

LOREN MORA PASTRANA

Estudo sobre Filmes Finos Orgânicos depositados pelas técnicas de *Spin* e *Blade Coating* para a fabricação de Células Solares Orgânicas

São Paulo

2023

LOREN MORA PASTRANA

Estudo sobre Filmes Finos Orgânicos depositados pelas técnicas de *Spin* e *Blade Coating* para a fabricação de Células Solares Orgânicas

Versão corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Microeletrônica

Orientador: Prof. Dr. Fernando Josepetti Fonseca.

São Paulo

2023

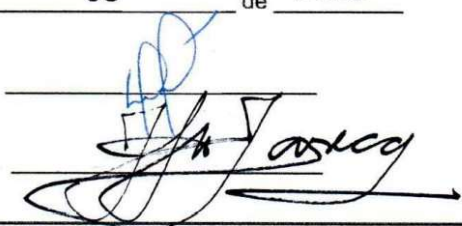
Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 23 de 08 de 2023

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____



Catlogação-na-publicação

MORA PASTRANA, LOREN

Estudo sobre filmes finos orgânicos depositados pelas técnicas de spin e blade coating para a fabricação de células solares orgânicas / L. MORA PASTRANA -- versão corr. -- São Paulo, 2023.

96 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Filmes Finos 2.Spin e Blade Coating 3.PEDOT:PSS e P3HT:PCBM
4.Eletrônica Orgânica 5.Células Solares Orgânicas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meu país Maria Guadalupe Pastrana Corral e Pablo Blanco Lorenzo que junto à minha avó Gloria Corral Rivera fizeram o trabalho de me guiar pelo caminho dos estudos.

Ao meu irmão Pablo Ezequiel Blanco Pastrana, que mesmo tendo um papel passivo me inspirou para que eu, como irmão maior, desse para ele um exemplo a seguir.

Aos professores que marcaram pauta ao longo da minha vida de estudante; Caridad Millan deu a inspiração para estudar no (em espanhol) Instituto Pre-universitario Vocacional de Ciencias Exactas Mártires de Humboldt 7. Ao Prof. Dr. Jesús René Oliveira Reyes (Popi) que conheci no último ano da graduação. Com ele continuei trabalhando e compartilhando conhecimentos até que se mudou para o céu. Ao meu orientador Prof. Dr. Fernando Josepetti Fonseca que além de me orientar todo este tempo foi um grande conselheiro, me preparou para a vida no Brasil e para entrar no mercado de trabalho brasileiro.

À minha esposa Eduarda de Paula Borges Pastrana e filhos Luiz Gustavo Borges Moraes, Victhor Hugo Borges Cavalcante e a Maria Abigail Borges Pastrana, à minha mamãe sogra Maria Francisca Borges que mesmo em momentos difíceis, sempre estão ao meu lado dando forças para eu continuar.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus por tudo o que passei, vivenciei, aprendi, sofri, tenho e terei de viver.

Ao José Enrique Eirez Izquierdo e sua esposa Carolina Teixeira Eirez pelo apoio e acolhimento quando cheguei no Brasil no dia 26/01/2019 às 2:15 da madrugada.

Ao Damian Diaz Cruz porque sem ele nada desta nova vida teria sido possível. Esse é um cara que mais que um amigo é um irmão e, mais que um irmão é um anjo na terra.

A todos os professores que forjaram meu aprendizado até hoje.

A minha avó Gloria Corral Rivera que hoje me cuida a partir do céu. Graças a ter apanhado dela, eu me mantive no bom caminho.

Ao Grupo de Eletrônica Molecular da Escola Politécnica da USP, do qual não vou mencionar nomes para não correr o risco de esquecer alguns colegas desta família.

A minha família de Cuba, minha mãe Maria Guadalupe Pastrana Corral, meu pai Pablo Blanco Lorenzo e irmão Pablo Ezequiel Blanco Pastrana.

A minha família brasileira, minha esposa Eduarda de Paula Borges Pastrana, sem sua paciência, compreensão e amor eu não teria chegado até aqui. Aos meus filhos, Luiz Gustavo Borges Moraes, Victor Hugo Borges Cavalcante e minha caçula Maria Abigail Borges Pastrana.

A minha mamãe sogra Maria Francisca Borges que enxergou o amor que eu sinto pela sua filha e me deu a mão da Eduarda em casamento.

Os amos a todos.

