

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

RAFAEL GUIOTTI DE PÁDUA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE YARIV MODIFICADO E DE
NANOPARTÍCULAS DE OURO PARA APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

LONDRINA

2023

RAFAEL GUIOTTI DE PÁDUA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE YARIV MODIFICADO E DE
NANOPARTÍCULAS DE OURO PARA APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MODIFIED YARIV
AND GOLD NANOPARTICLES FOR APPLICATION IN
PHOTOVOLTAIC DEVICES**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Materiais Conjugados não Metálicos

Linha de Pesquisa: Propriedades Óticas e Espectroscópicas da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva

LONDRINA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuem o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina**



RAFAEL GUIOTTI DE PADUA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE YARIV MODIFICADO E DE NANOPARTÍCULAS DE OURO PARA
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS HÍBRIDOS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Ciência E Engenharia De Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Materiais Para Aplicação Em Engenharia E Tecnologia.

Data de aprovação: 25 de Agosto de 2023

Dr. Marco Aurelio Toledo Da Silva, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Luiz Carlos Pocas, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Ricardo Vignoto Fernandes, Doutorado - Universidade Estadual de Londrina (UEL)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 09/09/2023.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais pelo esforço e empenho para me educar, me oferecerem todo apoio afetivo e psicológico, material para estudo, por todas as discussões sempre muito produtivas e por todas as dúvidas retiradas em todos os anos da minha vida estudantil.

A Camilla, por toda a paciência e carinho, pelo primeiro contato com laboratórios experimentais da UEL, as primeiras noções de Excel, por ser minha referência acadêmica e por ser minha irmã querida.

A minha madrinha Lucia Helena, por ser uma pessoa maravilhosa, pelo carinho, todas as orações, todo esforço e toda ajuda.

As minhas avós Antônia e Luíza e avôs Durvalino e João, primeiramente por todo empenho em constituir uma família estruturada aqui no Brasil, e assim dar oportunidade a todos os membros para que cada um pudesse prosperar de alguma maneira. Também agradeço a todos os momentos que passamos juntos, que guardo com muito carinho e saudade.

A Eliete por toda ajuda e suporte psicológico nos momentos mais difíceis.

Ao professor Marco Aurélio, por ser tão atencioso e cuidadoso na orientação dos meus trabalhos durante o mestrado, todos os ensinamentos, pelos momentos agradáveis passados na universidade e pela amizade.

Ao professor Renato Viana pela síntese das moléculas de Yariv neutra e elétron-doadora e por todos os ensinamentos passados durante minha permanência em seu laboratório.

Ao laboratório de Multiusuários e em especial a Talita Kato, técnica do laboratório pela ajuda fundamental nas medidas de Absorção, Fotoluminescência e Medidas de DRX.

Ao João Paulo pela ajuda com as simulações e pelos cálculos de toda a parte computacional do trabalho.

A UTFPR e ao CNPQ pelas bolsas de estudos e por toda ajuda financeira de sumaria importância.

Aos meus amigos de curso e do laboratório Pedro, Larissa, Danilo, Guilherme e Manoel Artur, pela parceria e ajuda nos trabalhos desenvolvidos durante o mestrado.

PÁDUA, Rafael Guiotti de. **Síntese e caracterização de Yariv modificado e de nanopartículas de ouro para aplicação em dispositivos fotovoltaicos**. 2023. 82. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2023.

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho consistiu em sintetizar e caracterizar o reagente Yariv. Este foi modificado com o intuito de torná-lo solúvel em solvente apolar e melhor doador de elétrons. Foram também sintetizadas nanopartículas de ouro (AuNP's) a partir de uma solução de semente e outra de crescimento. Para a caracterização, foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia na região Ultravioleta-visível (UV-Vis), Difração de Raios – X (DRX), Fotoluminescência (PL), Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT), Eficiência Quântica de Fotoluminescência (PLQY) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Foi empregado também, com a finalidade de comparação, um método computacional que permitiu contrastar as caracterizações. Houve uma busca por uma futura utilização do composto para camada ativa em um dispositivo fotovoltaico, juntamente com o polímero Poli[(9,9-dioctil-fluorenil-2,7-diil)-co-(1,4-benzo[2,1,3]-tiadiazol)] F8BT e AuNP's. Foram formadas nanopartículas de ouro alterando-se a morfologia (nanoesferas e nanobastões) dada a concentração de nitrato de prata (AgNO_3) adicionada na fase de crescimento das partículas, com tamanho médio do cristalito de 15 nm. Foi mostrado a ocorrência de ressonância plasmônica quando inserido na solução de PEDOT:PSS. O valor calculado do *gap* HOMO-LUMO para as moléculas de Yariv foi de 3,87 eV para o neutro e 3,76 eV para o elétron-doador. O cálculo de eficiência de transferência de energia mostrou uma eficiência de 34,1% na transferência do F8BT para o Yariv. Assim, a síntese e caracterização do reagente Yariv Neutro e Elétron-doador obteve o resultado esperado, possibilitando seu propósito de uso na camada ativa de um dispositivo optoeletrônico híbrido.

Palavras-chave: Yariv, síntese, caracterização, dispositivo optoeletrônico.

PÁDUA, Rafael Guiotti de. **Synthesis and characterization of modified Yariv and gold nanoparticles for application in photovoltaic devices.** 2023. 82. Dissertation (Master's in Materials Science and Engineering) – Federal Technological University of Paraná, Londrina, 2023.

ABSTRACT

The main objective of this work was to synthesize and characterize the Yariv reagent. This has been modified to make it soluble in nonpolar solvent and a better electron donor. Gold nanoparticles (AuNP's) were also synthesized from a seed and growth solution. For the characterization, the techniques of Spectroscopy in the Ultraviolet-Visible region (UV-Vis), X-Ray Diffraction (XRD), Photoluminescence (PL), Time Resolution Photoluminescence (PLRT), Quantum Photoluminescence Efficiency (PLQY). and Nuclear Magnetic Resonance (NMR). A computational method was also used, with the purpose of comparison, to contrast the characterizations. A future use of the compound for the active layer in a photovoltaic device was sought, together with the polymer Poly[(9,9-dioctyl-fluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo[2, 1,3]-thiadiazole)] F8BT and AuNP's. The gold's nanoparticles were formed by changing the morphology (nanospheres and nanorods) given the concentration of silver nitrate (AgNO₃) added in the particle growth phase, with an average crystallite size of 15 nm. Plasmonic resonance has been shown to occur when inserted into PEDOT:PSS solution. The calculated value of the HOMO-LUMO gap for the Yariv molecules was 3.87 eV for the neutral and 3,76 eV for the electron donor. The energy transfer efficiency calculation showed a transfer efficiency of 34,1% from F8BT to Yariv. Thus, the synthesis and characterization of the Yariv Neutral and Electron-donor reagent obtained the expected result, enabling its purpose of use in the active layer of a hybrid optoelectronic device.

Keywords: Yariv, synthesis, characterization, optoelectronic device.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DOS ORBITAIS ATÔMICOS 1S, 2S, 2P E 3S.	5
FIGURA 2 - CURVA DE POTENCIAL MOLECULAR.	6
FIGURA 3 - FORMAÇÃO DE ORBITAIS LIGANTES E ANTILIGANTES.	7
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DOS NÍVEIS DE ENERGIA HOMO E LUMO E O GAP ENTRE ELES. (FRANCHELLO, 2014)	8
FIGURA 5 – ILUSTRAÇÃO DA SOBREPOSIÇÃO ENTRE O ESPECTRO DE EMISSÃO DO DOADOR E O ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO ACEITADOR.	9
FIGURA 6 – TIPOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA NÃO RADIATIVAS.	10
FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO DO FENÔMENO DA RESSONÂNCIA PLASMÔNICA.	14
FIGURA 8 – MOLÉCULA DE YARIV. SUA ESTRUTURA PODE SER DIVIDIDA ENTRE A PARTE CENTRAL E OS RADICAIS.	15
FIGURA 9 - ESTRUTURA QUÍMICA DO (A) YARIV NEUTRO E DO (B) YARIV ELÉTRON-DOADOR.	16
FIGURA 10 - DISPOSITIVO ORGÂNICO DE HETEROJUNÇÃO DO TIPO BULK NORMAL E INVERTIDO.	20
FIGURA 11 - CORRENTE EM FUNÇÃO DA TENSÃO APLICADA EM UMA CÉLULA SOLAR.	21
FIGURA 12 – O PROCESSO DE ABSORÇÃO RMN PARA UM PRÓTON.	25
FIGURA 13 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM ESPECTROFOTÔMETRO DE TRANSFORMADA DE FOURIER.	26
FIGURA 14 - EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA REALIZAR A ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR). APARELHO DA UTFPR, CAMPUS LONDRINA.	27
FIGURA 15 - ESPECTROFOTÔMETRO UTILIZADO NAS MEDIDAS DE ABSORÇÃO, MODELO UV-VIS-NIR UV 3600 PLUS, DA MARCA SHIMADZU, DO LABORATÓRIO DA UTFPR CAMPUS LONDRINA.	28
FIGURA 16 – DIAGRAMA DE PERIN – JABLONSKI.	30
FIGURA 17 - REPRESENTAÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL PARA REALIZAÇÃO DA FOTOLUMINESCÊNCIA.	31
FIGURA 18 - DIFRAÇÃO DE RAIOS – X EM UM CRISTAL.	33
FIGURA 19 - EQUIPAMENTO D2 PHASER DA BRUKER, UTILIZADO PARA REALIZAR AS MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS – X. EQUIPAMENTO DO LABORATÓRIO MULTIUSUÁRIO DA UTFPR CAMPUS LONDRINA.	34
FIGURA 20 - RESULTADO DA SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO.	37
FIGURA 21 - PROCESSO DE EVAPORAÇÃO DO THF.	39
FIGURA 22 - (A) – SEPARAÇÃO DA FASE ORGÂNICA E AQUOSA; (B) FILTRAGEM DO SULFATO DE SÓDIO.	39
FIGURA 23 – SÍNTESE DO DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂).	40

FIGURA 24 A) – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO PCBM. B) FOTO RETIRADA DO FRASCO COM PÓ DE PCBM.	41
FIGURA 25 – DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS CONSTRUÍDOS.	43
FIGURA 26 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA AS NANOPARTÍCULAS DE OURO. EM DETALHE: O CÍRCULO REPRESENTANDO UMA NANOESFERA (AUNP) E O BASTÃO REPRESENTANDO UM NANOBASTÃO (AUNR).....	44
FIGURA 27 - DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX) DAS NANOPARTÍCULAS DE AU.....	44
FIGURA 28 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NO DO PEDOT:PSS PURO E DEPOIS DE ADICIONADO À SOLUÇÃO CONTENDO AS AUNP'S EM A) FILME E EM B) SOLUÇÃO.	45
FIGURA 29 – GRÁFICO DO RMN DO YARIV NEUTRO.....	46
FIGURA 30 - GRÁFICO DO RMN DO YARIV ELÉTRON-DOADOR.....	47
FIGURA 31 - FTIR PARA AS MOLÉCULAS DE YARIV NEUTRO E YARIV ELÉTRON-DOADOR.	48
FIGURA 32 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA A MOLÉCULA DE YARIV COMERCIAL EM ÁGUA, EM DMSO EM COMPARAÇÃO COM A MOLÉCULA DE YARIV NEUTRO E ELÉTRON-DOADOR EM CLOROFÓRMIO.....	49
FIGURA 33 – CÁLCULO DO GAP DE ENERGIA DOS ORBITAIS HOMO E LUMO PARA A MOLÉCULA DE A) YARIV NEUTRO E B) YARIV ELÉTRON-DOADOR.	49
FIGURA 34 - ESPECTRO DE EMISSÃO (FOTOLUMINESCÊNCIA) PARA O A) YARIV COMERCIAL EM SOLUÇÃO DE ÁGUA E DMSO, E B) PARA O YARIV NEUTRO E MODIFICADO PARA SER ELÉTRON-DOADOR EM CLOROFÓRMIO.....	50
FIGURA 35 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS MOLÉCULAS DE YARIV COMERCIAL, NEUTRO E ELÉTRON DOADOR.	51
FIGURA 36 – CÁLCULO DO GAP ENTRE HOMO E LUMO USANDO DENSIDADE DE ESTADOS PARA O YARIV COMERCIAL.	52
FIGURA 37 - CÁLCULO DO GAP ENTRE HOMO E LUMO USANDO DENSIDADE DE ESTADOS PARA O YARIV NEUTRO.	52
FIGURA 38 - CÁLCULO DO GAP ENTRE HOMO E LUMO USANDO DENSIDADE DE ESTADOS PARA O YARIV ELETRON DOADOR.....	52
FIGURA 39 – ESPECTROS DE RMN ADQUIRIDO DE FORMA COMPUTACIONAL PARA AS MOLÉCULAS DE YARIV COMERCIAL, NEUTRO E ELÉTRON-DOADOR.....	53
FIGURA 40 – ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA OBTIDO DE FORMA COMPUTACIONAL, PARA O YARIV COMERCIAL, NEUTRO E ELÉTRON DOADOR.	54
FIGURA 41 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO YARIV NEUTRO (LINHA AZUL) E ELÉTRON-DOADOR (LINHA VERMELHA) EM CONJUNTO COM O ESPECTRO DE ABSORÇÃO (LINHA ROXA) E EMISSÃO DO F8BT (LINHA PRETA).	55
FIGURA 42 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA AS MISTURAS DE YARIV NEUTRO E F8BT EM TOLUENO A) E EM CLOROFÓRMIO B) E NAS PROPORÇÕES 94:6, 96:4 E 98:2..	55

FIGURA 43 - ESPECTRO DE EMISSÃO (FOTOLUMINESCÊNCIA) PARA A MISTURA YARIV NEUTRO E F8BT EM TOLUENO A) E EM CLOROFÓRMIO B) A CONCENTRAÇÃO DE 0,005 MG/ML DA MISTURA NOS RESPECTIVOS SOLVENTES.	56
FIGURA 44 - MEDIDA DO TEMPO DE VIDA PARA O YARIV NEUTRO PARA UMA DETECÇÃO EM A) 530 NM E B) 600 NM	57
FIGURA 45 - MEDIDA DO TEMPO DE VIDA PARA O YARIV ELÉTRON DOADOR PARA A) 530 NM E B) 600 NM.....	57
FIGURA 46 – MEDIDA DO TEMPO DE VIDA PARA F8BT EM TOLUENO A UMA CONCENTRAÇÃO DE A) 0,2 MG/ML E B) 0,5 MG/ML.....	58
FIGURA 47 - MEDIDA DO TEMPO DE VIDA PARA A MISTURA YARIV NEUTRO+F8BT EM TOLUENO A UMA CONCENTRAÇÃO DE 0,5 MG/ML, NAS PROPORÇÕES A) 94:6 B) 96:4 E C) 98:2.....	59
FIGURA 48 - ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA PARA A MOLÉCULA DE YARIV NEUTRO COM DEPOSIÇÃO EM FILME DE TiO_2	61
FIGURA 49 - ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA PARA A MOLÉCULA DE YARIV NEUTRO E A MOLÉCULA DE YARIV ELÉTRON DOADOR MISTURADO COM PCBM. 62	
FIGURA 50 – AJUSTE DA CURVA DE CORRENTE X VOLTAGEM PARA O DISPOSITIVO COM CAMADA ATIVA DE YARIV NEUTRO.	63
FIGURA 51 – DADOS EXTRAÍDOS DA CURVA DE N X VOLTAGEM PARA O DISPOSITIVO COM CAMADA ATIVA DE YARIV NEUTRO.	64
FIGURA 52 - AJUSTE DA CURVA DE CORRENTE X VOLTAGEM PARA O DISPOSITIVO COM CAMADA ATIVA DE YARIV ELÉTRON DOADOR.....	64
FIGURA 53 – DADOS EXTRAÍDOS DA CURVA DE N X VOLTAGEM PARA O DISPOSITIVO COM CAMADA ATIVA DE YARIV NEUTRO.	65

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 – CARACTERÍSTICAS DA EMISSÃO PARA TRANSFERÊNCIAS RADIATIVAS E NÃO RADIATIVAS.....	9
TABELA 2 - TEMPO DE DECAIMENTO DE EMISSÃO DE LUMINESCÊNCIA DAS AMOSTRAS DE YARIV.....	57
TABELA 3 - TEMPO DE DECAIMENTO DE EMISSÃO DE LUMINESCÊNCIA DAS AMOSTRAS DE F8BT E PARA AS MISTURAS DE YARIV NEUTRO COM F8BT.....	59
TABELA 4 - TEMPO DE DECAIMENTO DE EMISSÃO DE LUMINESCÊNCIA DAS AMOSTRAS DE F8BT E PARA AS MISTURAS DE YARIV NEUTRO COM F8BT.....	60
TABELA 5 - EFICIÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DO F8BT PARA O YARIV-NEUTRO NAS PROPORÇÕES 94:6, 96:4 E 98:2.....	60
TABELA 6 - EFICIÊNCIA QUÂNTICA DE FOTOLUMINESCÊNCIA.....	60
TABELA 7 - CÁLCULO DA ÁREA ABAIXO DO GRÁFICO DE PL PARA O YARIV NEUTRO, ELÉTRON-DOADOR, COM PCBM E TIO ₂	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Aceitador
AgNP	Nanopartículas de Prata
AuNP	Nanopartículas de Ouro
D	Doador
FF	Fator de Preenchimento (<i>Fill Factor</i>)
F8BT	Poli[(9,9-dioctil-fluorenil-2,7-diil)-co-(1,4-benzo[2,1,3]-tiadiazol)]
ITO	Óxido de Estanho dopado com Índio (<i>Indium Tin Oxide</i>)
LUMO	Orbital molecular mais baixo não ocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
OPV	Dispositivo Fotovoltaico Orgânico (<i>Organic Photovoltaic</i>)
PCBM	<i>Methyl 4-[3'-Phenyl-3'H-cyclopropa[1,9](C₆₀-I_h)[5,6]fulleren-3'-yl]butanoate</i>
PEDOT:PSS	<i>Poly(3,4ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate</i>
PL	Fotoluminescência (Photoluminescence)
UV-Vis	Ultravioleta Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
3	REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1	INTERAÇÕES INTERMOLECULARES	4
3.2	EMISSÃO E ABSORÇÃO DA LUZ EM SISTEMAS ORGÂNICOS.....	7
3.2.1	Transferência de Energia e Carga	7
3.2.1.1	Eficiência de Transferência de Energia	10
3.2.1.2	Transferência de energia – Fotocatalisadores.....	12
3.2.2	Ressonância Plasmônica - Nanopartículas	12
3.2.3	Molécula do reagente Yariv	14
3.3	RADIAÇÃO SOLAR.....	16
3.3.1	Células Fotovoltaicas.....	17
3.3.1.1	Dispositivos Orgânicos de Heterojunção do Tipo Bulk	19
3.3.2	Eficiência de Conversão de Energia da Célula.....	20
3.3.3	Desenvolvimento de um Dispositivo Optoeletrônico.....	22
3.4	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)	23
4	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	24
4.1	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	24
4.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	25
4.3	ESPECTROSCOPIA UV - Vis	27
4.3.1	Método de Tauc para cálculo do <i>gap</i>	28
4.4	FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)	29
4.5	FOTOLUMINESCÊNCIA COM RESOLUÇÃO TEMPORAL (PLRT)	31
4.6	EFICIÊNCIA QUÂNTICA DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PLQY).....	32
4.7	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	32

4.8	CÁLCULO COMPUTACIONAL	34
5	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	35
5.1	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO (AuNP's)	35
5.2	SÍNTESE DO YARIV	38
5.3	SÍNTESE DO TiO ₂	40
5.4	FULERENO (PCBM)	41
5.5	DISPOSITIVO OPTOELETRÔNICO	41
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
6.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AuNP's.....	43
6.2	CARACTERIZAÇÃO – YARIV'S PUROS (NEUTRO E ELÉTRON-DOADOR)	46
6.3	CÁLCULO COMPUTACIONAL - YARIV PURO	51
6.4	TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA - F8BT PARA YARIV	54
6.5	TRANSFERÊNCIA DE CARGA: YARIV MODIFICADO COM PCBM E SOBRE TiO ₂	61
6.6	DISPOSITIVO OPTOELETRÔNICO	63
7	CONCLUSÃO	65
8	TRABALHOS FUTUROS.....	67
	REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

No processo de desenvolvimento da humanidade, o século XX tem um destaque em termos de avanços tecnológicos a fim de facilitar o dia a dia da população e a comunicação entre pessoas ao redor do mundo, denominado como globalização. Grande parte desse avanço inegável está baseado em máquinas com fontes energéticas advindas de combustíveis fósseis, derivadas da Revolução Industrial, ocorrida no séc. XVIII (FERNANDES 2018).

No século XIX, a evolução continuou ocorrendo, principalmente com a ideia de integração entre fenômenos elétricos e magnéticos, conhecendo-se que campos elétricos e campos magnéticos estão conectados e a energia a ser relacionada com fenômenos térmicos, eletromagnéticos e mecânicos.

É sabido que essas fontes não são renováveis e são poluentes, e com o aumento desenfreado do consumo de energia em meados do século passado, há uma busca que se firmou nos últimos 50 anos por outras fontes de energia, não poluentes e que sejam renováveis. Assim, o século XXI é tido como o período em que as fontes poluentes deverão ser trocadas pelas renováveis. Dentre as energias que se mostram muito promissoras e que já estão em uso em diversas áreas são: eólica, fotovoltaica, biomassa, nuclear, hídricas, entre outras (TWIDELL 2015) (ORNELLAS 2006).

Dentre elas, a energia proveniente do Sol, transformado em energia elétrica por meio de placas fotovoltaicas está entre as fontes de energia de maior relevância, isso porque não necessita de rede de transmissão, podendo chegar em lugares remotos com a instalação de placas solares, e além de ser renovável é silenciosa e possui um baixo impacto ambiental (M. A. GREEN 2003).

Os dispositivos fotovoltaicos estão sendo desenvolvidos há bastante tempo e suas eficiências vem melhorando a cada dia. O primeiro dispositivo fotovoltaico foi apresentado em 1954 pelos laboratórios Bell (M. A. GREEN 1999), e desde então, são produzidos de formas diferentes, sendo classificados em três gerações.

Aqueles de primeira geração são produzidos de camadas de silício, e suas eficiências médias são de 15% a 20% (M. A. GREEN 2003). São os mais comuns no mercado, e predominam nas casas e edifícios com esse tipo de tecnologia de

geração de energia pela luz do sol. O problema de aparelhos da primeira geração é o custo do processo de produção, aumentando assim, a inviabilidade da popularização do uso desses equipamentos com essa tecnologia. Os dispositivos de segunda geração são baseados em filmes finos de silício amorfo, Cobre – Índio – Gálio – Selênio (CIGS) ou Telureto de Cádmiio (CdTe), barateando o custo de produção, e com eficiência entre 10% à 15% (GLOECKLER 2013). Porém, o elemento Índio é escasso, oferecendo pouco futuro ao uso dessa tecnologia. Já os de terceira geração são os de materiais orgânicos em sua composição, tais como os polímeros, ou compostos por células híbridas, células sensibilizadas por corantes ou por pontos quânticos. Esta é a geração mais promissora, devido ao baixo custo de produção, flexibilidade e durabilidade dos materiais utilizados em sua construção. Estudos recentes realizados em equipamentos de terceira geração, a base de perovskitas e pontos quânticos, apontam eficiências maiores que 20% (CORREA-BAENA 2017) (GREEN. M. 2017).

O polímero Poli[(9,9-dioctil-fluorenil-2,7-diil)-co-(1,4-benzo[2,1,3]tiadiazol)] também conhecido como F8BT, possui uma grande variedade de aplicações em dispositivos eletrônicos, tais como diodos emissores de luz (LED), fotovoltaicos e em transistores por efeito de campo (FERNANDES 2018). No uso em um dispositivo fotovoltaico, este material atua como doador ou aceitador de elétrons, de forma que, quando os elétrons do doador são excitados por um laser, é criado um par elétron buraco, que tem o nome de éxciton. Ao decair de volta ao estado fundamental, o elétron emite uma radiação na região de absorção de um material aceitador. Este tipo de transferência de energia através de fótons tem o nome de transferência radiativa.

No caso deste trabalho, o F8BT é o doador, e o material aceitador é o reagente Yariv [1,3,4-tris-(p-β-D-glucosiloxifenilazo)-2,4,6-triidroxibenzeno]. Será estudada uma transferência de energia não radiativa, quando não há transferência de fótons, mas sim uma interação de dipolo, coulombiana chamada de transferência do tipo Förster.

A organização deste trabalho será como descrita a seguir. No capítulo 2 estão dispostos os objetivos do trabalho. O capítulo 3 conterà um referencial teórico sobre as Interações Moleculares, seguido de uma discussão a respeito

de Emissão e Absorção em Sistemas Orgânicos, Radiação Solar e por fim sobre Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

No capítulo 4 serão abrangidas as técnicas experimentais que foram usadas no trabalho. No capítulo 5, serão descritos os métodos e materiais usados para a realização da parte experimental do trabalho. Já o capítulo 6 envolverá os resultados, as análises e as discussões, seguido das conclusões que puderam ser obtidas com este trabalho.

