dos filmes produzidos por spin-coating ITO/Perovskita/Rubreno
	5.3.5.2. Microscopia eletrônica de varredura da superfície da composição ITO/Perovskita/Rubreno produzidas por automontagem109
	5.3.5.1. Fluorescência e excitação da composição dos filmes automontados ITO/Perovskita/Rubreno

8.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Distribuição de probabilidade eletrônica do butadieno a) orbitais σ b) Figura 2.2: Diagrama de Jablonski apresentando os processos fotofísicos mais comuns. -----30. Figura 2.3. O princípio de Franck-Condon e uma transição eletrônica que se dá verticalmente. ------31. Figura 2.4. Sistemas em que a separação internuclear dos estados eletrônicos fundamental e excitado a) correspondem ao mesmo valor de Re ; b) não correspondem; c) e d) respectivas representações de intensidade dos picos nos gráficos de excitação. ------32. Figura 2.5. Dissipação da energia por processos de desativação vibracional e conversão interna não-radiativos. -----33. Figura 2.6. Multiplicidade de spin e ocupação orbital dos estados eletrônicos excitados singletos e tripletos. -----35. Figura 2.7: Esquema de formação de dois excitons tripletos pelo processo exciton fission.-----35. Figura 2.8: Dinânima de migração de energia entre grupos equivalentes de cadeias conjugadas. -----37. Figura 2.9. Estrutura molecular do Rubreno, com os eixos de simetria. -----39. Figura 2.10: Mecanismo do transporte de cargas em sistemas fotovoltaicos sensibilizados.-----39. Figura 2.11: Estrutura molecular do polímero MEH – PPV-----41. Figura 2.12: Estrutura ideal de uma Perovskita ABX₃-----43.

Figura 2.13: As principais transições que podem ocorrer em um semicondutor46.
Figura 2.14: Esquema de um espectrofluorímetro48.
Figura 2.15: Esquema ilustrativo da técnica de produção de filmes finos pela técnica de Langmuir – Blodgett (LB)49.
Figura 2.16: Esquema ilustrativo da técnica de obtenção de filme fino pela técnica de automontagem. a) inserção do substrato verticalmente na solução com precursora b) tempo de permanência na solução (determinado experimentalmente); c) retirada do substrato; d) filme depositado no substrato49.
Figura 2.17: etapas da técnica spin-coating51.
Figura 5.1: Espectro de absorbância na região UV/Vis da Perovskita sintetizada ainda no estado líquido62.
Figura 5.2: Espectro de absorbância na região UV/Vis do filme da perovskita sintetizada.
Figura 5.3: Espectro de absorção na região do infravermelho obtido para a Perovskita sintetizada.
Figura 5.4: Difratograma de raio-x da Perovskita sintetizada64.
Figura 5.5: Espectros obtidos para a Perovskita a) excitação ($\lambda emis = 700$ nm); b) emissão ($\lambda exct. = 530$ nm). c) ambos os espectros com intensidade normalizada65.
Figura 5.6: Espectros de a) excitação ($\lambda emis = 770nm$) e b) emissão ($\lambda exc = 720nm$) obtidos para os filmes de Perovskita produzidos pela técnica de automontagem, em diferentes tempos de deposição67.
Figura 5.7: Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a fratura do filme de Perovskita automontado, depositado sobre vidro com aumentos de a) x1000, b) x3500, c) x5000 e d) x700058.
Figura 5.8: Espectros de a) excitação e b) emissão (λexct. = 720nm) de filmes de Perovskita depositado em vidro por spin-coating69.
Figura 5.9. Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a fratura do filme de Perovskita por spin coating, em regiões diferentes da amostra e com aumento de 7000 vezes71.
Figura 5.10: Espectros de excitação do Rubreno nas concentrações de 10-3 a 10-7 mol L-1 com intensidade normalizada (a) e com intensidade absoluta (b). λ emis. = 560nm72.

Figura 5.11: Espectros de emissão de fluorescência do Rubreno nas concentrações de 10-3 a 10-7mol L-1 com intensidade normalizada (a) e com intensidade absoluta (b). λ exc. = 330nm. -----73.

Figura 5.12: Espectros de emissão de fluorescência obtidos para o Rubreno nas concentrações de 10-3 a 10-7 mol L-1 com intensidade normalizada (a) e intensidade absoluta (b). λ exc. = 360nm. ----74.

Figura 5.13: Espectros de excitação do MEH - PPV nas concentrações de 10-6 a 10-10 mol L-1 com intensidade normalizada (a) e com intensidade absoluta (b). $\lambda em. =$ 555nm. -----77.

Figura 5.14: Espectros de emissão de fluorescência do MEH – PPV nas concentrações de 10 - 6 a 10-10 mol L-1 com intensidade normalizada (a) e intensidade absoluta (b). λ exc. = 470nm. -----78.

Figura 5.15: Espectro absorção no UV/Vis do ITO. -----80.

Figura 5.17: Espectros de a) excitação (λemis = 550nm) e b) emissão de fluorescência (λexct. = 360nm) obtidos para a Perovskita depositada em ITO e por automontagem. c) os espectros com intensidade normalizada. -----84.

Figura 5.18: Espectros de em a) excitação (λ emis = 770nm) e b) emissão de fluorescência (λ exct. = 725nm) obtidos para Perovskita depositados em ITO por automontagem. c) os espectros com intensidade normalizada. -----85.

Figura 5.19: Espectros de a) excitação (λ emis. = 550nm), b) emissão de fluorescência (λ exct. = 360nm) obtidos para os filmes de Perovskita depositados em ITO por spincoating. c) Os espectros com intensidade normalizada. ------86.

Figura 5.21: Espectro de absorção na região UV/Vis obtido para o filme produzido por spin-coating.-----89.

Figura 5.22: Espectros de a) excitação ($\lambda emis = 560nm$) e b) emissão de fluorescência ($\lambda exct. = 300nm$) registrado para os filmes de Rubreno, mono bi e tricamadas, produzidos por automontagem. -----90.

Figura 5.23: Espectros de fluorescência e excitação com intensidade normalizada obtidos para os filmes automontados de rubreno em a) monocamada b) bicamada e c) tricamada. -----91.

Figura 5.25: Espectros de a) excitação ($\lambda emis = 560$ nm); b) emissão de fluorescência ($\lambda exct. = 300$ nm) óbitos para os filmes de Rubreno em mono, bi e tricamadas produzidos por spin-coating. -----94.

Figura 5.26: Espectros de fluorescência e excitação com intensidade normalizada, obtidos para o filme de rubreno em monocamada, produzido por spin-coating em a) monocamada b) bicamada e c) tricamada. -----95.

Figura 5.27: Espectros de a) excitação ($\lambda emis = 550nm$), b) emissão de fluorescência ($\lambda exct. = 300$ e 360nm) obtidos para filmes de Rubreno depositados sobre ITO por spin-coating e c) os espectros com intensidade normalizada. -----96.

Figura 5.28: Espectro de Absorção na região do UV/Vis obtido para o MEH – PPV depositado em filme. -----97.

Figura 5.29: Espectros a) excitação ($\lambda emis = 550nm$), b) emissão de fluorescência ($\lambda exct. = 450nm$) obtidos para os filmes automontados de MEH – PPV em mono, bi e tricamada. -----98.

Figura 5.30: Espectros de fluorescência e emissão obtidos para os filmes automontados de MEH – PPV com intensidade normalizada em a) monocamada, b) bicamada e c) tricamada. -----99.

Figura 5.31: Espectros de a) excitação ($\lambda emis = 550$ nm), b) emissão de fluorescência ($\lambda emis = 340$, 360 e 450nm) obtidos para os filmes automontados do MEH – PPV depositados em ITO .c) Os espectros com intensidades normalizadas. -----100.

Figura 5.32: Espectros de a) excitação ($\lambda emis = 550nm$), b) emissão de fluorescência ($\lambda exct. = 450nm$) obtidos para os filmes de MEH – PPV em mono, bi e tricamada, produzidos por spin-coating. -----102.

Figura 5.33: Espectros de excitação e de fluorescênciancom intensidades normalizadas e obtidos para os filmes de MEH – PPV produzidos por spin-coating em a) monocamada, b) bicamada e c) tricamada. -----103.

Figura 5.34: Espectros de a) excitação ($\lambda emis = 550 nm$), b) emissão de fluorescência ($\lambda exct. = 360 e 450 nm$) obtidos para os filmes de MEH-PPV depositados em ITO por spin-coating. c) os espectros com intensidade normalizada. -----104.

Figura 5.35: Esquema da configuração da camada ativa contendo Rubreno, Perovskita sobre o eletrodo de ITO. -----105.

Figura 5.36: Espectros de a) excitação ($\lambda emis = 550$ nm), b) emissão de fluorescência ($\lambda exct. = 300$ e 360nm) obtidos para filmes automontados de Rubreno depositado sobre Perovskita depositada sobre ITO. c) Espectros normalizados. -----107.

Figura 5.37: Espectros de a) excitação ($\lambda emis = 770 nm$), b) emissão de fluorescência ($\lambda exct. = 725 nm$) obtidos para filmes automontados de Rubreno e Perovskita depositados sobre ITO. c) Espectros normalizados. -----108.

Figura 5.38: Microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme automontado da combinação ITO/Perovskita/Rubreno com magnificações de a) x60, b) x500, c) x5000 e d) x5000. -----110.

Figura 5.39: Espectros de a) excitação ($\lambda emis = 550nm$), b) emissão ($\lambda exct. = 300nm$), c) emissão ($\lambda exct. = 360nm$) obtidos para o de filme de Rubreno depositado em ITO + Perovskita por spin-coating. d) Espectros com intensidades normalizadas.

Figura 5.40: Espectros de a) excitação ($\lambda emis = 750nm$), b) emissão de fluorescênciua ($\lambda exct. = 725nm$) obtidos para o filme de Rubreno e Perovskita depositados sobre ITO por spin-coating. c) Espectros normalizados. -----112.

Figura 5.41: Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da superfície do filme da composição ITO/Perovskita/Rubreno produzidos por spin-coating com magnificações de a) x60, b) x500 e c) x5000. -----113.

Figura 5.42: Esquema da composição ITO/Perovskita/ MEH – PPV produzida por automontagem. -----114.

Figura 5.43: Espectros de a) excitação (λemis = 550nm), b) emissão de fluorescência (λexct. = 300 e 360nm) obtidos para a composição ITO/Perovskita/ MEH – PPV. c) Espectros com intensidades normalizadas. -----115.

Figura 5.44: Espectros de a) excitação ($\lambda emis = 770 nm$), b) emissão de fluorescência ($\lambda exct. = 725 nm$) da composição ITO/Perovskita/ MEH – PPV. c) Espectros com intensidades normalizadas. -----116.

Figura 5.45: Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) do filme automontado da composição ITO/Perovskita/MEH-PPV com magnificações de a) x60, b) x500, c) x3000 e d) x5000. -----118.

Figura 5.47: Espectros de a) excitação ($\lambda emis = 750 nm$), b) emissão de fluorescência ($\lambda exct. = 725 nm$) obtidos para a composição ITO/Perovskita/ MEH – PPV produzidos por spin-coating. c) espectros com intensidades normalizadas. ------120.

Figura 5.48: Micrografias eletrônicas de varredura da superfície do filme da composição ITO/Perovskita/MEH-PPV produzida por spin-coating com magnificações de a) x60, b) x500, c) x5000 e d) x5000 (outra região amostral). --122.

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: Razão de intensidades I 566/I 600 para as soluções de Rubreno em concentrações distintas. -----76.

Tabela 5.2: Razão de intensidades I 566/I 380 para as soluções de Rubreno em concentrações distintas. -----77.

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

Р	Parte doadora de elétrons em um sistema fotovoltaico	
Ν	Parte receptora de elétrons em um sistema fotovoltaico	
Ψ Schrödinger	letra grega Psi, símbolo representativo da equação de onda de	
n	número quântico principal	
l	número quântico secundário	
ml	número quântico magnético	
ms	número quântico de spin	
sp ²	organização molecular de átomo de carbono ligado a dois hidrogênios	
MEH-PPV	Poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenovinileno]	
PPV	polifenilenovinileno	
Bandgap	diferença de energia entre os orbitais moleculares HOMO e LUMO	
σ	orbital molecular sigma	
π	orbital molecular pi	
π*	orbital molecular pi ante ligante	
n	segmento de conjugação de um polímero	
НОМО	Highest Occupied Molecular Orbital	
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	
Еπ-π*	diferença de energia entre os orbitais moleculares HOMO e LUMO	

V	estado eletrônico vibracional
IC	Conversão interna
ISC	Cruzamento Inter sistema
Μ	Multiplicidade de spin
Re	Separação internuclear
ψ'	função de onda do estado excitado
ψ"	função de onda do estado fundamental
μ	operador do momento dipolar elétrico de transição
J	soma dos números quanticos l e ms
S	estado singleto
Т	estado tripleto
S_0	estado eletrônico fundamental singleto
\mathbf{S}_1	primeiro estado eletrônico excitado singleto
Sn	estados eletrônicos excitados singleto
T_1	primeiro estado eletrônico excitado tripleto
Tn	estados eletrônicos excitados tripletos
S*	estado eletrônico singleto excitado
D*	molécula doadora eletronicamente excitada
А	molécula receptora no estado fundamental
Ro	raio crítico de Forster
R	raio de interação
Hops	saltos de excitons de uma molécula a outra
Å	angström, medida de raio atômico
Ea	energia de ativação

nan

T temperatuda

 Δe diferença entre as energias dos estados fundamentais das duas partículas

1	• •	• ~
IP	eneriga de r	eorganizacao
110	enerigu de i	congunização

- DSC Dye Sensitized Solar Cell
- Voc tensão de circuito aberto
- J_{SC} tensão de curto circuito
- OLED Organic Light Emithing Diode
- HSCs Células solares Híbridas
- ABX₃ formula geral de uma Perovskita
- A íon de coordenação 12 de menor valência em uma Perovskita
- B metal de coordenação 6 de maior valência em uma Perovskita
- X anion emu ma Perovskita
- PCE power conversion efficiencies
- X-B-X ligação do metal com os ânions em uma Perovskita
- LB técnica de Langmuir Blodgett

RESUMO

Moléculas e polímeros orgânicos semicondutores têm sido largamente estudados por apresentarem propriedades morfológicas e eletroluminescentes que contribuem, em especial, para o desenvolvimento de novos sistemas fotovoltaicos. Dentre as propriedades mais promissoras para essa aplicação estão a alta eficiência na produção de portadores de cargas, boa condutividade, facilidade de manipulação e sínteses de baixo custo, portanto conhecer a capacidade das camadas ativas para produção de portadores de cargas e a forma como eles operam num dispositivo, é essencial para determinar a aplicação e as vantagens que um material pode trazer aos sistemas fotovoltaicos. Neste trabalho objetivou-se determinar as características fotofísicas e morfológicas da combinação de um polímero eletroluminescente o MEH-PPV (Poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenovinileno]), uma molécula orgânica eletroluminescente, o Rubreno (5,6,11,12 – tretafenilnaftaceno) e um semicondutor de Perovskita híbrida (CH₃NH₃SnI Cl₂ e CH₃NH₃SnI₂_Cl) para que, ao serem depositados como filmes finos sobre o ânodo de ITO (Óxido de Índio dopado com Estanho), tenham suas novas características estudadas e a combinação possa ser proposta como camada ativa para produção de células solares híbridas baseadas em perovskita. Com base na avaliação da fotofísica dos materiais isolados e em solução, filmes finos layer-by-layer foram preparados por duas técnicas, auto-montagem e spin-coating, onde suas características morfológicas e fotofísicas foram avaliadas. As propriedades da camada ativa composta pela combinação dos componentes foram avaliadas e os resultados mais promissores foram obtidos para a composição de perovskita contendo MEH_PPV, depositado em monocamada pela técnica de spincoating.

Palavras chaves: Camada ativa, fluorescência, Rubreno, MEH-PPV, Perovskita.

ABSTRACT

Organic semiconductor molecules and polymers have been widely studied because they have morphological and electroluminescent properties that contribute in particular to the development of new photovoltaic systems. Among the most promising properties for this application are the high efficiency in the production of load carriers, good conductivity, ease of manipulation and low cost syntheses, therefore to know the capacity of the active layers for the production of load carriers and the way they operate in a device, is essential to determine the application and the advantages that a material can bring to the photovoltaic systems. In this work we aimed to determine the photophysical and morphological characteristics of the combination of an electroluminescent polymer MEH-PPV (Poly [2-methoxy-5- (2ethylhexyloxy) -1,4-phenylenevinylene]), an organic electroluminescent molecule, Rubene (5,6,11,12-tretaphenylnaphthacene) and a hybrid Perovskite semiconductor (CH₃NH₃SnI_Cl₂ and CH₃NH₃SnI₂_Cl), which, when deposited as thin films on the anode of ITO (Tin-doped Indium Oxide), have their new characteristics studied and the combination can be proposed as an active layer for the production of hybrid solar cells based on perovskite. Based on the evaluation of the photophysics of the isolated materials and in solution, thin films layer-by-layer were prepared by two techniques, self-assembly and spin-coating, where their morphological and photophysical characteristics were evaluated. The properties of the active layer composed of the combination of the components were evaluated and the most promising results were obtained for the perovskite composition containing MEH_PPV deposited in a monolayer by the spin-coating technique.

Key words: Active layer, fluorescence, Rubreno, MEH-PPV, Perovskite.

1. INTRODUÇÃO

O aproveitamento da energia solar para a produção de eletricidade baseia-se fundamentalmente na utilização de materiais semicondutores que permitem a transformação direta da radiação solar em energia elétrica de acordo com o efeito fotovoltaico.

Este processo foi relatado por Edmond Becquerel em 1839 e consiste no aparecimento de uma diferença de potencial nas extremidades de um material semicondutor pela absorção da luz solar. Se a junção p-n, em que, a camada P é a portadora de cargas positivas e a camada N a portadora de cargas negativas, for exposta a energia maior ou igual ao gap (diferença de energia entre a camada de valência e a de condução) será formado um par elétron buraco, uma vez formado o par, na condição de campo elétrico diferente de zero, esses elétrons excitados serão acelerados gerando uma corrente através da junção, por fim, se a junção estiver ligada por um sistema externo formara uma corrente elétrica^[1].

A tecnologia de células solares teve seu início na década de 50 com a produção do primeiro sistema fotovoltaico usando uma junção p-n de silício dopado com doadores e receptores de carga. Em suma, antes da atual busca por novos processos de geração de energia limpa, a tecnologia de células solares já apresentava potencialidade no campo de geração de energia elétrica. Inicialmente seu uso foi restrito para fornecimento de energia para satélites e veículos espaciais na década de 60 e 70 e só depois que teve início sua aplicação terrestre. Atualmente essa tecnologia conta com o desenvolvimento e estudo de novos semicondutores que tendem a unir alta eficiência de conversão de energia e baixo custo de produção^[2].

A condutividade elétrica dos materiais semicondutores se situa entre as dos metais que são bons condutores e as dos isoladores, mal condutores. Uma das características importantes dos semicondutores é que eles possuem uma banda de valência totalmente preenchida por elétrons e uma banda de condução vazia, o *bandgap*, então, é a energia necessária para a promoção desses elétrons da camada de valência para a cama de condução gerando um éxciton^[1].

A estrutura de formação da junção elétron – buraco é chamado de éxciton. O éxciton como um todo é capaz de transportar energia, mas não possui carga elétrica líquida, e devido as cargas opostas do elétron e da lacuna se anularem sua detecção se torna uma tarefa difícil. A recombinação do par elétron lacuna, restaurando a configuração original do átomo, faz com que o éxciton desapareça, tendo sua energia transformada em fóton, ou transferida para um átomo vizinho gerando outro éxciton neste.

A energia necessária do *bandgap* de um semicondutor para a produção de um éxciton está relacionada as energias dos orbitais e essa energia, pela mecânica quântica, pode ser calculada resolvendo a equação de onda de Schrödinger Ψ , uma vez que esta possui todas as informações associadas à partícula em cada estado de energia possível. A partir da resolução dessas equações conseguimos obter os orbitais atômicos, através dos números quânticos, em que, as funções radiais determinam o número quântico principal "*n*", e as funções angulares são utilizadas para determinar as orientações dos orbitais obtendo os números quânticos "*l*" e "*ml*". A função de onda referente a um orbital é determinada por combinações da função radial pela função angular. Por último temos o número quântico de spin (ms) que nos dá dados sobre a formação de estados singletos e tripletos, importantes para o estudo de semicondutores^[3].

As células solares no contexto comercial são em sua grande maioria fabricadas com semicondutores inorgânicos de silício monocristalino de primeira geração. O principal problema desta geração de células solares está no alto custo de fabricação, fazendo com que o estudo de novos materiais capazes de produzir energia elétrica pela absorção da energia solar é ainda um ramo crescente de pesquisa. Esta constante busca de novas tecnologias para sistemas fotovoltaicos está diretamente relacionada ao fator eficiência/custo de produção fazendo com que tenhamos hoje células fabricadas com diversos tipos de matérias semicondutores diferentes^[4].

Dentre estas novas tecnologias temos os ramos das células de terceira geração que trabalham diretamente com semicondutores orgânicos. Estes semicondutores compreendem desde moléculas orgânicas a polímeros conjugados que apresentem características eletrônicas. O fator responsável por dar características eletrônicas a estes semicondutores é a conjugação desses materiais que pode ser entendido como a alternância de ligações simples e ligações duplas (hibridização sp²) dos átomos de carbono (C) desses semicondutores orgânicos, permitindo assim o transporte de energia por essas conjugações^[5].

Os primeiros estudos referentes a semicondutores orgânicos se deram na década de 60 e desde então tem sido largamente estudado por apresentarem potencial de produção de células solares orgânicas capazes de superar e substituir a atual tecnologia de produção de células solares de silício, por apresentarem alto níveis de eficiência e baixo custo de produção, além da facilidade de deposição em materiais flexíveis, como PET, capazes de serem projetos para utilização na construção civil, que tornam ainda mais atrativos do ponto de vista comercial^[6].

Células solares a base de Perovskitas híbridas apareceram no contexto dos sistemas fotovoltaicos em 2009 e recentemente obtiveram resultados de eficiência acima de 20% ^[4] fazendo com que este seja um material com ainda muita potencialidade para estudos. Outro material semicondutor com potencial para produção de células solares é o Rubreno, molécula orgânica derivada do tetraceno, já utilizado como material doador de elétrons trabalhando como sensitizador, também tem sido relatado a potencialidade de formação de estados tripeltos pelo fenômeno de conversão interna denominado éxciton fission ^[9]. Foi estudado também um polímero conjugado o MEH-PPV, uma derivação do PPV já utilizado como aceitador de buracos e eficiente transportador de cargas, que também tem se observado o fenômeno éxciton fission, fenômeno este que pode vir a ser característica impar para a produção de células solares^[7].

A utilização de perovskita híbridas por ser um material versátil de trabalho (transportador tanto de buracos como elétrons) aliado com outros semicondutores orgânicos como Rubreno e o MEH-PPV apresentam alto potencial de produção de sistemas fotovoltaicos de alta eficiência, fazendo com que o estudo das características físico – químicas e fotofísicas desses semicondutores seja fator importante na produção de novas tecnologias para células solares.

2. SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

Os primeiros trabalhos que apresentaram estudos sobre as propriedades eletroluminescentes de moléculas orgânicas são datados de 1963 e relatam a descoberta da eletroluminescência em cristais de antraceno por Pope et al., (1963)^[8] fazendo com que se despertasse o interesse por cristais moleculares que apresentassem atividades eletrônicas e semicondutoras.

No entanto, esses cristais semicondutores, embora apresentassem as propriedades de transporte de cargas e emissão de luz decorrentes de fenômenos eletroluminescentes, que até então eram somente estudas em semicondutores inorgânicos, demonstravam algumas desvantagens de processamento, tais como elevada tensão de operação, baixa mobilidade eletrônica, frágeis propriedades mecânicas entre outros^[10] e o interesse por esses materiais diminuiu. Já na década de 70 a descoberta de polímeros condutores intensificou novamente os estudos relacionados a semicondutores orgânicos^[11].