Epígrafe

O meu pai ensinou-me a trabalhar; não me ensinou a amar o trabalho [...] não te esqueças que os estranhos são amigos que ainda não conheces. [...] O que mais me interessa saber, não é se falhaste, mas se soubeste aceitar o desaire. [...] Quase sempre a maior ou menor felicidade depende do grau de decisão de ser feliz.

Abraham Lincoln

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a preparação de soluções de materiais orgânicos, a deposição e a caracterização de filmes finos depositados pelas técnicas de *spin coating* e *blade coating*. Os materiais utilizados foram o PEDOT [poli(3,4-etilenodioxitiofeno)] e PSS [poli(4-sulfonato de estireno)]. O processamento a partir de compostos contendo água como solvente, realizou-se em ambiente natural, enquanto que os demais, como P3HT [poli(3-hexiltiofeno)] e PC₆₁BM [(6,6 -fenil-C₆₁ ácido butírico-metil ester)] foram processados em ambiente controlado de Nitrogênio. Os dados obtidos a partir da caracterização padrão dos filmes depositados por ambas as técnicas de deposição, são comparados segundo espessura, rugosidade, absorvância e estrutura. Tais comparações justificam alterações nos parâmetros de fabricação, visando aumentar a eficiência e o tempo de vida da célula solar. Este estudo é parte da busca dos parâmetros a serem utilizados na fabricação de Células Solares Orgânicas (CSOs) através da técnica de *blade coating*, visando a implementação de um sistema otimizado de fabricação. Tratamentos de superfície, filtragem, concentração da solução para formação do filme ativo, velocidade de deposição e processo de fabricação foram estudadas para otimizar o rendimento das CSOs. Estudos morfológicos, ópticos e estruturais realizaram-se em todos os filmes depositados mantendo os mesmos objetivos. A camada transportadora de lacunas formada pelo PEDOT:PSS foi depositada pelo processo de *spin coating* com espessuras entre 80 e 38 nm, com rugosidade de 2 nm. As deposições por *blade coating* diminuíram para espessuras entre 40 e 20 nm e rugosidade de 1,5 nm, com a consequente modificação da absorvância. Os valores de espessura da camada ativa P3HT:PC₆₁BM (1:1) considerados estavam entre 100 e 200 nm, com absorvância máxima de 0,04. Foi demonstrada a cristalinidade através de dados obtidos por análise de difração de Raio X da solução de P3HT:PC₆₁BM (1:1) com concentração de 26 mg/mL. Filmes depositados por *blade coating* apresentaram espessuras (>140 nm) com absorvância de 0,5 - 0,8.

Palavras-Chave: P3HT, PCBM, *Spin coating*, *Blade coating*, Célula solar orgânica, Filmes fino, PEDOT:PSS.

ABSTRACT

The objective of this work is the preparation of solutions of organic materials, the deposition and the characterization of thin films deposited by spin coating and blade coating techniques. The materials used were PEDOT:PSS [poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene 4-sulfonate)]. The processing from compounds containing water as a solvent was carried out in a natural environment, while the others, such as P3HT [poly(3-hexylthiophene)] and PC₆₁BM [(6,6 -phenyl-C61 butyric acid-methyl ester)] were processed in a Nitrogen environment. The data obtained from the standard characterization of the films deposited by both deposition techniques are compared, according to thickness, roughness, absorbance and structure. Such comparisons justify changes in manufacturing parameters, aiming to increase the efficiency and lifetime of the solar cell. This study is part of the definition of parameters to be used in the manufacture of Organic Solar Cells (CSOs) through the blade coating technique, aiming at the implementation of an optimized manufacturing system. Surface treatments, filtration, solution concentration for active film formation, deposition speed and manufacturing process were studied to optimize the yield of CSOs. Morphological, optical and structural studies were carried out on all deposited films keeping the objective. In the case of the gap carrier layer formed by PEDOT:PSS, it was deposited by the spin coating process with thicknesses between 80 and 38 nm, with a roughness of 2 nm. Blade coating depositions decreased to thicknesses between 40 and 20 nm and roughness of 1.5 nm, with a consequent change in absorbance. The P3HT:PC₆₁BM (1:1) active layer thickness values are between 100 and 200 nm, with a maximum absorbance of 0.04. Crystallinity was demonstrated through data obtained by X-ray diffraction analysis of the P3HT:PC₆₁BM (1:1) solution with a concentration of 26 mg/mL. Films deposited by blade coating showed thicknesses (>140 nm) with absorbance of 0.5 - 0.8.