2 OBJETIVOS

- Sintetizar e caracterizar nanopartículas de ouro (AuNP's) em diferentes morfologias;

- Observar o fenômeno da ressonância plasmônica que ocorre nas nanopartículas; A intenção, com a introdução das nanopartículas, é aumentar o desempenho da transferência de energia, já que as nanopartículas de ouro têm ressonância plasmônica na região do visível, aprimorando o espalhamento interno da luz no dispositivo fotovoltaico híbrido. Dessa forma, essa é uma estratégia para melhorar a coleta de luz do aparato, já que as nanopartículas melhoram a eficiência nesses dispositivos fotovoltaicos.

- Sintetizar e caracterizar dois tipos de moléculas de Yariv, neutro e elétron-doador; as moléculas de Yariv sintetizadas tem a propriedade de ser solúvel em solventes polares, enquanto o Yariv Comercial, não o é. Assim, em solventes polares, há a possibilidade de fazer filmes utilizando a técnica de *spin coating*.

- Comparar as caracterizações ópticas, obtidas em laboratório, com caracterizações obtidas através de modelagem computacional.

- Observar o fenômeno da fotocatalise através da mistura de Yariv e PCBM e através do filme de TiO₂ depositado embaixo do filme de Yariv;

- Propor um dispositivo fotovoltaico híbrido com camada ativa composta por uma blenda do polímero F8BT e o reagente Yariv. O dispositivo a ser proposto envolverá misturas híbridas entre as nanopartículas de ouro e a solução do polímero com o reagente Yariv.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo será apresentada uma revisão teórica para o trabalho realizado. Partiremos por uma discussão sobre as interações moleculares, visando explicar os processos de interação da luz com sistemas orgânicos, tais como os que ocorrem em sistemas que transformam a energia solar em elétrica. Em sequência, será comentado sobre a radiação solar e a criação de dispositivos fotoelétricos, em especial os de heterojunção do tipo *bulk*, desenvolvido nesse estudo.

3.1 INTERAÇÕES INTERMOLECULARES

Nesta sessão, antes de iniciar a discussão sobre interações intermoleculares, ou seja, interações entre as moléculas, será realizado uma breve descrição do modelo atômico e da interação eletrônica. Da mecânica quântica, se sabe que os elétrons não podem ter sua velocidade e localização conhecidos com exatidão, fato este explicado pelo princípio da Incerteza de Heisenberg. No entanto, podem ser descritas regiões onde há uma maior probabilidade de os elétrons serem encontrados. Para isso, pode-se encontrar a função de onda ψ , pela equação de Schrödinger, que pode ser expressa na sua forma dependente do tempo do seguinte modo,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(\vec{r})\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad 1$$

Com ela, pode-se determinar regiões onde a probabilidade de se encontrar o elétron é maior ou menor. A função de onda ψ representa a raiz quadrada da densidade de probabilidade de encontrar o elétron a uma distância r do núcleo. Cada uma dessas regiões é caracterizada por sua forma, uma certa localização (tomando como referencial o núcleo atômico) e uma energia. São definidos como orbitais atômicos, estados estacionários da função de onda, não representando a posição exata dos elétrons no espaço, apenas delimitando uma região em que há probabilidade de serem encontrados.

A Figura 1 mostra uma representação dos orbitais 1s, 2s, 2p e 3s, para átomos de números atômicos até $Z = 12$. Uma vez que a maior parte das moléculas abordadas nesse trabalho são baseadas em hidrogênio ($Z = 1$), carbono ($Z = 6$), nitrogênio ($Z = 7$) e oxigênio ($Z = 8$), estes orbitais eletrônicos são suficientes para representar os átomos que estão presentes nas moléculas. É possível perceber que os orbitais do tipo s são esféricos, enquanto orbitais do tipo p são de simetria lobular.

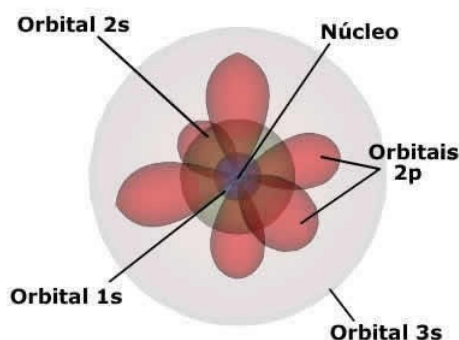


Figura 1 - Representação dos orbitais atômicos 1s, 2s, 2p e 3s.

Depois de observar como descrever a interação dentro de um átomo, pode se entender sobre a interação entre átomos distintos. Para a formação de uma molécula, de forma intuitiva é possível pensar que a energia que deve ser necessária para que ela se mantenha unida deverá ser menor que a energia dos átomos isolados em seu estado inicial. Ao se aproximar dois átomos, na formação de uma molécula, há uma variação de energia em função das distâncias entre eles. Essa variação é conhecida como curva de potencial molecular, mostrada na Figura 2.

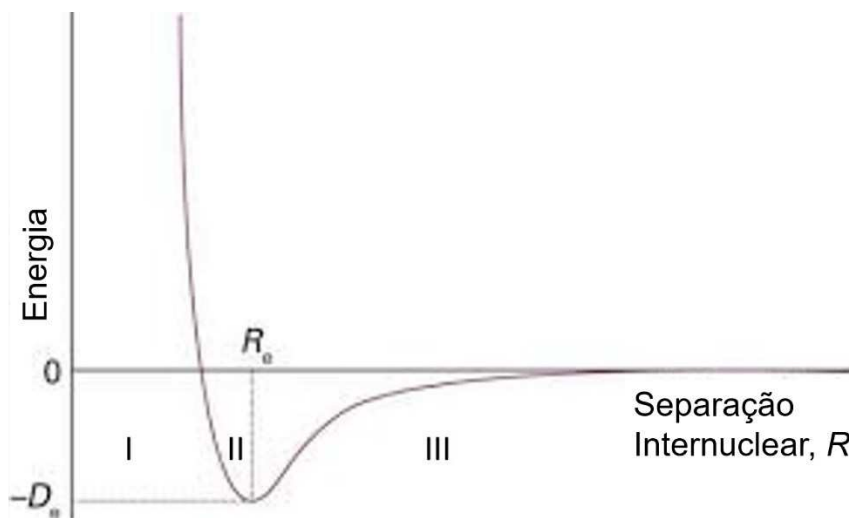


Figura 2 - Curva de potencial molecular. (FRANCHELLO 2014)

Na Figura 2 nota-se 3 regiões distintas: I, onde os núcleos estão muito próximos, a energia é muito alta, criando uma barreira de potencial; II, uma região intermediária, onde surge o poço de potencial, local onde a energia nuclear se torna mais fraca e a interação eletrostática começa a aparecer. É o local onde a molécula se manterá unida; III, onde a distância começa a ficar muito grande e a energia de interação interatômica diminui, tendendo a zero conforme o aumento da distância.

A teoria do orbital molecular (OM) descreve a interação entre átomos distintos. Para tal, deve-se entender que, quando dois átomos se aproximam, há uma sobreposição de orbitais entre os orbitais atômicos referentes aos dois átomos separados e assim, há uma nova função de onda, que será referente aos dois núcleos sobrepostos, dando origem a um novo orbital, agora chamado de orbital molecular.

Esse orbital molecular possui energia menor que os orbitais atômicos e, dessa forma a ligação é estável, possibilitando a permanência dos núcleos próximos. A interação dos orbitais atômicos leva a criação de um estado molecular ligante, de menor energia. Porém, a criação desse orbital molecular também leva a criação de outro estado de maior energia que os orbitais atômicos originais, chamado de orbital molecular antiligante. Como os elétrons, que antes estavam nos orbitais atômicos referente a seus átomos isolados tendem ir a região de menor energia, eles tendem a ocupar o estado ligante, deixando o estado antiligante vazio, como mostra a Figura 3 (ATKINS 2018).

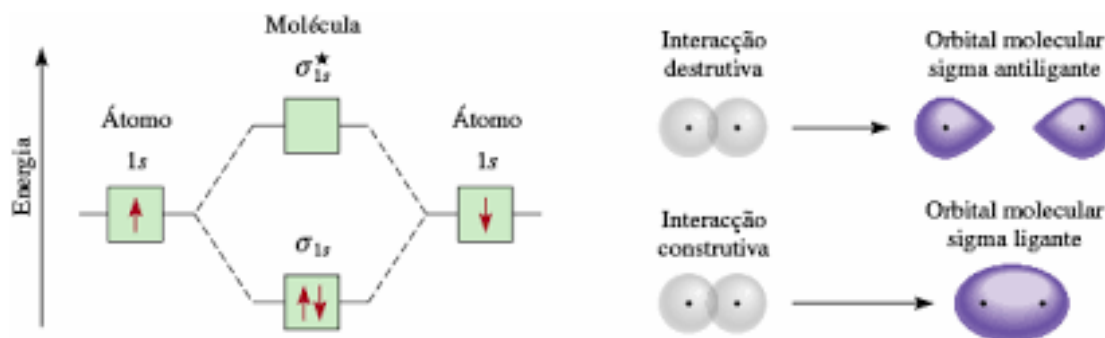


Figura 3 - Formação de orbitais ligantes e antiligantes. Fonte: Aula sobre Teoria de Orbitais Moleculares, Instituto Politécnico de Tomar, Tomar, Portugal.

Pela Figura 3 se entende que os orbitais ligantes aproximam os núcleos (sobrepõem), o que é chamado de interação construtiva, favorecendo a ligação elétron-núcleo, de atração. Já nos antiligantes, os núcleos não se sobrepõem, mas sim se repelem, chamando-se de interação destrutiva, favorecendo a ligação núcleo-núcleo e revelando a energia mais alta de ligação. A nomenclatura para orbitais antiligantes é o asterisco, ou seja, se o estado ligante é σ o estado antiligante é σ^* .

3.2 EMISSÃO E ABSORÇÃO DA LUZ EM SISTEMAS ORGÂNICOS

3.2.1 Transferência de Energia e Carga

De acordo com o princípio de Pauli, usando novamente o formalismo de orbital molecular, no máximo dois elétrons podem ocupar um determinado orbital e, se um orbital contém dois elétrons, eles devem estar em estados de spin opostos. Da teoria OM, o estado mais alto ocupado (estado ligante) é chamado de HOMO, do inglês “Highest Occupied Molecular Orbital” e o orbital molecular não ocupado mais baixo (estado antiligante) é chamado de LUMO, do inglês “Lowest Unoccupied Molecular Orbital”; a lacuna de energia entre esses dois estados é conhecido como o “*gap* HOMO-LUMO”, como mostrado na Figura 4.

O orbital HOMO poderá atuar como um transferidor de elétrons enquanto o orbital LUMO poderá atuar como um aceitador de elétrons.

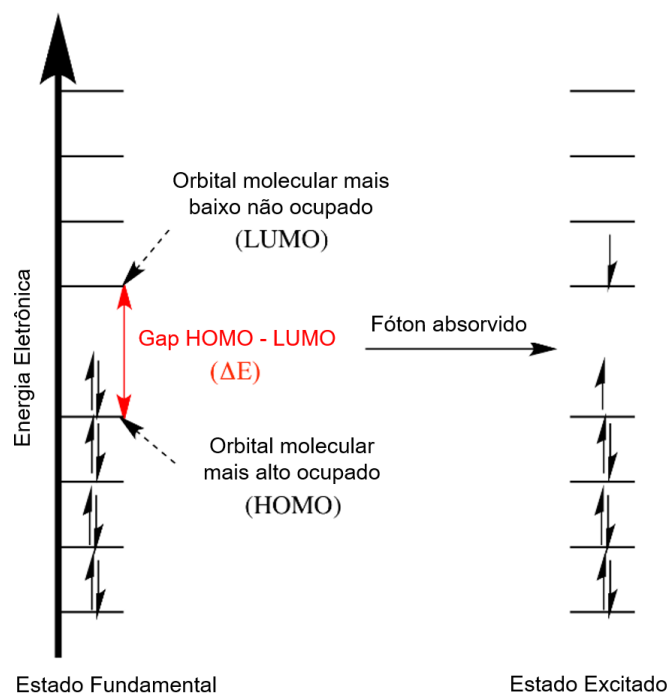
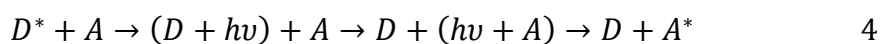


Figura 4 - Representação dos níveis de energia HOMO e LUMO e o *gap* entre eles. (FRANCHELLO 2014)

A transferência de energia acontece quando uma molécula no estado excitado, ao interagir com outra, no estado fundamental, faz com que esta, passe à um estado excitado. Isso pode acontecer com espécies química diferentes (heterotransferência) ou iguais (homotransferência), representados nas equações 2 e 3. A molécula excitada (doadora) transfere energia para a molécula aceitadora, que passa a ficar excitada enquanto a molécula doadora volta a seu estado fundamental.



A transferência pode ser radiativa, através de emissão de fótons ou não-radiativa, sem a emissão de fótons. A emissão radiativa, ocorre da forma demonstrada na Equação 4,



A Tabela 1 mostra as características da emissão para transferências radiativas e não radiativas.

Tabela 1 – Características da emissão para transferências radiativas e não radiativas

Características da Emissão	Transferência de Energia Radiativa	Transferência de Energia Não Radiativa
Espectro de Fluorescência	Modifica na região da sobreposição	Sem mudanças
Intensidade da Fluorescência	Decréscimo na região da sobreposição	Decréscimo pelo mesmo fator
Tempo de decaimento	Sem mudanças (heterotransferência) Mais longo (homotransferência)	Mais curto (heterotransferência) Mais longo (homotransferência)

As transferências do tipo não radiativas de energia requerem alguma interação entre uma molécula doadora e uma molécula aceitadora, e podem ocorrer se o espectro de emissão do doador se sobrepõe ao espectro de absorção do aceitador, como mostrado na Figura 5. Outra condição necessária para que ocorra as transferências não radiativas, é o raio de Förster (R_0). O Raio de Förster depende da integral de sobreposição entre os espectros de emissão do doador e do aceitador, além da orientação relativa entre eles.

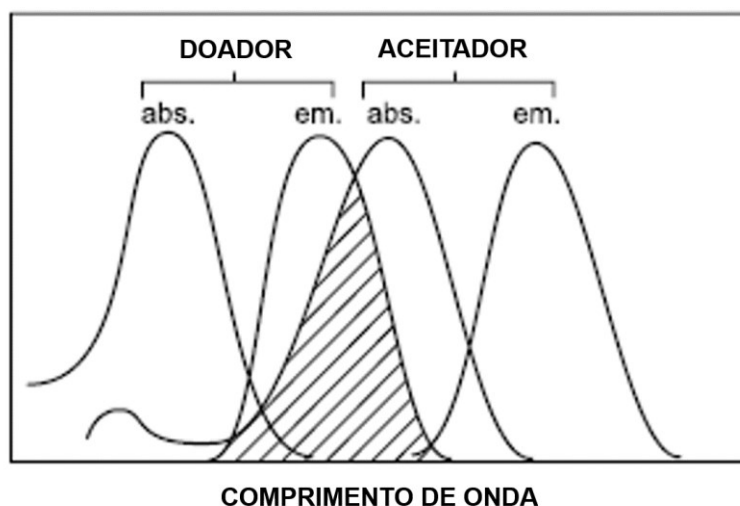


Figura 5 – Ilustração da sobreposição entre o espectro de emissão do doador e o espectro de absorção do aceitador. Fonte: (VALEUR 2001)

A transferência de energia pode resultar de diferentes mecanismos de interação. As interações pode ser coulombiana e/ou devido à sobreposição de orbitais intermoleculares. As interações coulombianas consistem em interações dipolo-dipolo de longo alcance (tipo Förster) e interações multipolares de curto alcance. As interações por sobreposição de orbitais intermoleculares, que incluem troca de elétrons (mecanismo de Dexter) e interações de ressonância de carga, são apenas de curto alcance. Os tipos de transferência de energia não radiativas podem ser descritos como na Figura 6.

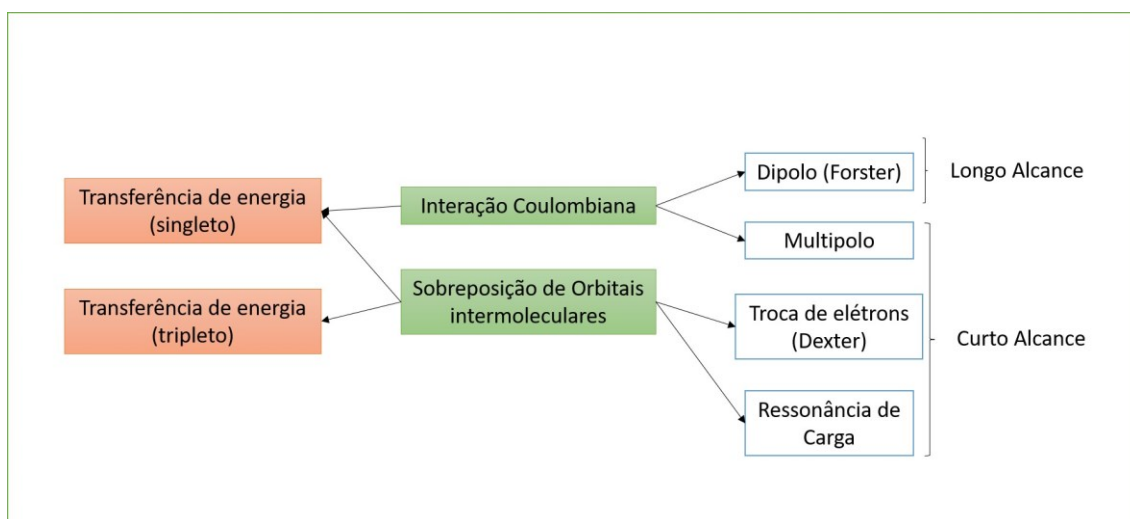


Figura 6 – Tipos de transferência de energia não radiativas.

Neste trabalho, as atenções serão voltadas ao tipo de transferência não radiativa de longo alcance do tipo Förster. Assim, na próxima seção, será discutido a eficiência de transferência de energia de acordo com a formulação de Förster para a transferência dipolo-dipolo de longo alcance.

3.2.1.1 Eficiência de Transferência de Energia

Förster obteve a seguinte expressão para a taxa de transferência de energia, considerando termos da mecânica clássica e termos de mecânica quântica (VALEUR 2001).

$$K_T^{dd} = \frac{1}{\tau_D^0} \left[\frac{R_0}{r} \right]^6$$

onde τ_D^0 é o tempo de decaimento do doador isolado, r é a distância entre o doador e o aceitador, e R_0 é a distância crítica ou raio de Förster, ou seja, a distância na qual a transferência e decaimento espontâneo do doador excitado (D^*) são igualmente prováveis.

A eficiência de transferência é definida como (VALEUR 2001);

$$\Phi_T = \frac{K_T^{dd}}{\frac{1}{\tau_D^0} + K_T^{dd}} \quad 6$$

Substituindo a equação 5 em 6, podemos reescrever a eficiência de transferência como

$$\Phi_T = \frac{1}{1 + \left[\frac{R_0}{r}\right]^6} \quad 7$$

Dessa forma, a eficiência se torna dependente da relação das distâncias $\frac{R_0}{r}$, que basicamente são as distâncias entre o doador e o aceitador. Este problema, pode ser pensado de outra maneira, sabendo que a taxa de transferência de energia K_T^{dd} é a diferença entre a taxa de decaimento radiativo do doador na presença do aceitador $K^d = 1/\tau_D$ e na ausência dele $K_0^d = 1/\tau_D^0$, e dessa forma podemos escrever

$$K_T^{dd} = \frac{1}{\tau_D} - \frac{1}{\tau_D^0} \quad 8$$

onde τ_D é o tempo de decaimento do doador na presença do aceitador e τ_D^0 é o tempo de decaimento do doador isolado. Substituindo a equação 8 na equação 6, obtém-se

$$\Phi_T = 1 - \frac{\tau_D}{\tau_D^0} \quad 9$$

A equação 9 é utilizada para obtenção da eficiência de transferência pelo método de tempo de decaimento de emissão para o caso de um decaimento de uma única exponencial. Para o caso de um decaimento multiexponencial é utilizado o tempo de decaimento médio ponderado em amplitude, da forma

$$\Phi_T = 1 - \frac{\langle \tau \rangle_D}{\langle \tau \rangle_D^0} \quad 10$$

3.2.1.2 Transferência de energia – Fotocatalisadores

Foi estudada também a transferência de carga com a inserção de um fotocatalisador, que atualmente é um importante tópico de pesquisa no campo da fotoquímica porque espera-se que esses catalisadores tenham aplicações em domínios como purificação do ar, poluição e energia solar (KATOH 2022). Foi inserido o TiO_2 que é o fotocatalisador comercial mais amplamente utilizado e caracterizado por causa de sua alta atividade e estabilidade. Além disso, o TiO_2 é amplamente utilizado como um material padrão para examinar os mecanismos de reações fotocatalíticas. Fotocatalisadores de TiO_2 geralmente mostram luminescência fraca quando irradiado com luz ultravioleta (UV), o que significa que espectroscopia de luminescência pode ser usado para sondar o primário processo das reações fotocatalíticas desses materiais. Com a anatase, o TiO_2 mostra um amplo espectro em torno de 600 nm a 850 nm.

Dessa forma, neste trabalho foi realizado o cálculo do *quenching* de luminescência para o Yariv com TiO_2 .

3.2.2 Ressonância Plasmônica - Nanopartículas

O fenômeno da ressonância plasmônica é uma interação entre a luz e a matéria. É sabido que a luz é uma onda eletromagnética e consegue interagir com elétrons localizados na banda de valência dos metais. Assim, esse fenômeno só ocorre em nanopartículas de metais nobres, ditas plasmônicas, tais como ouro, prata e cobre. Neste trabalho, este fenômeno será observado com a introdução de nanopartículas de Au para que, com a interação com a luz, haja ocorrência do fenômeno.

Basicamente, o fenômeno pode ser entendido como segue: os átomos de nanomateriais metálicos possuem elétrons em sua camada de valência, na superfície, formando uma nuvem eletrônica. Quando a luz incide nesta nuvem eletrônica, ela oscila, em um movimento de vai e vem. Esta incidência de uma onda eletromagnética (luz) na superfície das nanopartículas provoca a oscilação coletiva dos elétrons da camada de valência do metal, de maneira que todos os elétrons confinados ficam submetidos a um mesmo campo eletromagnético em um dado tempo.

Com a influência desse campo, o movimento da nuvem eletrônica causa uma separação dipolar de cargas em sua superfície, o que caracteriza um *Plasmon de Superfície (Surface Plasmons)*, fenômeno demonstrado na Figura 7. Esta oscilação pode atingir ressonância quando a frequência da luz coincide com a faixa de absorção da nanopartícula – a banda plasmônica. Este fenômeno é denominado ressonância plasmônica de superfície.

Para tal, são utilizadas as nanopartículas, pois, como trata-se de um fenômeno de superfície, quanto menor o tamanho da estrutura do material maior a sua área superficial em relação ao volume do material e o arranjo de um material nanoestruturado mostra uma maior energia superficial em relação a uma macroestrutura.

A ressonância plasmônica também explica o porquê as soluções coloidais de nanomateriais metálicos possuem diferentes colorações, como se pode verificar nas soluções preparadas na Figura 20. Como a densidade de elétrons na superfície do sólido aumenta, isso causa uma influência direta na interação das partículas com a luz. A luz é amplamente absorvida em alguns comprimentos de onda e espalhada em outros, e assim, a cor dourada, tradicional do ouro em formato macro apresenta colorações entre o rosa, vermelho, roxo e azul.

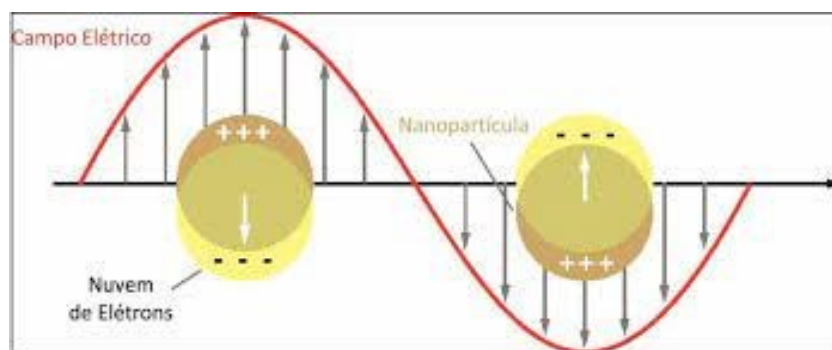


Figura 7 - Representação do fenômeno da Ressonância Plasmônica. (PAVIA. D. 2015).