De maneira geral, semicondutores podem ser divididos em duas classes principais, moléculas orgânicas e polímeros conjugados, que sejam constituídos fundamentalmente por átomos de carbono (C) e hidrogênio (H), contando também com átomos de oxigênio (O) e nitrogênio (N) ligados à cadeia principal. Suas características eletrônicas são provenientes das conjugações existentes entre os orbitais do tipo p dos átomos de C adjacentes que compõem sua estrutura. Essa constituição é obtida pela alternância de ligações simples " σ ", entre átomos de C, e duplas na cadeia principal da molécula. De maneira geral, os átomos de C destas cadeias são unidos por ligações simples fortes e os elétrons do orbital p_z se superpõem em um plano perpendicular ao da cadeia, gerando orbitais " π " preenchidos e " π *" vazios, que são responsáveis pela mobilidade eletrônica, como ilustra a Figura 2.1^[12].



Figura 2.1: Distribuição de probabilidade eletrônica do butadieno a) orbitais σ b) orbitais π . Adaptado de [5].

No estudo de polímeros conjugados é conveniente a definição do comprimento de conjugação desses materiais, uma vez que o comprimento desse segmento está diretamente ligado à energia do elétron nele presente (grau de delocalização) e, consequentemente, à diferença de energia entre os orbitais de valência e de condução do material, processo que se assemelha ao elétron em um poço de potencial quântico. O conceito de comprimento de conjugação "n" é definido como o número de repetições de ligações simples e duplas alternadas presentes na cadeia principal da molécula. Em polímeros conjugados o comprimento efetivo de conjugação é dado por um valor médio obtido por seleção aleatória de um segmento de moléculas com tamanhos diferentes de conjugação^[13].

A delocalização de um elétron em um segmento de conjugação é diretamente proporcional ao grau de conjugação da molécula e inversamente proporcional à energia do *bangap* entre o HOMO e LUMO. Portanto, uma variação significante do tamanho da conjugação de um segmento resulta, na prática, em um deslocamento do espectro de absorção^[14]. A presença de defeitos na cadeia principal por torções conformacionais, sítios oxidados, presença de grupos carbonilas, ligações alifáticas entre outros são também fatores que influenciam o comprimento efetivo das moléculas.

De acordo com o teorema de Peirels (1995) ^[15], bandas proibidas surgem da dimerização da cadeia polimérica, que leva ao aparecimento de uma diferença energética quantizada entre os orbitais moleculares $\pi \in \pi^*$, denominado de *gap* ou *bandgap*. O valor *do gap* do π - π^* equivale à diferença de energia entre banda de valência π denominada HOMO ("Highest Occupied Molecular Orbital") e que representa o orbital preenchido de mais alta energia e a banda de condução π^* , conhecida como LUMO ("Lowest Unoccupied Molecular

Orbital") e que representa o orbital desocupado de mais baixa energia. O processo de excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução pela absorção de energia luminosa cria um estado excitado na molécula, que dá origem aos pares elétrons – buraco, semelhantes ao observados em semicondutores inorgânicos, que também são denominados de excitons^[16].

Em um sistema fotovoltaico orgânico, quando um elétron é excitado a uma camada mais externa, ocorre a formação do éxciton que rapidamente se recombinará com o buraco a ele relacionado, gerando excitons de curta vida, a menos que algum processo faça com que essas cargas se separem. Isso ocorre devido à forte ligação entre o elétron e o buraco na molécula orgânica. Com isso, excitons de moléculas orgânicas e polímeros conjugados se tornam muito mais estáveis como estados excitados móveis do que duas partículas separadas, processo que também é observado em semicondutores inorgânicos ^[17].

Os principais fatores que diferem semicondutores orgânicos de inorgânicos estão relacionados à dificuldade de formação de pares polarônicos, processo de distorção da rede local que uma carga elétrica inserida em uma molécula orgânica produz, visto que a distorção se move junto com a carga e está relacionado a velocidade do transporte de carga. Quando compara-se a eficiência dos semicondutores orgânicos aos inorgânicos, vemos primeiramente uma menor resposta para estes primeiros semicondutores, decorrentes do fato destes materiais serem baseados principalmente em interações biomoleculares predominantemente de Van der Waals, que são ligações mais fracas que as observadas em cristais inorgânicos. Além disso, o baixo grau de cristalinidade, resultado do crescimento desordenado de moléculas orgânicas grandes e polímeros conjugados, acaba por dificultar os processos de transporte e recombinação de cargas gerando baixa mobilidade de portadores de carga. Formam-se, então, estados eletrônicos monomoleculares, que precisam ser melhor caracterizados para que os fenômenos relacionados a semicondutores orgânicos sejam aproveitados para a otimização dos processos de formação e transporte de carga em dispositivos^[14].

2.1 FOTOFÍSICA MOLECULAR

Fotofísica molécular é o estudo dos processos referentes à interação da luz com materiais orgânicos e inorgânicos, compreendendo os fenômenos radiativos e não radiativos

de ativação e desativação dos estados excitados. Em relação a moléculas orgânicas, os processos fotofísicos são divididos em unimoleculares e bimoleculares^[16].

2.1.1 Processos Unimoleculares

2.1.1.1. Luminescência

Luminescência refere-se aos processos de emissão de fótons na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, a partir da excitação de um elétron pela absorção de um fóton levando-o a um estado eletrônico excitado. O termo luminescência foi apresentada pelo cientista Eíhard Wiedemann em 1888, que foi usado para descrever todos os fenômenos referentes aos processos que envolvessem a interação da luz com a matéria e que não apresentassem necessariamente elevação de temperatura (incandescência). Sendo assim, luminescência era denominado como *luz fria*, tendo seus vários tipos de processos classificados de acordo com o modo de excitação de cada um ^[18, 19]. As principais fontes de luminescência estão apresentadas na Tabela 2.1.

Tipo de luminescência	Modos de excitação
Biolumiscência	Reação Química em seres vivos
	(processos biológicos)
Catodolumiscência	Feixe de elétrons de alta energia
Eletrolumiscência	Campo elétrico
Fotoluminescência	Absorção de Luz (fótons)
(Fluorescência e Fosforescência)	
Quimiluminescência	Reações químicas (ex. oxirredução)
Radioluminescência	Radiação ionizante (raios – X, α, β, γ)
Termolumiscência	Estimulação térmica

Tabela 2.1. Tipos de processos luminescentes.

A fotoluminescência, que compreende os fenômenos de fluorescência e fosforescência, ocorrem quando a absorção de fótons, geralmente na região do ultravioleta, resulta na emissão na região do visível, referentes ao decaimento do elétron excitado para

seu estado eletrônico fundamental, tendo o fóton de excitação menor comprimento de onda (maior energia) do que o irradiado pela molécula.

Fluorescência corresponde ao processo de decaimento radiativo de um estado eletrônico excitado (S₁) para o estado eletrônico fundamental (S₀) de mesma multiplicidade de spin, correspondendo a uma transição permitida por spin e apresentando menores tempos de vida na ordem de 10^{-8} s. Fosforescência refere-se ao decaimento radiativo proibido entre estados eletrônicos de multiplicidade de spin diferentes, sendo este processo possível devido à relaxação de regras de seleção, que serão melhor explicadas mais a frente, neste trabalho^[20]. A fosforescência, por ser um processo proibido por multiplicidade de spin, ocorre com tempos de vida longos, chegando a ordem de segundos a minutos.

A luminescência trata-se, então, de um fenômeno físico largamente utilizado como parâmetro de investigação, capaz de dar informação sobre estrutura e dinâmica da matéria, que também são denominadas propriedades fotofísicas. Características fotolumiscentes específicas de uma molécula, quando esta interage com a luz e com o meio, fornecem informações espaciais e temporais sobre os estados eletrônicos envolvidos nas transições ^[21].

2.1.1.2. Processos Radiativos: Fluorescência e Fosforescência

Na absorção de um fóton por uma molécula, que apresente energia suficiente para excitar um elétron do seu estado eletrônico fundamental (S₀) para um estado eletrônico de maior energia S_n (n = 1, 2, ..., n), observa-se o fenômeno de transição eletrônica entre estados. Cada estado eletrônico é acompanhado por estados vibracionais (v = 0, 1, 2, ...) que envolvem energias bem menores que a requerida para a mudança de estado eletrônico^[22].

Durante a desativação do estado excitado, se houver a emissão de um fóton, trata-se de um processo radiativo, fluorescência ou fosforescência, mas quando a liberação da energia envolve a emissão de calor, observa-se a ocorrência de um decaimento não-radiativo que se dá por processos conhecidos como conversão interna (IC) se ocorrer entre dois estados eletrônicos diferentes, caracterizando-se por liberação de calor, ou relaxação vibracional, se não envolver mudança de estado eletrônico^[23].

Os elétrons excitados a um estado eletrônico de maior energia possuem tempos de vida muito curtos da ordem de 10^{-14} a 10^{-11} s, que relaxam rapidamente até alcançarem o menor nível vibracional do estado excitado (S₁, v=0). Neste ponto, na situação em que a desativação por processo radiativo for mais rápida em relação ao tempo de vida do que os processos não-radiativos, observa-se a fluorescência ^[22, 23].

Após a excitação de um elétron, este ao sofrer relaxação até o nível vibracional de menor energia de um mesmo estado eletrônico, ainda há a probabilidade de ocorrer um processo de cruzamento intersistema (ISC) em que observa-se transições entre níveis eletrônicos de multiplicidade de spin diferentes, sem perda de energia, sendo, portanto, um processo isoenergético. O estado tripleto apresenta energia menor que um estado singleto, por não conter elétrons emparelhados. Por se tratar de um estado de multiplicidade de spin diferente do estado eletrônico fundamental, a transição radiativa entre esses dois níveis é proibida e, como consequência, o tempo de vida do estado tripleto é consideravelmente mais longo e seu decaimento radiativo (fosforescência) só é permito devido a perturbações na simetria e modificações dos números quânticos no acoplamento spin-órbita, relaxando o sistema, permitindo, assim, seu decaimento^[22].

Estas transições em moléculas orgânicas e/ou polímeros ocorrem, em geral a partir da excitação de elétrons presentes nas ligações duplas conjugadas destes materiais. Os processos de absorção e emissão são apresentados no digrama de Jablonski de níveis de energias da Figura 2.2.



Figura 2.2: Diagrama de Jablonski apresentando os processos fotofísicos mais comuns. Adaptado de [19].

2.1.1.3. Princípio de Frank–Condon.

Os movimentos dos elétrons em torno de seu núcleo ocorrem em velocidades superiores aos movimentos dos núcleos, permitindo se considerar, por aproximação, que os núcleos são estacionários em relação aos elétrons. Dessa maneira, é razoável desprezar o movimento roto-vibracional das moléculas, uma vez que os elétrons se ajustam instantaneamente à posição do núcleo. Essa é a aproximação de Born – Oppenheimer^[24].

Analogamente, em transições eletrônicas, o princípio de Franck – Condon considera que o núcleo permanece estacionário durante uma transição eletrônica, uma vez que todo o processo de absorção e emissão de um fóton por uma molécula ocorre em aproximadamente 10^{-15} s, consideravelmente mais rápido que o tempo para um rearranjo conformacional da estrutura núcleo – elétron (10^{-13} s), tempo de rearranjo conformacional^[25]. Neste contexto observa-se ainda que o processo de absorção ocorre entre um estado vibracional do estado eletrônico fundamental para um estado vibracional de maior energia que mais se assemelhe ao estado de partida, de forma a minimizar a alteração na função de onda, preservando o estado dinâmico como observado na Figura 2.3.



Distância Internuclear

Figura 2.3. O princípio de Franck-Condon e uma transição eletrônica que se dá verticalmente.

Pela Figura 2.3, observa –se que a curva de potencial superior apresenta é deslocada porque a excitação introduz caráter antiestacionário ao sistema, aumentando o comprimento da ligação de equilíbrio. A transição eletrônica ocorre quando o comprimento de equilíbrio do estado eletrônico de menor energia é igual a separação internuclear "*Re*", isto na condição

do núcleo estar estacionário e a separação internuclear e os movimentos da molécula estejam conservados durante a transição, com isto a transição termina quando uma linha vertical cruza com a curva de energia potencial superior ^[25].

Com relação à intensidade da transição eletrônica, a banda de absorção depende diretamente do momento de transição. Isso significa que a intensidade da absorção será alta se a separação internuclear entre estados prováveis da molécula for próxima à separação de equilíbrio. A probabilidade dessa ocorrência é dada pelo quadrado da função de onda vibracional do sistema. Para uma transição do nível vibracional 0, a molécula deve possuir um estado excitado, que o mínimo na separação internuclear correspondente a "*Re*", a transição então apresentará uma banda no espectro intensa. Como mostrado na Figura 4, em uma situação em que os estados eletrônicos fundamental e excitado possuam a mesma separação internuclear, a transição mais provável e de maior intensidade será entre os estados vibracionais v=0 de cada um dos estados eletrônicos envolvidos na transição. É a chamada transição $(0,0)^{[21]}$.



Figura 2.4. Sistemas em que a separação internuclear dos estados eletrônicos fundamental e excitado a) correspondem ao mesmo valor de R_e ; b) não correspondem; c) e d) respectivas representações de intensidade dos picos nos gráficos de excitação. Adaptado de [19].

2.1.1.4. Processos não radiativos

Como já mencionado, a absorção eletrônica eleva elétrons para estados eletrônicos superiores de maiores energias (excitação) sendo possível acessar (dependendo da eneriga)

vários estados vibracionais deste estado excitado. A transição do elétron de um nível vibracional de maior energia para um de menor, por processos de conversão interna (IC), se da por transições não-radiativas. Moléculas em solução perdem energia por colisões moleculares sendo sua energia também absorvida pela interação com o solvente. O tempo de dissipação da energia por um desses processos não-radiativos é da ordem de 10^{-10} s, enquanto o tempo de vida de um elétron em um estado vibracional é da ordem de 10^{-13} s, indicando que durante o processo de dissipação da energia nos níveis vibracionais muitas vibrações (interações e colisões) ocorrem^[21, 26].

Para moléculas poliatômicas, a energia potencial é função de todas as cordenadas para cada estado eletrônico e a superfície dos diferentes estados eletrônicos podem se cruzar, gerando situações favoráveis para combinações que levam a processos de desativação vibrônica não-radiativos e conversões internas de maiores velocidades que os processos radiativos, levando o elétron a seu estado eletrônico fundamental antes que ocorra o processo de emissão, como demonstrado na Figura 2.5.



Comprimento de onda

Figura 2.5. Dissipação da energia por processos de desativação vibracional e conversão interna não-radiativos. Adaptado de [26].

O processo de cruzamento ou aproximação das superfícieis das curvas de energia potencial permite processos isoenergéticos de conversão entre estados eletrônicso excitados, dando orgiem a uma configuração de um estado eletrônico diferente. Isso facilita o processo de conversão interna, uma vez que, no ponto de cruzamento as energias potenciais dos dois estados eletrônicos são iguais e a enregia cinética vibracional da molécula é zero em um dos dois estados^[26].

2.1.1.5. Regras de Seleção

Recordando, a excitação de um elétron promove uma transição internuclear que é caracterizada pelo surgimento de um momento dipolar de transição eletrônica *Re* que, por se tratar de um dipolo de transição, existe apenas enquanto durar sua transição e é dado pela equação:

$$\operatorname{Re} = \int \psi'^* \mu \psi'' d\tau \tag{1}$$

Onde ψ' representa a função de onda do estado eletrônico excitado e ψ'' a função do estado eletrônico fundamental e μ o operador do momento dipolar elétrico da transição. Em uma transição eletrônica, a energia absorvida pela molécula dá origem a uma redistribuição eletrônica, que pode ser entendida como o surgimento do momento dipolar do estado excitado, em que μ é independente do dipolo permanente dos estados eletrônicos fundamental e excitado e a probabilidade de uma transição é dada pelo quadrado de *Re*. Este deve apresentar valor diferente de 0, em que 1 significa máxima probabilidade de transição, em outras palavras, transição totalmente permitida. Por outro lado, quando uma transição é são responsáveis por determinarem quais transições são permitidas e quais são proibidas^[27].

Neste contexto, a multiplicidade de spin do estado eletrônico de uma molécula é fator determinante na caraterização de um transição eletrônica e é dada pela equação:

$$S = 2J + 1 \tag{2}$$

Em que J é a soma dos números quânticos L e S (acoplamento spin-órbita) dos elétrons da molécula. Em uma situação em que não haja elétrons deseparelhados J é igual a zero e a multiplicidade de spin será 1, equivalendo ao estado singleto (S). O estado fundamental é representado por S₀ e os estados singletos excitados, por S₁, S₂, --- Sn.

Em uma molécula, após a absorção de um fóton, o elétron pode ter sua orientação mantida ou mudada durante a transição. Quando a orientação é mantida o elétron que é promovido para um orbital mais energético conserva seu spin ($S = +1/2 \downarrow - 1/2 \uparrow = 0$), resultando em um J = 0, já que a soma dos spins continua sendo 0. Quando ocorre a mudança de orientação, o elétron sofre uma variação no seu dipolo elétrico de transição e assume spins

diferentes (S= $-1/2\uparrow - 1/2\uparrow$ ou $+1/2\downarrow +1/2\downarrow = 1$). Neste caso, J = 1 e a multiplicidade de spin será igual a 3, resultando nos estados tripletos (T₁, T₂, ..., Tn)^[21]. Os estados eletrônicos singletos e tripletos estão ilustrados na Figura 2.6.



Figura 2.6. Multiplicidade de spin e ocupação orbital dos estados eletrônicos excitados singletos e tripletos.

2.1.1.6. Exciton Fission

O Processo Singlet exciton fission ou exciton fission ou ainda singlet fission, como é encontrado nos trabalhos científicos, é um processo em que um material, ao ser irradiado gera um exciton singleto e esse, por sua vez, em seu decaimento se divide em dois excitons tripletos de menor energia, como mostra a Figura 2.7. O produto dos spins dos dois tripletos é igual a zero, com isso o éxciton fission mantem a conservação do spin fazendo com que esse fenômeno se apresente como um meio mais rápido de formação de tripletos por processo de cruzamento intersistemas^[28].



Figura 2.7: Esquema de formação de dois excitons tripletos pelo processo exciton fission.

Esse fenômeno é caracterizado pela dissociação de um exciton singleto de alta energia para resultar em um par de tripletos, cujo momento de dipolo dos elétrons é acoplado a um estado eletrônico singleto total e em que o momento angular total permanece nulo. Além da conversão de energia nesse processo, deve-se considerar requisitos de simetria orbital para determinar a probabilidade de um estado S* de alta energia em se decompor em dois estados tripletos, em vez de desativarem por processos de relaxação não-radiativa, fator principal de competição com o fenômeno exciton fission por serem processos ultrarrápidos. Além desses fatores, há a necessidade de uma distorção local da cadeia conjugada favorável à formação do par de tripletos^[29]. Este processo tem sido estudado em compostos orgânicos e ainda há necessidade de caracterizar experimentalmente sua ocorrência em polímeros orgânicos.

2.1.2 Processos Bimoleculares

Para o que se destina este trabalho, é importante considerar a ocorrência de processos de desativação de estados eletrônicos excitados que ocorram envolvendo mais que uma molécula, como os processos de transferência de energia e carga e, portanto, a formação de complexos de carga. Esses são os processos chamados bimoleculares e são muito importantes em sistemas poliméricos e moléculas orgânicas.

O processo de transferência de energia de uma molécula doadora eletronicamente excitada (D*) para uma molécula receptora (A) no estado eletrônico fundamental, pode ocorrer de forma radiativa, em que o fóton emitido pela molécula doadora é captado pela receptora, ou por mecanismo não-radiativo, baseando-se em interações dipolo – dipolo, como as que ocorrem nos processos de migração de energia ou transferência do tipo Forster^[6, 30]. O mecanismo de transferência ou migração de energia pode ser descrito como:

$$D^* + A \to D + A^* \tag{3}$$

Na equação (3), D* é a molécula doadora inicialemnte excitada e A é a molécula receptora. Essa transferência pode se estender da molécula receptora para outro grupo equivalente a A, de forma sequencial, resultando em uma migração de energia sobre uma grande quantidade de grupos equivalentes, conforme ilustrado na Figura 2.8^[31].


Migração de energia entre segmentos conjugados

Figura 2.8: Dinânima de migração de energia entre grupos equivalentes de cadeias conjugadas.

A interação dipolo – dipolo (raio de interação <10 nm) entre doador e receptor é a responsável pela transferência ressonante do tipo Forster, e uma vez que seja verificada a superposição entre os espectros de emissão de uma molécula doadora com o espectro de absorção de uma molécula receptora, o processo de transferência ocorre de forma rápida e de longo alcance, sem a emissão de fótons. A taxa de transferência de energia pode ser escrita ainda como:

$$\eta_{TE} = \frac{1}{1 + \left(\frac{R}{R_0}\right)^6} \tag{4}$$

Onde R_0 corresponde ao raio crítico de Forster, que é a distância em que a probabilidade de transferência se iguala à probabilidade de decaimento da fluorescência do material (normalmente R_0 esta entre 5 e 10 nm, quando a transferência energética está próxima a 100 %)^[5].

No transporte de carga podem ainda ocorrer saltos (hops) da energia do estado eletrônico excitado de uma molécula para outra, com conservação de spin e de energia, sendo classificados como excitons de Frenkel (raio molecular de aproximadamente < 5 Å). O transporte de excitons de Frenkel se dá pelo salto de um elétron e de um buraco entre estados de uma molécula para outra molécula com taxa de hopping igual ao número de transferência eletrônica multiplicado pela taxa de transferência de buracos, de forma que quanto maior a mobilidade eletrônica de um material maior será a taxa de difusão dos excitons^[32].

O processo de distorção da rede local que uma carga elétrica inserida em uma molécula orgânica produz é chamada de polaron e de acordo com Holstein, ^[33, apud 6] a taxa de transporte de polarons é diretamente influenciada pelas mudanças conformacionais da molécula e pela interação com o solvente. Para que haja a eficiente transferência de carga, as moléculas do sistema devem assumir um arranjo otmizado gerando um complexo ativado em que a transferência de elétrons ocorrerá quando as distorções das moléculas colocarem os níveis eletrônicos envolvidos em ressonância. O efeito da interação do solvente com a molécula orgânica foi descrito pelo modelo de Marcus ^[6, 34, 35] em que uma coordenada de reação global é definida como sendo a difenrença entre as energias dos dois estado potenciais das moléculas doadoras e receptoras, de forma que qualquer mudança na carga do doador produza uma mudança proporcional na polarização dielétrica do solvente. Segundo o modelo de Marcus, a taxa de hopping é expressa como:

$$k \bar{\alpha} \exp\left[\frac{-Ea}{KbT}\right] = \exp\left[\frac{-(\Delta e + \lambda e)^2}{4\lambda KbT}\right]$$
(5)

Em que *Ea* é a energia de ativação, k_b é a constante de Boltzman, T é a temperatuda Δe é o valor da diferença entre as energias dos estados fundamentais das duas partículas e λe é a eneriga de reorganização que, devido à distorção do equilíbrio químico, é definido como sendo duas vezes o valor da energia de ligação^[5].

2.2 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO RUBRENO

O Rubreno (5,6,11,12 – tretafenilnaftaceno) é um composto orgânico derivado do tetraceno, pertencente ao grupo dos ácidos policíclicos. Possui 4 anéis aromáticos condensados e quatro grupos fenilas como substituintes dos anéis aromáticos centrais, como mostrado na Figura 2.9. Apresenta estrutura ortorrômbica, na forma cristalina é um composto centrocimétrico, possuindo dois eixos de simetria ao longo do esqueleto. Rubreno é um material semicondutor orgânico com elevada mobilidade eletrônica comparada ao polissilício^[36]. Devido a essa propriedade, esta molécula encontra aplicação em diodos emissores de luz, transistores de efeito de campo, sensibilizadores no transporte de carga em células solares e é empregada em associação com óxidos de elevada energia de *bandgap*.



Figura 2.9. Estrutura molecular do Rubreno, com os eixos de simetria.