Keywords: P3HT, PCBM, Spin coating, Blade coating, Organic solar cell, Thin films, PEDOT:PSS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tela de 77 polegadas OLED. (b) Flexibel Hybrid Electronic (FHE). (c) Árvore com folas de células solares orgânicas (CSO).	21
Figura 2. Estruturas de OTFT, (a) bottom gate - bottom contact, (b) bottom gate - top contact, (c) top gate - bottom contact e (d) top gate - top contact	23
Figura 3. Células solares fotovoltaicas inorgânicas de a) silício policristalino e b) silício monocristalino, e c) célula solar orgânica flexível	24
Figura 4. Processo de deposição por <i>spin coating</i> dividido por etapas.....	26
Figura 5. (a) Processo de deposição por blade coating. (b) Com a base móvel e cabeçario fixo. (c) Com a base fixa e o cabeçario móvel.	26
Figura 6. Dispositivos orgânicos.: a) célula solar em substrato flexível. Fonte Sunew 2022, b) diodo emissor de luz em substrato rígido. Fonte: Sunew 2022, e c) arranjo de 10 x 10 de transistores em substratos flexíveis.....	28
Figura 7. Dispositivos orgânicos aplicados em tecnologias. a) árvore com folhas de painéis solares colocados em áreas públicas para carregar aparelhos com baterias como celulares. b) Tv com tela de OLED. c) placas sinalizadoras de 6 cores, futura aplicação em vestíveis.	28
Figura 8. Espectro solar ou Irradiância Espectral ($W/m^2/nm$) segundo padrões AM 0 e AM1.5.....	30
Figura 9. Formas de incidência da radiação solar na Terra, termos e condições para os cálculos do espectro solar	31
Figura 10. Célula solar.	33
Figura 11. Curva característica de densidade de corrente-tensão (J vs V) de uma célula solar fotovoltaica sob iluminação.	34
Figura 12. Circuito equivalente de uma célula solar.....	37
Figura 13. Estrutura de camadas ativas das CSOs: a) monocamada, b) bicamada e c) heterojunção (BHJ, do inglês bulk heterojunction).....	39
Figura 14. Representação dos níveis de energia do material doador e aceitador com a geração do par elétron-lacuna.....	41
Figura 15. Estruturas químicas de semicondutores orgânicos, na ordem: polímeros tipo p processados por solução, pequenas moléculas processadas por evaporação, pequenas moléculas tipo p processadas por solução, pequenas moléculas tipo n processadas por solução e compostos poliméricos tipo D-A processados por solução.....	43

Figura 16. Estruturas químicas de moléculas orgânicas, na ordem: dielétricos, reticulantes, substratos e polímeros porogênios.	44
Figura 17. Arquitetura da CSO. Fonte: Autoria própria.	46
Figura 18. Estrutura química do PEDOT:PSS.....	47
Figura 19. Estrutura química do P3HT.	48
Figura 20. Estrutura química da pequena molécula PC ₆₁ BM.	48
Figura 21. Estrutura química do solvente orgânico DCB.....	48
Figura 22. Estrutura química dos reagentes analíticos; a) acetona e b) isopropanol.....	49
Figura 23. a) Desenho da máscara utilizada para a definição dos eletrodos de ITO. As cotas são valores em mm b) fotografia do substrato de vidro com os eletrodos de ITO, após a definição dos contatos.	51
Figura 24. Placas de petri prontas para armazenar as amostras após limpeza padrão	52
Figura 25. Foto do sistema de blade coating utilizado para deposição de filmes finos.....	56
Figura 26. Foto do interior da câmara da evaporadora térmica que está dentro da <i>glove box</i>	57
Figura 27. Curvas de Absorbância vs Lambda dos filmes de PEDOT:PSS, com substrato tratado por plasma de O ₂ por 10 minutos.	60
Figura 28. Curvas de Absorbância vs Lambda dos filmes de PEDOT:PSS, sem tratamento de superfície.....	61
Figura 29. Curvas de Absorbância normalizada vs Lambda dos filmes de PEDOT:PSS, com substrato tratado por plasma de O ₂ por 10 minutos.	62
Figura 30. Curvas de Absorbância normalizada vs Lambda dos filmes de PEDOT:PSS, sem tratamento de superfície.....	62
Figura 31. Curvas de Absorbância vs Lambda dos filmes de PEDOT:PSS depositados por blade coating.....	63
Figura 32. Curvas de Absorbância normalizada vs Lambda dos filmes de PEDOT:PSS depositados por blade coating.	64
Figura 33. Lâminas de vidro com soluções depositadas, esquerda blade coating, direita spin coating sem tratamento de superfície.....	64
Figura 34. Soluções de PEDOT:PSS e PEDOT:PSS+IPA (1:3) depositadas por spin e blade coating.	65