Foram estudados (NOTARIANNI 2014) diferentes métodos de produção e incorporação das nanopartículas de ouro em dispositivos optoeletrônicos, verificando que a absorção é influenciada diretamente pela concentração, tamanho, geometria e localização das AuNP's no interior da célula solar. Os melhores resultados foram obtidos utilizando-se um filme fino de AuNP depositado diretamente sobre o ITO, resultando em 10% de aumento na eficiência devido à melhora na absorção de luz através do aumento da dispersão de luz dentro do dispositivo, intensificando o campo elétrico, sem a necessidade do aumento da espessura da camada ativa.

Fazendo uma comparação entre as morfologias das AuNP's; para os nanobastões há a existência de banda de absorção plasmônica longitudinal (FERREIRA 2017). A ligação de uma molécula ao nanobastão causa uma ligeira mudança no ambiente dielétrico e assim, um desvio no pico de absorção da banda longitudinal. Dessa maneira, os nanobastões de ouro oferecem alta sensibilidade de absorção óptica após qualquer ligação física ou química na sua superfície, alterando de maneira mensurável o pico de absorção óptica relacionado ao modo longitudinal, não sendo isso possível com as nanopartículas esféricas, e isso demonstra uma vantagem frente às nanoesferas em sua aplicação.

3.2.3 Molécula do reagente Yariv

O reagente Yariv, é um composto artificial, fenólico glicosilado (1,3,5-tri(p-glicosiloxifenilazo)-2,4,6-trihidroxibenzeno) que tem como característica se ligar fortemente a polissacarídeos do tipo galactanas e arabinogalactanas (AG-I e AG-

II) e proteínas deste tipo (AGP's), do inglês "alpha-globulin glycoprotein". Tais proteínas são úteis no ramo medicinal e terapêutico, atuando como modeladores do sistema imunológico. Assim, no ano de 1962, foi a primeira vez que ele foi sintetizado, sendo usado como antígeno para anticorpos de ligação a carboidratos (PAULSEN 2013) (SEYFRIED 2016). Somente as AG-II e as AGP's (proteínas baseadas em arabinogalactanas) apresentam formação de um precipitado vermelho na presença de Yariv, possibilitando seu uso para distinguir os dois tipos de arabinogalactanas AG-I e AG-II e realizar o isolamento e purificação das AG-II. Posteriormente, foi utilizado para outras finalidades como na purificação dessas proteínas AG II e AGP's, (PAULSEN 2013). Este antígeno, pode ser dividido em dois fragmentos principais, a parte glicosídica e a porção alifática, localizado no núcleo da molécula, como pode ser visto na Figura 8. Sabe-se que o mesmo pode ser usado na detecção, quantificação, precipitação, isolamento, coloração e modificação de funções das proteínas supracitadas.

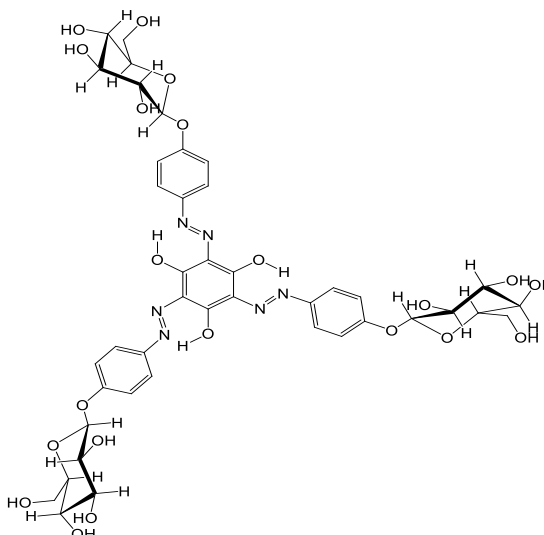


Figura 8 – Molécula de Yariv. Sua estrutura pode ser dividida entre a parte central e os radicais.

Neste trabalho, as moléculas do reagente Yariv em suas formas neutra (sem radicais) e, com caráter doador de elétrons, devido à introdução de radicais CH_3 , foram sintetizadas e caracterizadas, com a intenção de usá-las como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos orgânicos tipo *bulk*. Como Yariv neutro, considera-se a estrutura central da molécula de Yariv, mostrada na Figura 9 (a). Para um caráter modificado se tornando um melhor doador de

elétrons, o Yariv foi modificado inserindo um grupo CH₃ em suas extremidades, para se tornar elétron doador, como mostrado na Figura 9 (b). Estas modificações os tornaram solúveis em solventes apolares, o que facilita a formação de filmes.

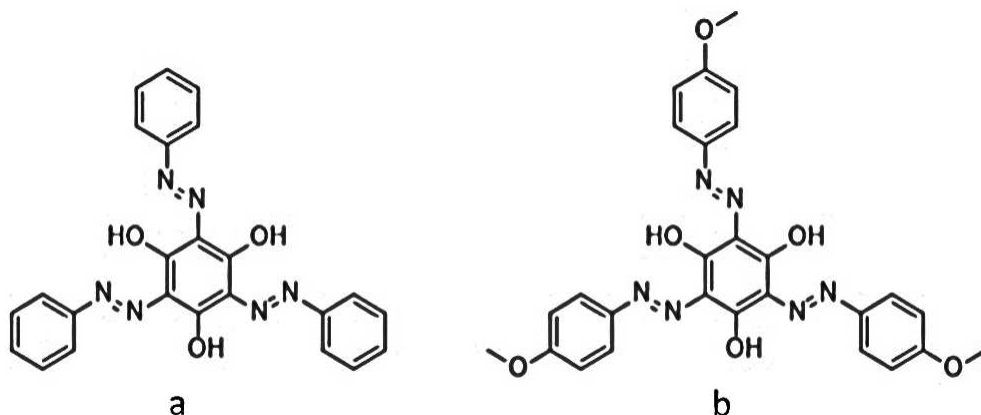


Figura 9 - Estrutura química do (a) Yariv neutro e do (b) Yariv Elétron-doador.

3.3 RADIAÇÃO SOLAR

A conversão de energia luminosa em energia elétrica já é vislumbrada a muito tempo, já que a produção de energia elétrica é indispensável, porém sempre dispendiosa e requer um custo bastante alto. Isso porque temos acesso ilimitado a uma fonte luminosa poderosa e gratuita, a luz do sol. Para tal, deveríamos ter um dispositivo, que pudesse de fato, transformar essa energia luminosa em elétrica.

Esse efeito foi observado pela primeira vez em 1839, por Edmond Becquerel. Foi observada uma diferença de potencial nas extremidades de um material semiconductor, quando luz era incidida sobre ele. Devido à dificuldade em fabricar esse tipo de dispositivo, apenas na segunda metade do século XX foram construídas as primeiras células fotovoltaicas, com o avanço da microeletrônica. Devido ao alto custo de fabricação, e a pequena quantidade de energia produzida por elas, essas células não eram realmente utilizadas de forma prática, a não ser em aplicações de custos literalmente astronômicos, como em sistemas de fornecimento de energia elétrica autônomas para satélites.

As pesquisas desse tipo de energia, voltaram a ser alavancadas depois da crise do petróleo nos anos 1970, com a evidência real da possibilidade do esgotamento das reservas petrolíferas mundial. A década de 1990 foi um marco para esse tipo de tecnologia. Foi nessa época o *boom* dos estudos para utilização da energia luminosa (solar) como opção energética, motivado também por ser um tipo de energia renovável e não prejudicial ao meio ambiente. Ainda assim, um dos maiores desafios desse tipo de tecnologia atualmente, é a viabilidade econômica de sistemas fotovoltaicos.

3.3.1 Células Fotovoltaicas

O Efeito Fotovoltaico é, de maneira bem simples, a geração de corrente elétrica quando um material semicondutor é exposto a luz. A intensidade da corrente elétrica gerada tem dependência direta com a intensidade da luz incidente. Assim, quanto maior a intensidade da luz incidente, maior a corrente elétrica produzida. Enquanto a luz incidir em uma célula fotovoltaica, o fluxo de elétrons irá se manter e haverá corrente elétrica. A corrente elétrica gerada através do efeito fotoelétrico é contínua, porém pode ser transformada para corrente alternada.

Estas células, fabricadas em material semicondutor, tornam isso possível devido a movimentação de elétrons entre as bandas do material semicondutor. Normalmente o material utilizado é o silício. Porém, o silício puro é um mal condutor elétrico, sendo assim, para utilizar o silício para células fotovoltaicas este deve ser dopado com Fósforo ou Boro formando óxidos. Quando dopado com Fósforo, obtém-se um material com elétrons livres, ou seja, materiais portadores de carga negativa (chamado de silício dopado tipo N). Já com o Boro, o efeito é o contrário, ou seja, com falta de elétrons ou excesso de buracos livres. Assim, o material com cargas positivas livres pode ser chamado de silício dopado tipo P. Esses óxidos são altamente transparentes e tem alta condutividade elétrica, propriedades bastante diferentes do silício não dopado.

Cada uma dessas células é composta por uma fina camada de material tipo N e outra, de maior espessura do material tipo P. Com a união, na região PN, é formado um campo elétrico apontando para fora do silício tipo P, no sentido de encontro ao tipo N (a direção do campo é inversa a direção do movimento

dos elétrons) devido aos elétrons livres do silício tipo N irem ao encontro dos buracos do silício tipo P.

Quando se incide radiação luminosa sobre esse dispositivo, os fótons chocam-se com outros elétrons do silício, dando-lhes energia necessária para que se tornem livres e, dessa forma, transformando-os em condutores. Nesse momento, os elétrons fazem o caminho contrário, indo da camada P para a camada N, caracterizando assim, a geração de corrente não espontânea, devido a radiação luminosa. Como dito anteriormente, enquanto a luz incidir na célula, esse fluxo de elétrons irá continuar. Essa célula não armazena energia, mantém esse fluxo apenas enquanto houver incidência de luz sobre ela.

Uma parte importante da célula fotovoltaica são seus contatos elétricos. Devido, como já foi dito anteriormente, a corrente elétrica gerada por toda a superfície da célula, os contatos não devem ser apenas em suas extremidades, mas deve-se ter contato em toda sua superfície. Para isso, é utilizado uma malha metálica. A espessura dessa malha deve ser suficientemente grande para que haja um bom fluxo de elétrons, mas também deve ser fina para não bloquear a luz incidente sobre a célula.

A diferença entre o Efeito Fotovoltaico para o Efeito Fotoelétrico está que, no primeiro, o elétron salta da banda de valência para a banda de condução no material, fazendo-se surgir uma corrente elétrica, enquanto no segundo o elétron é ejetado do material. Mesmo com princípios semelhantes, tratando da absorção de fótons, o resultado dessa absorção e como eles acontecem é diferente.

As células fotovoltaicas inorgânicas podem ser divididas de várias formas diferentes. Uma divisão pode ser observada pela variação do tipo de silício utilizado, podendo ser monocristalinas, policristalinas ou amorfos.

As células chamadas de monocristalinas são fabricadas a partir de cristais puros de silício, sendo as mais eficientes células de silício, mas também são as mais caras. As policristalinas são fabricadas a partir de silício puro também, porém, com um processo de fabricação que envolve o aquecimento do material para permitir o crescimento de grandes cristais. Isso as deixa com caráter menos eficiente, mas mais baratas. Já as de silício amorfo, conseguem reduzir custos pela sua produção em larga escala. Mesmo sendo menos eficientes que as células de silício cristalino, seu rendimento já foi aumentado de 2,5% para rendimentos entre 4% e 6% (M. A. GREEN 1999).

A escassez de recursos naturais vem trazendo a necessidade de investimento em inovação e em propostas alternativas. Assim, surgiu a tecnologia OPV, do inglês "*Organic Photovoltaic*", que são células fotovoltaicas orgânicas, que possuem como característica principal, o uso de materiais poliméricos em sua composição.

Outra classificação é dada pela variação do tipo de junção, podendo ser homojunção ou heterojunção. As células de silício são de homojunção, onde o material semiconductor de base permanece o mesmo através da junção p-n, tendo apenas mudanças no tipo ou na concentração de dopante.

Neste trabalho, estamos mais interessados nas células de heterojunção, em que o *gap* muda através da junção devido a uma mudança significativa na matéria de base, que será abordado com maior detalhe no tópico que se segue.

3.3.1.1 Dispositivos Orgânicos de Heterojunção do Tipo Bulk

Estas células são conhecidas como BHJ OSCs, do inglês "*Bulk heterojunction organic solar cells*". Um BHJ OSC consiste essencialmente em uma estrutura multicamada na qual cada camada na arquitetura do dispositivo pode ser depositada por uma técnica diferente de fabricação. A camada absorvente é composta por dois constituintes; um material doador, geralmente um polímero conjugado ou um oligômero, e para um material aceitador, frequentemente, derivados de fulereno são usados. A camada fotoativa é ensanduichada entre o ânodo e o cátodo. Muitas vezes camadas interfaciais, ou seja, camada de transporte de buracos (HTL, do inglês "*Hole Transport Layer*") e uma camada de transporte de elétrons (ETL, do inglês "*Electron Transport Layer*") são inseridos entre o ânodo fotoativo para melhorar o desempenho e estabilidade dos dispositivos (SCHARBER 2013).

Também pode ser encontrado o dispositivo com arquitetura invertida, com o eletrodo inferior servindo como o cátodo enquanto o eletrodo superior é um ânodo. O desempenho de dispositivos de arquitetura normal ou invertidos é parecido. A Figura 10 mostra dois dispositivos, um de arquitetura normal e outro de arquitetura invertida.

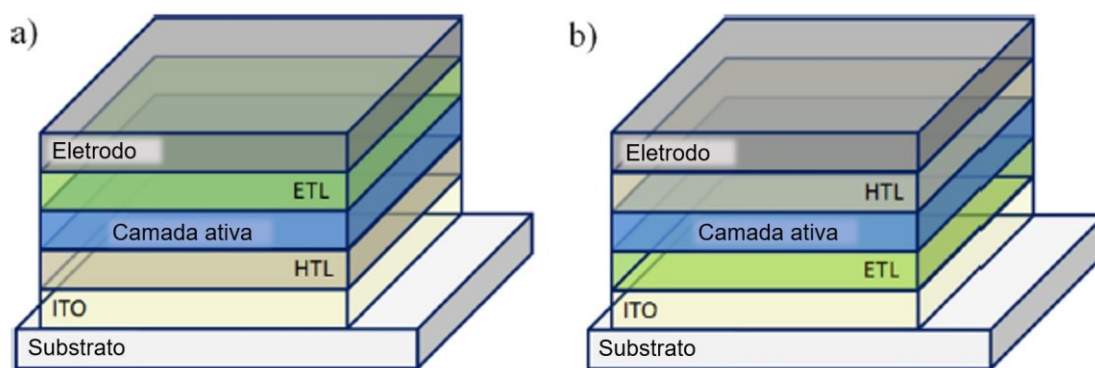


Figura 10 - Dispositivo orgânico de heterojunção do tipo bulk normal e invertido. (SCHARBER 2013)

3.3.2 Eficiência de Conversão de Energia da Célula

A obtenção da curva que relaciona a tensão e a corrente na saída de um módulo fotovoltaico (curva $I \times V$) é uma maneira utilizada para descrever a qualidade de uma célula fotovoltaica acerca de seu rendimento. Ela traz informações importantes sobre os parâmetros elétricos de um dispositivo desse tipo.

Uma célula solar pode operar em uma ampla faixa de tensões (V) e correntes (I). A potência máxima da mesma pode ser determinada aumentando a carga resistiva de uma célula continuamente de zero (um curto-circuito) até um valor muito alto (um circuito aberto). A potência de saída é zero para os extremos (tanto para um curto-circuito quanto para um circuito aberto). A potência máxima é um ponto que maximiza $I \times V$, a carga para a qual a célula pode oferecer potência elétrica máxima naquele nível de irradiação.

Na Figura 11 é mostrada a curva $I \times V$ de uma célula solar. O quarto quadrante representa a tensão e a corrente máximas geradas pela célula. Para obtenção dos dados do primeiro e terceiro quadrantes é necessário que haja uma tensão externa aplicada.

Nela, o ponto da potência máxima é representado pelo par (I_p, V_p) ; V_{OC} representa a tensão quando o circuito está aberto (do Inglês, *open circuit Voltage*) e I_{SC} representa a corrente de curto-circuito (do Inglês, *short circuit Current*).

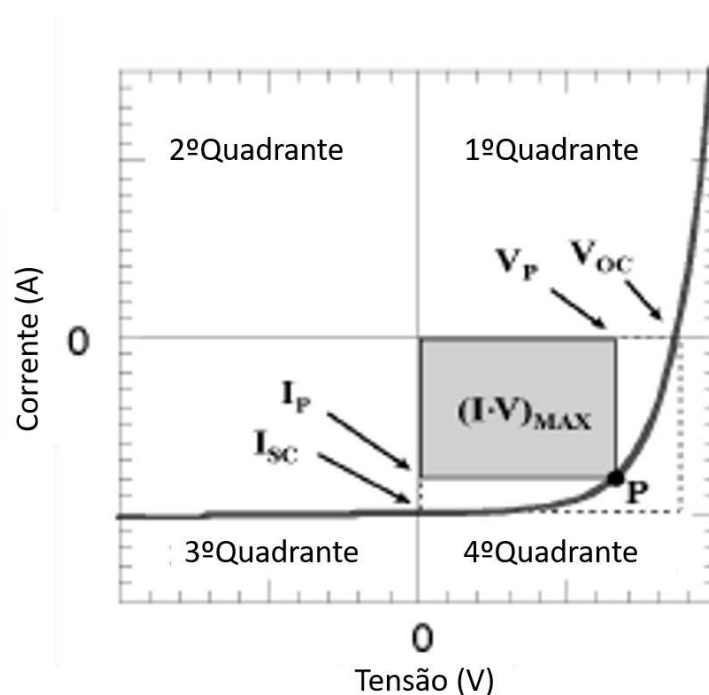


Figura 11 - Corrente em função da tensão aplicada em uma célula solar. Adaptada (PETRITSCH, Organic Solar Cell Architectures 2000)

A partir da Figura 11 pode-se observar o ponto onde a potência é máxima, como dito anteriormente, quando o produto de I e V for máximo, como indicado no quarto quadrante. Quanto mais o retângulo de $(I \cdot V)_{MAX}$, ponto definido pela combinação de (V_P, I_P) , se aproximar da área do retângulo representado por $V_{OC} \times I_{SC}$, mais os valores de I_P estará próximo de I_{SC} e V_P do valor de V_{OC} .

A razão entre essas duas áreas representa a medida da qualidade da forma da figura nesse quarto quadrante, chamada de Fator de Preenchimento (do Inglês *Fill Factor-FF*), definido como (PETRITSCH, Organic Solar Cell Architectures 2000)

$$FF \equiv \frac{(IV)_{MAX}}{I_{SC} V_{OC}} \quad 11$$

Dessa forma, a potência máxima pode ser descrita em termos do FF :

$$P_{MAX} = (IV)_{MAX} = I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF \quad 12$$

Quanto maior for FF , mais as características se aproximam de uma fonte de corrente constante com uma tensão máxima e aumentando a potência que pode ser extraída.

Pode-se descrever a eficiência de conversão de energia (η) sendo a potência máxima obtida (P_{MAX}) dividida pela potência da luz incidente (P_{Light}) :

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{Light}} = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{Light}} \quad 13$$

A eficiência de conversão de energia é significativa apenas para uma certa intensidade espectral. Este espectro pode ser, por exemplo, o espectro da luz solar ou o espectro de iluminações artificiais (no caso de dispositivos de uso interno, tais como as calculadoras com esse tipo de célula fotovoltaica). Para comparar essas células, padrões de radiações internacionais foram definidos, como o padrão AM1.5, e dessa forma, para obter um reconhecimento internacional da eficiência do seu dispositivo, a medida deve seguir os padrões de tais instituições. Assim, neste trabalho, foi usado um simulador solar padrão AM1.5.

3.3.3 Desenvolvimento de um Dispositivo Optoeletrônico

Foi desenvolvido um dispositivo fotovoltaico híbrido com arquitetura padrão (ITO/PEDOT:PSS/YARIV:PCBM), contendo a molécula de Yariv neutra e elétron doadora para viabilizar o seu uso na camada ativa do dispositivo. Para um trabalho futuro, a mistura, com estruturas que englobam o polímero F8BT as nanopartículas de ouro (ITO/PEDOT:PSS:AuNP/F8BT:YARIV:PCBM) devem ser testados e comparados ao dispositivo com arquitetura padrão. O intuito é encontrar o dispositivo de maior eficiência, com as moléculas de Yariv modificado e com as nanopartículas que, através do fenômeno da ressonância plasmônica deverá melhorar a absorção de luz no dispositivo.

O ITO (Indium Tin Oxide) é um óxido semicondutor degenerado que é uma mistura de In_2O_3 (90%) e SnO_2 (10%) que é muito utilizado devido ao seu *gap* de 3,7 eV e seu nível de Fermi estar entre 4,5 e 4,9 eV. Ele pode ser muito condutor se houver um excesso de Índio, fazendo o elemento ser um dopante

do tipo-n. Os substratos revestidos com ITO são muito utilizados na indústria, gerando vidros condutores usados em telas de cristais líquidos. Dessa forma, são facilmente encontrados para aquisição.

Em contato com esse óxido, será colocado um polímero que é a mistura de dois ionômeros (PEDOT:PSS). O componente PEDOT (*poly(3,4ethylenedioxythiophene)*) é um polímero conjugado, baseado em politiofeno, e carrega as cargas positivas. Já o PSS (*polystyrene sulfonate*) é constituído por poliestireno sulfonado de sódio. O grupo sulfonil é desprotonado, e assim sendo, possuem carga negativa. Este polímero tem a maior eficiência entre os materiais termoelétricos condutores, sendo muito utilizado como polímero condutor transparente com alta ductilidade.

3.4 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

A teoria do funcional da densidade (DFT) foi uma maneira encontrada, muito bem-sucedida, para encontrar soluções para a equação de Schrödinger, que descreve o comportamento quântico de átomos e moléculas. Ela foi criada para resolver problemas de muitos corpos de maneira aproximada via mecânica quântica. Ganhou uma aplicação bastante interessante na física atômica e física nuclear, onde ela pode ser usada para resolver problemas envolvendo vários prótons e elétrons, podendo descrever átomos e moléculas maiores.

Com esta teoria, a solução para a equação de Schrödinger deixa de ser a busca pela função de onda $\psi(r)$ para N elétrons e se torna dependente da densidade eletrônica. Ela se baseia em dois teoremas, de Hohenberg e Kohn, que afirmam:

1 – A energia no estado fundamental na equação de Schroedinger é um funcional único da densidade eletrônica

2 – Para a densidade do estado fundamental o funcional da densidade é igual ao estado fundamental.

O modelamento computacional, é uma ferramenta muito útil para realizar análises de materiais, classificando-os com vantagens e desvantagens antes de sua implementação. Isso, muitas vezes, ajuda com a economia de tempo e com gastos de materiais, devido a criar uma outra possibilidade ao uso de vários ensaios práticos até que algum deles dê um resultado positivo, obtendo

informações úteis sobre o comportamento de um material e sua viabilidade para um determinado fim. Também auxilia no entendimento de mecanismos fundamentais dos materiais e dispositivos, gerando simulações com o uso do computador, verificando a estabilidade dos átomos e propriedades de certos elementos.

Neste trabalho, esta teoria foi usada para gerar uma comparação das caracterizações práticas das moléculas de Yariv neutra e modificada, que foram sintetizadas em laboratório. Para isso, as moléculas foram modeladas e foram realizadas caracterizações por simulação, para que os resultados pudessem ser confrontados com os resultados obtidos para as caracterizações realizadas no laboratório.

4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Este método espectroscópico é de suma importância para estudo e caracterização de uma molécula. Enquanto a espectroscopia de infravermelho, que veremos no tópico a seguir, revela os tipos de grupos funcionais para uma dada molécula, a RMN oferece informações sobre o número de átomos magneticamente distintos do isótopo estudado. A combinação de dados de RMN e do FTIR comumente é suficiente para determinar completamente a estrutura de uma molécula desconhecida.

Para entender o fenômeno, deve-se entender que os núcleos atômicos com números atômicos ou massas ímpares têm um momento de spin e um momento magnético. Para cada núcleo com um spin, pode-se ter um número de estados de spin permitidos, determinado por seu número quântico de spin nuclear. Estados de spin tem energias diferentes em um campo magnético aplicado, devido ao núcleo ser uma partícula carregada e quando qualquer carga se desloca gera um campo magnético próprio. Assim, o núcleo possui um momento magnético gerado por sua carga e pelo seu spin. Quando os prótons estão expostos a um campo magnético externo, todos tem seus momentos magnéticos

alinhados com esse campo ou opostos a ele, implicando em duas situações de energia maior ou menor.