Semicondutores à base de óxidos como o ITO (óxido de índio dopado com estanho) apresentam alta estabilidade sobre irradiação e fotocorrosão e altas taxas de mobilidade eletrônica, tornando-os excelentes materias para a fabricação de células solares. No entanto, seus altos *bandgaps*, (de 3 a 4,2 eV) fazem com que não absorvam luz na faixa do visívell, influenciando diretamente a eficiência desses materiais. Em 1991 Gratzel desenvolveu a célula solar sensibilizada (Dye Sensitized Solar Cell – DSSC), em que nanoparticulas de óxido de titânio (TiO₂) sensibilizadas com corantes melhorava significamente a eficiência de seu sistema fotovoltaico ao captar a luz visível e transferir os elétrons excitados diretamente para a banda de condução do oxido^[37]. Trata-se então, de sistemas heterogêneos provenientes do efeito fotovoltaico da junção semicondutor/sensitizador, em que a energia ao ser transferida na interface do sistema, é usada para gerar um estado eletrônico excitado em vez de suprimi-lo. Para isso, a energia do estado S₁ do sensibilizador deve ser maior que a do óxido como mostrado na Figura 2.10^[38].



Figura 2.10: Mecanismo do transporte de cargas em sistemas fotovoltaicos sensibilizados.

Nesse processo as moléculas do corante que foram adsorvidas na superfície do óxido semicondutor são excitadas pela absorção de luz e transferem os elétrons diretamente para a banda de condução do óxido. O Rubreno apresenta uma mobilidade eletrônica de cargas positivas (buracos) na ordem de 20 cm² V⁻¹ S⁻¹ (polissilício 10 cm².V⁻¹.S⁻¹) a temperatura ambiente, atuando como doador de elétrons, se apresentando como um bom dopante com rendimento de fluorescência acima de 90% ^[39, 40]. O Rubreno possui *bandgap* entre os orbitais HOMO e LUMO de 2,31 eV com intensa absorção na faixa de 300 nm referentes aos grupos fenilas e também pode apresentar um pequeno pico em 360 nm ^[41]. Por apresentar baixa frequência de vibração, devido aos grupos fenila, a energia de recombinação é maior que a comumente observada em materiais com alta taxa de mobilidade eletrônica, como o antraceno, que possui estrutura semelhante. A combinação de Rubreno com outros materiais semicondutores pode contribuir para o aumento da tensão de circuito aberto (Voc) e para a tensão de curto-circuito (J_{SC}), por envolver separação de multicargas ^[42]. Outra propriedade que torna o Rubreno um material de grande interesse para aplicação em sistemas fotovoltaicos é o fato de apresentar um fenômeno radiativo denominado exciton fission.

As moléculas de Rubreno ao absorver energia igual ou superior à energia de separação entre os orbitais HOMO- LUMO, formam estados eletrônicos excitados singletos com tempo de vida da ordem de nanossegundos, esses éxcitos singletos, por sua vez, têm alta probabilidade de passar por processos de conversão de energia intersistemas se subdividindo em dois estados tripletos (éxciton fission)^[43].

De acordo com Lyu, (2013)^[44] no estudo de fotocorrentes e dinâmica de excitons em moléculas de Rubreno, esse material ao gerar um número bem definido de estados eletrônicos excitados, pela irradiação de um pulso de laser curto, observaram o decaimento de estados singletos com tempos de vida de nanosegundo ou menos, predominando a emissão somente de estados tripletos, mas observaram também o decaimento de estados singletos em tempos de vida maiores do que o esperado, que foram explicados pela interação tripleto – tripleto, estes gerados pela fissão de um estado singleto em dois estados tripletos (exciton fission). A vantagem que a ocorrência desse fenômeno traz aos sistemas fotovoltaicos está na formação de dois éxcitons tripletos de mais elevada energia, equivalente à metade da energia do estado eletrônico excitado singleto de alta energia. Esses excitons tripleto podem se recombinar formando novamente estados singletos que terão novamente a probabilidade de decairem radioativamente ou podem não se recombinar e gerar corrente elétrica aumentando a eficiência da célula. O exciton fission, então, gera dois excitons tripletos a partir de um único fóton, sendo este considerado como o processo mais

eficiente de formação de exciton conhecidos até o momento e oferece grande potencial para aumento da eficiência de dispositivos fotovoltaicos^[9].

2.3 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO MEH-PPV

O Poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenovinileno] (MEH - PPV) é um semicondutor polimérico que possui propriedades ópticas e fotoeletrônicas favoráveis para o desenvolvimento de sistemas fotovoltaicos, sua estrutura é uma derivação do polímero poli(p-fenilenovinileno) (PPV). Estes são semicondutores orgânicos conhecidos por apresentarem estados móveis carregados por fotoindução, podendo gerar excitons de longa vida[7]. Sua unidade básica de repetição é ilustrada na Figura 2.11.



Figura 2.11: Estrutura molecular do polímero MEH – PPV.

O MEH-PPV é um material que já tem sido empregado na produção de diodos orgânicos emissores de luz, "*Organic Light Emithing Diode*" (OLED), na produção de dosímeros, na fabricação de laser orgânicos e em particular, na fabricação de dispositivos fotoelétricos, como camada ativa geradora de carga ^[45, 46]. Não possui uma estrutura totalmente planar, apresenta uma torção na cadeia principal devido ao acréscimo do radical alcóxi (OC₆H₃) lateralmente à estrutura do PPV, deslocando o *bandgap* de 2,5 eV (referente ao PPV) para 2,12 eV (MEH-PPV) ^[16]. Suas moléculas possuem alto potencial de rendimento quântico, além de ser um eficiente aceitador e transportador de buracos ^[47].

De acordo com Cossiello et al., (2005)^[48] derivados do PPV que contenham grupos alcóxis são polímeros de maior solubilidade, tornando o MEH-PPV um material de fácil processabilidade, possibilitando assim a preparação de filmes finos por técnicas como spincoating e automontagem, além de se tratar de uma molécula orgânica de ampla gama de emissão espectral e boas propriedades mecânicas.

O ângulo de torção da estrutura do MEH-PPV é fator que exerce influência direta no comprimento de conjugação da molécula, uma vez que essa torção introduz defeitos físicos aleatórios na molécula que podem ser melhorados pelo processamento adequado do material^[45]. Por se tratar de um polímero de estrutura longa (macromolécula), no MEH-PPV ocorrem interações entre cadeias que modificam o espectro de fluorescência, gerando vias alternativas para a emissão da luz absorvida pela molécula, pela migração a estados não-radiativos que retardam a fotoemissão e fotoexcitação, gerando estados excitados com maiores tempos de vida ^[48].

No processo de geração de excitons em moléculas de MEH-PPV já é conhecido que estes geram estados tripletos bem característicos da espécie, mas recentemente tem-se considerado a ocorrência também do processo exciton fission^[7].

O desempenho de sistemas fotovoltaicos à base de polímeros conjugados como o MEH-PPV tem sido melhorado pela junção de semicondutores inorgânicos (HSCs – células solares heterogêneas), em particular, com os óxidos semicondutores, uma vez que a alta eficiência na geração e transporte de cargas dos polímeros juntamente com a alta estabilidade de fotocorrosão e grande *bandgaps*, são aspectos que contribuem, entre outras características, para a formação de células solares com maiores rendimentos e grande estabilidade, características importantes do ponto de vista comercial. Outro fator importante é alta taxa de transferência de carga do polímero pela injeção de elétrons no óxido em uma HSC. Nelas, o polímero é o absorvedor de luz e atua como transportador de buracos enquanto, o óxido semicondutor atua como receptor de elétrons^[47].

2.4 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DA PEROVISKITA (CH₃NH₃SnI₃)

Perovskita é qualquer composto que apresente a mesma estrutura que o Titanato de Cálcio (CaTiO₃), composto este descoberto pelo mineralogista Lev Perovski. Atualmente, existem centenas de materiais que utilizam essa nomenclatura, com várias propriedades diferentes que vão desde materiais isolantes, semicondutores a condutores, entre outras propriedades ^[54]. Em suma, a estrutura de uma Perovskita possui fórmula genérica ABX₃ com geometria ideal cúbica, em que A representa um íon de coordenação 12 de menor valência, que se situa nos vértices do cubo, como mostrado na Figura 2.12, B representa um

metal de coordenação 6 de maior valência que se situa no centro de um octaedro rodeado por 6 átomos e X representa átomos de Oxigênio (O) ou qualquer outro elemento eletronegativo que consiga fazer a compensação de carga do composto, como o Iodo (I), o Bromo (Br), entre outros^[49].



Figura 2.12: Estrutura ideal de uma Perovskita ABX₃.Adaptada de [50].

A composição e o tamanho dos átomos que compõem uma Perovskita exerce influência direta na rede cristalina, em suas propriedades físico-químicas, em suas propriedades ópticas e funcionais e em sua geometria. As Perovskitas são mais comumente encontradas como óxidos inorgânicos, mas substituindo os elementos da estrutura ABX₃ temos a formação de novas Perovskitas de caráter inorgânico quanto híbridas, como o CH₃NH₃SnI₃^[50].

Células à base de Perovskita híbrida dopada com chumbo (CH₃NH₃PbI₃) já apresentam eficiência equivalente a células de silício amorfo e células baseadas em GaAs, entre outras ^[4, 49, 51]. De acordo com Bouszac (2014)^[52] sistemas fotovoltaicos de Perovskitas à base de chumbo, em laboratório, já alcançaram eficiência de conversão elétrica de cerca de 18% a 22,1% de PCE (power conversion efficiencies) da luz incidente.

Peroviskitas híbridas possuem potencial de atuarem como camada seletiva tanto de elétrons como de buracos e também, mais comum, como um eficiente transportador de cargas sólido, abrindo margem de pesquisa e estudo de materiais que possam somar com estes compostos e alcançar resultados ainda mais significantes em relação à eficiência e ao custo-benefício, como é o caso do Rubreno e do MEH – PPV^[51].

De acordo com Filho et. al, (2005) ^[53] Perovskitas à base de chumbo de fórmula CH₃NH₃PbI₃ apresentam ligações excitônicas fortes que variam de 45 a 300 MeV, fazendo com que apresentem alta mobilidade de pares elétrons buracos. Outro aspecto de grande

importância que qualifica esses materiais é o seu alto potencial de circuito-aberto que pode ser gerado sob iluminação solar, além de apresentarem uma boa absorção em uma faixa larga de comprimentos de ondas, proporcionando a fabricação de filmes finos nanométricos.

Apesar de apresentarem grande eficiência, células de Perovskitas do tipo CH₃NH₃PbI₃ possuem chumbo como componente, o que desfavorece sua produção, devido ao risco de trabalhar com material tóxico, embora este elemento esteja presente em quantidades bem menores quando comparado com baterias à base de chumbo e cádmio, no entanto, a presença do chumbo, no contexto comercial, é desfavorável. Neste sentido, temse buscado soluções para o uso do chumbo e uma alternativa potencial é a fabricação de Perovskitas à base de estanho (Sn), elemento do grupo 14 da tabela periódica, como o chumbo, que possui características físico-químicas semelhantes a ele, tornando sua produção mais segura, além de ser uma alternativa mais barata ^[54].

Ao analisar essas Perovskitas do ponto de vista estrutural (formula genérica ABX₃) observa-se que A (CH₃NH₃) tem o objetivo de fazer compensação de carga na rede cristalina, capacidade de influenciar as propriedades ópticas do material e de deformar a rede octaédrica (fator dependente do tamanho do cátion). O aumento do raio iônico quando se insere um composto orgânico na formulação da Perovskita provoca uma queda na diferença do *bandgap* do material. A variação do cátion metálico B, de um metal para outro (Pb para Sn), leva a uma variação dos ângulos de ligação do metal com os ânions (X-B-X), os ângulos para a ligação I-B-I para Sn é 156,61° e para Pb é 155,19°, essa mudança na angulação provoca uma diferença de energia considerável entre as bandas, favorecendo ligações de maiores angulações. Por último, a variação do ânion X afeta os parâmetros de rede e desvios na absorção de energia total do sistema ^[55,80].

A variação do raio iônico das Perovskitas APbI₃ e ASnI₃ (Pb²⁺ >Sn²⁺) é o responsável pelas diferenças das propriedades observadas para estes materiais. Sistemas à base de estanho apresentam ligações covalentes mais fortes devido a uma maior sobreposição do metal com os ânions (Sn-I), afetando diretamente as propriedades semicondutoras desta Perovskita, como a ocorrência do estreitamento do *bandgap*, ocorrendo na faixa de 1,3 eV, que tem menor energia que a Perovskita à base de chumbo (1,5 eV) e por último, uma maior taxa de mobilidade eletrônica (transporte de cargas). Ao se substituir o chumbo por estanho, no entanto, encontramos algumas desvantagens, como o alto potencial de oxidação (Sn2⁺ para 4⁺), resultando na formação de filmes com alta mobilidade de buracos, mas com baixo desempenho fotovoltaico, devido ao comportamento de curto-circuito apresentado pela Perovskita oxidada, sendo ainda necessários estudos sobre o comportamento deste material para utilização em sistemas fotovoltaicos ^[56, 57]. Outro aspecto capaz de influenciar tanto a eficiência quanto o comprimento de onda de trabalho está na dopagem destes materiais por outros halogênios como o Cloro e o Bromo, sendo capaz de alargar seu *bandgap* até próximo a 2,88 eV gerando estruturas do tipo CH₃NH₃BI_n_X_n, com X= Cl ou Br e B= Sn ou Pb^[58].

Em suma, a Perovskita híbrida CH₃NH₃SnI₃, e variações pela dopagem de halogênios, são materiais com grande potencial para o desenvolvimento de células solares de terceira geração por unir as vantagens dos compostos orgânicos com as de semicondutores inorgânicos, tornando o estudo de suas propriedades fotofísicas indispensável para otimização dos processos de fabricação de dispositivos fotovoltaicos. A definição do papel transportador da Perovskita está diretamente ligada com seu uso na célula solar, uma vez que a junção com semicondutores orgânicos como o Rubreno e o MEH-PPV, que possuem propriedades favoráveis ao transporte de cargas, podem contribuir para gerar sistemas fotovoltaicos mais eficientes e por último temos que a obtenção destes materiais se dá através de técnicas simples de síntese.

2.5 TÉCNICAS DE PRODUÇÃO E ANÁLISE DE FILMES FINOS

2.5.1 Espectroscopia de fluorescência

A espectroscopia de fluorescência é uma técnica analítica não destrutiva de alta sensibilidade, que estuda a emissão de fótons na região do visível (ou comprimentos de onda próximos) em materiais orgânicos e inorgânicos pela irradiação por uma fonte luminosa. Neste processo os elétrons promovidos a estados eletrônicos excitados de maior energia, no seu retorno ao estado eletrônico de menor energia, perdem parte dessa energia por processos radiativos (fluorescência ou fosforescência) gerando um novo fóton (radiação eletromagnética).

Em semicondutores, o processo de eliminação dos excitons, recombinação elétronburaco com emissão de fótons, resulta de uma transições eletrônicas que geram fótons que podem ser observados pela espectroscopia de fluorescência e o espectro obtido traz informações sobre a composição do material luminescente, bem como parâmetros energéticos como seu valor de *bandgap*, existência de impurezas ou contaminantes, além de proporcionar um meio de se determinar os mecanismos de recombinação e o grau de ordenação de portadores de cargas.

A interação elétron-buraco pelo potencial coulombiano resulta em energia de recombinação ligeiramente menor do que o valor do gap do material semicondutor, deslocando para energias menores a banda de fluorescência em relação a banda de absorção, esse distanciamento entre as bandas é conhecida como deslocamento ou desvio de Stokes que é o intervalo entre o máximo, em comprimento de onda, da banda de absorção e a banda de máxima fluorescência^[59].

Devido à interação característica de um material com a luz diversos processos de desativação unimoleculares e bimoleculares podem ocorrer em um semicondutor. Dentre eles está a formação de excitons com origem em diferentes estados eletrônicos excitados, fazendo com que o espectro de emissão seja constituido por uma série de raias estreitas, ou picos de emissão, que correspondem à emissão de fótons com diferentes energias^[60].

Nos semicondutores existem uma série de processos (radiativos ou não-radiativos) de forma que a luminescência não ocorre de maneira isolada e envolve emissão de fótons e recombinações na superfície^[60]. Dentre estes processos, destacam-se cinco transições mais comuns (como demonstrado no Figura 2.13), a) aquelas que acontecem de maneira direta, b) a recombinção de um exciton, c) a interação de um elétron de uma impureza doadora e de um buraco na banda de valência do semicondutor, d) entre um elétron da banda de condução do semicondutor e uma impureza receptora e e) entre impurezas receptoras e doadoras ^[59].



Figura 2.13: As principais transições que podem ocorrer em um semicondutor.

2.5.1.1. Espectroscopia de Fluorescência Fotoestacionária

A Espectroscopia de Fluorescência fotoestacionária é uma técnica que consiste no estudo das propriedades fotofísicas de materiais luminescentes excitando as amostras de forma contínua e obtendo os espectros eletrônicos de absorção e emissão de fluorescência, sem que haja o registro da informação temporal. Por esta técnica, portanto, não se acessa os estados eletrônicos excitados, apenas se tem informação após o retorno ao estado eletrônico fundamental^[61].

Espectro de excitação é determinado indiretamente com a intesidade de fluorescência medido em função do comprimento de luz de excitação. Em condição de pertubações como temperatura, concentração e dependendo da identidade de solventes e contaminantes, obseerva-se modificações no espectro. O espectro de excitação, apesar de ser uma medida indireta e de ser registrado pela variação de intensidade da fluorescência com o comprimento de onda de excitação, é equivalente ao espectro de absorção da amostra^[62].

Em contrapartida o espetro de emissão é determinado como a intesidade de fluorescência em função do comprimento de onda de emissão e consiste no registro do decaimento energético do estado eletrônico excitado de menor energia S_1 para o estado eletrônico fundamental $S_0^{[62]}$.

Os componentes de um espectrofluorímetro estão apresentados no esquema da Figura 2.14. A configuração do espectrofluorímetro permite o registro do espectro de excitação ao se fixar o monocromador de emissão em um comprimento de onda que corresponda a um máximo de fluorescência da amostra e, então, processa-se a varredura de comprimentos de onda no monocromador de excitação enquanto que, para a obtenção dos espectros de fluorescência fixa-se o monocromador de excitação no máximo de absorção da amostra e procede-se a varredura de comprimentos de onda no monocromador de excitação emitida por ela e é coletado em um ângulo de 90° para minimizar a detecção de luz espúria e espalhamento.



Figura 2.14: Esquema de um espectrofluorímetro. Adaptado de [44].

A espectroscopia de fluorescência tem como vantagem a alta sensibilidade à vizinhança do fluoróforo decorrente do tempo que o composto permanece no estado excitado (ordem de 10⁻⁹ s). Durante esse tempo vários processos bimoleculares podem ocorrer como protonação e desprotonação, mudanças conformacionais, interações de naturezas distintas, entre outros, que resultam em interferências no espectro esperado para o composto determinado e podem ser relacionados a esses fenômenos. Além da sensibilidade a fluorescência fotoestacionária tem a capacidade de ser aplicada a uma grande quantidade de amostras, de composição e formas diferentes.

Alguns processos como efeitos de filtro interno, temperatura, presença de oxigênio e impurezas são fatores que suprimem a fluorescência de uma determinada solução. A alta concentração também suprime a fluorescência pela formação de dímeros e excímeros, fazendo com que haja uma diminuição no rendimento quântico da amostra. Em soluções concentradas pode ocorrer que uma parte da energia emitida pela amostra seja reabsorvida por outras moléculas presentes no meio e que não foram excitadas pela luz incidente, dando origem ao chamado efeito de filtro interno.

2.5.2 FILMES FINOS PRODUZIDOS POR AUTOMONTAGEM

A produção de filmes finos é uma tecnologia que teve seu início em 1910 com os trabalhos de Langmuir que, posteriormente, foi melhor aplicada por Blodgett, resultando hoje na conhecida técnica de formação de filmes finos Langmuir – Blodgett (LB). A técnica consiste na deposição de uma camada de material anfifílico (estrutura com parte hidrofílica e parte hidrofóbica) ultrafina pela imersão do substrato na solução aquosa do material. O material é disposto na superfície da água, em que, a parte hidrofóbica interage com a superfície do substrato, resultando na deposição do filme fino, conforme demonstrado na Figura 2.15^[63, 64].



Figura 2.15: Esquema ilustrativo da técnica de produção de filmes finos pela técnica de Langmuir – Blodgett (LB).

A técnica de automontagem camada por camada consiste na adsorção espontânea de camadas ultrafinas sobre um substrato imerso em uma solução sem intervenção externa, essa deposição pode ocorrer por processos química ou física dependendo do tipo de interação que ocorre entre o material e o substrato^[64]. Esta técnica foi proposta primeiramente por Savig e reformulada por Decher em 1990^[65].



Figura 2.16: Esquema ilustrativo da técnica de obtenção de filme fino pela técnica de automontagem. a) inserção do substrato verticalmente na solução com precursora b) tempo

de permanência na solução (determinado experimentalmente); c) retirada do substrato; d) filme depositado no substrato.

Na adsorção química (quimissorção) os materiais são depositados sobre o substrato através de ligações químicas primárias em que a espécie química deve possuir afinidade com o suporte, apresentando grupos funcionais disponíveis para a deposição. Nessa abordagem, a presença de impurezas acaba por quebrar o segmento dos grupos funcionais, interferindo no processo de deposição homogênea do material. Além da impureza, fatores como impedimentos estéricos e geometria molecular diminuem a camada depositada no substrato. Devido ao fato do material depositado ter afinidade com o substrato, a quimissorção acaba por ser um processo seletivo^[64].

A adsorção física é uma técnica mais abrangente, em que as espécies químicas depositadas são adsorvidas pelo suporte por meio de interações mais fracas, como atração eletrostática, ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas. De modo geral, uma vantagem da técnica está no seu baixo custo, somada à simplicidade do processo, permitindo a deposição sobre suportes de tamanho e formas variados. O controle da concentração, pH, força iônica e tempo de imersão são parâmetros utilizados para controle das características físico-químicas do filme. No entanto, os filmes formados por adsorção física apresentam um menor grau de organização, visto que os parâmetros responsáveis pela adsorção do material no substrato são muito mais fracos do que a deposição por quimissorção^[66].

2.5.3 FILMES FINOS PRODUZIDOS POR SPIN-COATING

A deposição por spin-coating trata-se de uma técnica de produção de filmes finos por deposição da solução sobre o substrato em que este é submetido a parametros de rotação formando filmes com o auxilio da força centrípeta. Esta técnica é separada em 4 etapas (Figura 2.17): 1) deposição, 2) *spin-up*, 3) *spin-off* e 4) evaporação, está última ocorrendo simultaneamente com as demais etapas. A técnica é realizada sob rotação controlada com os parâmetros de tempo, rampa de velocidade e velocidade de rotação total do processo determinados de forma antecipada, . Esse processo resulta em filmes finos e uniformes e pode ser empregada para confeccionar filmes com diversas camadas.

Durante a etapa "*spin-up*" a quantidade de solvente sobrenadante flui radialmente para fora do substrato devido à força centríteta, a eliminção do excesso do solvente é denominado como "*spin-off*" e na evaporação ocorre a etapa de deposição final do filme^[56].



Figura 2.17: etapas da técnica spin-coating. Adaptado de [56].

Essas técnicas foram exploradas neste trabalho para resultar na formação de filmes de MEH-PPV, Rubreno e Perovskita depositados sobre o ânodo de ITO. Os filmes finos de MEH-PPV e da molécula de Rubreno também foram depositados sobre camada de Perovskita, para a compreensão de sua interconectividade. Também foram produzidas multicamadas para evidenciar o efeito das camadas nas propriedades fotofísicas das composições.