Figura 35. Solução de P3HT:PC61BM (1:1), concentração 26 mg/mL depositada por spin coating.....	66
Figura 36. Solução de P3HT:PC61BM (1:1), concentração 31 mg/mL depositada por spin coating.	67
Figura 37. Solução de P3HT:PC61BM (1:1), concentração 26 mg/mL Absorbância normalizada vs Lambda.	67
Figura 38. Solução de P3HT:PC61BM (1:1), concentração 31 mg/mL Absorbância normalizada vs Lambda.	68
Figura 39. Solução de P3HT:PC61BM (1:1), concentração 26 mg/mL Absorbância vs Lambda.....	69
Figura 40. Solução de P3HT:PC61BM (1:1), concentração 26 mg/mL Absorbância normalizada vs Lambda.	69
Figura 41. Intensidade vs Deslocamento de Raman de filmes de PEDOT:PSS depositado pela técnica de spin coating.....	71
Figura 42. Intensidade vs Deslocamento de Raman de filmes de PEDOT:PSS depositado pela técnica de blade coating.	71
Figura 43. Transmitância vs Número de onda de filmes de PEDOT:PSS depositado pela técnica de spin coating.....	72
Figura 44. Transmitância vs Número de onda de filmes de PEDOT:PSS depositado pela técnica de blade coating.	72
Figura 45. Intensidade vs Deslocamento de Raman de filmes de P3HT:PC61BM depositados por ambas as técnicas.....	73
Figura 46. Transmitância vs Número de onda de filmes de P3HT:PC61BM depositados por ambas as técnicas.	73
Figura 47. Gráfico de espessura média vs rotação dos filmes de PEDOT:PSS depositados por spin e com tratamento de superfície com plasma de oxigênio.	74
Figura 48. Gráfico de espessura média vs rotação dos filmes de PEDOT:PSS depositados por spin e sem tratamento de superfície.	75
Figura 49. Gráfico de espessura média vs rotação dos filmes de P3HT:PC61BM depositados por spin coating.	76
Figura 50. Gráfico de Absorbância máxima vs Espessura média dos filmes de P3HT:PC61BM depositados por spin coating.	76
Figura 51. Gráficos de espessura em (nm) vs rotação em (rpm). a) apresenta os filmes estudados depositados por spin coating. a) apresenta os filmes estudados depositados por blade coating.	77

Figura 52. Valores de rugosidade de filme depositados por ambas a técnicas; a) filme de PEDOT:PSS depositado por *spin coating*; b) filme de PEDOT:PSS depositado por *blade coating*; c) e d) filmes de P3HT:PC₆₁BM depositado por *spin coating*. e) e f) filmes de P3HT:PC₆₁BM depositado por *blade coating*..... 79

Figura 53. Gráfico de XRD do filme de P3HT:PCB61M por spin coating a 26 mg/mL. 80

Figura 54. Gráfico de XRD do filme de P3HT:PCB61M por spin coating a 31 mg/mL. 81

Figura 55. Gráfico de XRD do filme de P3HT:PCB61M por blade coating a 26 mg/mL. 81

Figura 56. Gráfico de XRD do filme de P3HT:PCB61M por blade coating a 31 mg/mL. 82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Materiais orgânicos absorvedores e parâmetros fotovoltaicos.....	44
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS

Abs – Absorvância [u.a.]

Abs_{max} – Absorvância máxima [u.a.]

Abs_{norm} – Absorvância normalizada [u.a.]