O fenômeno de ressonância magnética nuclear acontece quando núcleos que estão alinhados ao campo externo aplicado são induzidos a absorver energia e a mudar sua orientação de spin em relação ao campo aplicado, como ilustrado na Figura 12.

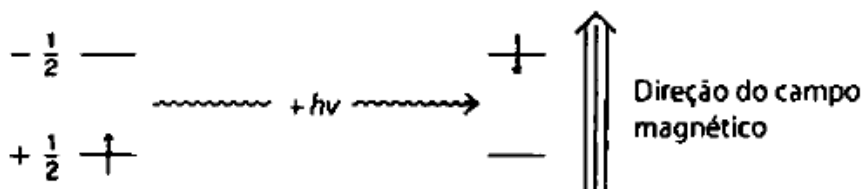


Figura 12 – O processo de absorção RMN para um próton. Fonte: (PAVIA. D. 2015).

4.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho é uma técnica que, como o próprio nome diz, utiliza radiação infravermelha para atingir o material em estudo, onde parte da radiação é absorvida e parte transmitida através dele. É uma técnica bastante utilizada na caracterização de polímeros, blendas e compósitos e para identificar a composição de alguma amostra, já que todos os compostos que possuam ligações covalentes, orgânicos ou inorgânicos, absorvem várias frequências de radiação na região do infravermelho.

O processo de absorção ocorre quando as moléculas absorvem radiação no infravermelho e são excitadas para atingir estados de maior energia. Este processo, como qualquer outro envolvendo cargas, é quantizado e as moléculas absorvem energias selecionadas de radiação infravermelho. Esta faixa de energia normalmente atinge as frequências vibracionais naturais das moléculas em questão e a energia absorvida faz com que a amplitude de vibração aumente. Entretanto, nem todas as ligações de uma molécula são capazes de absorver energia, mesmo que a frequência de radiação seja exatamente igual à do movimento vibracional. Isso é possível apenas às moléculas que apresentam um

momento de dipolo elétrico que se altera com a mesma frequência da radiação que está sendo introduzida.

O uso do espectro no infravermelho é possível devido as ligações e os grupos químicos sofrerem excitação em frequências específicas do espectro de radiação. Assim, apesar de as frequências absorvidas poderem ser iguais, jamais os espectros IR de duas moléculas diferentes são idênticos.

O espectrofotômetro de transformada de Fourier opera de forma que o traçado do caminho óptico produz um padrão, chamado de interferograma. Um interferograma é um gráfico de intensidade pelo tempo. A transformada de Fourier é responsável pela conversão do sinal da saída do detector em um espectro de intensidade pela frequência. A Figura 13 mostra um diagrama esquemático de um espectrofotômetro de transformada de Fourier.

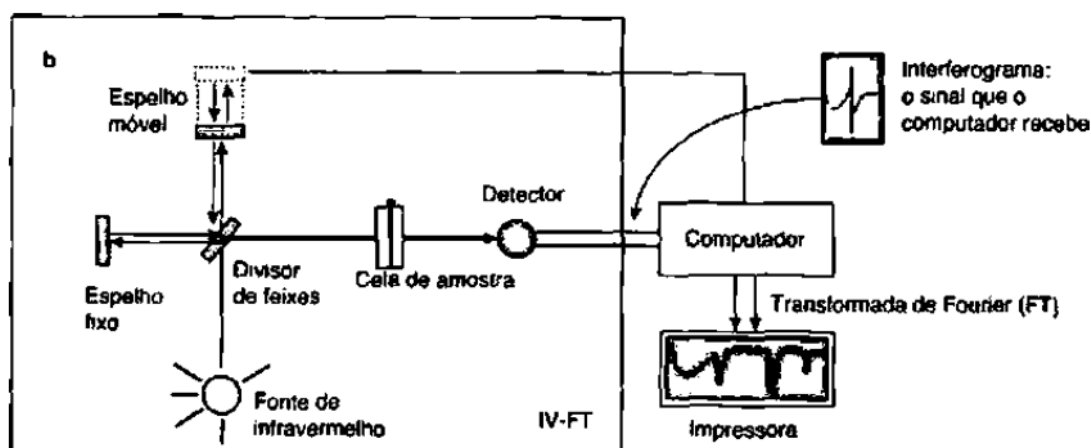


Figura 13 – Diagrama esquemático de um espectrofotômetro de transformada de Fourier. Fonte: (PAVIA. D. 2015)

Existem quatro técnicas principais de amostragem para FTIR. A Transmitância (que será a utilizada neste trabalho), a Reflexão Total Atenuada (ATR), Reflexão Especular e a Refletância Difusa. A Figura 14 é uma foto do aparelho de FTIR da UTFPR – Londrina, no departamento acadêmico de Química DAQUI-LD. É comum representar graficamente a frequência versus luz transmitida, e não luz absorvida. Essa é a transmitância percentual, em que o detector registra a razão entre as intensidades dos dois feixes, dados pela equação

$$\text{transmitância percentual} = \frac{I}{I_r}, \quad 14$$

onde I é a intensidade do feixe de amostragem e I_r é a intensidade do feixe de referência. Em muitas partes do espectro a transmitância é de 100%, ou seja, a amostra quase não absorve a radiação daquela dada frequência.



Figura 14 - Equipamento utilizado para realizar a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Aparelho da UTFPR, campus Londrina.

4.3 ESPECTROSCOPIA UV - Vis

A espectroscopia UV-Vis é baseada na absorção da radiação eletromagnética entre os comprimentos de onda do ultravioleta e do visível. Constitui-se em uma técnica utilizada para realizar a caracterização óptica do elemento de interesse. É importante saber que a medida realizada neste experimento é a medida da intensidade da radiação que atravessa a amostra (I) e a intensidade da radiação incidente (I_0). A razão entre as duas intensidades é definida como a transmitância:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad 15$$

A intensidade transmitida varia com a distância de acordo com a Lei de Beer-Lambert:

$$I = I_0 10^{-\epsilon c l} \quad 16$$

onde ε é o coeficiente de absorção molar, c é a concentração molar e l é a distância. A partir disso, é definida a absorbância:

$$A = \varepsilon cl \quad 17$$

Assim, é obtida a relação entre a absorbância e a transmitância:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(T) \quad 18$$

Assim, percebe-se que a absorção é obtida a partir do cálculo desse logaritmo, e a medida experimental é a de transmitância. Nesse experimento é importante que a reflexão da radiação incidente seja muito pequena, pois a radiação refletida não é levada em conta.

As medidas de absorção foram realizadas no espectrômetro modelo UV-VIS-NIR UV 3600 Plus, marca Shimadzu, mostrado na Figura 15. Uma varredura de comprimento de onda foi realizada, de 0 nm a 700 nm.



Figura 15 - Espectrofotômetro utilizado nas medidas de absorção, modelo UV-VIS-NIR UV 3600 Plus, da marca Shimadzu, do laboratório da UTFPR campus Londrina.

4.3.1 Método de Tauc para cálculo do *gap*

O gráfico de Tauc, proveniente do inglês “*Tauc plot*” é um método bastante utilizado para cálculo do *gap* óptico em semicondutores, partindo do espectro de absorção óptico. Neste trabalho, este método será utilizado para determinar o

valor do *gap* para a molécula de Yariv neutra e elétron doadora, partindo do espectro de absorção no UV-Vis, para as moléculas, usando clorofórmio como solvente.

Esta técnica, apresentada por Jan Tauc, propõe uma extrapolação para encontrar o *bandgap* óptico desses estados cristalinos. Normalmente, um gráfico de Tauc mostra a quantidade $h\nu$ (a energia do fóton) na abcissa e a quantidade $(\alpha h\nu)^{1/2}$ na ordenada, onde α é o coeficiente de absorção do material. Assim, extrapolando esta região linear para a abcissa, obtém-se a energia do *bandgap* óptico do material amorfo. Os gráficos de Tauc para os materiais de estudo são apresentados na Figura 33.

4.4 FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

Na Fotoluminescência (PL), o que acontece é o material emitir luz devido a uma excitação proveniente de uma fonte de radiação eletromagnética (laser), com comprimento de onda bem definido. Tal como na absorção UV-Vis, a PL é utilizada para realizar a caracterização óptica do material de interesse. A energia de emissão é uma característica de cada material, dando a possibilidade de individualizá-lo e distingui-lo tal como uma impressão digital deste material.

A interação da radiação com o material provoca transições eletrônicas de camadas menos energéticas para camadas de maior energia. Esses elétrons, excitados, tendem a voltar a seu estado mais estável. Esse processo de perda de energia, pode ocorrer de duas formas, por emissão de luz, processo radiativo, ou por emissão de fônons, um processo não radiativo.

Estes processos de absorção e emissão de energia podem ser descritos através de diagramas. Um deles é o diagrama de Perrin-Jablonski, mostrado na Figura 16, que ilustra as transições e os tempos característicos nos processos de absorção, fluorescência e fosforescência. Nele, é observado processos não radiativos, tais como o cruzamento intersistema e conversão interna.

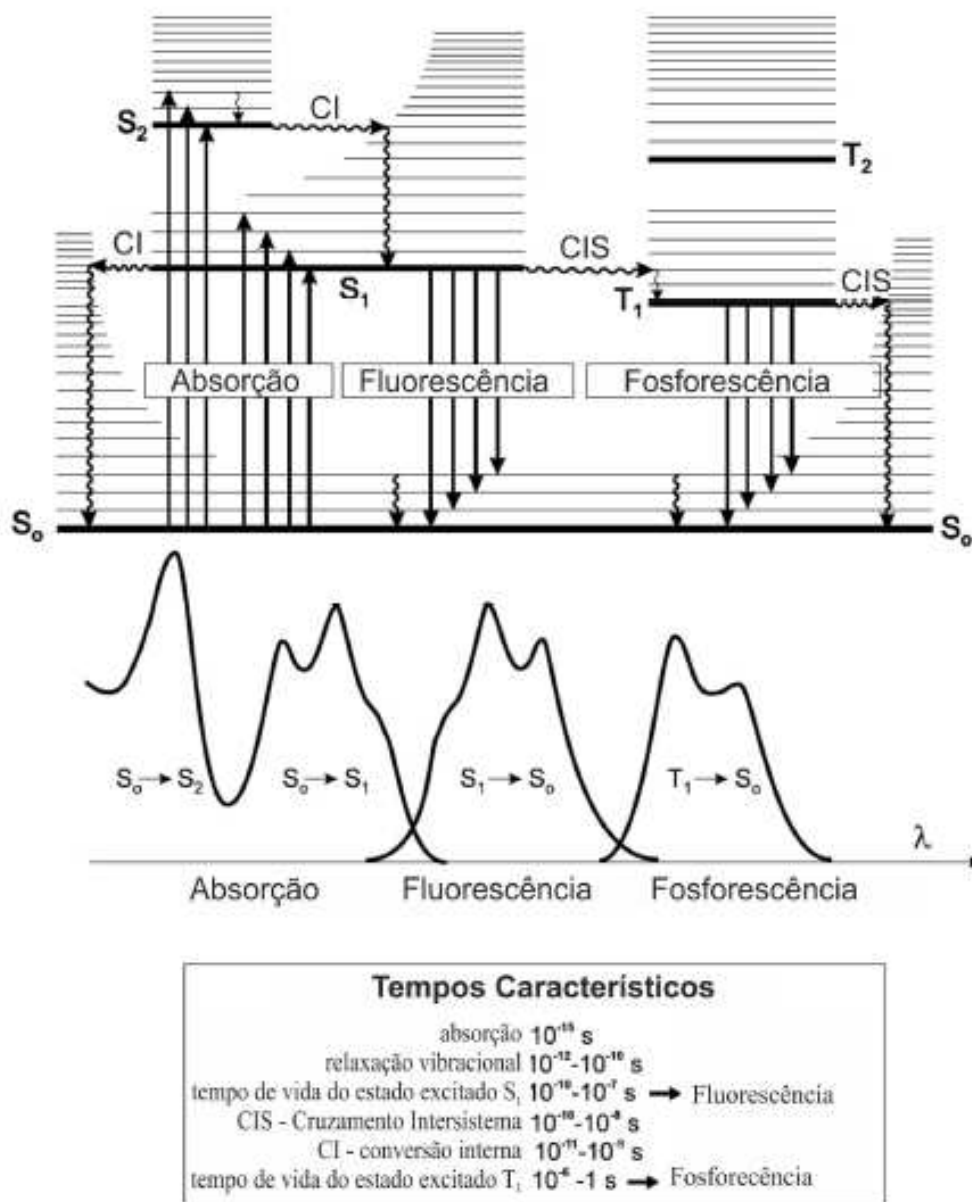


Figura 16 – Diagrama de Perin – Jablonski. (FRANCHELLO 2014)

Esse método da fotoluminescência tem como objetivo averiguar os processos de transferência de energia entre as nanopartículas e os polímeros no dispositivo. Também pode-se detectar mudanças nos níveis de energia causadas com a introdução de defeitos e impurezas no material.

O aparato experimental, além de envolver uma fonte de radiação (laser), tem filtros de densidade neutra, que diminuem a intensidade do laser incidente sobre a amostra, que estará disposta na fase líquida em uma cubeta de quartzo ou em filme, depositado em vidro, preso por uma garra ao porta-amostra. Depois disto, vêm um conjunto de lentes, que direcionam o feixe luminoso até o filtro *longpass*, que por sua vez, tem a função de barrar a luz espalhada e um detector.

A Figura 17 mostra o esquema do equipamento em que foram realizadas as medidas de fotoluminescência (PL).

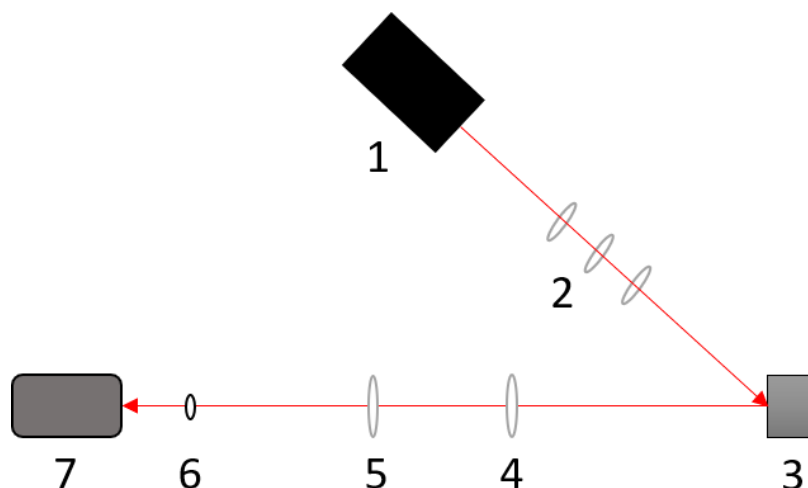


Figura 17 - Representação do aparato experimental para realização da fotoluminescência.

Sendo: 1 – Laser de 405 nm; 2 – Filtros de densidade neutra para diminuir intensidade do laser; 3 – Porta Amostra; 4 – Lente Convergente L1; 5 – Lente Convergente L2; 6 – Filtro longpass 425 nm; 7 – Detector conectado a um computador para coleta de dados;

4.5 FOTOLUMINESCÊNCIA COM RESOLUÇÃO TEMPORAL (PLRT)

O tempo médio que a molécula vai demorar para efetuar todos os processos até que emita a radiação é chamado de tempo de decaimento da fotoluminescência.

Para a técnica de Fotoluminescência com resolução temporal (PLRT) foi utilizado o aparelho da marca Fluotime, modelo 200 modular, que possui um sistema que permite detectar a intensidade da luminescência em função do tempo, após a excitação da amostra por pulsos de luz de curtíssima duração. Essa detecção pode ser feita em qualquer faixa espectral entre 300 e 850 nm. No caso deste trabalho foi utilizado o laser de 405 nm. Para medidas de PLRT foi utilizado o equipamento do Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da Universidade Estadual de Londrina (UEL). Dessa maneira, o sistema é capaz de medir a evolução temporal das emissões devido aos diferentes processos

que ocorrem na amostra em estudo, os quais podem ser analisados separadamente através da escolha da região espectral de análise.

4.6 EFICIÊNCIA QUÂNTICA DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PLQY)

A eficiência quântica de fotoluminescência é, de forma sucinta, o balanço entre a quantidade de fótons absorvidos e a quantidade de fótons emitidos, ou seja, a eficiência que esse sistema terá para emitir fótons. Esta medida está ligada com o tempo de decaimento, obtido pelo processo de PLRT. Esse número pode ser de zero a um, onde zero representa que nenhum fóton foi emitido e um representa que o número de fótons emitidos é igual ao número de fótons absorvidos. Esta relação é obtida pela equação.

$$Q = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}}, \quad 19$$

onde Q é a eficiência quântica, Γ é a taxa de fótons emitidos e k_{nr} é a taxa que processos não radiativos ocorrem (processos que levam a uma perda de eficiência). Quando o valor de Γ é muito maior que k_{nr} o valor da eficiência se aproxima de um.

A eficiência quântica de fotoluminescência (PLQY) foi medida no Laboratório de Óptica do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (UEL). Utilizou-se laser tipo diodo da LASERLine com emissão em 405 nm, e esfera integradora da Labsphere® e como detector o USB2000+ da Ocean Optics®.

4.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Este método consiste em emitir feixes de raios – X, fazendo uso do material de estudo para difratá-los. Cada rede cristalina possui suas particularidades e seu padrão característico. O fenômeno da difração se deve essencialmente à existência de certas relações de fase entre duas ou mais ondas. Essa relação de fases, é conhecida por ser um espalhamento. Desta forma, se entende que a difração é um fenômeno de espalhamento. O que acontece é que, diferenças no

comprimento do caminho percorrido levam a diferenças de fase. As diferenças no comprimento do caminho de vários raios surgem naturalmente quando se considera como um cristal difrata os raios-X.

Existem condições para que ocorra este fenômeno. A expressão que define tais condições é conhecida como a Lei de Bragg, que relaciona a distância entre os planos do cristal (d), o ângulo de difração dos feixes de raios - X (θ) e o comprimento de onda da radiação monocromática (λ):

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad 20$$

Depois de chegar até a amostra, os átomos espalham tais raios - X incidentes em todas as direções e algumas dessas direções os feixes dispersos têm ângulo de saída iguais ao feixe incidente. A Figura 18 mostra a difração de raios - X em um cristal. Pode-se perceber que vários feixes incidentes estarão completamente em fase e assim se reforçam mutuamente para formar feixes difratados.

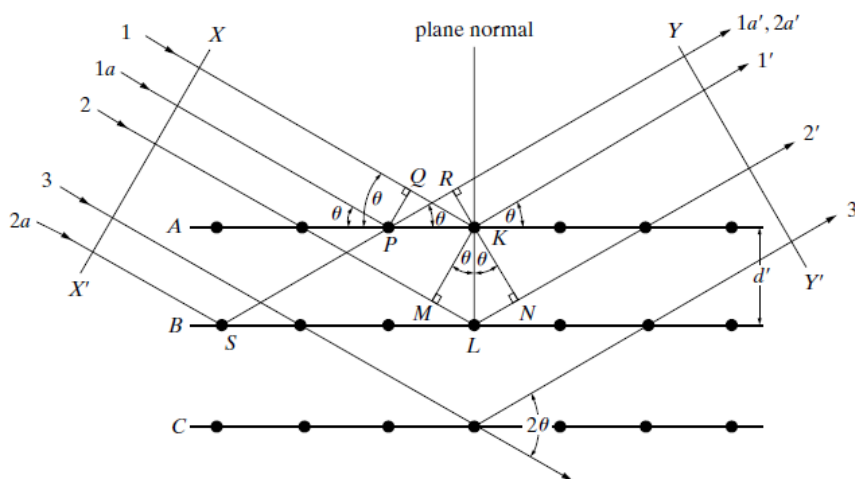


Figura 18 - Difração de raios - X em um cristal. (CULLITY B. D. 2014)

Para a análise dos dados obtidos para uma determinada amostra por meio de um difratômetro é usado um banco de dados previamente conhecido de difratogramas, que são gráficos obtidos com padrões de difração. Assim, analisando o comportamento do difratograma, é determinado o tipo de estrutura

cristalina do material e comparando-se com a base de dados de padrões de difração, pode-se determinar qual o material desta amostra.

O Difratorômetro de Raios - X utilizado foi o modelo D2 Phaser da Bruker. A fonte de raios - X é um tubo com ânodo de cobre com linha de emissão característica de 1,54 Å / 8,047 keV (Cu-K α 1) e potência máxima de 300W (30 kV x 10 mA). O aparelho possui alinhamento goniométrico automático, com precisão de $\pm 0.02^\circ$ em toda a faixa angular, -3° a 160° em 2θ . A Figura 19 mostra o equipamento usado para realizar as medidas de difração de Raios - X, do laboratório multiusuários da UTFPR.

A partir do espectro de DRX, pode-se calcular o tamanho médio dos cristalitos. Para tal, deve ser utilizada a equação de Scherrer,

$$\text{Tamanho do cristalito (nm)} = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad 21$$

onde, K é um fator que depende do formato da partícula, λ é o valor do comprimento de onda (K α 1) do material do ânodo, B é a largura do pico a meia altura e θ é metade do ângulo de Bragg para difração, obtido no espectro.



Figura 19 - Equipamento D2 Phaser da Bruker, utilizado para realizar as medidas de difração de Raios - X. Equipamento do laboratório multiusuário da UTFPR campus Londrina.

4.8 CÁLCULO COMPUTACIONAL

Todos os cálculos foram realizados no *software* ORCA 5.0 por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) no nível teórico B3LYP/6-31+G(d,p) (NEESE 2012). A aproximação RIJCOSX com a base auxiliar universal def2/J

também foi utilizada com o objetivo de aumentar a eficiência computacional dos cálculos, sendo uma metodologia reconhecida na literatura (ALI 2022) (NEESE 2012). A partir da geometria otimizada, cálculos *single-point* de DFT dependente de tempo (*full* TD-DFT) foram feitos para estudar as propriedades derivadas da energia. Em contrapartida, os resultados de Ressonância Magnética Nuclear (NMR) foram adquiridos no mesmo nível teórico e com a adição da base auxiliar de f2/JK e a partir do comando “NMR”. Os mapas de superfície dos orbitais moleculares foram desenhados com *isosurface* de 0,02 no Avogadro (HANWELL 2012), enquanto os espectros de absorvância UV-vis, dicroísmo circular, NMR e densidade de estados (DOS) foram feitos por meio do *software* Multiwfn (LU 2012). Vale salientar que devido as funções difusas incluídas na base 6-31+G(d,p), a DOS projetada (PDOS) foi plotada por meio da metodologia de Hirshfeld.

5 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

5.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO (AuNP's)

Para realizar a síntese de nanopartículas de Au, foi seguido um protocolo com base no trabalho de Nikoobakht e El-Sayed (NIKOOBAKHT 2003), que é separado em duas partes. Na primeira, é feito o preparo das soluções para a síntese e a segunda onde ocorre a síntese em si das nanopartículas. A segunda parte foi realizada quatro vezes sendo misturadas concentrações diferentes água Milli-Q e nitrato de prata (AgNO_3), com o intuito que nanopartículas de diferentes morfologias fossem criadas.

Dentro das partes o processo é separado em síntese das sementes e a solução de crescimento. Um roteiro foi criado e está descrito a seguir.

Parte 1 - Preparação das soluções para síntese:

Síntese das Sementes:

1ª Solução de Borohidreto de Sódio (NaBH_4) (0,23 mg em 600 μL de água Milli-Q) – colocado em seguida para resfriar ($\sim 10^\circ\text{C}$);

- 2ª Solução de Brometo de Cetrimônio (CTAB) (364,45 mg em 9,75 mL de água Milli-Q) – colocado para agitar em temperatura elevada (~ 60-70 °C) até a solução ficar transparente, e então esperado esfriar até temperatura ambiente;
- 3ª Solução de Ácido cloroáurico (HAuCl₄) (1 mg em 250 µL de água Milli-Q);

Solução de Crescimento:

Esse procedimento foi realizado em quadruplicata para que resultasse em quatro soluções com diferentes tamanhos de nanopartículas. A concentração das soluções de AgNO₃ foram alteradas para tal.