3 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

 Caracterizar morfológica e fotofisicamente as camadas ativas compostas por Perovskita a base de estanho, Rubreno e MEH – PPV, isoladas e nas combinações de interesse, bem como quando depositadas sobre o eletrodo de ITO.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o comportamento fotofísico do MEH-PPV e do Rubreno em solução e em filmes finos para a determinação das características ideais para a produção da camada ativas;
- Caracterizar o comportamento fotofísico dos compostos de interesse quando depositados sobre o ânodo de ITO, e sobre a composição ITO/perovskita;
- Descrever as características morfológicas dos filmes finos de MEH-PPV e Rubreno obtidos por diferentes técnicas de deposição para eleger a técnica que será utilizada para a produção da camada ativa de interesse;
- Caracterizar a morfologia das composições de absorvedor/Perovskita/ITO produzidas pelas diferentes técnicas de deposição;
- Combinar as informações fotofísicas e morfológicas obtidas para os materiais isoladamente e como parte na composição para identificar os fatores que influenciam a formação dos portadores de carga e o transporte de carga através dos materiais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

- Rubreno (5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno): massa molar 532,67 g moL⁻¹.
- MEH PPV (2-metoxi-5(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenilenovinileno) Mn = 125.000 g mol⁻¹ e polidispersividade = 5.
- Metilamina (CH₅N): massa molar 27,02 g moL⁻¹.
- Ácido iodídrico (HI): massa molar 127,91 g moL⁻¹.
- Cloreto de estanho (SnCl₂): massa molar 189,6 g moL⁻¹.
- Éter etílico ((C₂H₅)₂O): 2000 massa molar 74, 033 g moL⁻¹.
- Álcool glacial (CH₃CH₂OH): massa molar 46,07 g moL⁻¹.
- Clorofórmio (CHCl₃): Massa molar 119,38 g.moL-1.
- DMF (N,N dimetilformamida anidro): massa molar 73,09 g moL⁻¹.

Todos os materiais utilizados neste trabalho foram adquiridos da empresa SIGMA-ALDRICH, de grau de pureza \geq 98% e o solvente de grau espectroscópico de pureza 99,9% e foram utilizados como recebidos.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparação das Soluções.

Para as análises iniciais do Rubreno e do MEH – PPV foram preparadas soluçõesestoque de concentração 10^{-3} e 10^{-6} mol L⁻¹, respectivamente e a partir destas, diluiu-se primeira a solução de Rubreno obtendo soluções nas concentrações de 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} e 10^{-7} mol L⁻¹ e 10^{-7} , 10^{-8} , 10^{-9} e 10^{-10} mol L⁻¹ para o MEH – PPV que foram utilizadas para estudo das propriedades fotofísicas destes materiais pela espectroscopia de fluorescência fotoestacionária. Em todas as soluções utilizou-se como solvente o clorofórmio (CHCl3).

Para a preparação da solução estoque do Rubreno de concentração 10^{-3} mol L⁻¹, pesou se (14,0_+ 0,1) mg em uma balança analítica Shimadzu modelo AUX220 que foi dissolvido em 25ml de clorofórmio em um balão volumétrico de 25 ml.

A solução-estoque do MEH – PPV $(10^{-6} \text{ mol } \text{L}^{-1})$ foi preparada pesando (13,8 +0,1) mg do material com o auxílio da balança analítica Shimadzu, com a posterior dissolução do polímero em 50 ml de clorofórmio em um balão volumétrico de 50 ml.

4.2.2 Preparação da Perovskita de estanho (CH₃NH₃SnI₃)

Em banho de gelo misturou se 12, 4 ml de metilamina, medidos com auxílio de uma micropipeta de capacidade máxima de 10 mL, com 50 mL de etanol glacial, medidos com uma pipeta graduada e 6 mL de ácido iodídrico, também medido com auxílio da micropipeta de capacidade máxima de 10 ml, tendo como resultado a produção do o iodeto de metilamônio evidenciado pela formação de uma solução amarelada. O processo de formação do metilamônio se deu pela protonação da amina em meio ácido. Esta solução foi tratada em rotoevaporador para total evaporação do solvente até obtenção de um pó amarelado cristalino. O pó obtido (metilamônio de iodo - CH₃NH₃I foi lavado com éter etílico para retirada de qualquer vestígio de água no material e então seco a 80°C em estufa.

A maioria dos métodos de produção de Perovskitas baseasse na combinação do componente orgânico, iodeto de metilamônio com o componente inorgânico, iodeto ou cloreto de chumbo ou estanho formando Perovskitas do tipo (ASnI3 no nosso caso ASnI3-xClx) em que uma fração de (1,24 +0,1) g do metilamônio de iodo obtido e (0,50+ 0,01) g de cloreto de estanho, na proporção de 3:1, foram dissolvidos em 2,75 ml N,N – dimetilformamida anidro (DMF) para resultar em uma solução de cor amarela (1,8 mol L-1) que permaneceu em repouso durante 24 horas. Após o repouso observou-se o escurecimento da solução, indicando a formação da Perovskita (CH3NH3SnI3_Cl).

4.2.3 Preparação dos substratos para deposição de filmes finos

Para a confecção dos filmes finos de Rubreno, MEH – PPV e Perovskita pelas técnicas de automontagem e spin-coating foram utilizadas, como substratos, lamínulas de

vidro de 22 x 22 mm e filmes de ITO sobre poli(tereftalato de etileno) -PET, cortados nas mesmas dimensões.

As lamínulas de vidro foram primeiramente lavadas com detergente diluído e água destilada e, em seguida, imersas em solução de ácido clorídrico (0,1 mol L⁻¹) aquecido a 70°C por 4 minutos. Foram novamente lavadas com água destilada e, então, levadas à estufa, em que permaneceram por 24 horas a 60 °C para total eliminação do solvente. O substrato de ITO foi lavado com detergente diluído e água destilada e, em seguida, mergulhado em solução alcóolica. Foi, então, mantido em estufa até total eliminação do solvente.

4.2.3.1 Filmes finos produzidos por automontagem

Inicialmente, a solução do material para deposição na concentração ótima, determinada após o estudo da fotofísica das soluções produzidas em concentrações diferentes, foi transferida para um recipiente com dimensões suficientes para conter o substrato em que o filme foi depositado. A lamínula previamente limpa foi mergulhada verticalmente no recipiente já contendo a solução, durante um tempo pré-determinado que foi otimizado experimentalmente e que está apresentado na Tabela 2.

A seleção do tempo de deposição do filme é realizada de acordo com a homogeneidade de formação do filme resultante. Selecionado o tempo de deposição um substrato é então imerso na solução e depois da retirada é levado à estufa a 40 °C durante 24 horas para total evaporação do solvente.

Para um melhor estudo da otimização da fluorescência e, consequentemente, das propriedades dos filmes, um estudo do comportamento fotofísico e das características morfológicas resultantes da deposição de mais de uma camada dos filmes foi realizado. Foram, então, confeccionados filmes mono, bi e tricamadas do Rubreno e do MEH – PPV isolados e depositados em lamínulas de vidro. Os tempos de deposição dos filmes de Rubreno e MEH-PPV estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 4.1: Descrição dos melhores tempos de imersão para formação de cada camada para os filmes de Rubreno e MEH-PPV.

		Imersão			
		1°	2°	3°	
Rubrenos	Monocamada	90 s	-	-	

	Bicamada	90 s	90 s	-
	Tricamada	90 s	90 s	90 s
MEH PPV	Monocamada	50 s		
	Bicamada	50 s	50 s	
	Tricamada	50 s	50 s	50 s

Para a obtenção do melhor tempo de deposição dos filmes de Perovskita foi realizado o registro dos espectros de fluorescência dos filmes automontados, utilizando-se diferentes tempos de deposição. O processo de tratamento térmico dos filmes é a etapa final da formação da perovskita que consiste na deposição do filme sobre o substrato escolhido e sua finalização em estufa a 100 °C por 24 horas. Devido a isso foi necessário primeiramente realizar o tratamento térmico para então se proceder o estudo da fluorescência e a consequente determinação do melhor tempo de deposição. Os tempos utilizados para estudo da otimização da deposição da perovskita estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 4.2: Tempos utilizados para estudo do melhor tempo de deposição dos filmes de Perovskita.

	Tempo de imersão (s)				
Perovskita	30	60	90	120	180

4.2.3.2 Filmes finos produzidos por spin-coating

Para esta técnica utilizou-se o spincoat G3P-8 da marca SCS (Specialty Coating Systems) do laboratório de Filmes finos do Departamento de Física da Universidade Federal de Goiás. O substrato foi fixado no chuck (porta-amostras) do aparelho sendo em seguida iniciado a primeira etapa da fabricação do filme, que consiste na deposição da solução no substrato (as quantidades de substratos depositados nos filmes e tempos de rotação estão apresentadas na Tabela 4). A segunda etapa (step 1), que consiste no início da rotação fixando velocidade e rampa, foi realizado, onde tais parâmetros foram pré-determinadas e otimizados experimentalmente, nessa etapa se deu também a evaporação inicial do solvente. A terceira etapa (step 2), que consiste na rotação lenta que promove a homogeneização do filme no substrato e a evaporação do solvente, foi realizado onde o tempo de rotação também foi fixado previamente. A etapa 4 referente a determinação da quantidade de camadas de

trabalho foi realizada repetindo-se a primeira, segunda e terceira etapas para formação das camadas subsequentes, sobre um mesmo substrato. A remoção total do solvente foi realizada levando os filmes preparados para a estufa à temperatura de 40 °C, para o Rubreno e o MEH-PPV e 100 °C para a Perovskita.

	Camadas	Aliquotas	Aliquotas Rotação (rpm) - tempo (s)		N° de etapas
		(µI)	Step 1	Step 2	utilizadas
Rubreno	Monocamada	150	2000 - 30	1200 - 40	1
	Bicamada	150	2000 - 30	1200 - 40	2
	Tricamada	150	2000 - 30	1200 - 40	3
MEH - PPV	Monocamada	150	2000 - 30	1200 - 40	1
	Bicamada	150	2000 - 30	1200 - 40	2
	Tricamada	150	2000 - 30	1200 - 40	3
Perovskita	Monocamada	150	2500 - 70	-	1

Tabela 4.3: Descrição dos parâmetros para formação dos filmes por spin-coating.

4.2.4 Estudo da fotofísica

4.2.4.1 Espectroscopias de Absorção UV- Vis

Os espectros de absorbância foram registrados em um espectrofotômetro Lambda 45 da PerkinElmer que trabalha na região de 190 a 1100 nm da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, para os filmes de Rubreno, MEH – PPV e ITO com o objetivo de se determinar os comprimentos de onda de maior absorbância desses materiais como resultados suportes para a realização do subsequente estudo da fluorescência nas melhores condições.

4.2.4.2 Espectroscopias de Fluorescência Fotoestacionária

Os espectros de emissão de fluorescência e de excitação das soluções e dos filmes finos de Rubreno, do MEH-PPV, da Perovskita, do ITO e das combinações destes materiais foram registrados em condições fotoestacionáriaa em um espectrômetro FluoroMax – 4 da HORIBA Scientific modelo: FLUOROMAX-4C-L existente no LENano. Para a obtenção dos espetros de excitação dos polímeros fixou-se, no monocromador de emissão, um

comprimento de onda (λ) correspondente à máxima emissão de cada material e procedeu-se a varredura dos comprimentos de onda de excitação. Os espectros obtidos são os espetros de excitação. Para a obtenção dos espectros de fluorescência fixou-se um comprimento de onda de excitação, correspondendo ao máximo de absorção e procedeu-se a varredura da faixa de comprimentos de onda de emissão, obtendo-se, assim, os espectros de fluorescência. A porta amostras para as soluções foi uma cubeta de quartzo de 1 X 1X 4 cm e volume padrão de análise de 3 ml, medidos em uma micropipeta.

4.2.5 Estudo da morfologia

4.2.5.1 Espectroscopias de Absorção no Infravermelho

Como parte da caracterização da Perovksita produzida foi registrado o espectro de absorção na região do infravermelho do material em pastilha de brometo de potássio (KBr), em um espectrofotômetro PerkinElmer, modelo Spectrum 400, pertencente a Central analítica do IQ/UFG, realizando medidas na região do MIR (médio, varredura de 4000 a 400 cm-1) e analisando os dados obtidos por comparação com as absorções descritas na literatura.

4.2.5.2 Difrações de Raio X (DRX)

A medida de difração de raios-X (DRX) da Perovskita em pó foi realizada em um difratômetro Bruker D8 Discover. Utilizou-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador Johansson para K α 1 operando em 40kV e 40mA, configuração Bragg-Brentano θ -2 θ , detector unidimensional Lynxeye®, intervalo de 2 θ de 5° a 90°, com passo de 0,01°. A amostra foi mantida em rotação de 15 rpm durante a medida.

4.2.5.3 Microscopias eletrônica de varredura (MEV)

Analises de espessura de filmes automontados e produzidos por spin-coating da perovskita e da superfície das combinações de ITO/Perovskita/Rubreno e ITO/Perovskita/MEH-PPV foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura

(MEV) Jeol JSM-IT300. Para as análises, as laminas nas disposições escolhidas pelo usuário foram fixadas com fita adesiva de carbono em porta amostras de alumínio e recobertas com ouro como material condutor. Foram analisadas as superfícies dos filmes e as fraturas. Para cada amostra foram registradas sequencias de imagens com magnificações crescentes. Em anexo são fornecidos arquivos com as imagens eletrônicas.

5. **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Os resultados obtidos experimentalmente serão apresentados em 3 partes, a primeira consta da caracterização química da Perovskita obtida pela síntese descrita no subitem 4.2.1, realizadas pelas técnicas de espectroscopia de absorção no UV – Vis, espectroscopia de absorção no IV, difração de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de fluorescência fotoestacionária das soluções e dos filmes finos obtidos pelas diferentes técnicas de deposição sobre o semicondutor inorgânico (ITO) e sobre vidro. A segunda parte consta do estudo das soluções de Rubreno e MEH - PPV pela espectroscopia de fluorescência fotoestacionária a fim de se verificar as melhores concentrações de trabalho para produção de filmes destes semicondutores. A terceira e última parte apresenta a avaliação das características das camadas ativas por meio da interpretação conjunta dos resultados da espectroscopia de fluorescência fotoestacionária e de absorção UV- Vis, que informam sobre as características fotofísicas dos compostos isolados e combinados, com a microscopia eletrônica de varredura, realizadas nos filmes finos produzidos pelas técnicas de automontagem e spin-coating, monocamada, bicamada e tricamada, bem como das composições e da deposição sobre o eletrodo de ITO e sobre a perovskita que informam sobre a morfologia e são indispensáveis para a descrição dos mecanismos de formação de portadores de carga nos sistemas em estudo e de transporte de carga.

5.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZÇÃO DA PEROVSKITA

Este primeiro tópico refere-se a discussão dos resultados obtidos da Perovskita híbrida sintetizada com o intuito de se determinar as propriedades gerais do material formado e suas propriedades ópticas, que serão utilizadas como parâmetros para o estudo de camada ativa no transporte de cargas deste semicondutor pela combinação com ITO, Rubreno e MEH – PPV.

A perovskita apresentada neste trabalho é um híbrido que apresenta alta eficiência no transporte de cargas e facilidade de combinação a outros semicondutores orgânicos, apresentando uma variação de *bandgap* entre 2,88 a 1,4 eV. Em geral, o *bangaps* destes semicondutores híbridos é facilmente modificável ao se controlar os parâmetros da síntese como temperatura, identidade dos compostos orgânicos a serem coordenados e proporção de dopantes halogenados em sua composição ^[58].

A técnica utilizada para produção da Perovskita foi escolhida devido à sua simplicidade, que consiste na preparação de uma solução com a mistura de um composto de fórmula BX₂ (com B = Pb, Sn e X = I, Br e Cl) e um composto de fórmula AX (com A = CH₃NH₃, Cs, HC(NH₂)₂ e X = I, Br e Cl), ambos dissolvidos em um solvente orgânico como N, N-dimetilformamida (DMF), gama-butirolactona (GBL) ou dimetilsulfóxido (DMSO)^[67]. A solução resultante é utilizada para deposição nos substratos e para a formação de filmes. A formação de filme homogêneo a partir da solução resultante, no entanto, é difícil e pode influenciar a capacidade de absorção de luz, portanto, faz-se necessário um estudo de formação de filmes antes do estudo do transporte de cargas desse semicondutor.

5.1.1 Espectroscopia de Absorção no UV – Vis

Na Figura 5.1, está apresentado o espectro de absorbância na região UV/Vis da Perovskita híbrida que foi sintetizada neste trabalho, ainda na forma líquida. Observa-se a presença de dois picos na faixa do ultravioleta à borda azul do espectro eletromagnético, visto que, tipos estruturais de Perovskita híbridas de configuração CH₃NH₃SnX₃ são capazes de trabalhar em uma larga faixa espectral, absorvendo fótons em grande parte do espectro visível, podemos concluir então que a dopagem de átomos de Cloro na estrutura influenciaram diretamente a faixa de absorção da Perovskita sintetizada fazendo com que esta apresentasse absorção em uma faixa mais energética do que o observado para este material quando não se tem a dopagem com halogêneos^[68].



Figura 5.1: Espectro de absorbância na região UV/Vis da Perovskita sintetizada ainda no estado líquido.

Após a deposição da Perovskita no substrato de vidro, o filme foi formado em estufa a 70 °C e o espectro de absorção no UV/Vis foi registrado e está apresentado na Figura 5.2.



Figura 5.2: Espectro de absorbância na região UV/Vis do filme da perovskita sintetizada.

O espectro obtido para o filme apresenta uma maior região de trabalho do que o observado para a Perovskita líquida, mas com um espectro não muito bem definido, em que também foi observado atividade na região do vermelho próximo a 800nm devido a formação de um novo tipo estrutural de Perovskita. Isso pode ser resultado da redução da cristalinidade da Perovskita pela dopagem de átomos de cloro na estrutura e ao tratamento térmico

realizado nos filmes, ocasionando rearranjos distorcidos que podem manifestar tanto pelo alongamento ou pelo encurtamento das ligações octaédricas e consequentemente a energia de absorção das moléculas ^[58, 69]. A investigação mais detalhada da configuração da Perovskita foi realizada através de análises mais detalhadas de sua estrutura, por meio da espectroscopia de absorção no infravermelho – IV, cujo espectro está apresentado na Figura 5.3 e a difração de raio-X, cujo difratograma está apresentado na Figura 5.4 e pela sua interação com a luz incidente investigada pela espectroscopia de fluorescência fotoestacionária, apresentada em detalhes mais adiante.

5.1.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho

A Figura 5.3 apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho registrado para a Perovskita, com o objetivo de auxiliar na caracterização do composto produzido, CH₃NH₃SnI_X_Cl_X.



Figura 5.3: Espectro de absorção na região do infravermelho obtido para a Perovskita sintetizada.

Os dois picos mais fracos na região de 3500 cm⁻¹ se deve ao estiramento de ligações de nitrogênio com carbono referentes a formação de aminas primárias (NH₃) existentes no íon orgânico do grupo A da Perovskita ABX₃. Observa-se também uma absorção intensa na região próxima a 3100 cm⁻¹ correspondentes a estiramento simétrico de ligações de hidrogênio com carbono referentes a grupos metila (CH₃), o deslocamento deste pico com o observado para o pico característico desta ligação (2900 a 3000 cm⁻¹) se deve ao fator

coordenação do grupo da amina com o átomo de estanho. Observa –se também abaixo de 1000 cm⁻¹ picos referentes ao estiramento das ligações do grupo orgânico com halogênios, com a presença de iodo caracterizada na região de 500 cm⁻¹ e cloro próximo a 900 cm⁻¹. Ainda, observa-se uma banda com picos finos entre 1500 e 1600 cm⁻¹ referentes ao estiramento das ligações de carbono com átomos metálicos característicos do estanho (Sn), também observado por Iefanova (2016) ^[70] em seu estudo de filmes finos de Perovskita de configuração CH₃NH₃SnI₃ e também observado por Mitzi et al. (1995)^[71], quando realizou o estudo de transporte e propriedades ópticas e magnéticas de Perovskitas CH₃NH₃SnI₃.

5.1.3 Difração de raio-X (DRX)

Para investigar a estrutura e a pureza da perovskita sintetizada neste trabalho, foi obtido um difratograma de raio-X que está apresentado na Figura 5.4.



Figura 5.4: Difratograma de raio-x da Perovskita sintetizada

Os padrões de difração obtidos demonstram a presença de picos referentes a Perovskita (CH₃NH₃SnI₃) em 27°, 30° 32°, 39°,41°, 44° e 50 que correspondem aos encontrados na literatura ^[84, 90, 93]. Segundo Iefanova, (2016)^[70] picos intensos próximo a 14° e a 30° também são observados em Perovskitas `base de chumbo e indicam alto grau de cristalinidade do material quando tratado em DMF. Também se constatou que o ASnI₃ e seus derivados (dopagem com cloro e bromo), possuem estrutura cúbica de face centrada, mas podem ser alterados para tetragonal devido ao tratamento térmico, uma vez que a Perovskita possui rede de compartilhamento nos vértices do cubo formado pelos cátions CH₃NH₃⁺ e

estes conferem alto grau de desordem à estrutura, quando a altas temperatura, em que essa energia térmica é capaz de superar as barreiras de energia entre diferentes configurações estáveis^[72]. De acordo com Babayigit et al. (2015)^[73] a oxidação do estanho Sn²⁺ para Sn⁴⁺ é evidenciado pela presença de picos em 20° e 24°, que não são observados para Sn²⁺, indicando um alto grau de oxidação da Perovskita na superfície do material sintetizado.

5.1.4 Espectros de excitação e fluorescência da Perovskita líquida

A Figura 5.5 apresenta os espectros de excitação e de fluorescência da Perovskita preparada neste trabalho. De acordo com Hao et al., $(2014)^{[74]}$ a interação do estanho com diferentes halogênios(I – Br – Cl) na composição da Perovskita é um parâmetro que pode ser utilizado para ajuste do *bandgap* final da molécula, que pode apresentar absorção na larga faixa de comprimentos de onda que varia de 400 a 900 nm.



Figura 5.5: Espectros obtidos para a Perovskita a) excitação ($\lambda_{emis} = 700$ nm); b) emissão ($\lambda_{exct.} = 530$ nm). c) ambos os espectros com intensidade normalizada.

Pela Figura 5.5a, observa-se um pico de excitação em 530nm em b, um pico de emissão em 560 nm, que se referem à excitação 0-0 e à emissão 0-0, respectivamente, evidenciando um deslocamento Stokes de 1.010 cm⁻¹, no entanto, ainda com grande sobreposição espectral. Essa faixa de absorção observada ocorre com maior energia que a observada para a Perovskita do tipo ASnI₃ porque a dopagem de átomos de Cl muda a estrutura da Perovskita, acrescentando distorções e aumentando o grau de ionização conforme maior é a proporção da dopagem. Esse efeito é importante e tem sido registrado em diversos trabalhos científicos, em que foram caracterizados *bandgaps* de 2,88 eV para CH₃NH₃SnICl₂ e 2,08 eV para CH₃NH₃SnIBr₂^[58]. De acordo com o observado e o relatado pela literatura, constata-se então que o pico de excitação apresentado na Figura 5.5a se trata da excitação esperada para o composto do tipo CH₃NH₃SnICl₂.

5.1.5 Espectros de Excitação e Fluorescência dos Filmes Automontados de Perovskita

Os espectros de Excitação e de fluorescência dos filmes automontados de Perovskita foram obtidos com dois propósitos: 1) para a análise das características de absorção e emissão dos filmes e 2) para a determinação das condições para a formação de filmes finos por automontagem. Conforme mencionado no item 4.2.4, para a preparação do filme de Perovskita foi necessário remover o DMF, solvente orgânico de alta temperatura de evaporação. Para isso, um tratamento térmico foi realizado para a Perovskita depositada sobre o vidro pela técnica de automontagem a 100°C, promovendo assim a remoção do DMF e a cristalização do material sobre o substrato. As condições para a obtenção do melhor filme foram determinadas por meio dos espectros de excitação e de fluorescência que cada filme assim produzido forneceu. A Figura 5.6 apresenta os espectros de excitação e fluorescência registrados para os filmes de Perovskita.



Figura 5.6: Espectros de a) excitação ($\lambda_{emis} = 770$ nm) e b) emissão ($\lambda_{exc} = 720$ nm) obtidos para os filmes de Perovskita produzidos pela técnica de automontagem, em diferentes tempos de deposição.