$\Delta\lambda$ – Variação da longitude de onda [nm]

E_{gap} – Energia de banda proibida [eV]

FF – Fator de preenchimento

$\phi_0(\lambda)$ – fluxo de fótons antes de incidir [cm⁻²·s⁻¹]

h – Constante de Planck [4,14 * 10⁻¹⁵ eVs]

η – Eficiência de conversão energética [%]

H – Hidrógeno

J – Corrente resultante [mAcm²]

J_{esc} – Densidade de corrente no escuro [mAcm²]

J_{max} – Densidade máxima de corrente [mAcm²]

J₀ – Densidade de corrente a zero Kelvin [mAcm²]

J_{sc} – Densidade de corrente de circuito aberto [mA/cm²]

k_B – Constante de Boltzmann [8,7x10⁻⁵eVK]

λ – comprimento de onda da luz incidente [nm]

ln – Logaritmo neperiano

μ – Mobilidade dos portadores de carga [cm²/Vs]

M_n – Peso molecular [g/mol]

N_2 – Nitrogênio

n – Múltiplo inteiro

O_2 – Oxigênio

P_{in} – Potência de luz incidente [mW/cm^2]

P_{max} – Densidade máxima de potência [W]

P_{out} – Potência elétrica por área [W/cm^2]

q – Carga do elétron [$1,6 \times 10^{-19}$ C]

Rpm – Revoluções por minuto

R_p – Resistência série

R_s – Resistência série

R_q – Rugosidade do filme [nm]

Si – Silício

T – Temperatura absoluta [K]

θ – Ângulo Bragg ou ângulo de incidência do raio X [°]

V – Tensão entre os terminais da célula (ânodo e cátodo) [V]

V_{bi} – *Built-in Voltage* (Potencial Elétrico) [V]

V_{max} – Densidade máxima de potência [V]

V_{oc} – Tensão de circuito aberto [V]

∞ – infinito

% – por cento

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – Aceitadores

A-D – Junção Aceitadora – Doadora

AFM – Microscopia de Força Atômica

AM – *Air Mass* (Massa do Ar)

a-Si:H – Silício amorfo hidrogenado

ASTM – *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana de Testes e Materiais)

B – *Blade*

BHJ – *Bulk heterojunction* (Heterojunção em Volume)

CdTe – Telureto de Cádmio

CIGS – disseleneto de cobre, índio e gálio

CS – Células Solares

CSIs – Células Solares Inorgânicas

CSO – Célula Solar Orgânica

CSOs – Células Solares Orgânicas

CuPc – ftalocianina de cobre

D – Doadores

DCB – 1,2-Diclorobenzeno

DI – Água deionizada

EPUSP – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

EQE – *External Quantum Efficiency* (Eficiência Quântica Externa)

ETL – *Electron Transport Layer* (Camada Transportadora de Elétrons)

FHE – *Flexibel Hybrid Electronic* (Eletrônica Híbrida Flexível)

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

GaAs – Arseneto de Gálio

GEM – Grupo de Eletrônica Molecular

HCl - ácido clorídrico

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital* (orbital molecular ocupado de maior energia)

HPLC – *High-performance liquid chromatography* Cromatografia líquida de alta performance)

HTL – *Hole Transport Layer* (Camada transportadora de buracos)

IPA – Isopropanol

IPCE – *Incident Photon to Current Efficiency* (Densidade de Corrente para fóton incidente)

IQE – *Internal Quantum Efficiency* (Eficiência Quântica Interna)

ITO – Óxido de Índio e Estanho

LB – Langmuir-Blodgett ()

LBL – *Layer by Layer* (Camada por camada)

LME – Laboratório de Microeletrônica

LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (Orbital Molecular Desocupado de menor energia)

OLED – *Organic Light Emitting Diode* (Diodo Orgânico Emissor de Luz)

OMBD – Deposição por Feixe Molecular (*Organic Molecular Beam Deposition*)

OSCs – Organic Solar Cells

OTFT – *Organic Thin Film Transistor* (Transistor Orgânico de Filme Fino)

OVPD – Deposição Fase Orgânica sob Vapor (*Outside Vapor Phase Deposition*)

P3HT – [poli(3-hexiltiofeno)]

PC₆₁BM – (6,6 –fenil-C61 ácido butírico-metil ester)

PCE – Eficiência de Conversão de Energia

PEDOT:PSS – [poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(4-sulfonato de estireno)]

PLED - *Polymeric Light-Emitting Diodes* (Diodos Poliméricos Emissores de Luz)