- 1ª Solução de CTAB (346,23 mg em 9,5 mL de água Milli-Q) – colocado para agitar em temperatura elevada (~ 60-70 °C) até a solução ficar transparente, e então esperado esfriar;
- 2ª Solução de HAuCl₄ (2 mg em 500 µL de água Milli-Q);
- 3ª Soluções de AgNO₃ (0,068 mg em 20,40, 50 e 60 µL de água Milli-Q);
- 4ª Solução de Ácido Ascórbico (C₆H₈O₆) (0,985 mg em 55 µL de água Milli-Q);

Parte 2 - Síntese das Nanopartículas:

Síntese das Sementes:

- 1º Adicionada à solução de HAuCl₄ nos frascos, contendo a solução de CTAB, e mantido sob agitação magnética de 680 rpm (a solução passou de amarela clara para amarelo ouro, imediatamente);
- 2º Adicionada de uma só vez a solução de NaBH₄, previamente resfriada, nas misturas anteriores, deixando sob a mesma agitação de 680 rpm durante 10 minutos (há a liberação de gases e a solução muda de amarelo ouro para castanho);
- 3º Após os 10 minutos de agitação, foi deixada a solução sob repouso por 2 horas, em 25 °C;

Solução de Crescimento:

1º Adicionadas as soluções com diferentes concentrações de AgNO_3 , cada uma em um frasco contendo a solução de CTAB, e mantido sob agitação magnética de 680 rpm, em temperatura de 25 °C;

2º Adicionada a solução de HAuCl_4 , em cada um dos frascos, mantendo a agitação (a solução passou de amarela clara para amarelo ouro, imediatamente);

3º Adicionada a solução de ácido ascórbico nos frascos, mantendo a agitação (a solução tornou-se incolor);

Solução para Formação das Nanopartículas:

1º Adicionado, de uma só vez, 0,012 mL (12 μL) da solução de sementes nas soluções de crescimento, mantendo a agitação à 680 rpm durante 10 segundos;

2º Após os 10 segundos de agitação, foram deixadas as soluções sob repouso, em temperatura de 27-30 °C;

Depois disso as soluções com diferentes concentrações de AgNO_3 foram armazenadas em tubos Falcon, como mostrado na Figura 20. Percebe-se que quanto maior a concentração de nitrato de prata (AgNO_3), mais a coloração da solução escurece.

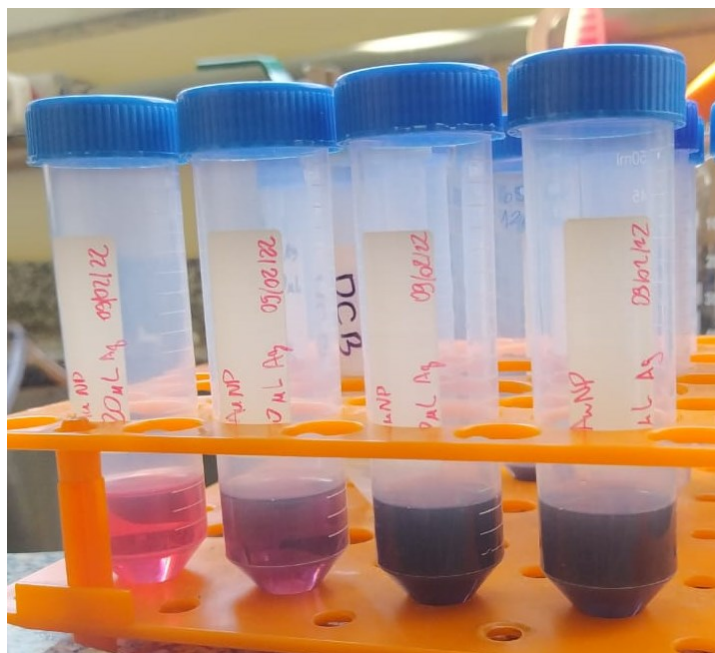


Figura 20 - Resultado da síntese das nanopartículas de ouro.

A fim de observar o fenômeno da ressonância plasmônica foram feitas 3 soluções de PEDOT:PSS e a mistura de PEDOT:PSS com as nanopartículas em água, na proporção 3:2, em concordância com o melhor desempenho em densidade de corrente, segundo (CHANDRAN 2014). Em seguida, foram depositados em ITO as três soluções, para se obter os resultados em solução e em filme. As deposições foram realizadas por *spin coating*, a uma velocidade de 4500 rpm por 30 segundos, de acordo com (AOKI 2019).

5.2 SÍNTESE DO YARIV

Neste trabalho foram realizadas sínteses de dois tipos diferentes de moléculas de Yariv. Um deles com caráter neutro, um outro com caráter elétron doador, tema discutido anteriormente nesse trabalho. A intenção é ter moléculas que se comportam de maneira diferente na célula fotovoltaica.

A síntese do Yariv neutro, foi realizada com o roteiro a seguir. Uma solução de 1,5 mL de HCl foi preparada a uma concentração de 0,5 M em água, e misturada com 430 μ L de anilina (C_6H_7N). A mistura foi colocada em banho de gelo sob agitação com uso de um agitador magnético.

Em seguida foi realizado o preparo do nitrito de sódio ($NaNO_2$), pesando 225 mg do composto e misturado em 1,5 mL de água. A mistura foi colocada em uma seringa com agulha e adicionada na solução que estava em banho térmico por gotejamento durante 15 minutos. Nesta etapa é dado início ao processo que altera a cor da solução, e de transparente ela começa a se tornar vermelha.

Dando continuidade, foi feita a preparação de uma solução de Tetrahidrofurano, conhecido como THF, (C_4H_8O) com Floroglucinol ($C_6H_6O_6$). Para tal, foi adicionado 4 mL de THF a 100 mg de Floroglucinol. Essa mistura também foi adicionada a solução por gotejamento, durante 25 minutos.

Finalmente, a solução final é mantida no banho de gelo a 0 °C, fazendo-se uso do agitador magnético, durante 30 minutos. Assim, a molécula de Yariv neutra foi formada e a continuação do processo envolve a evaporação do solvente e a extração.

Para evaporação do THF, a solução foi colocada em um evaporador rotativo a vácuo, de 15 a 20 min até que não se visse mais evaporação dentro

do condensador. A Figura 21 mostra uma foto do processo de evaporação do THF no Yariv em um evaporador rotativo a vácuo.



Figura 21 - Processo de evaporação do THF.

Em seguida foi adicionado diclorometano (CH_2Cl_2) ao Yariv para que houvesse a separação entre fase orgânica e fase aquosa. Esse processo é mostrado na Figura 22(a). A fase que mais nos interessa é a fase orgânica, dessa maneira, é adicionado a ela, sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), na tentativa de retirar o resto de água que não saiu com o processo anterior. Assim que adicionado, o sulfato de sódio reage com a água que ainda está presente na solução e forma um pó branco, que decanta e deve ser retirado da solução. Para isso, a solução é filtrada em um funil, usando-se como filtro algodão, retirando-se o pó, demonstrado na Figura 22(b). Por fim, é realizada a evaporação do diclorometano da mesma forma como do THF.

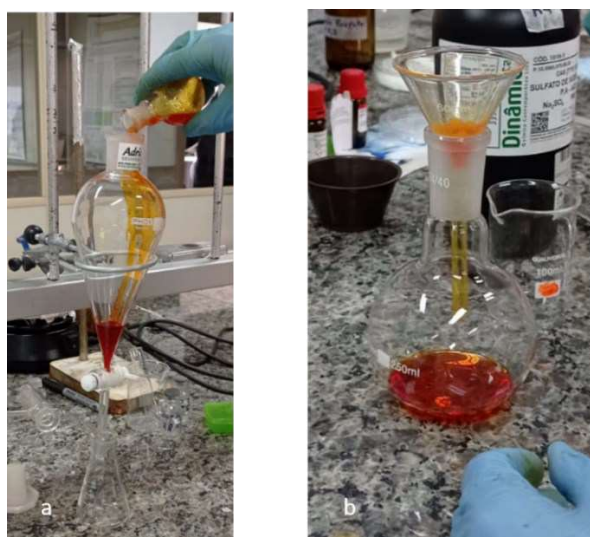


Figura 22 - (a) – Separação da fase orgânica e aquosa; (b) Filtragem do sulfato de sódio.

5.3 SÍNTESE DO TiO₂

Para fazer o a síntese de TiO₂, foi utilizado o método descrito por (GARCIA 2022). Neste método, a síntese do dióxido de titânio é composta por duas camadas, a camada compacta (c-TiO₂) e a camada mesoporosa (m- TiO₂).

Para a camada compacta, em um béquer, misturou-se 2,53 mL de álcool isopropílico com 35 µL de ácido clorídrico sob agitação (solução 1). Em outro béquer, preparou-se 2,53 mL de álcool isopropílico com 369 µL de isopropóxido de titânio sob agitação (solução 2), por aproximadamente uma hora. Em seguida, gotejou-se lentamente a solução 1 em 2 e manteve-se em agitação por uma hora.

Durante esse período de espera, foi preparada a outra camada (m-TiO₂). Para a síntese desta camada, utilizou-se 150 mg de pasta de TiO₂ e dissolvida em 1,0 mL de álcool etílico e mantida sob agitação.

Para o filme, foram depositados em vidro, inicialmente, 150 µL da camada c-TiO₂, através da técnica de *spin coating* com velocidade de rotação de 4000 rpm e 2000 rpm por 15 segundos em cada uma das velocidades. Em seguida, a camada passou por um processo de secagem a 100 °C por 10 minutos. Em seguida, foi depositada, por cima, a camada m-TiO₂ usando a mesma técnica. Depois disso, foram sintetizadas em uma temperatura de 500 °C por 30 minutos. A Figura 23 retrata os processos da síntese e o filme depositado no vidro.

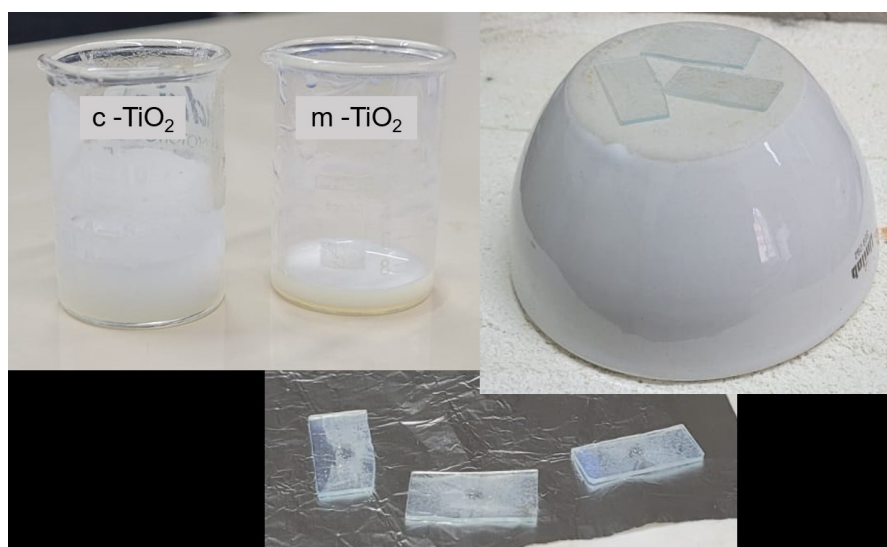


Figura 23 – Síntese do dióxido de titânio (TiO₂).

5.4 FULERENO (PCBM)

PCBM é uma abreviatura usada para designar a estrutura [6,6]-phenyl-*C*₆₁-butyric acid methyl ester como mostrado na figura. Assim, pode-se perceber que é uma estrutura derivada de um fulereno. Os fulerenos são estruturas constituídas por nanomoléculas esferoidais compostas apenas por átomos de carbono, frequentemente usados em células fotovoltaicas. Neste trabalho será investigada a consequência de sua mistura com o Yariv neutro e elétron-doador na fotoluminescência (PL). Para isso, foi usado o pó de PCBM (Figura 24 b) e misturado com a solução de Yariv puro (neutro e elétron-doador).

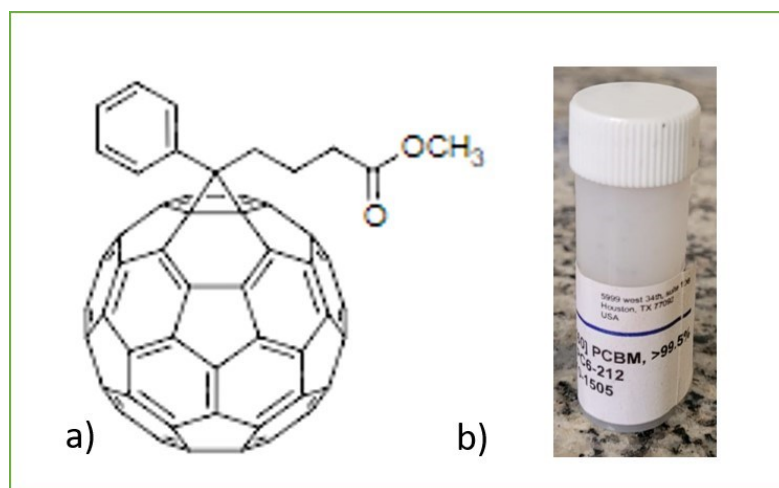


Figura 24 a) – Representação da estrutura do PCBM. b) Foto retirada do frasco com pó de PCBM.

Para a mistura do Yariv com PCBM foram preparadas duas soluções nas proporções 17:13 em massa, uma contendo Yariv neutro e outra contendo Yariv elétron-doador. Para o filme, foram depositados em vidro 100 μ L da mistura, através da técnica de *spin coating* com velocidade de rotação de 1000 rpm e 1500 rpm por 15 segundos em cada uma das velocidades. Em seguida, a camada passou por um processo de secagem a 100 °C por 10 minutos.

5.5 DISPOSITIVO OPTOELETRÔNICO

Foram desenvolvidos e testados quatro protótipos do dispositivo fotovoltaico com arquitetura padrão (ITO/PEDOT:PSS:Yariv) com os dois tipos

de molécula de Yariv sintetizados neutro e elétron doador (foram realizados dois dispositivos de cada molécula de Yariv, em duplicata).

A montagem dos dispositivos fotovoltaicos é iniciada com o uso de lâminas de vidro recobertos com uma camada de óxido de estanho e índio (ITO) com resistividade de superfície de $20 \Omega/\text{cm}^2$ que após cortados ficaram com dimensões aproximadas de $25 \times 10 \text{ mm}$. Parte do ITO foi retirado com aplicação de uma pasta composta por zinco em pó e ácido clorídrico por fricção através de um cotonete. Para proteção do ITO nas regiões onde ele deveria ser mantido foi utilizado esmalte e retirado com uso de acetona.

Depois disso, substratos passaram por um processo de limpeza em lavadora ultrassônica por 8 minutos, em cada procedimento, segundo a seguinte sequência: água e detergente; água ultrapura (2x); acetona; e álcool isopropílico. Entre as lavagens os substratos foram secos com fluxo de ar. Após a última lavagem os substratos foram colocados sob incidência de luz ultravioleta por 20 minutos com objetivo de melhorar a molhabilidade.

Após o banho de UV foi depositado $100 \mu\text{L}$ de PEDOT:PSS por *spin-coating* a velocidade de 2000 rpm por 30 segundos e 4500 rpm por mais 30 segundos, passando em seguida por tratamento térmico de 15 minutos a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ com objetivo de acelerar a evaporação do solvente. Dando sequência, $100 \mu\text{L}$ da camada ativa YARIV:PCBM foi depositada por *spin-coating* com velocidade de 1000 rpm por 15 segundos e 1500 rpm por mais 15 segundos. Em sequência, foi realizado tratamento térmico por 20 minutos a $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Por fim, foi depositado o eletrodo de prata por evaporação térmica. Foi usada a evaporadora GSL1700X-SPC2, do laboratório da UTFPR – Londrina, usado com uma bomba de vácuo mecânica e uma bomba turbo. A Figura 25 mostra os dispositivos eletrônicos construídos.

Para realizar o processo de caracterização do dispositivo, através da obtenção da curva J - V utilizou-se uma Unidade de alimentação e medição de precisão modelo B2901A da Keysight Technology, na UTFPR campus Londrina. As medições foram feitas de -1 V a 1 V . Os dispositivos foram posicionados sob a incidência de luz proveniente de um simulador solar modelo 10500 de fabricação da Abet Technologies, regulado para fornecer $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ de potência, segundo o padrão AM1.5 (AOKI 2019).



Figura 25 – Dispositivos optoeletrônicos construídos.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AuNP's

Uma das caracterizações realizadas nas nanopartículas foi a espectroscopia UV-Vis. O espectro de absorção das nanopartículas de ouro pode ser observado na Figura 26. Por ele, percebe-se que há uma variação no formato das nanopartículas com a alteração na quantidade de nitrato de prata adicionado. Com a introdução de 20 μL de água em AgNO_3 , configurando-se uma concentração de 3,40 mg/mL de AgNO_3 em água, nota-se apenas um pico, em um comprimento de onda de 528 nm (em preto). Para a concentração de 1,70 mg/mL de AgNO_3 em água, verifica-se uma diminuição na intensidade do pico localizado na mesma posição e junto uma leve alteração no espectro por volta de 650 a 700 nm. No espectro de 1,36 mg/mL de AgNO_3 , o pico em aproximadamente 525 nm ainda aparece, com uma intensidade menor e um pico de grande intensidade revela-se em 652 nm, constatando uma mudança no formato das nanopartículas, que passam de esféricas (espectro de 3,40 mg/mL) para nanobastões (espectro de 1,13 mg/mL).

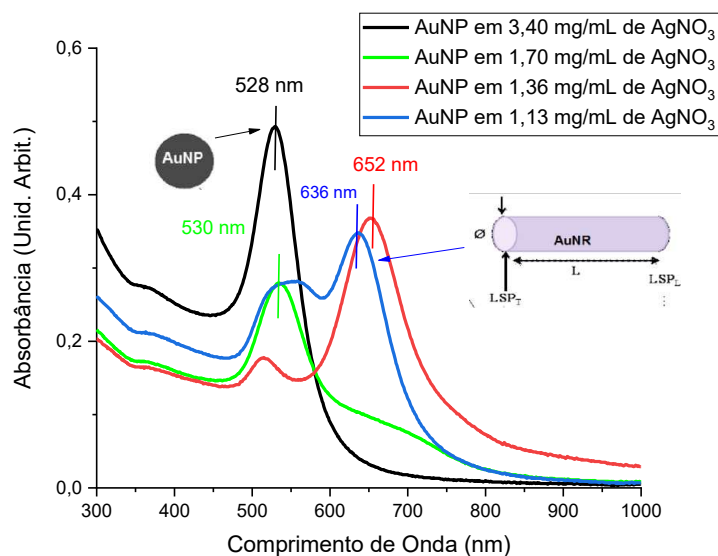


Figura 26 – Espectro de absorção para as nanopartículas de ouro. Em detalhe: O círculo representando uma nanoesfera (AuNP) e o bastão representando um nanobastão (AuNR).

Para a caracterização das nanopartículas de ouro, elas também foram submetidas a uma análise de DRX. Foram realizados diversos testes com formatos esféricos e de nanobastões de nanopartículas, depositados em vários diferentes substratos, e o melhor resultado obtido no aparelho de DRX foi utilizando o papel filtro. A Figura 27 mostra o resultado para a difração de raios - X das nanopartículas de ouro. O espectro foi obtido para as nanopartículas em 1,13 mg/mL de AgNO_3 em água (nanobastões). Nele, pode-se identificar três picos característicos das nanopartículas de Au, correspondentes aos planos (111), (200) e (220) de uma rede cúbica de faces centradas.

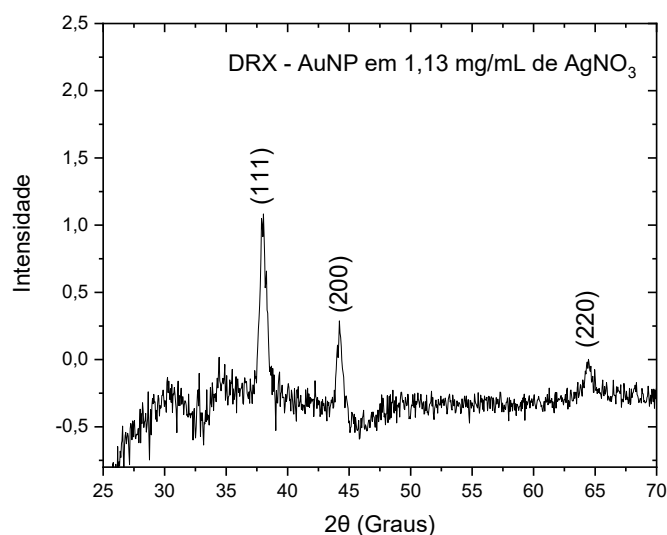


Figura 27 - Difração de raios – X (DRX) das nanopartículas de Au.

Para cálculo do tamanho do cristalito, utiliza-se a equação de Scherrer. A partir do pico (111), e usando a Eq. 21 o valor de FWHM é de $0,5472^\circ$ e o tamanho médio das partículas é de aproximadamente 15 nm.

Os resultados para o espectro de absorção do PEDOT e da mistura de PEDOT com as nanopartículas podem ser observados na Figura 28. O resultado foi bastante parecido para as amostras em filme e em solução, mostrando que, como esperado, houve um aumento na absorção com a introdução das nanopartículas, devido ao efeito de ressonância plasmônica. Em ambos os casos, as nanopartículas na concentração de 1,70 mg/mL de AgNO_3 (nanoesferas) tem maior efeito de ressonância plasmônica, apresentando a maior absorção; quanto as nanopartículas na concentração de 1,36 mg/mL de AgNO_3 (nanobastões) também possuem esse efeito, mas com menor intensidade e em uma faixa maior do espectro visível.

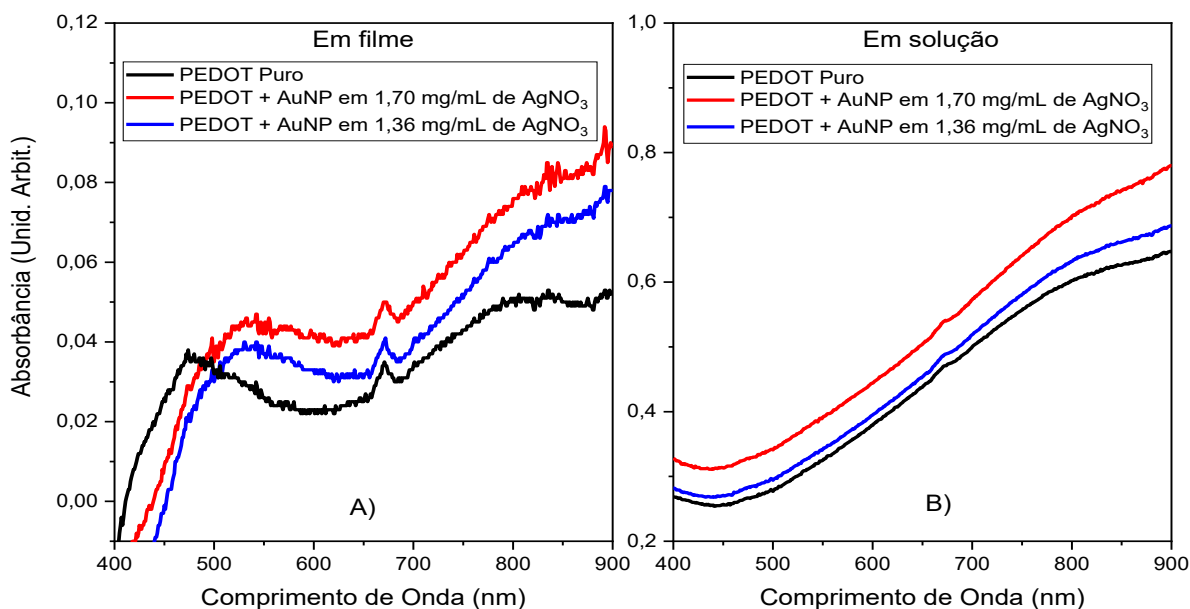


Figura 28 - Espectro de absorção no do PEDOT:PSS puro e depois de adicionado à solução contendo as AuNP's em A) filme e em B) solução.

6.2 CARACTERIZAÇÃO – YARIV'S PUROS (NEUTRO E ELÉTRON-DOADOR)

A caracterização de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) das moléculas de Yariv foram realizadas para a molécula neutra, mostrada na Figura 29 e para a molécula modificada para se tornar elétron doadora, indicada na Figura 30.

Sobre o espectro pode-se identificar, para a molécula de Yariv neutra, que a integral utilizada para a referência, identificada com 2,00, em 6,70 ppm. É perceptível que os picos na região entre 6,5 e 7,5 ppm são referentes aos hidrogênios aromáticos, que estão na parte mais externa da molécula e estão em uma região mais afastada do TMS. Voltando à atenção a estes mesmos picos na gravura ampliada, pode-se observar a presença de hidrogênios em tripletos e dupletos. Usando a faixa de integração, multiplica-se o valor de 2,00, 1,13 e 2,18 por 3, mostrando que serão seis hidrogênios em dupletos referentes ao deslocamento químico 6,72, três hidrogênios referentes ao deslocamento 6,79 e outros seis referentes ao deslocamento 7,19, totalizando 15 hidrogênios dos grupos aromáticos localizados nas bordas da molécula. Já o pico localizado em 3,28 é referente aos hidrogênios das hidroxilas, que está mais próximo ao TMS, demonstrando assim, uma maior blindagem eletrônica.