A Figura 5.6a mostra os espectros de excitação dos filmes de Perovskita, com monitoramento da emissão no comprimento de onda de 770nm, uma vez que, para o tratamento térmico na produção dos filmes (24 horas – 100°C) é esperado a formação de uma Perovskita de estanho do tipo CH₃NH₃SnI₂Cl que apresenta *bandgap* em 1,75 eV ^[58]. Os picos acima de 400nm referem-se à excitação de dois tipos estruturais de cristais formados no filme, o ASnICl₂ que tem absorção características entre 400nm e 600nm e o ASnI₂Cl com absorção acima de 700nm. Os espectros de fluorescência foram registrados com excitação em 720nm para a inspeção da formação do ASnI₂Cl. Observa-se picos de fluorescência entre 750 e 820nm, o que evidencia a formação desta última estrutura.

Como já mencionado, a qualidade de um filme é fator fundamental para alcançar uma maior eficiência do dispositivo em que ele será a camada ativa, portanto, é necessário um estudo das melhores formas de produção dos filmes, uma vez que a dificuldade na escolha dos parâmetros adequados para utilização de uma técnica é fator crucial para formação de uma camada homogênea ^[75]. Pelos espectros de excitação e de emissão de fluorescência apresentados na Figura 5.6, observa-se que os filmes formados com tempo de mergulho de 1,5 min (90 segundos) apresentou o melhor resultado de fluorescência e de excitação, sendo este o parâmetro adotado para o estudo dos demais filmes automontados de Perovskita no estudo de camada ativa.

5.1.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas para a fratura dos filmes automontados de Perovskita depositados sobre vidro e podem ser observados na Figura 5.7.



Figura 5.7: Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a fratura do filme de Perovskita automontado, depositado sobre vidro com aumentos de a) x1000, b) x3500, c) x5000 e d) x7000.

As fraturas nos filmes de Perovskita foram realizadas por criogenia, mergulhando o filme em nitrogênio líquido e posteriormente causando a fratura para garantir um corte preciso, facilitando a visualização da camada formada sobre o filme. Observa-se na Figura

5.7a formação de uma camada com alto grau de uniformidade, demonstrando um crescimento ordenado. As Figuras 5.7b mostram regiões do filme mais próximas à extremidade inferior, constatando que a técnica da automontagem usada para a formação deste filme promoveu a formação de uma camada mais espessa nesta região, o que é esperado, devido ao escoamento vertical durante a produção do filme e por ser o solvente de preparo da Perovskita um solvente de alta pressão de vapor e alto ponto de ebulição. Observe-se, portanto, que os parâmetros adotados para a produção de filmes pela técnica de automontagem foram adequados para o crescimento homogêneo da Perovskita no substrato.

5.1.7. Espectros de Excitação e Fluorescência dos Filmes de Perovskita por spin-coating

O estudo das propriedades ópticas dos filmes de Perovskita produzidos pela técnica de spin-coating sobre o substrato de vidro segundo os parâmetros apresentados na Tabela 4 foram realizados e os espectros de excitação e de fluorescência obtidos estão mostrados na Figura 5.8. Eles evidenciam o comportamento óptico do semicondutor bem como permitem o estudo da estrutura da Perovskita após selecionados os parâmetros de produção do filme e de seu tratamento térmico.



Figura 5.8: Espectros de a) excitação e b) emissão ($\lambda_{exct.} = 720$ nm) de filmes de Perovskita depositado em vidro por spin-coating.

A Figura 5.8a apresenta os espectros de excitação dos filmes de Perovskita, em que se observa um pico intenso próximo a 400nm e outro de menor intensidade em 460nm referentes a configurações de Perovskitas do tipo ASnICl₂ e além deste pico observamos um

pico de menor energia, em torno de 570nm e em 705nm, indicando a presença dos tipos estruturais de Perovskitas esperados ASnI₂Cl, devido ao tratamento térmico.

Comparando-se as intensidades dos espectros obtidos para os filmes automontados e spin-coating, apresentados nas Figuras 5.6 e 5.8, observa-se uma diminuição significativa entre os filmes produzidos pelas duas técnicas que se devem principalmente ao fator concentração uma vez que, o tempo de deposição por mergulhamento dos filmes automontados permite o crescimento de uma camada de espessura significantemente maior que os filmes produzidos por spin-coating

A Figura 5.8b apresenta o espectro de fluorescência registrado para o filme de Perovskita produzido por spin-coating e nele observa-se a presença dos picos característicos da Perovskita ASnI₂Cl com máximos em 780 e 820nm, que são também observados para os filmes automontados.

5.1.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 5.9 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a fratura dos filmes de Perovskita produzidos por spin-coating e depositados sobre ITO.





Figura 5.9. Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a fratura do filme de Perovskita por spin coating, em regiões diferentes da amostra e com aumento de 7000 vezes.

As micrografias apresentadas mostram alguns defeitos da camada que foram resultantes do processo de fratura para a observação da massa do filme e estão destacados em vermelho nas Figuras 5.9 a, b e c. A micrografia apresentada na Figura 5.9d é de uma região mais limpa, em que a camada de Perovskita formada não pode ser bem destacada da superfície que o contém, uma vez que a produção de filmes por rotação, pelos parâmetros adotados, resultou na formação de uma camada fina de dimensão nanométrica e que, pela limitação da técnica, não foi evidenciada nas micrografias. No entanto, a formação do filme foi evidenciada pela espectroscopia de fluorescência.

5.2 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA FOTOESTACIONÁRIA DOS FLUORÓFOROS

Com o intuito de se obter maior controle e estabilidade na produção dos filmes finos, buscando evitar e/ou minimizar a formação de aglomerados, dímeros e outros fenômenos que possam vir a interferir no rendimento quântico dos filmes, registrou-se os espectros de excitação e de emissão de fluorescência dos fluoróforos em solução. Com isso, foi possível determinar a concentração ideal para ser utilizada na formação dos filmes do Rubreno e MEH – PPV, que resultem em espectros com boa intensidade e que não apresentem a contribuição dos agregados.

5.2.1 Espectros de excitação e fluorescência Rubreno

A absorção do Rubreno apresenta picos de excitação $(S_0 \rightarrow S_1)$ na faixa de 450 a 540nm com máximo em 500nm e uma faixa de excitação mais energética correspondente a estados excitados $(S_0 \rightarrow S_N)$, com máximos em 300 e 360nm, e emite sua fluorescência na faixa do alaranjado, em torno de 560nm decorrentes do decaimento do estado eletrônico singleto de menor energia para o estado eletrônico fundamenta 1 $(S_1 \rightarrow S_0)$, mas pode apresentar picos de menor intensidade próximos a 400nm referentes à emissão dos grupos fenila da molécula ^[10, 94].

Na Figura 5.10 estão apresentados os espectros de fluorescência e de excitação das soluções de Rubreno com intensidade absoluta da luminescência (b) e também com a intensidade normalizada (a).



Figura 5.10: Espectros de excitação do Rubreno nas concentrações de 10^{-3} a 10^{-7} mol L⁻¹ com intensidade normalizada (a) e com intensidade absoluta (b). $\lambda_{\text{emis.}} = 560$ nm.

Os espectros apresentados na Figura 5.10a apresentam em geral, picos em torno dos 288 - 300nm e se estendem até os 360nm, no entanto, para a solução de maior concentração, o espectro de excitação se apresenta distinto dos demais, com um máximo em torno dos 340nm, um ombro em 380nm e se estendendo até quase 400nm. Este espectro também é o que apresenta a menor intensidade, como evidenciado no espectro da Figura 5.10b. As soluções de 10⁻⁶ e 10⁻⁷ mol L⁻¹, apresentam picos em 300nm, evidenciando que o material
em menores concentrações possui alto grau de dissolução e dispersão das moléculas com geração de agregação insignificante, não comprometendo o comprimento de onda característico de absorção da molécula nessa faixa estudada.

Os espectros de excitação apresentados nas Figuras 5.10 a e b demonstraram então que a formação de agregados nas soluções de maior concentração influencia a intensidade e forma dos espectros.



Figura 5.11: Espectros de emissão de fluorescência do Rubreno nas concentrações de 10^{-3} a 10^{-7} mol L⁻¹ com intensidade normalizada (a) e com intensidade absoluta (b). $\lambda_{exc.} = 330$ nm.

A Figura 5.11 apresenta os espectros de fluorescência das soluções de Rubreno, normalizadas (a) e com intensidade absoluta (b). Como já mencionado o Rubreno em solução apresenta emissão característica acima de 550nm, o deslocamento para comprimentos de onda maiores do espectro da solução de 10⁻³ mol L⁻¹ (566nm) é esperado para soluções de maior concentração, uma vez que a alta densidade óptica favorece a formação de excímeros (agregados de estados excitados) e dímeros no estado eletrônico fundamental, que apresentam comportamento fotofísico distinto daquele esperado para a molécula isolada e, portanto, deslocam o espectro para a direita (comprimentos de onda maiores).

O espectro de fluorescência da solução de concentração 10⁻⁴ mol L⁻¹ apresentou a segunda maior intensidade e a solução de concentração 10⁻⁵ mol L⁻¹ apresentou espectro de maior intensidade de emissão, corroborando com o observado para sua análise de excitação e também apresentou menor intensidade de auto absorção, evidenciado pela maior valor da

razão entre as intensidade do pico em 556nm e o ombro em 600nm, como mostram os dados da Tabela 5.1, que indica o efeito da diminuição da intensidade relativa do pico em 556nm por efeito da sobreposição com o espectro de excitação, que é a causa dos efeitos de auto absorção que se observa para a maioria dos fluoróforos orgânicos e é afetado mais fortemente conforme maior é a concentração da solução.

As concentrações de 10^{-6} e 10^{-7} mol L⁻¹ apresentam espectros com menores intensidades de emissão em relação a 10^{-5} mol.L⁻¹ devido as baixas concentrações e apresentaram maior auto absorção que as moléculas desta solução por processo de transição de energia via intramolecular. Isso ocorre porque há duas regiões de emissão de fluorescência para essa molécula que são independentes, onde há na estrutura da molécula grupos fenila que podem ou não participarem da delocalização de cargas na estrutura. Para que esse efeito possa ser compreendido, é importante investigar o comportamento fotofísico dessa molécula quando sob excitação em comprimentos de onda diferentes.



Figura 5.12: Espectros de emissão de fluorescência obtidos para o Rubreno nas concentrações de 10^{-3} a 10^{-7} mol L⁻¹ com intensidade normalizada (a) e intensidade absoluta (b). $\lambda_{exc.} = 360$ nm.

Com esse intuito e também para identificar a melhor concentração de trabalho, foram obtidos espectros de fluorescência do Rubreno com excitação em 360nm que corresponde ao máximo da segunda banda de excitação identificada para essa molécula e que corresponde à mais estudada para esse material ^[36, 37]. Estes espectros estão apresentados na Figura 5.12. A alta intensidade de emissão da solução de 10⁻³ mol L⁻¹ é esperada e devida à faixa de

excitação que minimiza os efeitos da auto absorção por processos decorrentes de processos bimoleculares. A solução de 10⁻⁴ mol L⁻¹ apresenta a segunda maior intensidade de emissão, também com baixa taxa de auto absorção.

As soluções de 10⁻⁵, 10⁻⁶ e 10⁻⁷ mol L⁻¹ apresentaram intensidade de emissão decrescente com a diminuição da concentração, indicando que a excitação nessa região resulta em menor efeito de filtro interno. A principal diferença que se observa nos espectros de fluorescência quando registrados com excitação em comprimentos de onda distintos está na relação de intensidades entre as bandas em torno dos 385nm e 550nm, uma vez que a atividade óptica dos grupos fenila que não são conjugados à estrutura principal da molécula se destacam porque a ligação entre a fenila e o grupo rígido é livre para girar, e os parâmetros de comprimento de energia incidente e concentração influenciam diretamente essa interação. Com isso a variação de intensidade entre essas porções espectrais informa sobre a conexão entre esses grupos formadores da molécula.

Comprimento de onda (nm)	Concentração (mol L ⁻¹)	I566/I600
330	10-3	1,262
330	10 ⁻⁴	1,175
330	10-5	1,593
330	10-6	1,302
330	10-7	1,402
360	10-3	1,200
360	10-4	1,591
360	10-5	1,613
360	10-6	1,667
360	10 ⁻⁷	1,799

Tabela 5.1: Razão de intensidades I $_{566}$ /I $_{600}$ para as soluções de Rubreno em concentrações distintas.

Tabela 5.2: Razão de intensidades I 566/I 380 para as soluções de Rubreno em concentrações distintas.

Comprimento de onda (nm)	Concentração (mol L-1)	I566/I380
330	10-3	27,708
330	10 ⁻⁴	28,892

330	10-5	1,451
330	10-6	1,361
330	10-7	4,308
360	10-3	3,177
360	10-4	0,494
360	10-5	0,677
360	10-6	0,415
360	10-7	0,961

Assim, a Tabela 5.2 traz informação sobre as intensidades relativas entre o pico principal (acima de 550nm) e o secundário (em 385nm) dos espectros das soluções de Rubreno. Observa-se que os maiores valores são obtidos para a solução de maior concentração e que eles decrescem conforme a concentração diminui, até o limite de 10⁻⁶ mol L-1, quando há um aumento da razão de intensidades. Observa-se ainda que este comportamento se repete quando se altera o comprimento de onda de excitação. Ainda, observa-se que, de modo geral, a intensidade das bandas em 385nm tem menor intensidade relativa que os de 550nm quando a excitação é realizada em 330nm. Isso porque esse comprimento de onda de excitação tem energia próxima à de absorção dos grupos fenila isolados, então são estes que são excitados em um primeiro momento. Como estão em livre rotação, quando atingem a configuração ótima, se tornam conjugados à estrutura principal e ocorre a transferência da energia absorvida para a porção condensada da molécula, que é fracamente excitada com essa energia de absorção. Com isso, parte da energia de excitação da fenila é transferida e sua emissão resultante perde intensidade, ao passo que a porção condensada, que havia sido apenas fracamente excitada, recebe a energia extra e, portanto, apresenta fluorescência mais intensa no retorno ao estado fundamental. Além disso, interações bimoleculares que ocorrem nas soluções de maior concentração entre os grupos fenilas de uma molécula e a cadeia principal de outra molécula vizinha, e intramolecular, transição energética entre os grupos fenila de uma molécula e sua cadeia principal, resultam em perdas energéticas não-radiativas significativas nestes processos. Em uma célula solar é interessante a formação de estados excitados mais estáveis que não apresentem perdas por processos de transição eletrônicas, pois estes acabam comprometendo a energia final dos éxcitons destas moléculas.

5.2.2 Espectros de excitação e fluorescência do MEH-PPV

A Figura 5.13 apresenta os espectros de excitação do MEH-PPV com intensidade normalizada e com intensidade absoluta para as soluções nas concentrações de 10⁻⁶ a 10⁻¹⁰ mol L⁻¹ produzidas em clorofórmio. O solvente atua na dissolução dos polímeros conjugados por solvatação e influencia a distribuição do comprimento efetivo da conjugação e, consequentemente, o perfil dos espectros de excitação e de emissão. O clorofórmio se mostrou ideal por apresentar alta potencial de solubilidade do polímero ao interagir com suas ramificações, diferenciando dos solventes tolueno e clorobenzeno (solventes que possuem anéis aromáticos) que resultam em diferentes conformações macromolecular do MEH-PPV por interagirem com o esqueleto da molécula ^[48].

Este polímero apresenta picos de excitação abaixo de 540nm com máximo entre 470 a 500nm e pico de emissão de fluorescência em 555nm que ocorre independente do comprimento de onda usado para a excitação da solução.



Figura 5.13: Espectros de excitação do MEH - PPV nas concentrações de 10^{-6} a 10^{-10} mol L⁻¹ com intensidade normalizada (a) e com intensidade absoluta (b). λ_{em} . = 555nm.

Ao observar os espectros de excitação obtidos, encontra-se um pico em 365nm na solução de 10⁻⁶ mol L⁻¹ bem distinto dos demais espectros, devido principalmente ao efeito de concentração, evidenciando que a ocorrência de interações intercadeias leva à formação de excímeros, agregados e/ou pares de polarização mesmo em concentração mais baixa, interferindo na absorção do material, resultando no desdobramento das bandas de

excitação^[48]. Nas concentrações de 10⁻⁷,10⁻⁹ e 10⁻¹⁰ mol L⁻¹ observou-se a formação de picos triplos em 477, 487 e 498nm resultados semelhantes ao observado na literatura ^[45, 76], diferindo um do outro apenas nas intensidades da absorção. Na solução de 10⁻⁵ mol L⁻¹ foi obtido um espectro alargado e de maior intensidade (Figura 30 b) com máximo em 479nm. De acordo com Neto (2009) ^[45] a formação de dímeros em solução promove uma sobreposição das características do espectro de absorção dessas subestruturas, gerando espectros relativamente alargados e muitas vezes indefinidos.



Figura 5.14: Espectros de emissão de fluorescência do MEH – PPV nas concentrações de 10 $^{-6}$ a 10 $^{-10}$ mol L⁻¹ com intensidade normalizada (a) e intensidade absoluta (b). $\lambda_{exc.} = 470$ nm.

Na Figura 5.14 observa-se os espectros de emissão do MEH – PPV normalizados (a) e com registro de intensidade (b) nas concentrações de 10^{-6} a 10^{-10} mol L⁻¹. Este material apresenta um espectro de absorção alargado se centrando entre 470 e 540nm. Neste trabalho optou – se por trabalhar com energia de excitação em 470nm, a mais energética.

De acordo com a Figura 5.14a, a única solução com espectro ocorrendo em região destoante é a de concentração 10⁻⁶ mol L⁻¹ com pico em 569nm. O espectro é deslocado para a direita, para região de menor energia, como resultado da formação de agregados, o que é esperado para as amostras de maior concentração que apresentam processos de migração de energia devido à interação intercadeia e à resultante modificação do tamanho efetivo da conjugação intracadeias causada pelas alterações conformacionais da cadeia polimérica. As demais soluções de concentração 10⁻⁷, 10⁻⁸, 10⁻⁹ e 10⁻¹⁰ mol L⁻¹ apresentaram máximo em 553nm. Observa-se ainda a presença de um ombro em 600nm característico dos agregados presentes na solução em qualquer concentração.

A Figura 5.14b traz as informações referentes à intensidade de fluorescência. A solução de 10^{-6} mol L⁻¹ apresenta a menor intensidade de fluorescência, o que é esperado devido ao observado em seu espectro de excitação. Para as amostras de 10^{-7} e 10^{-8} mol L⁻¹ foram encontrados os espectros de maior intensidade de fluorescência, seguido da solução de concentração 10^{-9} mol L⁻¹ e pôr fim a solução de menor intensidade de emissão foi a de concentração 10^{-9} mol L⁻¹. Observa-se um aumento na intensidade nos espectros das soluções de maiores concentrações (10^{-6} , 10^{-7} e 10^{-8} mol L⁻¹), seguido de uma diminuição na intensidade das menores concentrações, demonstrando perda no rendimento de fluorescência nas concentrações mais altas devido à formação de agregados e também, nas soluções de baixa concentração, pelo número reduzido de entidades emissivas. De acordo com essas informações pode-se concluir que a melhor concentração para trabalho é a de 10^{-8} mol L⁻¹.

5.3 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA FOTOESTACIONÁRIA DO ESTADO SÓLIDO

A espectroscopia de fluorescência fotoestacionária das soluções teve como objetivo o estudo do comportamento óptico do Rubreno, MEH – PPV e Perovskita nos dando informações em relação à concentração e interação com o solvente, de modo a se trabalhar na ausência de agregação indesejada para a produção de filmes otimizados, além de dar base para o estudo do transporte de energia nos mesmos.

O estudo de diferentes técnicas de produção de filmes é um parâmetro importante para a avaliação do comportamento destes semicondutores, fornecendo dados sobre a eficiência de cada técnica com o intuito de otimizar o tempo de produção de filmes e a eficiência na geração de camada ativa. Portanto, o estudo dos materiais agora na forma de filmes finos, confeccionados nas condições ideias para a produção de dispositivos, será apresentado nesta seção.

5.3.1 Óxido de Índio dopado com Estanho (ITO)

Neste trabalho um dos objetivos é o estudo do comportamento transportador de cargas nos semicondutores utilizados e para isso, o candidato considerado ideal para compor a camada n receptora de elétrons foi o óxido de índio dopado com estanho (ITO).

O ITO é um semicondutor inorgânico de elevado *bandgap*, entre 3,2 a 4,14 eV, com comprimento de excitação entre 300 a 380nm ^[77], utilizado como diodo transparente na produção de células solares, permitindo a passagem de luz, atuando como camada aceitadora de elétrons, possuindo uma grande vantagem que é a facilidade de deposição em substratos flexíveis como o PET, dando a células uma vantagem arquitetônica. Portanto, antes da produção de filmes dos semicondutores de estudo sobre substratos dopados com ITO, foi investigado suas propriedades fotofísicas com o objetivo de serem utilizadas como parâmetro no estudo de camada ativa.

5.3.1.1. Espectroscopia de absorção no UV - Vis

A espectroscopia de absorção é uma técnica de caracterização de pequenas e grandes moléculas, uma vez que o comprimento de absorção de um material depende de sua estrutura e do meio em que ela está imersa, sendo possível determinar a concentração da solução e trabalhar na detecção dos grupos cromóforos da molécula^[78]. Quando se trabalha com filmes (estudo do estado sólido dos materiais) deve-se descontar a absorbância do substrato em que o semicondutor está depositado.

Neste trabalho a espectroscopia de absorção além de ser utilizada para a caracterização foi utilizada como parâmetro para investigação dos comprimentos de excitação e emissão dos filmes de ITO.



Figura 5.15: Espectro absorção no UV/Vis do ITO.

De acordo com a Figura 5.15, a absorbância do ITO apresenta um espectro com pico em 370nm, valor de absorbância também observado por Tao et al. (2011)^[79] no estudo da preparação e propriedades ópticas deste material.

5.3.1.2. Espectros de fluorescência e excitação do filme do ITO

De acordo com a análise da espectroscopia de absorção realizada e os dados levantados na literatura verificou-se que os filmes de ITO absorvem na região de 250nm a 400nm. A Figura 5.16 apresenta os espectros de excitação e de fluorescência registrados para os filmes de ITO, tendo como base as informações de absorção obtidas anteriormente.



Figura 5.16: Espectros de a) fluorescência ($\lambda_{exct.} = 300, 350 \text{ e } 400 \text{nm}$) e b) excitação ($\lambda_{emis} = 550 \text{nm}$) dos filmes de ITO. c) os espectros com intensidade normalizada.

Para obtenção dos espectros de excitação (Figura 5.16a) dos filmes de ITO foi selecionado um comprimento de emissão de 550nm, máximo de fluorescência registrados em estudos realizados para este semicondutor^[79]. O espectro de absorção apresentou uma banda na região de 340nm, com máximos em 320, 340 e 360nm, corroborando com a literatura que consta comprimentos de ondas de absorção entre 300 a 380nm.

Para a obtenção dos espectros de fluorescência (Figura 5.16b) fixou-se os comprimentos de onda para a excitação em 300 e 360nm, obtendo –se dois espectros de emissão distintos, um de maior intensidade que é obtido quando a excitação ocorre em regiões mais energéticas com dois máximos em 360 e 400nm e outro de menor intensidade na faixa do verde em 480nm quando a excitação é realizada em regiões menos energéticas, que também foi observado por Wan et al. (2004)^[68] em seu estudo de cristais de ITO, que registrou o espectro de emissão próximo a 500nm quando excitado em 330nm. A emissão no visível em semicondutores à base de óxido como o ITO é devida à presença de oxigênios defeituosos na estrutura do óxido e aos pares de elétrons ativos do estanho ^[68].

A Figura 5.16c apresenta os espectros de excitação e fluorescência normalizados, em que se observa para o espectro de emissão, obtido com excitação em 300nm, a presença de um pico com máximo em 364nm com um ombro de intensidade similar em 400nm e outro à meia altura, que surge em 480nm. Quando a excitação é realizada em 360nm, é possível apenas o registro deste segundo pico em 480nm e isso se deve ao fato do composto ser uma mistura de óxidos e ter *bandgaps* que variam, conforme comentado anteriormente.

5.3.2 Filmes de Perovskita depositados em ITO

Nesta seção se encontra a discussão dos resultados da espectroscopia de fluorescência obtidos para os filmes de Perovskita depositados em ITO, com o intuito de se investigar o comportamento fotofísico resultante da interação do filme depositado sobre a camada condutora do óxido e o estudo do transporte de cargas na interface da combinação.