PSI – Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos

PTFE – Politetrafluoretileno

PV – perilenotetracarboxílico

PVDF – Flureto de polivinidileno

S – Spin

UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana

UV-vis – Espectroscopia na Região do Ultravioleta a Visível

VE – Vidro estudo

VI – Vidro ITO

XRD – difração de raio-X

SUMÁRIO

Sumário

1. INTRODUÇÃO	21
1.1 Filmes finos.....	21
1.2. Dispositivos orgânicos.	22
1.2.1. Transistores orgânicos	22
1.2.2. Diodos orgânicos emissores de luz.....	23
1.2.3. Sensores.	23
1.2.4. Células solares orgânicas.	24
1.3. Técnicas de deposição de filmes finos.	25
1.4. Métodos de fabricação.....	25
1.4.1. <i>Spin coating</i>	25
1.4.2. <i>Blade coating</i>	26
1.5 Grupo de Eletrônica Molecular.	27
1.6 Justificativa.	28
1.7 Objetivos.....	29
2. ESTADO DA ARTE	30
2.1. Espectro solar.....	30
2.2. Efeito fotovoltaico.	31
2.3. Princípio de funcionamento das células orgânicas.	33
2.4. Parâmetros e curvas características.....	34
2.5. Células solares orgânica (CSOs).....	38
2.5.1. Geração de cargas.....	39
2.6. Materiais orgânicos estudados na literatura.	41
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1. Estrutura do dispositivo em estudo.....	46
3.2. Polímeros e solventes.....	47

3.3 Substrato, ânodo, cátodo e encapsulamento.....	49
3.4 Reagentes para a limpeza padrão.....	49
3.5 Preparação das soluções	49
3.6 Processo de fabricação	50
3.6.1 Definição do ânodo	50
3.6.2 Limpeza padrão.....	51
3.6.3 Deposição por <i>spin coating</i>	52
3.6.4 Deposição por <i>blade coating</i>	53
3.6.5 Evaporação térmica	56
3.6.6 Encapsulamento.....	57
3.7 Estudo óptico, morfológico e estrutural dos filmes orgânicos.....	58
3.7.1 Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis).	58
3.7.2 Espectroscopia de Raman	58
3.7.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	58
3.7.4 Microscopia de Força Atômica (AFM).	58
3.7.5 Espectroscopia por difração de raios X (XRD).....	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
4.1 Filmes de PEDOT:PSS, estudo de UV-visível pela técnica de <i>spin coating</i>	60
4.2 Filmes de PEDOT:PSS, estudo de UV-visível pela técnica de <i>blade coating</i>	63
4.3 Filmes de P3HT:PC ₆₁ BM, estudo de UV-visível pela técnica de <i>spin coating</i>	65
4.4 Filmes de P3HT:PC ₆₁ BM, estudo de UV-visível pela técnica de <i>blade coating</i>	68
4.5 Filmes de PEDOT:PSS, estudo de Raman e de FTIR, depositados pelas técnicas de <i>spin</i> e <i>blade coating</i>	70
4.6 Apresentação e análise dos resultados dos estudos morfológicos dos filmes de PEDOT:PSS e P3HT:PC ₆₁ BM.....	74

4.6.1 Estudo da espessura dos filmes de PEDOT:PSS depositados por <i>spin coating</i>	74
4.6.2 Estudo da espessura dos filmes de P3HT:PC ₆₁ BM depositados por <i>spin coating</i>	75
4.6.3 Estudo da espessura dos filmes de P3HT:PC ₆₁ BM e PEDOT:PSS depositados por ambas as técnicas.....	77
4.7 Estudo da rugosidade dos filmes de PEDOT:PSS e P3HT:PC ₆₁ BM depositados por ambas as técnicas.....	78
4.8 Análise dos filmes de P3HT:PC ₆₁ BM utilizando a técnica de difração de raios X.....	80
5.CONCLUSÕES.....	83
APÊNDICES.....	87
APÊNDICE A. – Caixa multiplexadora para teste em tempo real utilizando o Simulador Solar.....	87
REFERÊNCIAS.....	89

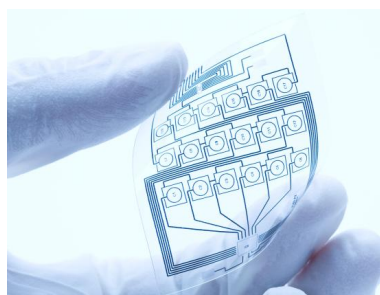
1. INTRODUÇÃO

1.1 Filmes finos.

Os filmes finos se definem como uma película ou camada de um ou vários materiais misturados com espessura que varia entre valores nanométricos e micrométricos. Estes materiais são depositados sobre substratos de diversos materiais, rígidos ou flexíveis. Propriedades químicas, ópticas, elétricas, mecânicas, magnéticas e térmicas podem ser obtidas em função da superfície e tipo de material do substrato. O que faz com que a deposição de filmes finos tenha aplicações nas áreas da ciência e a tecnologia [1, 2].