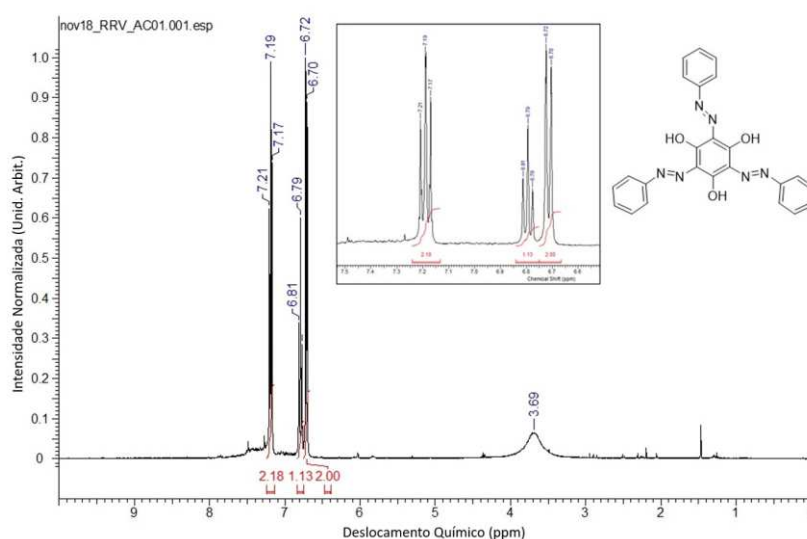


Figura 29 – Gráfico do RMN do Yariv neutro.

No caso do Yariv modificado com um grupo metoxila, é notado a parte dos hidrogênios aromáticos na região próxima ao gráfico de RMN anterior, novamente entre 6,5 e 7,5 ppm. Mas, nesse caso, a intensidade relativa aos picos destes hidrogênios é consideravelmente menor que o pico em 3,75, que foi tomado como referência para a integração. Este pico é referente aos hidrogênios da parte mais externa da molécula, do grupo metoxila, e se encontra mais próximo do TMS, indicando uma maior blindagem eletrônica. Ao lado deste pico, pode ser percebido um pico de intensidade muito menor, em aproximadamente 3,5 a 3,6 ppm que é referente aos hidrogênios das hidroxilas, como no espectro do Yariv neutro.

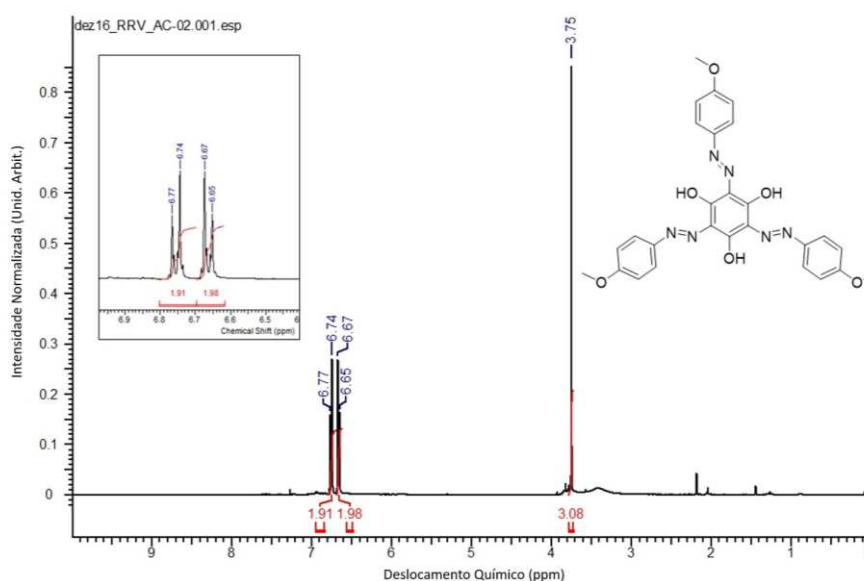


Figura 30 - Gráfico do RMN do Yariv elétron-doador.

O resultado para o FTIR das moléculas de Yariv Neutro e o Yariv Elétron-doador são mostrados na Figura 31. Podemos visualizar, para as duas moléculas, que há um sinal de absorção entre 3000 e 3500 cm^{-1} . Este se deve pelos três grupos hidroxilas presentes nas moléculas de Yariv Neutro e Elétron-doador e pelas ligações simples entre carbono e hidrogênio dos grupos aromáticos. Grupos hidroxilas possuem valor base entre 3200 a 3400 cm^{-1} enquanto as ligações simples dos carbonos aromáticos possuem valores entre 3050 a 3150 cm^{-1} . O sinal de absorção na faixa entre 1000 e 1300 cm^{-1} é devido ao grupo metoxila, e assim, ele não é encontrado no Yariv Neutro. Entre 1475 e

1600 cm^{-1} há ocorrência de um sinal devido as ligações duplas do carbono aromático.

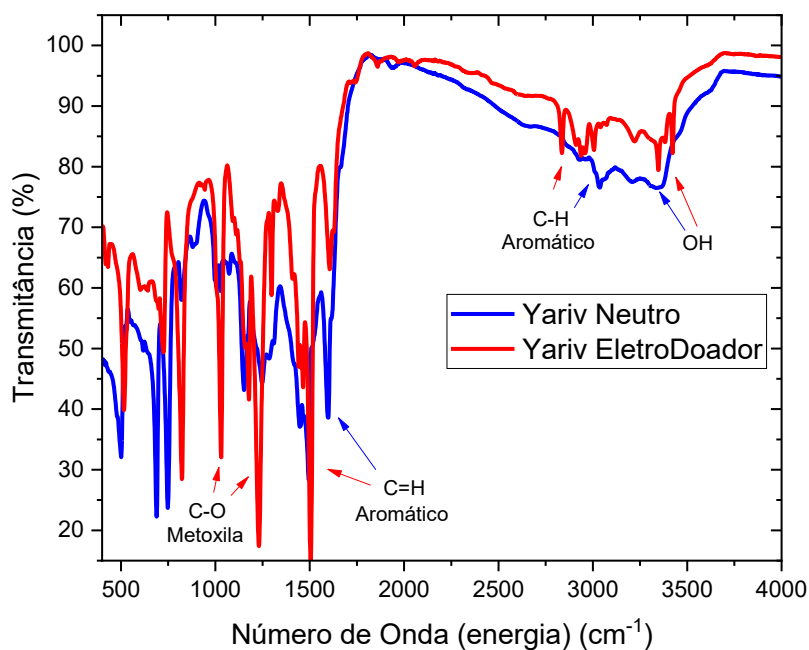


Figura 31 - FTIR para as moléculas de Yariv Neutro e Yariv elétron-doador.

A Figura 32 mostra os espectros de absorção para Yariv comercial em água e DMSO, do Yariv neutro e Yariv elétron-doador em clorofórmio. Pode-se perceber que a alteração no solvente da molécula de Yariv comercial (água ou DMSO) traz uma mudança considerável no espectro de absorbância, alterando-se a característica dos espectros. Para a água, a absorbância ocorre entre 350 e 500 nm, com dois picos de baixa intensidade. Já para o solvente DMSO, embora a faixa de absorção seja próxima à da água, dois picos em 371 nm e 454 nm se pronunciam com maior clareza, demonstrando dois pontos de transição em que a molécula absorve mais a luz. Sendo que o pico em maior energia é devido aos agregados e de menor energia devido ao monômero. (PAULSEN 2013).

Já para as duas moléculas de Yariv que foram sintetizadas no laboratório, usando como solvente o clorofórmio, a molécula neutra é aquela que possui uma faixa de absorção mais plana, com um pequeno pico em 434 nm. Já para o Yariv elétron doador, percebe-se uma faixa grande de absorção e um pico de absorção em 466 nm, bastante próximo do pico de absorção para o Yariv comercial em DMSO, em 454 nm.

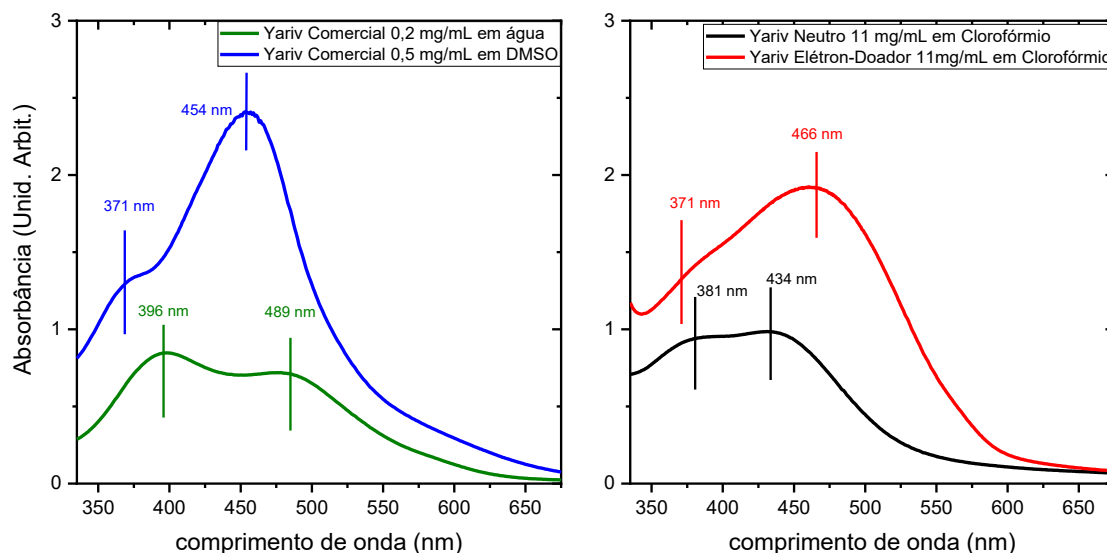


Figura 32 – Espectro de absorção para a molécula de Yariv comercial em água, em DMSO em comparação com a molécula de Yariv Neutro e elétron-doador em clorofórmio.

Utilizando os espectros de absorção das moléculas de Yariv obtidas em laboratório mostrados na Figura 32, foi realizado o cálculo para o *gap* HOMO e LUMO utilizando-se o método de Tauc para cálculo. Seguindo-se o método de Tauc descrito para cálculo, o gráfico obtido para $(ah\nu)^2 \times \text{Energia}$ para o Yariv Neutro é mostrado na Figura 33 A) e para o Yariv Elétron – doador na Figura 33 B).

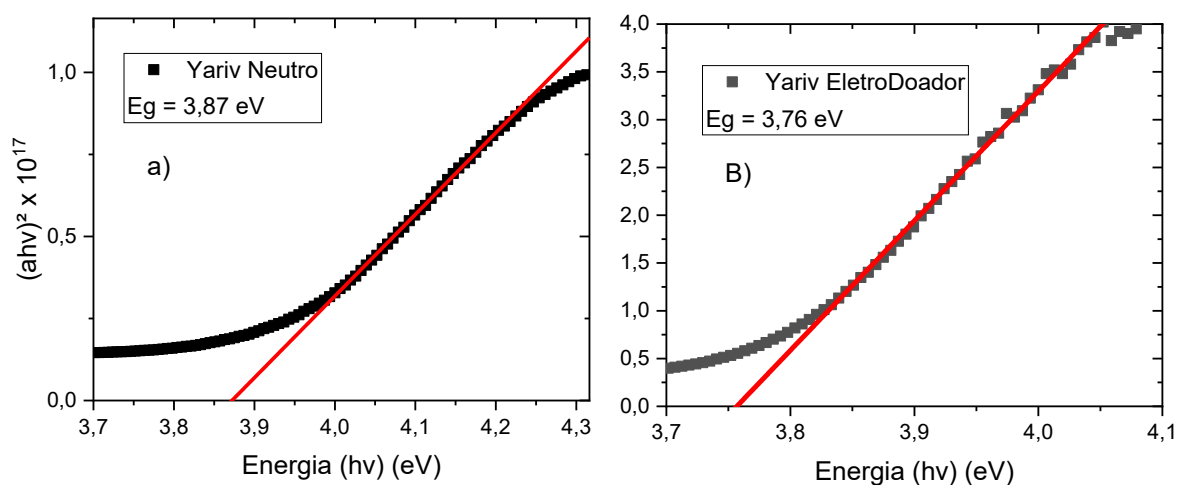


Figura 33 – Cálculo do *gap* de energia dos orbitais HOMO e LUMO para a molécula de A) Yariv Neutro e B) Yariv elétron-doador.

Pelo ajuste linear realizado, pode-se observar que os valores obtidos para o *gap* HOMO-LUMO para as moléculas de Yariv Neutro e elétron-doador são respectivamente 3,87 eV e 3,76 eV.

As medidas de emissão de fotoluminescência (PL) foram realizadas usando um espectrofotômetro modelo Edmund (BRC112E-USB-VIS/NIR), utilizando um filtro de 425 nm (filtro *longpass*), que corta a radiação emitida diretamente pelo laser. A intenção é que seja detectada apenas a luz que é emitida pela amostra, sem a interação do feixe de laser primário, que é bem mais intenso.

A PL do Yariv comercial puro foi realizada em água, a uma concentração de 0,2 mg/mL e DMSO, a uma concentração de 0,5 mg/mL. Para os Yariv sintetizados, neutro e elétron-doador, foi usado como solvente o clorofórmio, em uma concentração de 11 mg/mL, conforme mostrado na Figura 34.

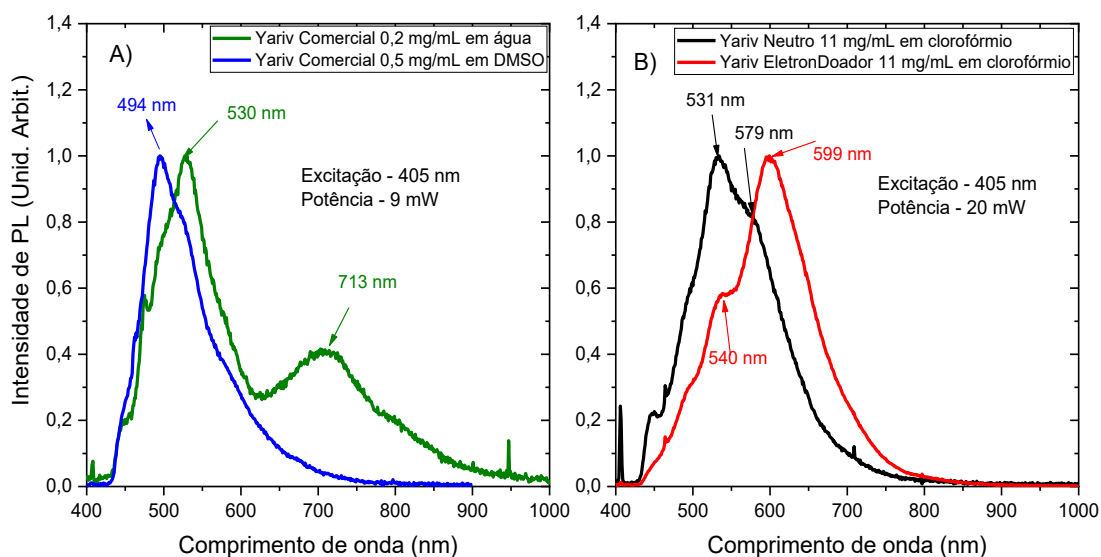


Figura 34 - Espectro de emissão (fotoluminescência) para o A) Yariv comercial em solução de água e DMSO, e B) para o Yariv neutro e modificado para ser elétron-doador em clorofórmio.

A emissão do Yariv modificado é menos intensa que a do Yariv comercial, dada a utilização da mesma potência de excitação de 40 mW do laser para os Yariv puros, fazendo-se necessário um aumento na sua concentração para medição da fotoluminescência dos Yariv neutro e eletron doador. Pode-se observar que, para todos os casos, a faixa de emissão do Yariv é bastante grande, de 450 nm a 700 nm, para todos os solventes. O pico de emissão ocorre

entre 494 nm (no caso do DMSO) a 599 nm (no caso do elétron doador em clorofórmio). No caso específico do solvente água, é possível observar que há um segundo pico de fotoluminescência em 713 nm, deixando sua faixa de emissão ainda maior, de 450 nm a 850 nm.

6.3 CÁLCULO COMPUTACIONAL - YARIV PURO

Para o cálculo computacional, o primeiro passo que foi realizado, foi a representação esquemática para as três moléculas de Yariv que foram estudadas, o Yariv comercial, o Yariv neutro e o Yariv Elétron-doador. Essa representação obtida pelo programa ORCA é demonstrada na Figura 35.

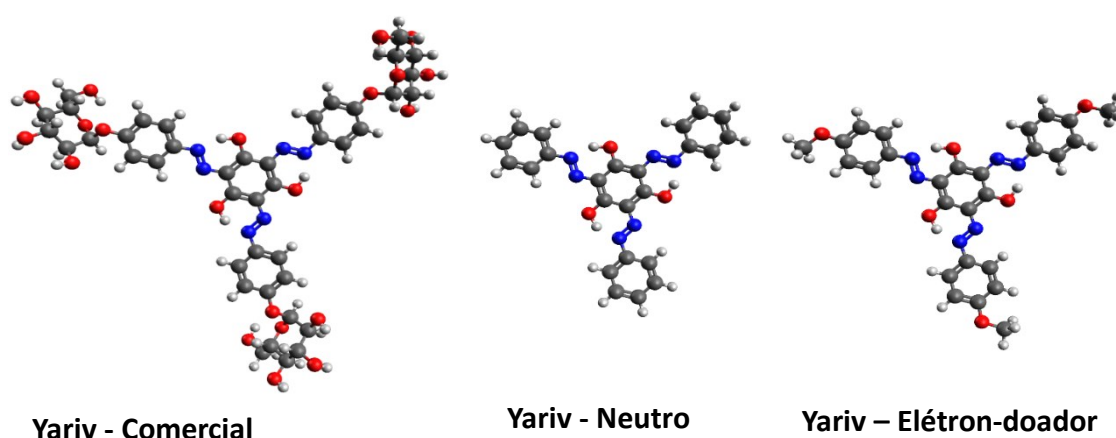


Figura 35 – Representação esquemática das moléculas de Yariv Comercial, Neutro e elétron doador.

Pode-se obter o valor do *gap* entre os orbitais HOMO e LUMO usando a densidade de estados. Este valor é calculado computacionalmente para o Yariv comercial, neutro e para o elétron doador. O valor para o *gap* para as três moléculas é próximo, de 3,28 eV para a comercial, 3,38 para a neutra e 3,21 eV para a elétron doadora. O maior valor do *gap* para a molécula neutra é explicado pela inserção dos grupos radicais tornarem essa variação entre os estados mais alto ocupado e mais baixo desocupado menor. Como esperado, a introdução do grupo metoxila, é o que torna o *gap* entre HOMO e LUMO o menor dentre todas as moléculas de Yariv. As Figura 36, Figura 37 e Figura 38 mostram esse cálculo a partir da densidade de estados.

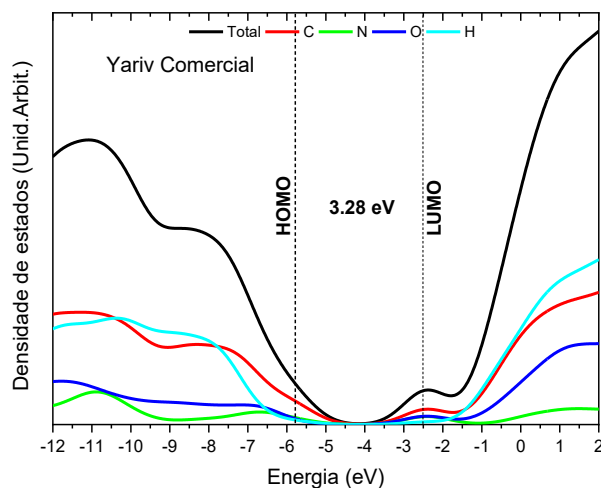


Figura 36 – Cálculo do *gap* entre HOMO e LUMO usando densidade de estados para o Yariv Comercial.

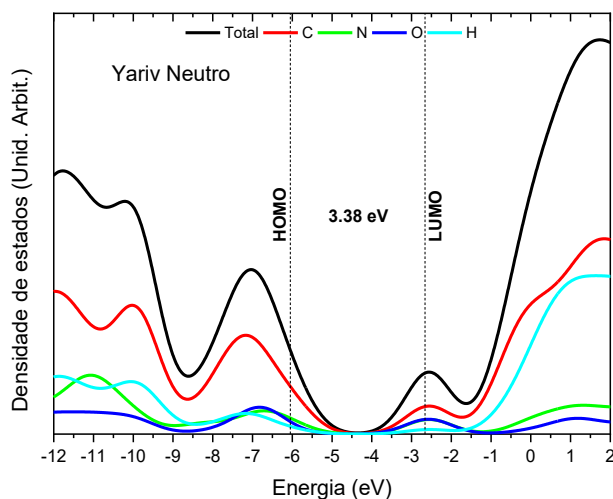


Figura 37 - Cálculo do *gap* entre HOMO e LUMO usando densidade de estados para o Yariv neutro.

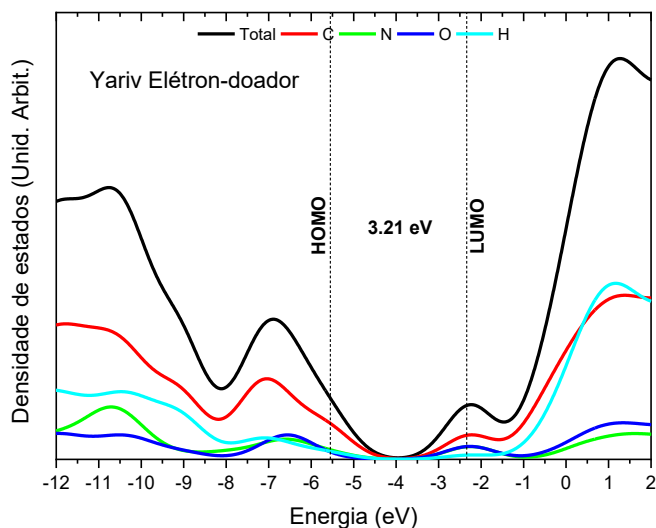


Figura 38 - Cálculo do *gap* entre HOMO e LUMO usando densidade de estados para o Yariv eletron doador.

Em seguida, foram realizadas as simulações para os gráficos de ressonância magnética nuclear (RMN) para as três moléculas, mostrados na Figura 39. Pode ser observado uma semelhança entre estes espectros e os espectros obtidos experimentalmente. Para o Yariv neutro, são observados os picos vermelhos entorno de 8 ppm representando os picos dos hidrogênios aromáticos. Já para o Yariv elétron doador, além dos picos destes hidrogênios, temos os picos mais próximos ao TMS, de maior intensidade, representando os grupos metoxilas que foram inseridos na molécula para dar o caráter eletro doador a ela, exatamente como no espectro de RMN obtido em laboratório.

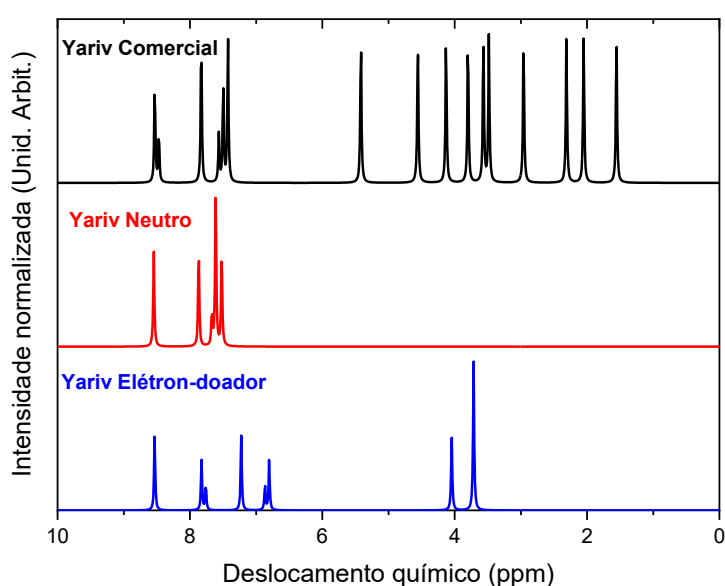


Figura 39 – Espectros de RMN adquirido de forma computacional para as moléculas de Yariv comercial, neutro e elétron-doador.

A Figura 40 mostra o espectro de absorvância obtido por cálculo computacional para as moléculas de Yariv. Os espectros de absorvância das moléculas de Yariv mostram, assim como os resultados experimentais, que o Yariv possui um espectro de absorção bastante largo, de 350 nm a 550 nm. Porém, pode-se perceber que, no cálculo computacional, o espectro forma apenas um grande pico, com os máximos de intensidades máximas entre 420 nm e 442 nm, sendo que no resultado obtido em laboratório o espectro se formava com dois picos por diversas vezes. Isto se deve, possivelmente, a um fenômeno chamado de tautomerismo, que é um caso de isomeria funcional, em

que dois isômeros ficam em equilíbrio químico dinâmico, com transferência de próton entre a hidroxila e nitrogênio. Assim teria duas conformações diferentes, por isso dois picos. Cálculos considerando o tautomerismo das moléculas estão sendo realizados para futura comparação.