5.3.2.1.Espectros de fluorescência e excitação dos filmes de Perovskita em ITO produzidos por Automontagem

Verificado o melhor percurso de formação de filmes de perovskita, com o estudo da deposição em vidro da seção 5.1, executa-se agora a avaliação de suas propriedades

transportadoras, por meio do estudo fotofísico da camada ativa obtida quando este material é depositado em óxido de índio e estanho (ITO).

Quando tratamos da interação e transporte de cargas na interface do semicondutor/contato elétrico n, devemos considerar e avaliar primeiramente a função trabalho de cada material para poder compreender a organização deles na combinação, de forma a otimizar o transporte de carga. Neste intuito verificou-se na literatura que o ITO, material utilizado como ânodo, possui função trabalho de 4,7 $eV^{[10]}$ e a Perovskita, semicondutor híbrido, apresenta as energias dos orbitais HOMO e LUMO como sendo 5,4 e 4,1 eV respectivamente, para a configuração CH₃NH₃SnI₃, valores apresentados por Hao et. al (2014)^[74] no estudo de células solares à base deste material, em que encontraram a energia do LUMO variando até 2,6 eV^[58], dependendo do grau de dopagem e tratamento térmico na produção do semicondutor. De acordo com esses dados verificou –se que o óxido de índio dopado com estanho é um bom contato elétrico para se trabalhar como camada n, receptora de elétrons, em combinação com a Perovskita utilizada neste trabalho.





Figura 5.17: Espectros de a) excitação ($\lambda_{emis} = 550$ nm) e b) emissão de fluorescência ($\lambda_{exct.} = 360$ nm) obtidos para a Perovskita depositada em ITO e por automontagem. c) os espectros com intensidade normalizada.

A Figura 5.17 apresenta os espectros de excitação e de fluorescência obtidos para a Perovskita quando em contato físico com o óxido condutor, em que observa-se um espectro com os picos de excitação característicos do óxido, mas com intensidades inferiores aos dos espectros apresentados na Figura 5.16 (espectro de excitação do filme de ITO), o que é esperado uma vez que a Perovskita também absorve nesta região como mostrado no estudo de absorbância, já em relação a emissão (Figura 5.17b) a combinação por não estar conectado a um sistema externo, as cargas formadas no semicondutor hibrido são transportadas para o ITO e sofre recombinação dos éxcitons formados em sua massa, apresentando o decaimento radiativo que resulta na fluorescência característica deste material.

Com isso, este trabalho demonstrou que a Perovskita, além de ser um bom dopante, absorvendo os fótons incidentes, também é capaz de gerar pares elétrons-buracos e transportá-los em um sistema que possuam uma camada semicondutora receptora de elétrons onde essas cargas, ao interagirem com a contato elétrico do ITO, se recombinam e decaem.



Figura 5.18: Espectros de em a) excitação ($\lambda_{emis} = 770$ nm) e b) emissão de fluorescência ($\lambda_{exct.} = 725$ nm) obtidos para Perovskita depositados em ITO por automontagem. c) os espectros com intensidade normalizada.

A combinação da Perovskita com o ITO também foi avaliada nas condições de excitação e emissão característicos da Perovskita isolada e os espectros registrados estão apresentados na Figura 5.18. Quando fixado comprimento de emissão em 750nm, que é a emissão característica da Perovskita do tipo estrutural ASnI₂Cl, observa-se um pico de maior intensidade em 725nm e outro mais energético e de baixa intensidade em 640nm, demonstrando que o crescimento de cristais deste tipo estrutural de Perovskita são favorecidos pela interação com o ITO. No espectro de emissão obtido para o filme, apresentado na Figura 5.18b, observa-se o aumento da intensidade do pico a 775nm e outro pico em 820nm, que pode ser entendido como resultante da interação com o óxido

semicondutor, que diminui as energias das transições eletrônicas observadas por haver contato entre a Perovskita e o semicondutor, levando ao transporte de cargas.

5.3.2.2. Espectros de fluorescência e excitação dos filmes de Perovskita em ITO produzidos por Spin-coating

O estudo espectroscópico do comportamento fotofísico da combinação de perovskita com o ITO também foi realizado com os filmes deste material depositados sobre o ITO por spin-coating, com objetivo de se verificar os parâmetros como eficiência da formação de portadores de carga, do transporte de carga, melhor técnica de trabalho e comportamento do crescimento de cristais sobre o ITO.



Figura 5.19: Espectros de a) excitação ($\lambda_{emis.} = 550$ nm), b) emissão de fluorescência ($\lambda_{exct.} = 360$ nm) obtidos para os filmes de Perovskita depositados em ITO por spin-coating. c) Os espectros com intensidade normalizada.

Na Figura 5.19 estão apresentados os espectros de excitação e de emissão de fluorescência da combinação de materiais e foram registrados usando-se os mesmos parâmetros empregados anteriormente (combinção montada pela técnica de automontagem) e que são característicos do ITO. Observou-se uma banda larga de excitação com máximo em 360nm, que é distinto do que se registra para o ITO quando isolado (Figura 5.16). Este efeito se deve à intesidade da inserção do filme de perovskita depositado por spin-coating, sobre o ITO, em que a formação de uma camada do semicondutor híbrido ocorre com menor grau de ordenação devido a processos de pós – nucleação aumentando a faixa de absorção, mas diminuindo a intensidade do espectro.

Na Figura 5.19b observa-se os espectros de emissão de fluorescência com intesidade equivalente à observada para o filme de ITO isolado, mas com o máximo deslocado dos iniciais 480nm para 460nm. Este deslocamento se deve principalmente à interação com a perovskita, que promove um deslocamento dos estados excitados do condutor modificando o comprimento de onda de emissão final do ITO.





Figura 5.20: Espectros de a) excitação ($\lambda_{emis.} = 750$ nm), b) emissão de fluorescência ($\lambda_{exct.} = 725$ nm) obtidos para os filmes de Perovskita depositados em ITO por spin-coating. c) os espectros com intensidade normalizada.

A Figura 5.20 apresenta os espectros de excitação e de emissão de fluorescência registrados para a Perovskita, agora medidos a partir de seus parâmetros característicos (fixação de faixa de excitação e emissão acima de 700nm). Como esperado, a formação de filmes do semicondutor híbrido depositados em ITO por spin-coating, apresenta uma maior seletividade para produção de Perovskitas de arranjo estrutural ASnI₂Cl. Os máximos de absorção e excitação não sofreram desvios, somente uma diminuição de intensidade, o que é esperado devido ao crescimento de um filme de consideravelmente menor espessura que o que se consegue produzir pela técnica de automontagem, em conjunto com um significante grau de desordem apresentado pelo filme produzido por spin-coating.

5.3.3. Filmes de Rubreno depositados em Vidro e ITO

Uma vez determinada a melhor concentração para produção dos filmes finos do Rubreno, como apresentado na seção 5.2.1, nesta seção, será apresentado o estudo do comportamento fotofísico dos filmes produzidos por automontagem e spin coating, sobre substrato de vidro e depositados sobre camada de ITO, por meio da espectroscopia de absorção no UV – Vis e espectroscopia de fluorescência fotoestacionária.

5.3.3.1. Espectroscopia de absorção no UV – Vis

O Rubreno é uma molécula orgânica que apresenta 4 grupos fenilas ligados a uma cadeia principal centro simétrica com 4 anéis aromáticos, apresentando alta mobilidade

eletrônica devido à estabilidade de éxcitons que se formam nessa molécula. Apresenta, então, intensa absorção e emissão de luz no UV – Vis, o que torna a absorbância uma técnica eficiente para caracterização dos filmes.



Figura 5.21: Espectro de absorção na região UV/Vis obtido para o filme produzido por spincoating

A Figura 5.21 apresenta o espectro de absorbância do filme de Rubreno, em que se observa um máximo próximo a 300nm. Este valor de absorbância corrobora com os valores apresentados de excitação para as soluções de Rubreno com picos de excitação em 300nm, e também com os apresentados pela literatura ^[81].

5.3.3.2. Espectros de fluorescência e excitação dos filmes automontados do Rubreno em vidro

A Figura 5.22 apresenta os espectros de excitação e de emissão de fluorescência dos filmes automontados de Rubreno. Esses filmes foram produzidos a partir da solução de concentração 10⁻⁵ mol L⁻¹, uma vez que esta apresentou maior intensidade de fluorescência sem a presença de agregação significante, por ser as condições mais interessantes para a confecção de filmes com maior grau de ordenação, o que confere maior mobilidade eletrônica e atua sobre o valor do *bandgap* do filme^[82], além de apresentar menores perdas energéticas pela formação de agregados, pois estes favorecem os processos de conversão interna, o que é tido como uma característica prejudicial para o desenvolvimento de sistemas fotovoltaicos.

Além da concentração outro parâmetro avaliado na produção de filmes finos foi o comportamento óptico que eles apresentam quando confeccionados com mono, bi e tri camadas, para que se determinasse a melhor configuração de filme para a constituição do dispositivos, de modo a apresentar maior rendimento de excitação e fluorescência, uma vez que o intuito da utilização do Rubreno e do MEH – PPV na célula solar é atuar sobre o transporte de elétrons na interface do material orgânico e do semicondutor de ITO. Com isso, quanto maior o rendimento quântico do filme maior a eficiência de transporte eletrônico na interface.



Figura 5.22: Espectros de a) excitação ($\lambda_{emis} = 560$ nm) e b) emissão de fluorescência (λ_{exct} . = 300nm) registrado para os filmes de Rubreno, mono bi e tricamadas, produzidos por automontagem.

A Figura 5.22 apresenta os espectros de excitação e emissão de fluorescência dos filmes de Rubreno produzidos com mono, bi e tri camadas pela técnica de automontagem. Observa-se que todos os filmes, independentes das quantidades de camadas produzidas, apresentaram picos de excitação de maior intensidade em 300nm que são referentes à absorção dos grupos fenilas e um pico de menor intensidade em 530nm referentes à excitação da cadeia condensada (principal) da molécula. Ainda, todos os filmes apresentaram máximos de emissão de fluorescência em 380nm, que correspondem emissão dos grupos fenila e, para os filmes de bi e tricamadas, um pico de menor intensidade em 543nm referente a cadeia condensa que se deve à agregação mais eficiente nas multicamadas, não sendo observado somente para o filme de monocamada.

De modo geral, os espectros de excitação quanto os de fluorescência obtidos para o filme de monocamada apresentou maiores intensidades, o que é esperado, pois o aumento do número de camadas pode influenciar a geração de aglomerados na interface das camadas que acabam diminuindo a eficiência dos processos.



Figura 5.23: Espectros de fluorescência e excitação com intensidade normalizada obtidos para os filmes automontados de rubreno em a) monocamada b) bicamada e c) tricamada.

A Figura 5.23 apresenta os espectros de excitação e fluorescência com intensidade normalizada obtidos para os filmes automontados de Rubreno em mono (a), bi (b) e tricamadas (c). Comparando-se as regiões espectrais em que ocorrem, observa-se um deslocamento de Stokes de aproximadamente 7.000 cm⁻¹, entre os máximos dos espectros de emissão e absorção, que ocorrem em 300 e 380nm, respectivamente. Este deslocamento Stokes de alto valor mostra que há perda da energia absorvida, antes da ocorrência da

fluorescência, muito possivelmente por efeito de filtro interno, como efeito de agregação, o que é esperado em filmes moleculares.

5.3.3.3. Espectros de fluorescência e excitação dos filmes automontados de Rubreno depositados sobre ITO

A Figura 5.24 presenta os espectros de excitação e de fluorescência registrados para os filmes automontados de Rubreno depositados sobre ITO, com objetivo de se investigar o transporte eletrônico na interface dos materiais. Uma vez conhecida a função trabalho da camada condutora (ITO), que é 4,7 eV, é importante determinar as energias dos orbitais HOMO e LUMO do Rubreno, a fim de se inferir sobre a compatibilidade da combinação para o transporte de carga do semicondutor para a camada n receptora de elétrons. A literatura registra valores de 4,9 eV para o orbital HOMO com *bandgap* de 2,34 eV para acesso do LUMO^[83], indicando que sistema é favorável para o transporte de cargas.



Figura 5.24: Espectros de a) excitação ($\lambda_{emis} = 560$ nm) e (b) emissão de fluorescência (λ_{exct} . = 300, 340 e 360nm) obtidos para o filme de Rubreno automontado, depositado sobre ITO. c) Os espectros com intensidade normalizada.

Como já mencionado o Rubreno é um semicondutor orgânico que, ao interagir com um semicondutor inorgânico de alto *bandgap* como o ITO, se torna um dopante, transferindo os elétrons absorvidos para o óxido. Observou se no espectro de excitação da Figura 5.24a os picos de excitação característicos do ITO, o que é esperado uma vez que é o material em maior quantidade nessa composição.

Na Figura 5.24b observa-se os espectros de emissão de fluorescência do filme de Rubreno depositado em ITO. Com a excitação realizada em comprimento de onda característico do Rubreno, ou seja, em 300nm, observa-se um pico em 385nm diferente do pico duplo apresentado para o ITO nesta região (Figura 33). Os espectros da Figura 41 também apresentam menor intensidade que os registrados para os filmes de ITO. Essa diminuição da intensidade de fluorescência deste decaimento indica a desativação de excitons na camada do Rubreno, interferindo diretamente nesta intensidade.

Com a excitação sendo promovida em comprimento de onda característico da absorção do ITO (340 a 360nm), observa-se um máximo de fluorescência em 460 nm, com maior energia que o apresentado pelo filme de ITO, em 480nm, o que pode ser resultado da transferência de energia do ITO para o Rubreno, promovida pela sobreposição espectral da absorção do Rubreno com a emissão do ITO.

5.3.3.4. Espectros de fluorescência e excitação dos filmes de Rubreno depositados em vidro por spin-coating.

Os espectros de excitação e de fluorescência forão obtido para os filmes produzidos por spin-coating com o fim de se investigar a melhor técnica para a produção de filmes homogêneos e com as melhores características de produção de portadores e transporte de carga.



Figura 5.25: Espectros de a) excitação ($\lambda_{emis} = 560$ nm); b) emissão de fluorescência (λ_{exct} . = 300nm) óbitos para os filmes de Rubreno em mono, bi e tricamadas produzidos por spincoating.

A Figura 5.25 apresenta os espectros de fluorescência e excitação dos filmes mono, bi e tricamadas de Rubreno confeccionados por spin-coating. Os espectros de excitação dos filmes de múltiplas camadas não apresentam pico definido em 300nm, o que pode ser devido à existência de agregados no filme que, de acordo com Fann et al. (1999)^[85] modificam a conformação individual das moléculas, criando sítios defeituosos no filme, causando um efeito de espalhamento da luz e interferindo na absorção do filme.

Pela Figura 5.25b, observa-se que a monocamada apresentou melhor intensidade de fluorescência. O comportamento dos filmes produzidos tanto por automontagem, quanto por spin-coating são similares, com a monocamada apresentando as maiores intensidades de excitação e fluorescência. Conforme observa-se na Figura 5.22, relativa aos espectros dos filmes automontados, observa-se maiores intensidades de absorção e emissão em 1,2.10⁴ CPS/ μ A e 2.10⁵ CPS/ μ A, respectivamente, que são consideravelmente maiores do que as observados pelo filmes da Figura 5.25. Esta maior intensidade se deve principalmente ao tempo de deposição dos filmes pela primeira técnica estudada, sendo este tempo parâmetro favorável para formação de uma camada mais espessa e, consequentemente, com maiores intensidades.



Figura 5.26: Espectros de fluorescência e excitação com intensidade normalizada, obtidos para o filme de rubreno em monocamada, produzido por spin-coating em a) monocamada b) bicamada e c) tricamada.

Observa-se um pico de excitação de menor intensidade, para a monocamada, em torno de 530nm e um pico de emissão em 545nm, os picos em 300nm dos filmes de bi e tricamadas não são observados quando tratados nas mesmas condições que o filme de monocamada (fixado comprimento de emissão em 550nm). O deslocamento de Stokes de 7000 cm⁻¹, valor equivalente ao observado para os filmes automontados.

5.3.3.5. Espectros de fluorescência e excitação dos filmes de Rubreno depositados em ITO por spin-coating.



A Figura 5.27 apresenta os espectros de excitação e fluorescência dos filmes de Rubreno depositados por spin-coating em ITO.

Figura 5.27: Espectros de a) excitação ($\lambda_{emis} = 550$ nm), b) emissão de fluorescência ($\lambda_{exct.} = 300$ e 360nm) obtidos para filmes de Rubreno depositados sobre ITO por spin-coating e c) os espectros com intensidade normalizada.

Pela Figura 5.27a, observa-se a excitação característica do ITO, com os picos em 320, 340 e 360nm, com intensidade maior que a do próprio óxido isolado, indicando que a camada depositada de Rubreno por spin-coating formou uma película com maior grau de homogeneidade. Na Figura 5.27b, observa-se que a fluorescência entre 360 e 400nm do ITO não apresenta alteração causada pela presença do Rubreno. Observa-se também que há sobreposição espectral entre a excitação e a emissão, em graus diferentes, o que pode ser explorado nos processos de transporte de cargas na combinação.

5.3.4 Filmes automontados de MEH – PPV depositados em Vidro e ITO

5.3.4.1.Espectroscopia de Absorção no UV - Vis

O espectro de absorbância dos filmes de MEH – PPV estão apresentados na Figura 5.28.



Figura 5.28: Espectro de Absorção na região do UV/Vis obtido para o MEH – PPV depositado em filme.

Observa-se para o MEH-PPV resposta de absorbância não muito bem definido, uma vez que a concentração de material depositado sobre substrato de vidro não foi favorável para uma leitura eficiente de seu comprimento característico de absorbância. De acordo com a literatura este material polimérico apresenta máximos de absorbância entre 300 a 500nm dependendo diretamente do tamanho médio de conjugação deste material variando sua absorção desde da molécula isolada (comprimentos mais energéticos próximo a 250nm) até a região próxima a borda verde em 500nm característicos deste polímero^[84, 86, 87].

5.3.4.2. Espectros de fluorescência e excitação dos filmes automontados de MEH – PPV depositados em vidro

Observa-se na Figura 46 os espectros de absorção e emissão dos filmes automontados de MEH – PPV produzidos em mono, bi e tricamadas.

Como já mencionado, o comprimento de conjugação é diretamente proporcional à energia do *bandgap* do MEH – PPV que apresentam uma grande distribuição de tamanhos

dos segmentos conjugados, fazendo com que materiais como este não apresentem espectros de excitação bem definido ^[82].



Figura 5.29: Espectros a) excitação ($\lambda_{emis} = 550$ nm), b) emissão de fluorescência ($\lambda_{exct.} = 450$ nm) obtidos para os filmes automontados de MEH – PPV em mono, bi e tricamada.

Os espectros de excitação da Figura 5.29a apresentam picos máximo próximo a 450nm, comprimento de excitação mais energéticos do observado para esse polímero em solução, que absorveu próximo a 500nm. Esta dissonância está relacionada com a alteração dos comprimentos de conjugação apresentado pelo polímero durante a formação do filme e remoção do solvente. De acordo com a literatura essa absorção é esperada para o polímero com uma estrutura formada por 6 a 10 unidades de repetição como comprimento de conjugação ^[84].

Os espectros de fluorescência da Figura 5.29b se apresentam deslocados para comprimentos de onda menores (mais energéticos), com o máximo de fluorescência entre 520 e 530nm, diferente dos 550nm obtidos pelo MEH – PPV em solução. Ainda, o filme que apresentou melhor intensidade de fluorescência foi o confeccionado em monocamada.



Figura 5.30: Espectros de fluorescência e emissão obtidos para os filmes automontados de MEH – PPV com intensidade normalizada em a) monocamada, b) bicamada e c) tricamada.

A Figura 5.30 apresenta os espectros de excitação e fluorescência dos filmes automontados de MEH-PPV em mono, bi e tricamanda com intensidade normalizadas. Devido a variação média dos comprimentos de conjugação do polímero, observou se a variação dos comprimentos de emissão quando variado o número de camadas depositadas com estas apresentando diminuição dos comprimentos de onda máximos com o aumento de camadas (537, 534 e 525nm, respectivamente).

O deslocamento Stokes (3700 cm⁻¹ para o filme em monocamada, 3595 cm⁻¹ para a bicamada e 3274 cm⁻¹ para a tricamada) em polímeros conjugados se dá pela migração de excitons por hopping, ou seja, a partir de segmento de conjugação de maior energia e, portanto, de menor comprimento de conjugação para um segmento de menor energia. O

decaimento, radiativo, então passa a ser de um segmento de conjugação específico fazendo com que os espectros de emissão passem a ser mais bem definidos ^[82].

5.3.4.3.Espectros de fluorescência e excitação dos filmes automontados de MEH - PPV depositados em ITO

Após o estudo do comportamento óptico dos filmes de MEH – PPV depositados em vidro, o polímero foi depositado sobre o eletrodo de ITO, para que se pudesse estudar os processos de transferência energética na interface da camada produzida com o ITO, afim de verificar seu potencial dopante. O MEH – PPV é um polímero que possui orbitais HOMO e LUMO com energias de 3 eV e 5,3 eV, respectivamente, indicando ser capaz de trabalhar eficientemente em combinação com o ITO.



Figura 5.31: Espectros de a) excitação ($\lambda_{emis} = 550$ nm), b) emissão de fluorescência ($\lambda_{emis} = 340, 360$ e 450nm) obtidos para os filmes automontados do MEH – PPV depositados em ITO .c) Os espectros com intensidades normalizadas.

A Figura 5.31a apresenta o espectro de excitação do filme com emissão fixado em 550nm (característico do MEH – PPV), em que se observa a presença dos picos referentes ao ITO. Em relação a intensidade de absorção verificou-se que o espectro de excitação da combinação com MEH-PPV apresentou maior intensidade (aproximadamente 3.10^5 CPS/ μ A) que o do filme da combinação produzido com Rubreno (aproximadamente 2.10^5 CPS/ μ A).

Os espectros de emissão do filme apresentados na Figura 5.31b mostram que, quando a combinação é excitada em comprimentos de onda característicos do ITO (340 e 360nm), obtém-se a emissão com máximo em 480nm, característico também do óxido, mas com uma maior intensidade (acima de 1, 1.10^6 CPS/µA) do que o observado para o filme do óxido isolado. Observa-se ainda que quando o filme é excitado em comprimento de onda característico do polímero (acima de 450nm), a emissão próxima a 480nm ocorre com menor intensidade, tendo o pico referente ao polímero (próximo a 550nm) totalmente eliminado, demonstrando que o MEH – PPV atua como um excelente transportador.

O deslocamento de Stokes da ordem de 6.944 cm⁻¹, pode ser calculado utilizando como referência o gráfico 5.31c que apresenta os espectros de excitação e fluorescência normalizados.

5.3.4.4.Espectros de fluorescência e excitação dos filmes do MEH–PPV depositados em vidro por spin-coating.

A Figura 5.32 apresenta os espectros de excitação e de fluorescência dos filmes de MEH-PPV produzidos por spin-coating em mono, bi e tricamadas.



Figura 5.32: Espectros de a) excitação ($\lambda_{emis} = 550$ nm), b) emissão de fluorescência ($\lambda_{exct.} = 450$ nm) obtidos para os filmes de MEH – PPV em mono, bi e tricamada, produzidos por spincoating.

Ao analisar os espectros de excitação da Figura 5.32a, observa-se o aumento da intensidade com o aumento do número de camadas depositadas, comportamento este divergente do observado para os filmes automontados. De acordo com Sigaud (2005)^[88] a espessura final de um filme produzido por spin-coating, entre outras propriedades, depende da natureza do material e dos parâmetros escolhidos para o processo de rotação, definindo as propriedades dos filmes como rendimento e comprimentos de excitação e fluorescência. Estes fatores explicam a dissonância dos resultados encontrados para os filmes produzidos por automontagem e por spin-coating.

A formação de um filme passa pela etapa de nucleação e crescimento, em que no primeiro momento (nucleação) um número de grupamentos conjugados do polímero se fixa sobre o substrato e, a partir desta etapa, segue o processo de crescimento do filme, em que ocorre uma série de fenômenos de pós-nucleação que influenciam as características do filme ^[88]. Com isso, o processo de nucleação e crescimento da camada do filme por automontagem somado ao tempo de deposição, foram fatores que determinaram a produção de uma monocamada homogênea e com alta intensidade de absorção, mas o tempo de deposição dos filmes com mais de uma camada foi desfavorável ao crescimento do filme, apresentando processos de crescimento desordenado (agregação) que influenciaram diretamente o rendimento de fluorescência e excitação dos filmes multicamadas produzidos por automontagem. Já nos filmes produzidos por spin-coating, os parâmetros de controle foram

fundamentais para um crescimento efetivo de grupamentos conjugados do polímero, resultando em uma maior intensidade de fluorescência a cada camada acrescentada.



Figura 5.33: Espectros de excitação e de fluorescênciancom intensidades normalizadas e obtidos para os filmes de MEH – PPV produzidos por spin-coating em a) monocamada, b) bicamada e c) tricamada.

A Figura 5.33 apresenta os espectros de excitação e fluorescência com intensidades normalizadas, em que se observa a presença de um ombro em torno de 560nm no espectro de emissão da tricamada, em consequência de uma maior concentração do polímero no filme, indicando agregação, mas esta não interviu com grande influência sobre a intensidade de emissão do filme. Os deslocamentos de Stokes obtidos foram 3595 cm⁻¹, 3439 cm⁻¹ e 4227

cm⁻¹ para a mono, bi e tricamada, respectivamente. Esses valores são maiores que os obtidos para os filmes automontados com a tricamda apresentando maior desvio.

5.3.4.5. Espectros de fluorescência e excitação dos filmes de MEH - PPV depositados em ITO por spin-coating.

Avaliado o comportamento óptico dos filmes de MEH-PPV produzidos por spincoating isolados, objetivou-se a análise do comportamento fotofísico dos filmes de MEH – PPV como dopante transportador de elétrons.



Figura 5.34: Espectros de a) excitação ($\lambda_{emis} = 550$ nm), b) emissão de fluorescência ($\lambda_{exct.} = 360$ e 450nm) obtidos para os filmes de MEH-PPV depositados em ITO por spin-coating. c) os espectros com intensidade normalizada.

Os espectros de excitação e fluorescência do MEH – PPV depositados em ITO por spin-coating estão apresentados na Figura 5.34. Observa-se para o espectro de excitação uma menor intensidade, comparado ao filme produzido por automontagem, mas o perfil correspondente ao do espectro obtido para o ITO. Resultado esperado uma vez que foi confecção filmes de MEH – PPV monocamada, com o intuito de avaliar a formação de filmes nos mesmos parâmetros que os automontados.

Os espectros de emissão da Figura 5.34b mostram um deslocamento do pico caraterístico de emissão do óxido de 480 para 460nm, que se deve à baixa mobilidade eletrônica do filme de monocamada do polímero. Ainda, quando a excitação é promovida em 450nm, observa-se a fluorescência característica do MEH-PPV em torno de 500nm, mas ocorrendo com muito baixa intensidade. Como existe uma grande sobreposição espectral entre a excitação do ITO com a emissão do MEH-PPV, era de se esperar um aumento da intensidade dessa fluorescência. Isso não ocorreu, provavelmente devido à alta eficiência do MEH-PPV em gerar portadores de carga. Uma vez gerados, eles são injetados no ITO e ocorre o transporte de cargas. Outra evidência disso é justamente a emissão intensa e deslocada observada em torno dos 460nm, que ocorre com alta intensidade porque os portadores de carga não estão sendo formados num dispositivo fotovoltaico e devem se recombinar. Portanto, esse sistema é um bom candidato para a produção de portadores de carga.

5.3.5 Filmes da composição ITO/Perovskita/Rubreno

Investigou-se também o comportamento da composição de filmes finos de Rubreno, Perovskita e ITO. Esta análise tem por objetivo a investigação do transporte energético do filme de heterojunção pela espectroscopia de fluorescência fotoestacionária, tendo como configuração uma combinação de ITO/Perovskita/Rubreno, conforme a Figura 52.



Figura 5.35: Esquema da configuração da camada ativa contendo Rubreno, Perovskita sobre o eletrodo de ITO.

Para um bom desempenho de um sistema fotovoltaico ou até mesmo para diodos emissores de luz, entre outros dispositivos que utilizam junção de semicondutores, é necessário primeiramente a escolha correta do cátodo e do ânodo que apresentem funções trabalho que sejam compatíveis com as diferenças energéticas das bandas dos semicondutores orgânicos. Neste trabalho, para o estudo de camada ativa destes materiais, fez-se necessário o estudo da combinação somente sobre um material aceitador de elétrons, utilizando como ânodo o ITO.

Como demonstrado anteriormente este semicondutor inorgânico possui função trabalho favorável para se trabalhar com estes materiais semicondutores, a Perovskita atua então como um captador de fótons e transportador de cargas, com mobilidades de elétrons acima de 2000 cm².V⁻¹.s⁻¹, comparadas a semicondutores como Si, CuInSe₂ e CdTe^[89] e o Rubreno como camada p aceitadora de buracos, devido a sua alta mobilidade de cargas positivas 20 cm².V⁻¹. S^{-1[39, 40 e 90]}.

Outro aspecto importante para se considerar durante a montagem da combinação é o controle e conhecimento da morfologia de cada camada depositada, para que o sistema possa apresentar um bom desempenho de camada ativa, levando a uma otimização das propriedades ópticas e elétricas dos dispositivos^[10], fundamentando o estudo das seções anteriores.

5.3.5.1. Fluorescência e excitação da composição dos filmes automontados ITO/Perovskita/Rubreno

No primeiro momento obteve-se os espectros de excitação e fluorescência na faixa correspondente ao ITO e ao Rubreno, conforme apresentados na Figura 5.36.



Figura 5.36: Espectros de a) excitação ($\lambda_{emis} = 550$ nm), b) emissão de fluorescência ($\lambda_{exct.} = 300$ e 360nm) obtidos para filmes automontados de Rubreno depositado sobre Perovskita depositada sobre ITO. c) Espectros normalizados.

A Figura 5.36a apresenta os espectros de excitação registrado para o sistema automontado, onde foi obtido um espectro alargado com pico triplo entre 300 e 390nm, similar ao esperado para o ITO e um pico de menor intensidade em 530nm, referente à excitação da cadeia principal da molécula orgânica. Esse pico não foi observado a combinação ITO/Rubreno, evidenciando a atividade de ambas camadas na composição. Isso pode estar relacionado com o fato do transporte de cargas positivas ocorrer com a influência do Rubreno.

A Figura 5.36b apresenta os espectros de fluorescência obtidos para a composição de filmes automontados de rubreno e perovskita sobre ITO. Observou se um pico em 380nm relacionado ao Rubreno, mas com metade da intensidade observada para o filme do

composto isolado, que se deve principalmente a perda de energia pela migração de éxcitons da molécula para a Perovskita. Observa-se também um deslocamento para energias maiores do pico de emissão do ITO, surgindo em 450nm, devido ao efeito da interação do óxido com demais materiais que influenciam diretamente o deslocamento internuclear (Re) do estado excitado das moléculas do ITO promovendo decaimentos em estados vibrônicos diferentes, que é verificado pela diminuição do deslocamento Stokes, que passa a ser de 1.460 cm⁻¹ nesse sistema.



Figura 5.37: Espectros de a) excitação ($\lambda_{emis} = 770$ nm), b) emissão de fluorescência ($\lambda_{exct.} = 725$ nm) obtidos para filmes automontados de Rubreno e Perovskita depositados sobre ITO. c) Espectros normalizados.
A Figura 5.37 apresenta os espectros de excitação e fluorescência dos filmes de ITO/Perovskita/Rubreno com faixa fixada de emissão em 750nm e de excitação em 720nm, que são características da Perovskita. Na Figura 5.37a observa se o aumento da intensidade do pico referente à Perovskita do tipo ASnI₂Cl em comparação aos filmes deste material depositados em vidro, o que é esperado uma vez que a mesma foi depositada primeiramente em ITO e tratada termicamente antes da deposição da camada final de Rubreno. Como consequência da seletividade da estrutura de Perovskita formada e por processos de transferência de carga do Rubreno para a Perovskita, observa-se uma diminuição da intensidade do pico de emissão de menor energia em 820nm e o surgimento de um pico mais definido em 775nm referente à ASnI₂Cl.

5.3.5.2. Microscopia eletrônica de varredura da superfície da composição ITO/Perovskita/Rubreno produzidas por automontagem

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para se investigar a morfologia do filme formado da combinação dos materiais, e as micrografias estão apresentadas na Figura 5.38. Para todas as análises foi utilizado um padrão de investigação dos filmes abordando 4 imagens, uma aumentada 60 vezes (Figura 5.38a), uma segunda com aumento de 500 vezes (Figura 5.38b), a terceira e a quarta imagens (Figuras 5.38 c e d) com aumento de 5 mil vezes, essas últimas, tomadas em regiões diferentes das amostras.





Figura 5.38: Microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme automontado da combinação ITO/Perovskita/Rubreno com magnificações de a) x60, b) x500, c) x5000 e d) x5000.

Observa-se pela Figura5.38 que, em temperatura ambiente, os padrões adotados para a confecção da composição proporcionaram a formação de um filme uniforme, mas com grau de cristalinidade menor do que o observado pela combinação produzida por spincoating, quando se analisa o crescimento de estruturas hexagonais da molécula, evidenciado pela formação de pontos mais uniformes no filme, característicos de crescimento de estruturas hexagonais como demonstrado por Park et al. (2011)^[91] durante a caracterização de cristais de Rubreno, em que se verificou que a superfície de deposição desta molécula influencia diretamente o crescimento de cristais de estrutura hexagonal ou retangular, esta última menos uniforme. O processo de mergulhamento foi caracterizado pela formação de um filme com um grau de crescimento mais desordenado, evidenciado pelo aparecimento de uma superfície de maior espessura na Figura 5.38c, provavelmente decorrente do tempo de deposição e concentração da solução.

5.3.5.3.Fluorescência e excitação da composição dos filmes produzidos por spin-coating ITO/Perovskita/Rubreno

A Figura 5.39 apresenta os espectros de excitação e emissão de fluorescência do filme formado pela deposição de uma monocamada de Rubreno em um filme de ITO tratado com Perovskita, pela técnica de spin-coating.



Figura 5.39: Espectros de a) excitação ($\lambda_{emis} = 550$ nm), b) emissão ($\lambda_{exct.} = 300$ nm), c) emissão ($\lambda_{exct.} = 360$ nm) obtidos para o de filme de Rubreno depositado em ITO + Perovskita por spin-coating. d) Espectros com intensidades normalizadas.

Os espectros de excitação do filme da composição apresentados na Figura 5.39a é alargado, com pico em 360nm, como observado para os filmes de Perovskita depositados em ITO, o que é esperado, pois foi registrado utilizando-se os mesmos parâmetros usados para a Perovskita isolada. Observa-se que a excitação da Perovskita isolada apresenta intensidade menor que a destes espectros e ainda se observa o surgimento de picos referentes à molécula orgânica em 300 e 530nm.

A Figura 5.39b apresenta o espectro de emissão do filme da composição, com um pico em 380nm de menor intensidade com perfil diferente do espectro do ITO isolado registrado nesta faixa de comprimentos de onda. O deslocamento para a esquerda do espectro de fluorescência quando excitado em comprimentos de ondas menos energéticos como mostra a Figura 5.39c demonstra que a interação com a Perovskita promove um

deslocamento dos estados excitados do semicondutor inorgânico modificando o comprimento de onda de emissão final do ITO.



Figura 5.40: Espectros de a) excitação ($\lambda_{emis} = 750$ nm), b) emissão de fluorescênciua (λ_{exct} . = 725nm) obtidos para o filme de Rubreno e Perovskita depositados sobre ITO por spincoating. c) Espectros normalizados.

A Figura 5.40 apresenta espectros de excitação e de fluorescência da composição obtidos utilizando-se os parâmetros para o registro de espectros da Perovskita. Neles, observa-se uma maior seletividade para o pico próximo a 720nm, característico da Perovskita ASnI₂Cl. O fato de a Perovskita não sofrer grande perturbação espectral se deve ao comprimento de onda característico dos pares de elétrons ativos do Estanho que ocorrem acima de 700nm, região em que a molécula orgânica e o ITO não apresentam atividade de fluorescência.

Em comparação ao filme da composição produzidos por automontagem, verificouse a similaridade do comportamento da fluorescência, diferindo somente nas intensidades dos espectros dos filmes formado.

5.3.5.4. Microscopia eletrônica de varredura da superfície da composição ITO/Perovskita/Rubreno produzida por spin-coating

A Figura 5.41 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura da composição ITO/Perovskita/Rubreno produzidos por spin-coating.



Figura 5.41: Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da superfície do filme da composição ITO/Perovskita/Rubreno produzidos por spin-coating com magnificações de a) x60, b) x500 e c) x5000.

Como mencionado, a formação da composição por spin-coating proporcionou o crescimento de uma camada de Rubreno mais uniforme com alto grau de cristalinidade, evidenciado pela formação de pontos mais bem distribuídos no filme, demonstrando que o crescimento do filme de Perovskita pelo processo de centrifugação proporcionou uma melhor superfície para o crescimento de uma película de rubreno cristalina de estrutura hexagonal, mais estável e correspondentemente a uma maior mobilidade eletrônica, devido a uma maior área de superfície proporcionada pela camada mesoporosa formada.

5.3.6 Filmes da composição ITO/Perovskita/ MEH – PPV

Após a investigação dos parâmetros fotocondutores dos filmes de Rubreno com ITO e Perovskita, foi estudado o comportamento da composição ITO/Perovskita/ MEH – PPV, primeiramente produzidos por automontagem que estão apresentados abaixo nas Figuras 60 e 61. Essa composição seguiu mesma configuração esquemática que a do Rubreno como demonstrado na Figura 5.42.



Figura 5.42: Esquema da composição ITO/Perovskita/ MEH – PPV produzida por automontagem.

Assim como nos sistemas anteriores, os filmes de ITO utilizados nesta pesquisa estavam depositados sobre um substrato de polietileno (PET). Neste esquema o MEH – PPV atua como camada p, gerador de cargas e aceitador de buracos, a Perovskita atua na geração e transporte de cargas e o ITO como camada n, aceitador de elétrons. Essa é uma das vantagens de se utilizar o MEH-PPV nessas composições, pois, dependendo das características dos demais componentes, ele pode atuar como camada p ou como camada n.



5.3.6.1. Fluorescência e excitação da combinação dos filmes automontados da composição ITO/Perovskita/ MEH – PPV

Figura 5.43: Espectros de a) excitação ($\lambda_{emis} = 550$ nm), b) emissão de fluorescência ($\lambda_{exct.} = 300$ e 360nm) obtidos para a composição ITO/Perovskita/ MEH – PPV. c) Espectros com intensidades normalizadas.

A Figura 5.43 apresenta os espectros de excitação e fluorescência dos filmes de MEH – PPV depositado sobre ITO + Perovskita com comprimentos de emissão em 550nm e excitação avaliados nas faixas de 360 e 450nm, que são os parâmetros característicos para ITO e para o MEH – PPV, respectivamente. Observa-se na Figura 5.43a o espectro característico do ITO, com os máximos agora apresentando em 335, 360 e 395nm, em região de poucos nanômetros deslocados para menores energias, mas apresentando maior intensidade que o espectro registrado para a composição com Rubreno, demonstrando efetivo transporte de cargas nas interfaces do sistema.

Os espectros de emissão apresentados nas Figuras 5.43b e 5.43c evidencia um deslocamento máximo de florescência relativo ao ITO esperado em torno de 480mn para 455nm, mas de mesma intensidade, indicando um decaimento radiativo em estados vibrônicos diferentes, em que a interação do óxido com a Perovskita e o polímero influenciam a distância internuclear (Re) do estado eletrônico excitado do ITO, resultando nos decaimentos a partir de novos estados vibrônicos. Quando o sistema é excitado em comprimentos de onda característico do polímero (450nm) observa-se um espectro de fluorescência com máximo próximo a 500nm, de menor intensidade que o apresentado pelo filme de MEH-PPV depositado sobre o ITO seção 5.3.4, devido à presença da Perovskita que atua como captadora de elétrons no sistema.



Figura 5.44: Espectros de a) excitação ($\lambda_{emis} = 770$ nm), b) emissão de fluorescência ($\lambda_{exct.} = 725$ nm) da composição ITO/Perovskita/ MEH – PPV. c) Espectros com intensidades normalizadas.

Os espectros de fluorescência e excitação registrados para a composição ITO/Perovskita/ MEH – PPV com os parâmetros da Perovskita (excitação e emissão acima de 700nm) apresentam novamente os picos característicos da perovskita ASnI₂Cl, com maior intensidade que o sistema ITO/Perovskita/Rubreno, uma vez que a formação de uma maior camada de Perovskita influencia em uma maior absorção de fótons e consequentemente um maior transporte e maior taxa de recombinação, nesta composição.

5.3.6.2. Microscopia eletrônica de varredura da superfície da composição ITO/Perovskita/ MEH – PPV produzido por automontagem

As imagens de microscopia eletrônica de varredura da camada de MEH-PPV depositada sobre uma combinação de ITO/Perovskita podem ser observadas na Figura 5.45.





Figura 5.45: Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) do filme automontado da composição ITO/Perovskita/MEH-PPV com magnificações de a) x60, b) x500, c) x3000 e d) x5000.

A deposição do MEH-PPV pela técnica de mergulhamento resultou em um crescimento não uniforme de filmes, com grande agregação do polímero, para os parâmetros utilizados na fabricação da película, evidenciada pela formação de regiões mais volumosas. Segundo Azhar et al., $(2015)^{[92]}$ a agregação de filmes de MEH-PPV é decorrente da aglomeração de estruturas torcidas durante o crescimento do filme, influenciado diretamente pela concentração e tempo de deposição. Cossiello et al., $(2005)^{[93]}$ ressalta ainda que o tratamento térmico reduz o volume médio do filme achatando a topologia ondulada da superfície, diminuindo a quantidade relativa de regiões volumosas, produzindo densificação do material, o que pode ser empregado para controlar a topologia do filme.

5.3.6.3. Fluorescência e excitação da composição dos filmes produzidos por spin-coating ITO/Perovskita/ MEH – PPV

A Figura 5.46 apresenta os espectros de excitação e fluorescência do filme da composição do polímero MEH – PPV com ITO + Perovskita confeccionados por spincoating.



Figura 5.46: Espectros de a) excitação ($\lambda_{emis} = 550$ nm), b) emissão ($\lambda_{exct.} = 360$ nm), c) emissão ($\lambda_{exct.} = 450$ nm) óbitos para a composição ITO/Perovskita/ MEH – PPV produzidos por spin-coating. d) Espectros com intensidades normalizadas.

O filme de MEH – PPV depositado em ITO com Perovskita apresentou um espectro de excitação (Figura 5.46a) alargado com máximo em 360nm, o que era esperado para filmes de ITO com deposição de perovskita por spin-coating Este espectro apresenta maior intensidade que o obtido para a composição contendo Rubreno, devido principalmente a processos de transporte eletrônico entre o MEH –PPV e a perovskita. Observa-se também um pico de menor intensidade em 500nm referente à excitação do polímero.

Os espectros de emissão da Figura 5.46b, c e d apresentaram picos em 470nm, quando excitado em 360nm, referente ao pico característico do ITO. Quando a composição é excitada em 450nm, observa-se um pico de menor intensidade em 480nm, decorrente do

decaimento radiativo do polímero e essa diminuição da intensidade se deve à presença da Perovskita na composição.

Em relação ao desvio de Stokes observa-se valores em torno de 6.000 cm⁻¹ indicando a ocorrência ou de perda de energia por processos não-radiativos ou a efetiva transferência de energia antes da ocorrência do decaimento radiativo, o que torna o transporte de elétrons mais eficiente.



Figura 5.47: Espectros de a) excitação ($\lambda_{emis} = 750$ nm), b) emissão de fluorescência ($\lambda_{exct.} = 725$ nm) obtidos para a composição ITO/Perovskita/ MEH – PPV produzidos por spincoating. c) espectros com intensidades normalizadas.

A Figura 5.47 apresenta os espectros de fluorescência e excitação para a composição ITO/Perovskita/MEH – PPV produzida por spin-coating, obtidos nos parâmetros característicos da Perovskita. Aqui, novamente, observa-se uma maior intensidade do pico característico da Perovskita ASnI₂Cl. As intensidades dos picos apresentaram os maiores valores em relação a todos os filmes preparados com essa composição, tanto por automontagem quanto por spin-coating, demonstrando que apesar das propriedades particulares da monocamada do polímero apresentarem resultados inferiores ao filme automontado e aos demais filmes de múltiplas camadas produzidas por spin-coating, a configuração do filme da composição foi favorável para um transporte eficiente de carga, o que abre leque para um investigação do comportamento fotoluminescente de filmes da composição contendo MEH – PPV e variando o número de camadas de deposição.

5.6.3.4. Microscopia eletrônica de varredura da superfície da composição ITO/Perovskita/ MEH – PPV produzido por spin-coating

As imagens de MEV da composição produzida por spin-coating apresentam uma formação de filmes mais homogênea e mais uniformidade, sem a presença de aglomeração. Tendo em vista que não se procedeu tratamento térmico para a deposição da última camada da composição, que foi a deposição do MEH-PPV, este resultado é decorrente da concentração, demonstrando que o tempo de deposição do método de mergulhamento, alinhado com a concentração favorece processos de nucleação e crescimento de filmes desordenados, resultando em superfícies com baixa homogeneidade. A técnica de centrifugação proporciona, então, um crescimento mais efetivo de grupamentos do polímero. Observa-se também o aparecimento de rachaduras no filme demonstrando a necessidade de um maior cuidado no tratamento destes filmes, uma vez que estas fissuras proporcionam queda de rendimento do filme.





Figura 5.48: Micrografias eletrônicas de varredura da superfície do filme da composição ITO/Perovskita/MEH-PPV produzida por spin-coating com magnificações de a) x60, b) x500, c) x5000 e d) x5000 (outra região amostral).

6 CONCLUSÕES

- Estudos de espectroscopia de fluorescência em condições fotoestacionárias realizadas em soluções diluídas dos compostos de interesse, MEH-PPV e Rubreno revelaram que as soluções de concentração 10⁻⁵ mol L⁻¹ para o Rubreno e 10⁻⁸ mol L⁻¹ para o MEH-PPV se mostraram as ideais para produção de filmes tornando esse resultado o primeiro parâmetro para otimização da produção da camada ativa.
- O segundo parâmetro para formação de filmes se refere ao número de camadas depositadas. Para o Rubreno a técnica de automontagem mostrou maiores rendimentos para os filmes de monocamada, em relação a técnica spin-coating a monocamada também apresentou melhor rendimento. Para o MEH-PPV os filmes automontados de monocamada também foram os de maiores rendimentos, já para os filmes produzidos por spin coatingo observou o aumento da intensidade de fluorescência e excitação com o aumento da camada depositada com a tricamada sendo a mais eficiente.
- Para a produção de filmes automontados de Perovskita investigou-se o tempo ideal de deposição, obtendo-se os melhores filmes com 90 segundos de disposição. Constatouse que a rota de preparação dessa Perovskita gera uma mistura de dois tipos estruturais de o CH₃NH₃SnI_Cl₂ e o CH₃NH₃SnI₂_Cl e esse efeito é favorável no sistema que foi estudado neste trabalho.
- No estudo do transporte de cargas da combinação absorvedor/ITO foi observado para o ITO/Rubreno que a maior taxa de transporte se deu para os filmes automontados e a combinação com o ITO/MEH-PPV também apresentou maior taxa de transporte de cargas para os filmes automontados.
- Para a combinação ITO/Perovskita a deposição do semicondutor híbrido sobre o anodo e o tratamento térmico realizado influenciaram a formação estrutura do tipo ASnI₂_Cl.
- ➤ Conclui se que o transporte de cargas na combinação ITO/Perovskita/absorvedor se dá na orientação absorvedor → Perovskita → ITO (tanto para o Rubreno quanto o MEH-

PPV), mas com intensidades e rendimentos menores que as combinações isoladas devido à complexidade dos processos de transporte.