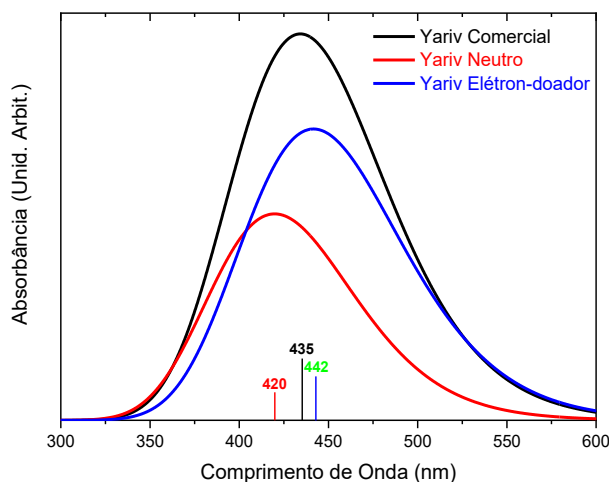


Figura 40 – Espectro de absorvância obtido de forma computacional, para o Yariv comercial, neutro e elétron doador.

6.4 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA - F8BT PARA YARIV

Depois de realizar as medidas de absorção e fotoluminescência para as moléculas de Yariv, que é a molécula aceitadora, é importante traçar um gráfico do espectro de absorção da molécula aceitadora (Yariv) junto com o espectro de emissão da molécula doadora (F8BT). Na Figura 41 é mostrado esse gráfico.

Pode-se perceber que o espectro de emissão do F8BT está sobreposto ao espectro de absorção tanto para o Yariv neutro quanto para o Yariv elétron-doador. Fica claro que a sobreposição para a molécula de Yariv elétron-doador é maior, mostrando que esta molécula se mostra mais interessante para ser usada neste conjunto.

Depois de realizada a caracterização por UV-Vis das moléculas puras, o Yariv neutro foi misturado ao F8BT para medir a transferência de energia de uma molécula para a outra. Foram realizadas as medidas de transferência de energia por tempo de vida de PL para a mistura.

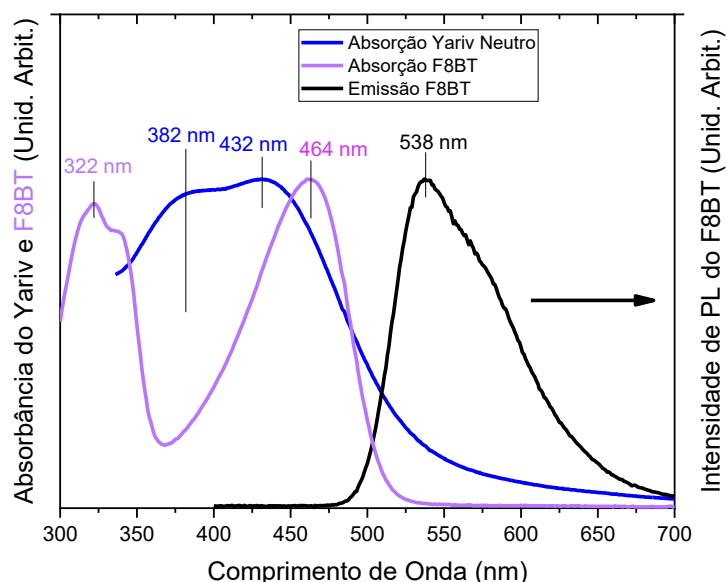


Figura 41 – Espectro de absorção do Yariv neutro (linha azul) e elétron-doador (linha vermelha) em conjunto com o espectro de absorção (linha roxa) e emissão do F8BT (linha preta).

A Figura 42 apresenta os espectros de absorbância da mistura de Yariv Neutro e F8BT nas proporções de 98:2, 96:4 e 94:6, em A) tolueno e em B) clorofórmio. A introdução do F8BT na solução Yariv neutro mostrou uma mudança na posição dos picos de absorção do Yariv neutro. A posição dos picos sofreu *redshift* e os picos se afastaram, passando de 382 nm e 432 nm no Yariv Neutro puro para 382 nm e 482 nm para a mistura de Yariv com F8BT.

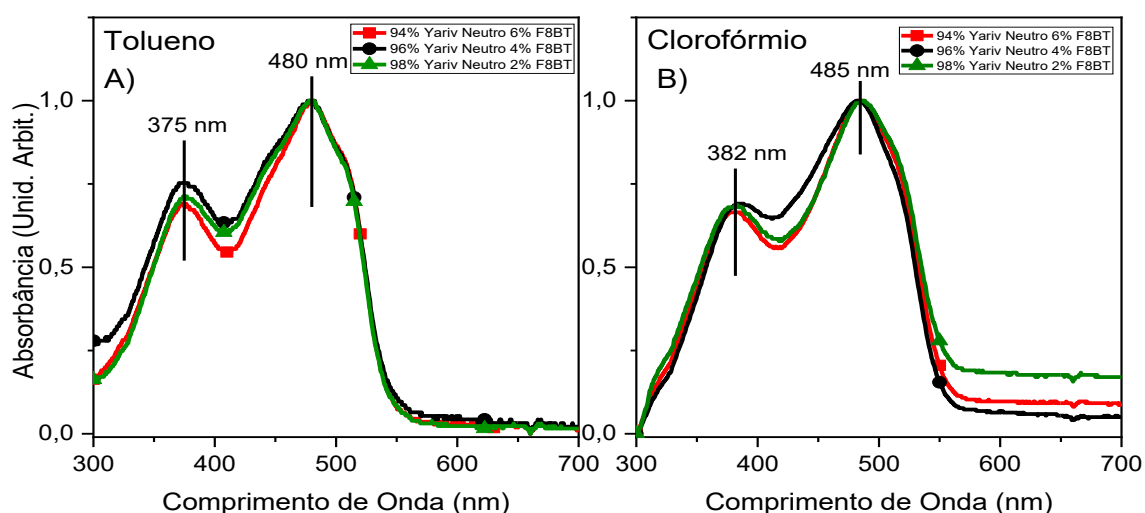


Figura 42 - Espectro de absorção para as misturas de Yariv Neutro e F8BT em tolueno A) e em clorofórmio B) e nas proporções 94:6, 96:4 e 98:2.

Os resultados das medidas de fotoluminescência com laser de 405 nm nas mesmas proporções de 94:6, 96:4 e 98:2 são mostrados na Figura 43 para

a solução em A) tolueno e B) clorofórmio. Com a inserção do polímero F8BT, como este tem uma intensidade de luminescência bastante grande, a potência do laser foi diminuída para 9 mW para as misturas de Yariv neutro com o polímero F8BT. Como resultado, a banda de emissão fica mais estreita, de 500 a 600 nm, mas com intensidade muito maior, devido à introdução do F8BT que possui uma emissão maior que o Yariv Neutro.

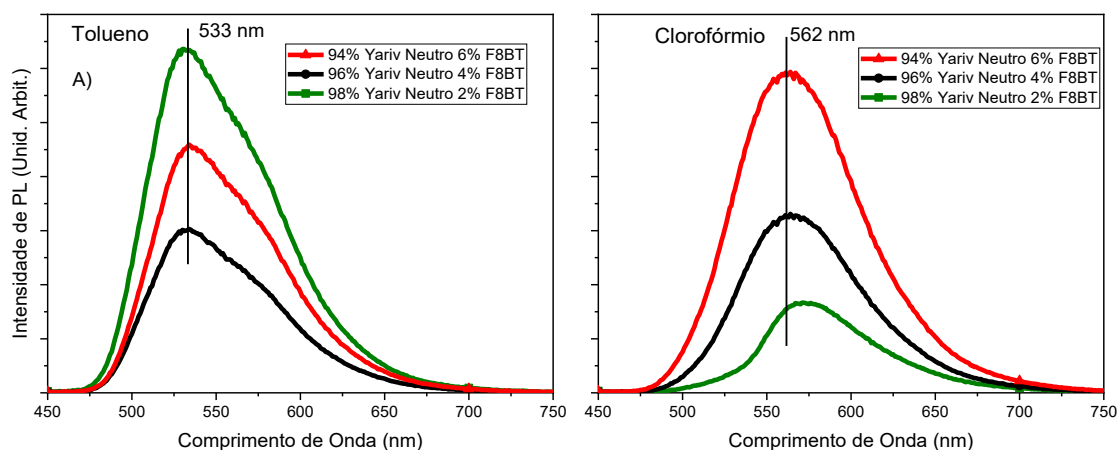


Figura 43 - Espectro de emissão (fotoluminescência) para a mistura Yariv Neutro e F8BT em tolueno A) e em clorofórmio B) a concentração de 0,005 mg/mL da mistura nos respectivos solventes.

As medidas do tempo de vida para o Yariv neutro e elétron-doador foram realizadas utilizando a técnica de TCSPC. O laser usado foi 440 nm com 100% de potência (IRF 435 nm) e frequência de 10 MHz (range de 100 ns) e fenda de 2 mm. Foi necessário utilizar a maior fenda porque a emissão da molécula de Yariv é pouco intensa. Duas amostras em solução de clorofórmio foram medidas, Yariv Neutro e Yariv elétron-doador.

A Figura 44 a) e b) **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostram a medida do tempo de meia vida para o Yariv neutro para uma detecção de 530 nm e 600 nm e a Figura 45 a) e b) mostram o tempo de meia vida para o Yariv elétron doador para uma detecção em 530 nm e 600 nm.

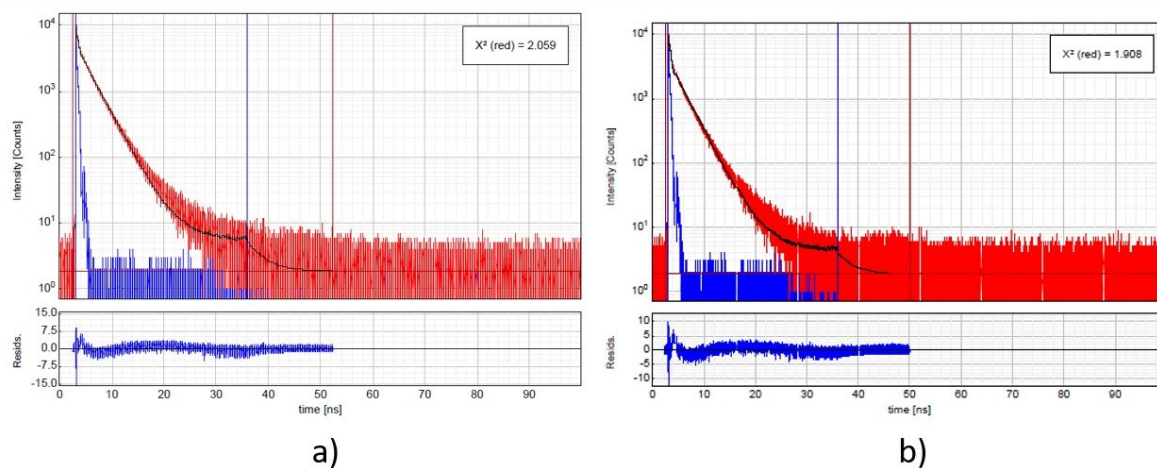


Figura 44 - Medida do tempo de vida para o Yariv neutro para uma detecção em a) 530 nm e b) 600 nm

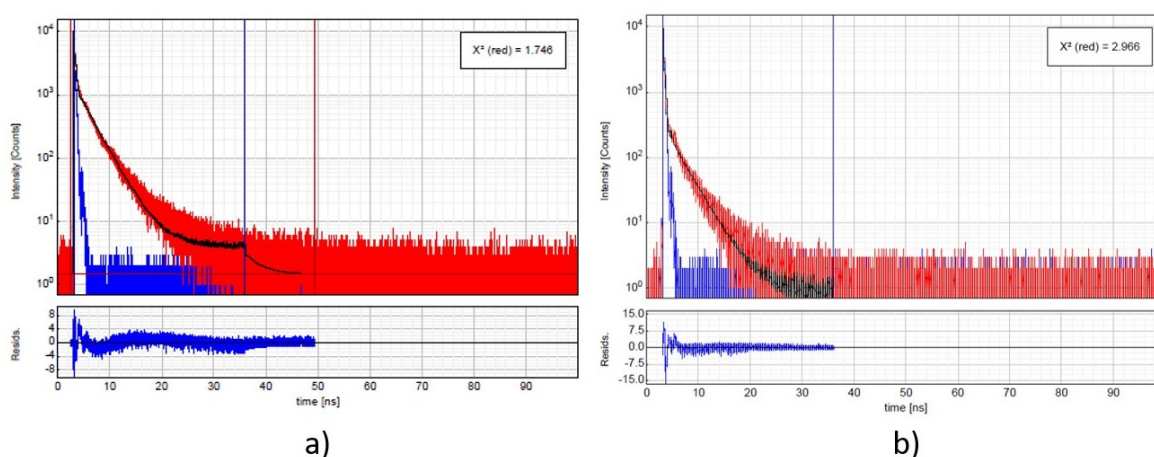


Figura 45 - Medida do tempo de vida para o Yariv elétron doador para a) 530 nm e b) 600 nm.

Na tabela 2 são mostrados os resultados dos tempos de decaimento de emissão das amostras de Yariv neutro e elétron-doador.

Tabela 2 - Tempo de decaimento de emissão de luminescência das amostras de Yariv.

Amostra	Deteção	τ médio (ns) (Média em Intensidade)	τ médio (ns) (Média em Amplitude)
Yariv neutro	530	2,4023	0,3035
Yariv neutro	600	2,1501	0,2717
Yariv elétron doador	530	1,6608	0,0762
Yariv elétron doador	600	0,8380	0,0282

O valor de τ médio (média em intensidade) para as moléculas de Yariv neutro e elétron doador para uma detecção de 530 nm é muito próximo, enquanto para detecção de 600 nm esse tempo diminui para o Yariv neutro e aumenta para o Yariv elétron-doador. Isso mostra que as transições para o Yariv neutro ocorrem em uma faixa do espectro diferente que para o Yariv elétron-doador. Isso vai ao encontro com o esperado, que tem sua máxima intensidade de fotoluminescência em 599 nm enquanto o Yariv neutro tem máxima intensidade de fotoluminescência em 531 nm, evidenciando o fenômeno do *redshift*.

Em seguida, foram realizadas as medidas de tempo de vida para o F8BT em duas concentrações diferentes, em tolueno, (0,2 mg/mL e 0,5 mg/mL), com laser de 375 nm e uma detecção em 550 nm, e para as misturas de F8BT com o aceitador Yariv em tolueno em concentração de 0,5 mg/mL, como foram realizadas as medidas de absorção e fotoluminescência. A Figura 46 mostra a medida do tempo de vida para as soluções de F8BT a uma concentração de a) 0,2 mg/mL e b) 0,5 mg/mL.

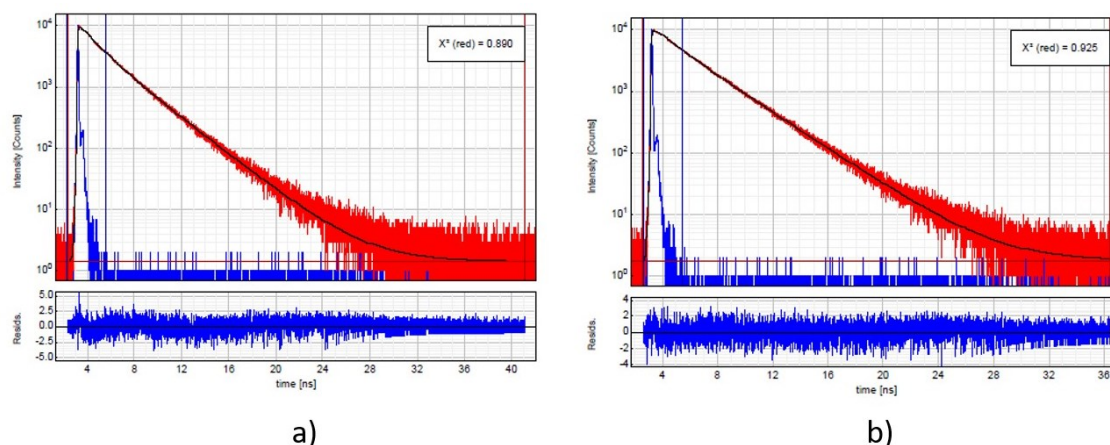


Figura 46 – Medida do tempo de vida para F8BT em tolueno a uma concentração de a) 0,2 mg/mL e b) 0,5 mg/mL.

Na Tabela 3 são mostrados os resultados dos tempo de vida médios (em Intensidade e Amplitude) de emissão para o F8BT puro, obtidos a partir dos ajustes exponenciais da Figura 46 e a Tabela 4 para as misturas de Yariv neutro com F8BT nas proporções 94:6, 96:4 e 98:2.

Tabela 3 - Tempo de decaimento de emissão de luminescência das amostras de F8BT e para as misturas de Yariv Neutro com F8BT.

Amostra	Deteccção	τ médio (ns) (Média em Intensidade)	τ médio (ns) (Média em Amplitude)
F8BT 0,2 mg/mL	550	2,5294	2,2678
F8BT 0,5 mg/mL	550	2,7843	2,6458

Para cálculo da eficiência de transferência de energia (ETE) usando o tempo de vida, pela equação $\Phi_T = 1 - \frac{\langle \tau \rangle_D}{\langle \tau \rangle_D^0}$

10, é necessário o tempo de decaimento do doador isolado (F8BT) e do tempo de decaimento na presença do aceitador.

A Figura 47 mostra a medida do tempo de vida para as misturas de F8BT com Yariv Neutro nas proporções a) 94:6, b) 96:4 e c) 98:2.

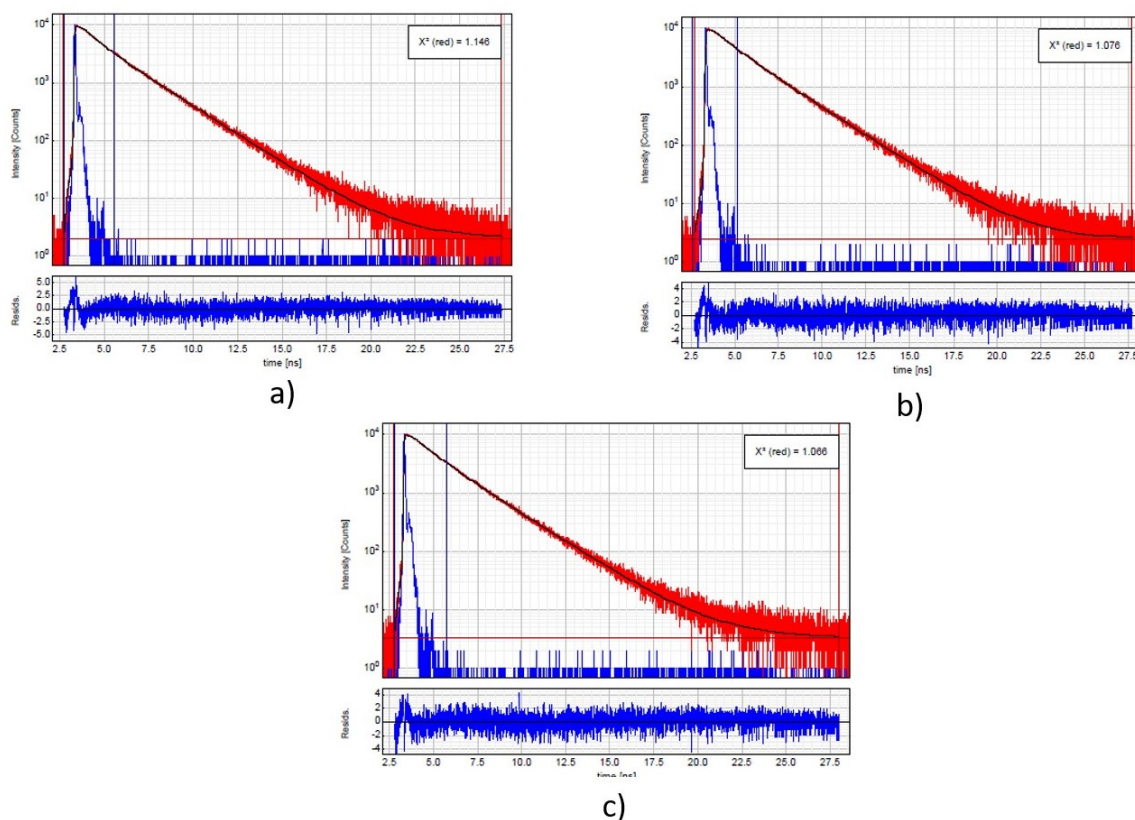


Figura 47 - Medida do tempo de vida para a mistura Yariv Neutro+F8BT em tolueno a uma concentração de 0,5 mg/mL, nas proporções a) 94:6 b) 96:4 e c) 98:2.

Tabela 4 - Tempo de decaimento de emissão de luminescência das amostras de F8BT e para as misturas de Yariv Neutro com F8BT.

Amostra	Deteccção	τ médio (ns) (Média em Intensidade)	τ médio (ns) (Média em Amplitude)
Yariv Neutro + F8BT 94:6	550	1,9902	1,7435
Yariv Neutro + F8BT 96:4	550	2,0941	1,9333
Yariv Neutro + F8BT 98:2	550	2,0538	1,8822

Pela Tabela 4, pode-se observar que o tempo de decaimento de emissão de luminescência, para uma mesma deteccção de 550 nm, a média em intensidade das amostras aumenta com a redução na proporção de F8BT. Em amplitude, o maior tempo de decaimento é da proporção de 96:4, que dá a essa mistura a maior eficiência de transferência, que será discutida a seguir.

Para o cálculo da eficiência da transferência de energia serão utilizados o tempo de vida do F8BT de maior concentração (0,5 mg/mL) e para o tempo de vida $\langle \tau \rangle_D$ serão usadas as misturas nas proporções de 94:6, 96:4 e 98:2. Para o cálculo deverão ser utilizados os tempos médios (τ médio) em amplitude.

Resultados dos cálculos de eficiência de transferência de energia são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Eficiência de transferência do F8BT para o Yariv-Neutro nas proporções 94:6, 96:4 e 98:2.

Amostra	Eficiência de transferência (%)
Yariv Neutro +F8BT 94:6	34,1
Yariv Neutro +F8BT 96:4	26,9
Yariv Neutro +F8BT 98:2	28,9

De acordo com os cálculos de eficiência de transferência, mostrados na Tabela 5, a mistura de melhor eficiência é a de 94% de Yariv Neutro e 6% de F8BT, que possui uma eficiência de 34,1% e a de pior eficiência é a mistura de 96% de Yariv e 4% de F8BT, que possui eficiência de transferência de 26,9%.

Os resultados das medidas de eficiência quântica de fotoluminescência são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Eficiência Quântica de fotoluminescência

Amostra	PLQY (%)
F8BT 0,5 mg/mL	69,7
Yariv - F8BT 96:4	7,6
Yariv - F8BT – AuNP	1,9
Yariv Comercial em água	0,9
Yariv Neutro	0,8
Yariv Elétron Doador	0,7

Para a molécula de Yariv, a taxa que processos não radiativos que ocorrem é bastante elevada, resultado em uma baixa eficiência, sempre entorno de 1%. Com a adição das nanopartículas e de F8BT essa eficiência aumenta consideravelmente, e se torna ainda maior apenas com a adição de F8BT. Isso se deve a molécula de F8BT ter uma eficiência quântica bastante alta, entorno de 70%. A explicação para esta variação é que energia é perdida em forma de vibração, e assim, como era esperado, entre a molécula neutra e a molécula elétron doadora, com o aumento na estrutura da molécula, há uma diminuição na eficiência quântica.

6.5 TRANSFERÊNCIA DE CARGA: YARIV MODIFICADO COM PCBM E SOBRE TiO₂

Para estudo da transferência de carga do Yariv modificado para o PCBM e para o TiO₂ foram preparados os filmes como indicados na sessão 5.3 e 5.4. Foi realizada a fotoluminescência da molécula de Yariv neutra e elétron-doadora com a introdução de PCBM e investigado a deposição do filme de Yariv neutro e elétron-doador por cima de um filme de TiO₂. O espectro de fotoluminescência do Yariv Neutro e Elétron doador puros e com filme de TiO₂, é mostrado na Figura 48 e com PCBM na Figura 49.

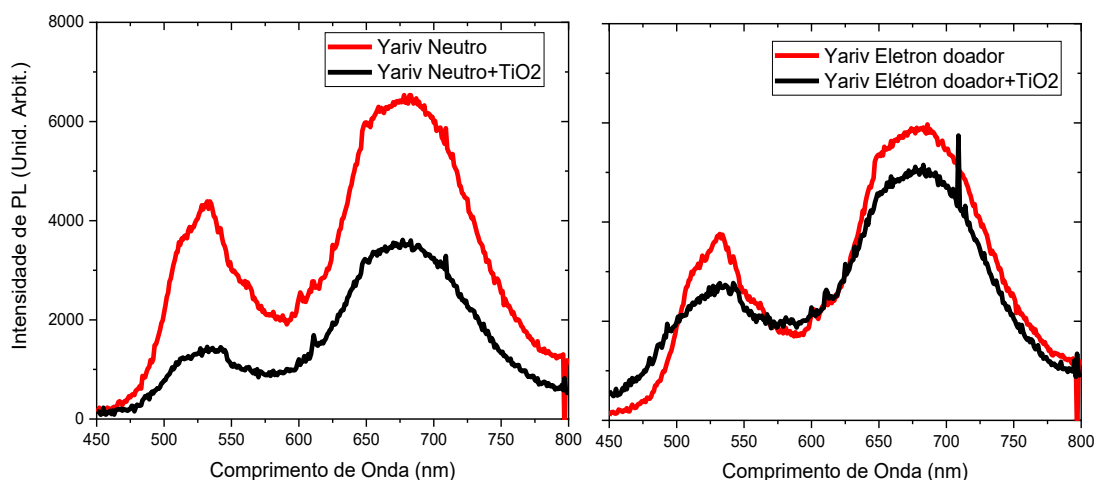


Figura 48 - Espectro de fotoluminescência para a molécula de Yariv neutro com deposição em filme de TiO₂.

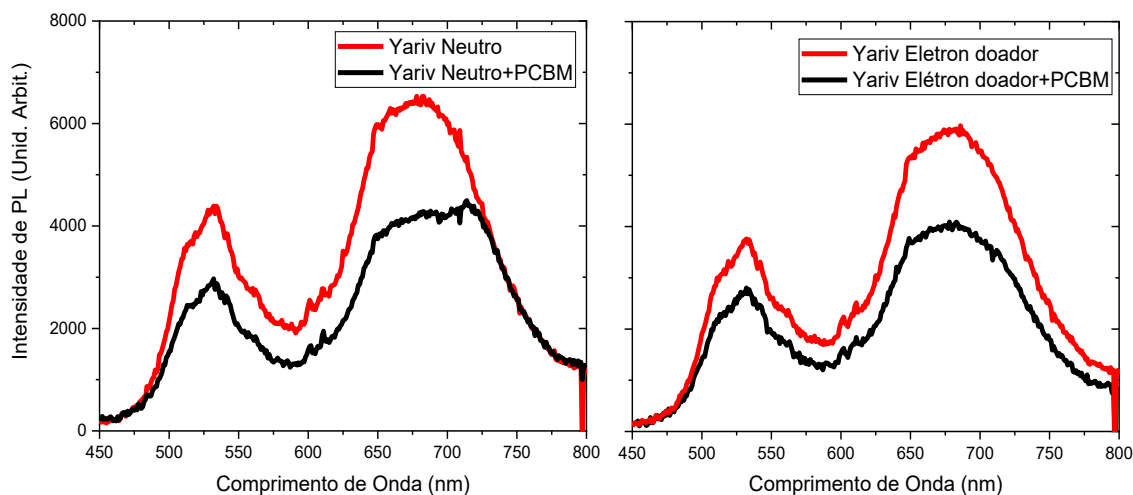


Figura 49 - Espectro de fotoluminescência para a molécula de Yariv neutro e a molécula de Yariv Elétron doador misturado com PCBM.

Foi realizado o cálculo da área abaixo das curvas da fotoluminescência para o Yariv neutro e elétron-doador e comparado com a área da fotoluminescência com PCBM e TiO_2 (Figura 48 e Figura 49). Foi calculado a área abaixo das curvas no intervalo de 450 nm a 850 nm para todas as curvas. Os resultados, são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Cálculo da área abaixo do gráfico de PL para o Yariv neutro, elétron-doador, com PCBM e TiO_2 .

	Área abaixo da curva (Unid. Arbit.)
Yariv Neutro	1089121
Yariv Elétron-doador	974015
Yariv Neutro + PCBM	782725
Yariv Neutro sobre TiO_2	533870
Yariv Elétron-doador + PCBM	695522
Yariv Elétron-doador sobre TiO_2	873363

Pelo resultado da integração mostrando que a área abaixo da curva, na Tabela 7 pode-se observar que a área do gráfico da fotoluminescência do Yariv neutro e elétron-doador é diminuída tanto com a adição de PCBM e com a deposição acima da camada de TiO_2 . Com a adição de PCBM a diminuição de intensidade de fotoluminescência foi maior para o Yariv Elétron-doador, indo de 974015 para 695522, enquanto para o Yariv Neutro ele passa de uma área de 1089121 para 782725. Para a molécula de Yariv Neutro depositado sobre TiO_2 , é onde a diminuição na área da fotoluminescência é mais significativo indo de 1089121 para 533870. Isso significa que foi obtida de maneira adequada a

fotocatálise do TiO_2 . Para o Yariv elétron doador essa variação foi menor, variando de 974015 para 873363, demonstrando também a fotocatalise.

6.6 DISPOSITIVO OPTOELETRÔNICO

Os quatro dispositivos optoeletrônicos montados foram caracterizados com e sem a incidência de luz de um simulador solar e o equipamento de alimentação e medição. Para obtenção dos resultados foi usado um software desenvolvido por MSc Felipe Soares Sá (Sá 2023), que traz os resultados para o ajuste dos dados experimentais e dados extraídos da curva. Ele traz os resultados para os valores de V_{oc} , I_{sc} , Potência Máxima, FF, I_{ph} , Área e PCE.

As Figura 50 e Figura 51 mostram os resultados obtidos para o resultado no dispositivo com camada ativa de Yariv puro e as Figura 52 e Figura 53 mostram o resultado para o dispositivo que foi usado na camada ativa o Yariv elétron doador.

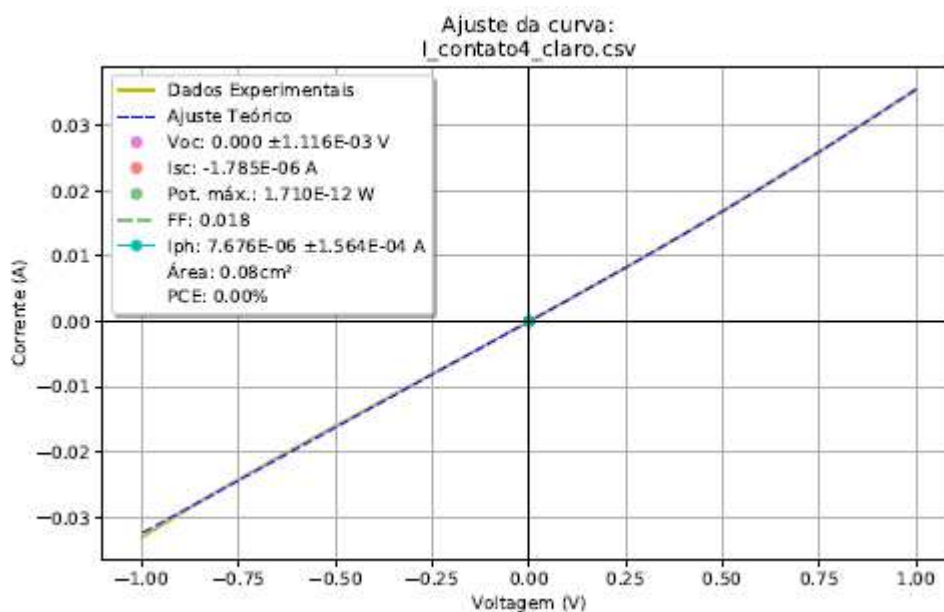


Figura 50 – Ajuste da curva de Corrente x Voltagem para o dispositivo com camada ativa de Yariv neutro.

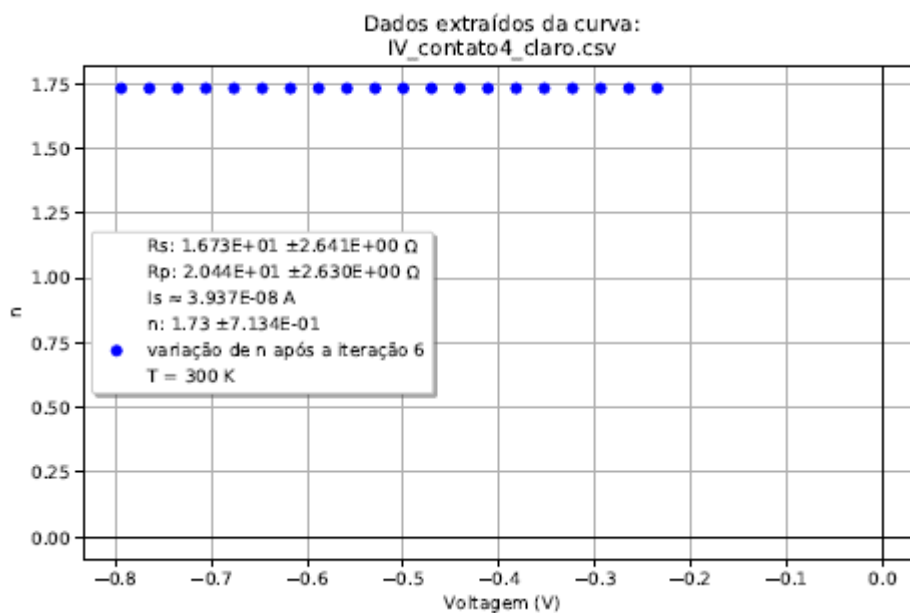


Figura 51 – Dados extraídos da curva de $n \times$ Voltagem para o dispositivo com camada ativa de Yariv neutro.

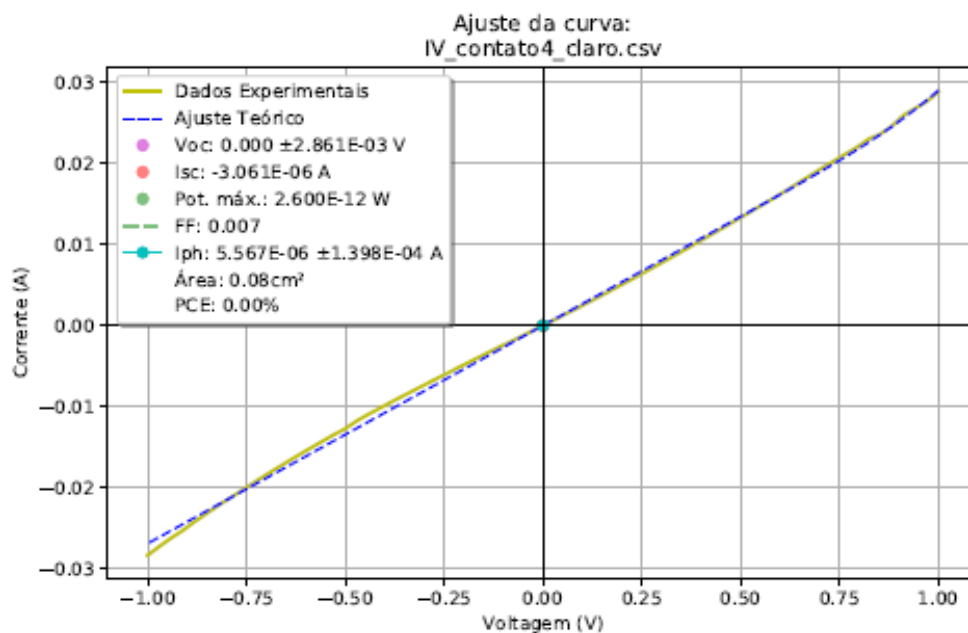


Figura 52 - Ajuste da curva de Corrente \times Voltagem para o dispositivo com camada ativa de Yariv elétron doador.

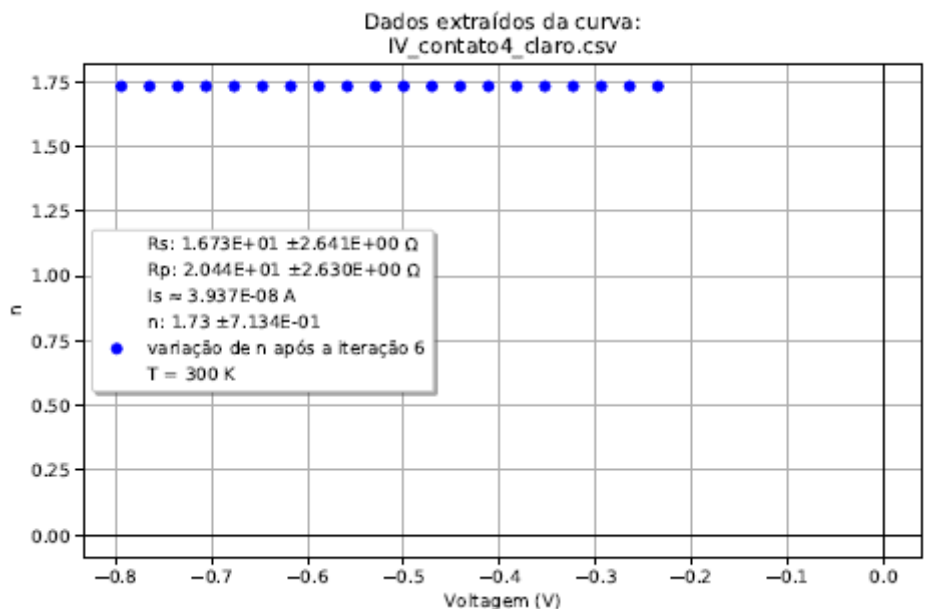


Figura 53 – Dados extraídos da curva de $n \times$ Voltagem para o dispositivo com camada ativa de Yariv neutro.

Os resultados obtidos através do software mostram que ambos dispositivos precisam ser melhorados, já que seus valores de PCE ficaram em 0,00%, mostrando que não houve eficiência de conversão de energia. Mesmo assim, foram obtidos valores para o FF diferentes de zero, de 0,018 para o dispositivo com Yariv neutro e 0,007 para o dispositivo com Yariv eletron doador. As áreas medidas de ambos dispositivos foram de 0,08 cm².

7 CONCLUSÃO

A síntese das nanopartículas de ouro realizada para diferentes morfologias obteve resultado esperado, que pôde ser demonstrado pela caracterização. Pela espectroscopia UV-Vis, foi mostrado que as nanopartículas sintetizadas têm caráter esférico e de nanobastão dependendo da quantidade de nitrato de prata adicionado nas soluções de crescimento. Esse fato também pode ser observado qualitativamente pela alteração na coloração devido a mudança da relação entre área superficial e volume das nanopartículas. A difração de Raios – X demonstrou que foi formado nanopartículas de ouro quando comparado ao padrão de difração do ouro, com tamanho médio dos cristalitos de aproximadamente 15 nm.

Foi mostrado que o PEDOT:PSS com a adição de nanopartículas teve maior absorção de luz na região do espectro UV, demonstrando o fenômeno da ressonância plasmônica. Também pode ser observado que o efeito é maior para nanopartículas em formato esférico (1,70 mg/mL de AgNO₃) do que nanobastões (1,36 mg/mL de AgNO₃).

A síntese dos dois tipos de moléculas de Yariv modificados, um de caráter neutro e outro de caráter elétron doador também teve o resultado esperado. Pela espectroscopia de ressonância magnética nuclear foi observado que a estrutura molecular do Yariv neutro condiz com o espectro obtido. Também pode ser verificada a inserção do grupo metoxila, alterando-se o espectro da maneira esperada, mostrando a alteração prevista da molécula.

Já os espectros de absorção e fotoluminescência mostra que as moléculas sintetizadas podem ser utilizadas como camada ativa de um dispositivo fotovoltaico, pois absorvem na região do visível do espectro eletromagnético. Para o solvente clorofórmio, há uma variação no padrão quando comparado a molécula neutra e elétron doadora, confirmando a possibilidade de uso desta em uma transferência de energia do tipo Förster.

Pelos espectros de absorção, usando o método de Tauc, o *gap* calculado para a transição HOMO-LUMO no Yariv Neutro é de 3,87 eV e 3,76 eV para o Yariv Elétron-doador. O cálculo computacional mostrou que o valor para o HOMO e LUMO das moléculas de Yariv são de 3,28 eV para o Yariv comercial, 3,38 eV para o neutro e 3,21 eV para o elétron doador, mostrando que o *gap* diminui na molécula elétron doadora.

Um estudo da transferência de energia entre o Yariv Neutro e o F8BT foi realizado analisando os resultados de tempo de vida de luminescência. Pode ser observado uma sobreposição nos espectros, confirmando o uso dos dois em uma transferência do tipo heterojunção.

O tempo de decaimento de emissão das moléculas de Yariv neutro e modificado é diferente, mostrando que as transições para cada molécula ocorrem realmente em locais diferentes do espectro. O cálculo de eficiência de transferência de energia, mostrou uma eficiência de até 34,1% para o par 94% de Yariv neutro e 6% de F8BT.

A eficiência quântica de fotoluminescência mostrou que o Yariv neutro tem uma eficiência aumenta com a inserção das AuNP's (1,9%) e do F8BT (7,6%),

que possui uma alta eficiência quântica (69,7%). Também demonstrou que a inserção de radicais na molécula influencia negativamente para a eficiência (0,8% do neutro e 0,7% do elétron doador).

A área do gráfico para o Yariv adicionado de PCBM é efetivamente menor que a área do gráfico do Yariv Neutro. Isso também é observado para o Yariv elétron-doador e também quando o filme de Yariv é depositado em cima de um filme de TiO_2 , demonstrando que foi obtida a propriedade de fotocatalise do dióxido de titânio.

O valor para a eficiência de transferência dos dispositivos montados foi de 0,00% e FF de 0,018 e 0,007, demonstrando que novos dispositivos com e sem a inserção de nanopartículas podem ser montados e testados para tentar a melhoria da eficiência dos dispositivos.

Agradecemos à UTFPR, CAPES, CNPq pela bolsa, Fundação Araucária, Laboratório multiusuários da UTFPR Londrina, Laboratório de Espectroscopia da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa (CMLP) da PROPPG/UEL, Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da UEL.

8 Trabalhos futuros

1) Dispositivo Optoeletrônico: Como dito anteriormente, futuramente serão desenvolvidos e testados protótipos do dispositivo fotovoltaico com arquitetura padrão (ITO/PEDOT:PSS/F8BT:Yariv) e comparados a estruturas que englobam as nanopartículas de ouro (ITO/PEDOT:PSS:AuNP/F8BT:Yariv).

2) Aprimoramento dos cálculos computacionais por DFT. Serão realizados aprimoramentos dos cálculos computacionais, levando em conta os solventes utilizados nas caracterizações, que neste trabalho não foram colocados no cálculo. Outro ponto a ser aprimorado, serão realizados os cálculos considerando o tautomerismo das moléculas de Yariv.

3) Transferência energia Yariv elétron-doador: Como a área de sobreposição para o Yariv-Elétron doador é maior que para o Yariv neutro, é interessante realizar os experimentos de transferência de energia do F8BT para o Yariv elétron doador, na busca de uma ETE maior do que foi obtida até agora.

REFERÊNCIAS

- ALI, B. T. I. et al. **Solvent selection in membrane preparation from polyethylene terephthalate plastic waste: Computational and experimental study.** *Material Research*, v. 9, n. 12, 2022.
- AMERI, T. et al. **Organic tandem solar cells: A review.** *The Royal Society of Chemistry*, v. 2, p. 347-363, 2009.
- AOKI, R. M. **Síntese e aplicação de nanopartículas de CdS/ZnS como camada LDS em dispositivo fotovoltaico orgânico.** Dissertação de Mestrado. Londrina, 2019.
- ATKINS, P. **Princípios de Química.** 7ª Edição. Porto Alegre: Bookman, 2018.
- CHANDRAN, P. et al. **Effect of gold nanoparticles doped PEDOT:PSS in polymer light emitting diodes.** *Photonics 2014: 12th International Conference on Fiber Optics and Photonics*, 2014.
- CORREA-BAENA, J. P. et al. **The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells.** *Energy & Environmental Science*, v. 10, p. 710-727, 2017.
- CULLITY B. D., STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction.** Pearson, 2014.
- DIAS, I. F. L., SILVA, M. A. T. **Polímeros semicondutores.** São Paulo: Livraria da Física, 2012.
- FERNANDES, R. V. **Application of materials with down-shifted luminescence in P3HT:PCBM organic photovoltaic devices.** Trabalho de Conclusão de Curso em Doutorado em Física. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2018.
- FERREIRA, C. S. et al. **Uso de Nanobastões de Ouro para o desenvolvimento de aulas práticas de nanotecnologia.** *Química Nova*, v. 40, n. 5, p. 594-601, 2017.
- FRANCHELLO, F. **Estudo das propriedades ópticas e dos processos fotofísicos em blendas poliméricas de PFO-DMP:P3HT.** Trabalho de Conclusão de Curso de Doutorado em Física. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2014.
- GARCIA, B. **Síntese de nanopartículas de NaYF₄:YB³⁺:Er³⁺.** Dissertação de Mestrado. Londrina, 2022.

- GLOECKLER, M., SANKIN, I., ZHAO, Z. **CdTe solar cells at the threshold to 20% efficiency**. IEEE Journal of Photovoltaics, v. 3, n. 4, p.1389-1393, 2013.
- GREEN, M. A. et al. **Very high efficiency silicon solar cells-science and technology**. IEEE Transactions on electron devices, v. 46, p. 1940-1947, 1999.
- GREEN, M. A. **Third generation photovoltaics**. Londres: Springer, 2003.
- GREEN, M. et al. **Solar cell efficiency tables (version 50)**. Prog Photovolt Res Appl., v. 25, p. 668-676, 2017.
- HANWELL, M. D. et al. **Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform**. Journal of Cheminformatics, v. 4, 2012.
- HEEGER, A. **Bulk Heterojunction Solar Cells: 25th Anniversary Article**. Advanced Materials, v. 26, p. 10-28, 2014.
- KATOH, R. et al. **Quantum Yields of Photoluminescence of TiO₂ Photocatalysts**. Journal of Physical Chemistry, v. 126, n. 49, p. 20954-20959, 2022.
- KENNEDY, R. D. et al. **Self-Assembling Fullerenes for Improved Bulk-Heterojunction Photovoltaic**. American Chemical Society, v. 130, p. 17290-17292, 2008.
- KRISHNAMURTHY, S., ESTERLE, A., SHARMA, N., SAHI, S.,. **Yucca-derived synthesis of gold nanomaterial and their catalytic potential**. Nanoscale Research Letters, v. 9, p. 627-636, 2014.
- LU, T., CHEN, F. **Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer**. Journal of Computational Chemistry, 2012. p. 580-592.
- MAMADA, M., KOMATSU, R., ADACHI, C. **F8BT Oligomers for Organic Solid-State Lasers**. Applied Materials & Interfaces, v. 12, p. 28383-28391, 2020.
- MORAES, T. S. **Caracterização óptica e estudo da transferência de energia interna do termopolímero LaPPS76**. Dissertação de Mestrado. Londrina, 2022.
- NEESE, F. **The ORCA program system**. WIRE's Computational Molecular Science, v. 2, p. 73-78, 2012.
- NIKOBAKHT, B., EL-SAYED, M. **Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods**. American Chemical Society, v. 15, p. 1957-1962, 2003.
- NOTARIANNI, M. et al. **Plasmonic effect of gold nanoparticles in organic solar cells**. Solar Energy, v. 106, p. 23-37, 2014.

- ORNELLAS, A. J. **A energia dos tempos antigos aos dias atuais**. Editora EDUFAL, Maceió, 2006.
- PAULSEN, B, S. et al. **The Yariv Reagent: Behavior in different solvents and interaction with a gum arabic arabinogalactanprotein**. Carbohydrate Polymers, v. 106, 2013.
- PAVIA. D., LAMPMAN, G., KRIS, G., VYVYAN, J. **Introdução à Espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2015.
- PETRITSCH, K. **Organic Solar Cell Architectures**. Tese de Doutorado. Cambridge and Graz, 2000.
- RAFIQUE, S. et al. **An overview of: Fundamentals of bulk heterojunction organic solar cells:.**" Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 84, p. 43-53, 2017.
- SCALON, L. et al. **Assessing the Donor–Acceptor Nature and the Electrochemical**. Appl. Polym. Mater, v. 3, p. 4223-4233, 2021.
- SCHARBER, M.C., SARICIFTCI N.S. **Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells**. Progress in Polymer Science, v. 38, p. 1929-1940, 2013.
- SERPE, M. D., NOTHNAGEL, A. E.,. **Effects of Yariv phenylglycosides on Rosa cell suspensions: Evidence**. Planta, v. 193, p. 542-550,1994.
- SEYFRIED, M. et al. **Pectinas de plantas medicinais: características estruturais e atividades**. Rev. Brasileira de plantas Mediciniais, v. 18, n. 1, p. 201-214, 2016.
- TWIDELL, J., WEIR, T. **Renewable energy resources**. Taylor and Francis: Londres, 2015.
- VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.