Para a estrutura confeccionada com Rubreno observou se que independendo da técnica de montagem de filmes o rendimento foi o mesmo, já para o MEH-PPV observou se que a combinação montada pela técnica de spin-coating apresentou os melhores resultados.

7. PERSPECTIVAS FURURAS

Com os resultados deste trabalho, conheceu-se o comportamento de cada componente da composição da camada ativa ora proposta, tendo-se avaliado as melhores rotas de produção de filmes finos. Com isso, abre-se caminho para estudos futuros, relacionados à produção de sistemas fotovoltaicos, tendo como base a confecção de células de Perovskita pelos parâmetros abordados na presente pesquisa, avaliando o potencial de conversão energética destas células, juntamente com a tensão de circuito aberto (Voc) a corrente de curto circuito, entre outros parâmetros. Esse potencial de conversão energética também precisa ser avaliado quando a Perovskita está em combinação com moléculas e polímeros orgânicos como os empregados neste trabalho, que são eficientes formadores de excitons e transportadores de carga. Ainda faz-se necessário realizar um estudo dinâmico da absorção transiente e da fluorescência com resolução temporal para a descrição dos mecanismos pelos quais esses materiais atuam em conjunto e, inclusive, caracterizar a possível ocorrência do exciton fission nesse sistema, que pode ser a razão para a eficiente comunicação entre os estados excitados desses materiais, encontrados neste trabalho Ao se avaliar a formação de estados eletrônicos excitados tripletos pelo fenômeno exciton fission nesses materiais é possível verificar se tal processo contribui ativamente na produção de camada ativa e isso pode constituir em uma grande inovação tecnológica para a área.

8. **REFERÊNCIAS**

[1] VALÊRA, A. M.; BRITO, M. C. **Meio século de história fotovoltaica.** GAZETA DE FÍSICA. V. 6, p 11 – 15, (2006).

[2] SILVA, R.; CHIQUITO, A. J.; SOUZA, M, G, MACEDO, R. P. **Células solares** "**caseiras**" (Homemade. Solar cells). Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 26, n. 4, p. 379 - 384, (2004)

[3] OLIVEIRA, Ó. A.; FERNANDES, J. D. G. **Arquitetura atômica e molecular** – Natal (RN): EDUFRN – Editora da UFRN, 2006. 280 p. Disponível em: <<u>https://docente.ifrn.edu.br/denilsonmaia/o-modelo-atomico-atual</u>> Acessado em 20 de Outubro de 2015.

[4] LEE, M. M. et. al, Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* 338, 643 (2012);

[5] CASTRO, F. A. Aplicações de semicondutores orgânicos: de células solare nanoestruturadas a dosimetros de radiação ionizante. Tese Doutorado. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP. Ribeirão Preto – SP, 2007

[6] SILVA, S. F. C.; SILVA, M. D. R.; NETO, N. M. B.; ARMOND, R. A. D. Z.; MARLETTA, A. **Propriedades Ópticas e Elétricas de Semicondutores Orgânicos à Base de Polímeros Conjugados.** Horizonte Científico vol. 2, Nº 2 (2008).

[7] LI, C.; LIU, M.; PSCHIRER, N. G.; BAUMGARTEN, M.; MULLEN, K. "Polyphenylene-based materials for organic photovoltaics," *Chemical reviews*, vol. 110, no. 11, pp. 6817–6855, 2010.

[8] POPE, M.; KALLMANN, H. P.; MAGNATE, P, **Electroluminescence in organic Crystals.** The Journal of Chemical Physics 38, 2042 (1963).

[9] LEE, J.; JADHAV, P.; REUSSWIG, P. D.; YOST, S. R.; THOMPSON, N. J.; CONGREVE, D. N.; HONTZ, E.; VAN, V. T.; BALDO, M. A. "Singlet exciton fission photovoltaics," *Accounts of chemical research*, vol. 46, no. 6, pp. 1300–1311, 2013.

[10] DEUS, J. F. **Dispositivos polimericos emissores de luz BRANCA.** Tese (Doutorado) Universidade Federal do Paraná. UFP – Curitiba – PR, 2008.

[11] SALVATIERRA, R. V. Filmes finos de polímeros conjugados e nanoestruturas de carbono obtidos em interfaces líquido-líquido: síntese, caracterização e aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Tese Doutorado. - Universidade Federal do Paraná – Curitiba – PN, 2014.

[12] GREENHAM, N. C.; FRIEND, R. H. Semiconductor Device Physics of Conjugated Polymers. <u>Solid State Physics</u>, <u>Volume 49</u>, Pages 1-149 (1996).

[13] HAGLER, T. W.; K.; VOSS, K. F.; HEEGER, A. J. Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene. PHYSICAL REVIEW B. v.44, n.16, p. 8652 – 8666, 1991.

[14] OLIVEIRA, H. P. M.; COSSIELO, R. F.; ATVARS, T. D. Z. **Dispositivos poliméricos eletroluminescentes.** Quím. Nova. 2006, vol.29, n.2 Disponível em: <u>http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-</u>40422006000200019&lng=en&nrm=iso. Acessado em: 25/07/2017.

[15] PEIERLS, S. R. Quantum theory of solids. London: Oxford University Press, 1995.

[16] SILVA, M. A. T.; FLÁVIO OLIVEIRA, A. C.; DIAS, I. F. L.; DUARTE, J. L.; LAURETO, E.; LOURENÇO, S. A.; CURY, L. A.; GUIMARÃES, P. S. S. **Propriedades ópticas de filmes finos de meh-ppv preparados por "spin coating" em diferentes velocidades de rotação.** Semina: Ciências Exatas e da Terra, Londrina, v. 29, n. 1, p. 15-38, (2008).

[17] BERKLEY, S.. The fabrication and characterization of organic solar cells. 2009.48p. PhD Thesis - Pomona College Senior, 2009.

[18] VALEURA, B.; -SANTOS, M. N. B. A brief history of fluorescence and phosphorescence until the beginnings of quantum theory. Journal of Chemical Education 88 (2011) 731-738.

[19] VALEUR, B. **Molecular Fluorescence Principles and Applications.** Toronto. British Library. 2002, p. 399.

[20] SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. **Química Inorgânica.** 4^a ed. Porto Alegre: Bookman. 2008. 848p.

[21] CORREIA, K. G.; FERNANDES, P. D.; GHEYI, H. R.; NOBRE, R. G.; SANTOS, T. S. Crescimento, produção e características de fluorescência da clorofila a em amendoim sob condições de salinidade. Rev. Ciênc. Agron., Fortaleza, v. 40, n. 4, p. 514-521, out-dez, 2009.

[22] CAZATI, T. Efeito da fotocondução em diodos com camada ativa de derivados de poli(p-fenileno vinileno) (ppv). Tese Doutarado. Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2008.

[23] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental.** 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

[24] BASSI, A. B. M. S. Conceitos Fundamentais em Espectroscopia. Chemkeys-Liberdade para aprender, Campinas, p 14 (2001).

[25] ATKINS, P. **Molecular quantum mechanics.** FOURTH EDITION. New York, y Oxford University Press Inc. 2005, p. 588.

[26] BARROW, G. M. **Físico – Química.** Rio de Janeiro. EDITORA REVERTÉ LTDA. 1982, p. 822 – 955, Disponível em: https://books.google.com.br/books?id=adIF3yYIoOIC&pg=PA822&lpg=PA822&dq=proc essos+n%C3%A3o+radiativos&source=bl&ots=Rco08CHtrx&sig=iPIuppoWODogab2i0L FRGnooOvg&hl=pt-BR&sa=X&ved=0ahUKEwjo_OGi_67VAhVIQZAKHRxJAl4Q6AEIRDAG#v=onepage &q&f=false. Acessado em 30/0702017.

[27] ATKINS, P.; PAULA, J. **Physical Chemistry.** W. H. Freeman and Company, 9° ed., p. 492 – 494, 2010.

[28] WALKER, B. A.; MUSSER, A. J.; BELJONNE, D.; FRIEND, R. H. Singlet exciton fission in solution. NATURE CHEMISTRY - VOL 5, 2013.

[29] BURKHARD, G. F. **Singlet Exciton Fission in Organic Semiconductors**. Stanford University. STANFORD – EUA. 2007. Disponível em: <u>http://large.stanford.edu/courses/2007/ap272/burkhard1/</u>. Acessado em: 31/07/2017.

[30] <u>WALLACE</u>, B.; <u>ATZBERGER</u>, P. J. Förster resonance energy transfer: Role of diffusion of fluorophore orientation and separation in observed shifts of FRET efficiency. PLOS ONE, 2017. 12(5): e0177122. Disponível em: <u>https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5438121/</u>. Acessado em: 01/08/2017.

[31] SOUZA, E. R.; SIGOLI, F. A. **Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular.** Quim. Nova, Vol. 35, No. 9, 1841-1847, 2012.

[32] CLOSS, G. L.; JHONSON, M. D.; MILLER, J. R.; PIOTROWIAK, P. A connection between intramolecular long-range electron hole and triplet energy transfers. J. Am. Chem. SOC. 1989, 111, 3751-3753.

[33] HOLSTEIN, T. Studies of polaron motion: Part I The molecular crystal model. Ann. Phys. 8, 325 (1959).

[34] MARCUS, R. A. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I. The Journal of Chemical Physics 24, 966 (1956). Disponível em: http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1742723. Acessado em: 02/08/2017.

[35] PAULA, L. C.; ANDRADE, P. C. P.; LEITE, V. B. P. **Modelo de Marcus, elementos de matriz de tunelamento, efeitos de solvente e controle nuclear em reações de transferência de elétrons.** Rev. Bras. Ensino Fís, 2013, vol.35, n.2, pp.1-13. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172013000200015&lng=en&nrm=isso. Acessado em 02/08/2017.

[36] GERSHENSON, M. E.; PODZOROV, V.; MORPURGO, A. F. Colloquium: Electronic transport in single-crystal organic transistors. Rev. Mod. Phys. 78, 973–989 (2006).

[37] REGAN, B. O.; GRATZEL, M. Nature, 53, 737 (1991)

[38] AGNALDO, J. S.; BASTOS, J. B. V.; CRESSONI1, J. C.; VISWANATHAN, G.M. **Células solares de TiO2 sensibilizado por corante.** Revista Brasileira de Ensino de F´ısica, v. 28, n. 1, p. 77 - 84, (2006)

[39] PODZOROV, V.; MENARD, E.; BORISSOV, A.; KIRYUKHIN, V.; ROGERS, J. A.; GERSHENSON, M. E. Intrinsic charge transporto n the surface of organic semicondutors. Phys. Ver. Lett., vol. 93, 2004.

[40] BRAGA, D.; BATTAGLINI,N.; YASSAR, A.; HOROWITZ, G. **Bulk electrical properties of rubrene single crystals: Measurements and analysis.** PHYSICAL REVIEW B 77, 115205 2008.

[41] TUGLUOGLU, N.; BARIS, B.; GÜREL, H.; KARADENIZ, S.; YÜKSEL, O. F. **Investigation of optical bandgap and device parameters of rubrene thin film prepared using spin coating technique.** Journal of Alloys and Compounds 582 (2014) 696–702.

[42] CAO, J.; ZHAN, Z.; HOU, L.; LONG, Y.; LIU, P.; MAI, W. **Optical modeling of organic solar cells based on rubrene and C70.** APPLIED OPTICS / Vol. 51, No. 23 / 10 (2012).

[43] LIU, D. K. K.; FAULKNER, L. R. P. **Type delayed uorescence from rubrene.** Journal of the American Chemical Society 99, 4594{4599 (1977).

[44] LYU, BYUNGGOOK, L. Photocurrent, Photoluminescence and Exciton Dynamics in Rubrene Molecular Single Crystals. Theses and Dissertations. Paper 1550, 2013.

[45] SCHWARTZ, B. J. Conjugated Polymers as Molecular Materials: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions Annu. Rev. Phys. Chem., v. 54, p. 141-172, 2003.

[46] BORIN, J. F.; SILVA, E. A. B.; NICOLUCCI, P.; GRAEFF, C. F. O. Low dose ionizing radiation detection using conjugated polymers. Appl. Phys. Lett. APPLIED PHYSICS LETTERS 86, 131902 (2005).

[47] CANTU, M. L.; KREBS, F. C. Hybrid solar cells based on MEH-PPV and thin film semiconductor oxides (TiO₂, Nb₂O₅, ZnO, CeO₂ and CeO₂–TiO₂): Performance

improvement during long-time irradiation. Solar Energy Materials & Solar Cells 90, 2076–2086 (2006).

[48] COSSIELLO, R. F.; AKCELRUD, L.; ATVARS, T. D. Z. **Solvent and molecular weight effects on fluorescence emission of MEH-PPV.** J. Braz. Chem. Soc.,São Paulo, v. 16, n. 1, p. 74-86, Feb. 2005. Desponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532005000100012&lng=en&nrm=iso>. Acessado em: 13/05/2017.

[49] OSSILA, Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction. Ossila: enabling materials Science, 2017, Disponível em: <<u>https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction</u>> Acessado em 08/03/2017.

[50] FERNANDES, S. L. **Desenvolvimento de células solares de perovskita baseadas em filmes de óxidos nanoestruturados.** Tese (Doutorado). UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO". 132 f - ARARAQUARA, São Paulo – SP, 2016 2016.

[51] LIAO, W.; ZHAO, D.; YU, Y.; SHRESTHA, N.; GHIMIRE, K.; GRICE, C. R.; WANG, C.; XIAO, Y. CIMAROLI, A. J.; ELLINGSON, R. J.; PODRAZA, N. J.; ZHU, K.; XIONG, R. G.; YAN, Y. Fabrication of Efficient Low-Bandgap Perovskite Solar Cells by Combining Formamidinium Tin Iodide with Methylammonium Lead Iodide. JACS – Journal Of The American Chemical Society. J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 12360–12363 – 2016.

[58] BOURZAC, K. **Controle da Formação de Cristais Viabiliza um Novo Material Solar**. MIT Technology Review, Publicado pela Opinno, 2014. Disponível em: <u>http://www.technologyreview.com.br/read_article.aspx?id=45973</u> Acessado em 10/03/2017.

[53] FILHO, D. A. S.; KIM, E. G.; BRÉDAS, J. L. **Transport properties in the rubrene crystal: electronic coupling and vibrational reorganization energy.** Advanced Materials, 17(8):1072 1076, 2005.

[54] WILSON. D. New Tin Perovskites could be the Holy Grail of Solar Panel Materials. Process Industry, 2014. Disponível em: <u>http://www.processindustryforum.com/energy/new-tin-perovskites-holy-grail-solar-panel-materials</u>. Acessado em: 10/03/2017. [55] GAO, P.; GRATZEL, M.; NAZEERUDDIN, M. K. Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications. Energy & Environmental Science, 7. 2448–2463, (2014).
[56] MELO, L. O. Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ visando possível aplicação em arquitetura. Dissertação Mestrado. Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

[57] HAO, F.; STOUMPOS, C.C.; GUO, P.; ZHOU, N.; MARKS, T. J.; CHANG, R. P. H.;. KANATZIDIS, M. G. Solvent-mediated crystallization of ch3nh3sni3 films for heterojunction depleted perovskite solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, *137* (35), pp 11445–11452.

[58] **"Study on New Perovskite Solar Cells**" *Good ChinaBrand*. 2017-03-01 Web. Disponível em: < <u>http://y.tt/116313200070en.html</u>> Acessado em: 25/08/2017.

[59] BELO, G. S. **Filme e caracterização de filmes finos de ito e silicio poroso.** Dissertação Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, 2008.

[60] HALLIDAY, D., RESNICK, R. e KRANE, K. Física 4, quinta edição. Ed. LTC – 2008.

[61] GUEVARA, E. A. C. Efeitos de um antipsicótico e um antidepressivo tricíclico sobre a bomba de sódio e potássio, Na⁺, K^+ -atpase: estudo através de fluorescência. Dissertação Mestrado, Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2005.

[62] AZEVEDO, J. C. R.; NOZAKIH, J. Análise de fluorescência de substâncias húmicas extraídas da água, solo e sedimento da Lagoa dos Patos – MS. Quim. Nova, Vol. 31, No. 6, 1324-1329, 2008.

[63] FERREIRA[,] M.; CAETANO[,] W.; ITRI, R.; TABAK, M.; JUNIOR, O. N. O. **Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB).** *Quím. Nova,* vol.28, n.3, pp.502-510, 2005.

[64] PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA J. R. O. N. **Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações.** Quím. Nova, 2001, vol.24, n.2 pp.228-235. Disponível em: <u>http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-</u>40422001000200013&lng=en&nrm=iso. Acessado em 03/08/2017.

[65] DECHER, G.; HONG, J. D.; Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process: II. Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles and Polyelectrolytes on Charged Surfaces. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, v. 95, n. 11, p. 1430-1434, 1991.

[66] DECHER, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science*, 1997: Vol. 277, Issue 5330, pp. 1232-1237

[67] SONG, T.-B.; CHEN, Q.; ZHOU, H.; JIANG, C.; WANG, H.-H.; YANG, Y. (M.); LIU, Y.; YOU, J.; YANG, Y. Perovskite solar cells: film formation and properties. J. Mater. Chem. A 2015, 3, 9032.

[68] WAN, Q.; SONG, Z. T.; FENG, S. L.; WANG, T. H. Single-crystalline tin-doped indium oxide whiskers: Synthesis and characterization. Applied Physics Letters 85, 4759 (2004).

[69] PETROVIC^{*}, M.;CHELLAPPAN, V.; RAMAKRISHNA, S. **Perovskites: Solar cells & engineering applications – materials and device developments.** Solar Energy, 122, 678 – 2015.

[70] IEFANOVA, A. Lead Free CH3NH3SNI3 Perovskite Thin-Film with P-type Semiconducting Nature and Metal-like Conductivity. Theses and Dissertations. Paper 1088. 2016

[71]. MITZI, D. B.; FEILD, C. A.; SCHLESINGER, Z.; LAIBOWITZ, R. B. **Transport, Optical, and Magnetic properties of the conducting Halide perovskite CH3NH3SnI3.** Journal of Solide State Chemistry 114, 159 – 163 (1995).

[72] STOUMPOS, C. C.; MALLIAKAS, C. D.; KANATZIDIS, M. G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. Inorg. Chem. 52, 9019–9038, 2013.

[73] <u>BABAYIGIT</u>, A.; <u>THANH</u>, D. D.; <u>ETHIRAJAN</u>, A.; <u>MANCA</u>, J.; <u>MULLER</u>, M.; B<u>OYEN</u>, H. G.; <u>CONINGS</u>, B. Assessing the toxicity of Pb- and Sn-based perovskite solar cells in model organismo Danio rerio. Scientific Reports 6, Article number: 18721 (2016). [74] HAO, F.; STOUMPOS, C. C.; CAO, D. H.; CHANG, R. P. H.; KANATZIDIS, M. G. Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells. *Nature Photonics* 8, 489–494 (2014).

[75] PERUMALLAPELLI, G. R.; VASA, S. R.; JANG, J. Improved morphology and enhanced stability via solvent engineering for planar heterojunction perovskite solar cells. Organic Electronics 2016, 31, 142.

[76] SCHIMITBERGER, T. Desenvolvimento de filmes dosimétricos fotoluminescentes à base do pbat e do meh-ppv para aplicação em dosimetria de altas doses de radiação gama. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte – MG, 2015.

[77] KIM, H.; HORWITZ, J. S.; PIQUÉ, A.; GILMORE, C. M.; CHRISEY, D. B. Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films grown by pulsed laser deposition. Appl. Phys. A 69, S447–S450 (1999).

[78] FERREIRA, E. S.; OLIVEIRA, L. C.; OCHOA, E.; MILTÃO, M. S. R.; ANDRADE-NETO, A. V.; ALVES, Á. S.; LEYVA-CRUZ, J. A. Introdução às espectroscopias de absorção e fluorescência: aplicações farmacêuticas. CADERNO DE FÍSICA DA UEFS 12 (02): 41-55, 2014

[79] <u>TAO</u>, P.; <u>VISWANATH</u>, A.; <u>SCHADLER</u>, L. S.; <u>BENICEWICZ</u>, B. C.; <u>SIEGEL</u>, R.
W. Preparation and Optical Properties of Indium Tin Oxide/Epoxy Nanocomposites with Polyglycidyl Methacrylate Grafted Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, 3 (9), pp 3638–3645.

[80] Snaith, H. J.; Abate, A.; Ball, J. M.; Eperon, G. E.; Leijtens, T.; Noel, N. K.; Stranks, S. D.; Wang, J. T – W.; Wojciechowski, K.; Zhang, W. Anomalous hysteresis in perovskite solar cells. Journal of Physical Chemistry Letters, v. 5, n. 9, p. 1511–1515, 2014.

[81] ZHANG, X.; SØRENSEN, J. K.; FU, X.; ZHEN, Y.; ZHAO, G.; JIANG, L.; DONG,H.; LIU, J.; SHUAI, Z.; GENG, H.; BJØRNHOLMB, T.; HU, W. **Rubrene analogues with the aggregation-induced emission enhancement behaviour.** Journal of Materials Chemistry C. p. 1-7 (2013).

[82] ALMEIDA, I. S. **Propriedades fotofísicas de filmes finos de polímeros conjugados como meio ativo de ganho e aplicações em dispositivos emissores de luz (OLEDs).** Tese Doutorado Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

[83] MA, H.; LIU, N.; HUANG, J. D. A DFT Study on the Electronic Structures and Conducting Properties of Rubrene and Its Derivatives in Organic Field-Effect Transistors. *Scientific Reports* 7 (2017): 331. Disponível em: < <u>https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5428530/</u>>. Acessado em: 01/09/2017.

[84] NETO, A. B. Estrutura eletrônica do polímero orgânico conjugado MEH-PPV em solução sob radiação ionizante. Dissertação Mestrado, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Bauru – SP, 2009.

[85] FANN, J. H. H. W.; TSAO, P. H.; CHUANG, K. R.; CHEN, S. A. Fluorescence from Conjugated Polymer Aggregates in Dilute Poor Solution. J. Phys. Chem. 103, 2375-2380, 1999.

[86] MAGALHAES, C. E. T.; SAVEDRA, R. M. L.; DIAS, K. S.; RAMOS, R.; SIQUEIRA,
M. F. Structural dependence of MEH-PPV chromism in solution. J Mol Model (2017) 23:91.

[87] ZAYANA, N. Y.; SHARIFFUDIN_; S. S.; JUMALI, N. S.; SHAAMERI; Z.; HAMZAH, A. S.; RUSOP, M. **Optical Properties of MEH-PPV Thin Films Containing ZnO Nanoparticles.** International Conference on Enabling Science and Nanotechnology (ESciNano), p. 1-3, (2010).

[88] SIGAUD, L. M. Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos. Dissertação Mestrado, PUC – Rio, Rio de Janeiro – RJ, 2005.

[89] JUNG, H. S.; PARK, N. G. Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices. Small,11 (1), 10. 2015.

[90] FERNANDES, S. L. **Desenvolvimento de células solares de perovskita baseadas em filmes de óxidos nanoestruturados.** Tese Doutorado, Universidade Estadual Paulista – USP, ARARAQUARA – SP, 2016.

[91] Park, D. H.; Jo, S. G.; Hong, Y. H.; Cui, C.; Lee, H.; Ahn, D. J.; Kim, J.; Joo, J. **Highly bright and sharp light emission of a single nanoparticle of crystalline rubrene.** J. Mater. Chem., 21, 8002, 2011.

[92] AZHAR, N. E. A.; SHARIFFUDIN, S. S.; AFFENDI, I. H. H.; ALROKAYAN, S. A. H.; KHAN, H. A.; RUSOP, M. Characteristic of Conjugated Polymer MEH-PPV Thin Films Deposited by Spin Coating Method. *IEEE Student Conference on Research and Development (SCOReD)*, Kuala Lumpur, 2015, pp. 620-624.

[93] COSSIELLO, R. F.; AKCELRUD, L.; ATVARS, T. D. Z. Solvent and Molecular Weight Effects on Fluorescence Emission of MEH-PPV. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 16,

No. 1, 74-86, 2005.

[94] GURZADYAN, G. G; LANZANI, G; SOCI, C; SUM, T. C. Ultrafast Dynamic in Molecules, Nanoestructures and interfaces. Singapura by Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltda. Vol. 8 – Pgs. 113 – 120, (2014).