(a)



(b)



(c)

Figura 1. Tela de 77 polegadas OLED. (b) *Flexible Hybrid Electronic* (FHE). (c) Árvore com folas de células solares orgânicas (CSO).

Fonte: LG (2017), semi.org (2020), sunew (2020).

1.2. Dispositivos orgânicos.

Os filmes finos orgânicos têm se disseminado em diferentes áreas de pesquisa e aplicações industriais nas duas últimas décadas por apresentar características inusitadas como sínteses simples e de baixo custo, pela aplicabilidade tanto em substratos rígidos quanto em substratos flexíveis [3]. Melhoras no desempenho de transporte de carga, camadas cada vez mais finas e uniformes, a incorporação de novos materiais tipo p e tipo n prometem uma entrada gradativa no mercado. Durante os anos 70 os polímeros eram conhecidos como materiais isolantes. Em 1976 Shirakawa, Heeger e MacDiarmid apresentam os materiais orgânicos com características condutivas e semicondutoras que abriam novos horizontes na área da ciência e tecnologia [4]

1.2.1. Transistores orgânicos

O primeiro transistor de filme fino orgânico OTFT (*Organic Thin Film Transistor*) foi fabricado no ano 1986 e consistia em permitir o fluxo de corrente através de materiais orgânicos. Embora o futuro destes dispositivos seja promissor e com um amplo espectro de aplicações, ainda hoje enfrentam vários desafios em termos de mobilidade, estabilidade, tempo de vida, etc.[5]. Por outro lado, a vantagem de poderem ser fabricados diretamente sobre substratos flexíveis e pelos baixos custos de produção possibilitaram a multiplicação de pesquisas para melhorar a mobilidade, capacidade de condução elétrica e durabilidade [6]. Buscando a possibilidade de fabricação em série, as técnicas de deposição utilizando soluções líquidas (*wet process*) ganharam muitas iniciativas. Entre as técnicas de deposição em fase líquida destacou-se em primeiro lugar as deposições por *spin coating*, que dominou os primeiros anos de desenvolvimento de dispositivos com materiais orgânicos. O desperdício de material durante a deposição e a limitação para deposição em grandes áreas relacionada ao *spin coating*, estimulou a procura e desenvolvimento de novas tecnologias de deposição de filmes finos. Entre as alternativas estudadas se encontram as técnicas de deposição através de lâmina, como a *blade coating*. Por possuir mais camadas e filmes diferentes, os transistores orgânicos têm mais exigências dos processos de deposição.

Qualquer candidato para fabricação destes dispositivos deve possibilitar a fabricação das configurações apresentadas na Figura 2.

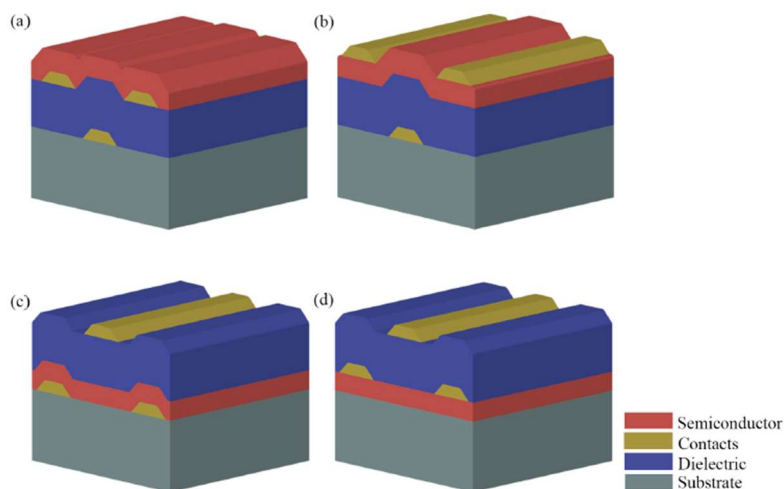


Figura 2. Estruturas de OTFT, (a) bottom gate - bottom contact, (b) bottom gate - top contact, (c) top gate - bottom contact e (d) top gate - top contact

Fonte: [7]

1.2.2. Diodos orgânicos emissores de luz.

Os Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLED, *Organic Light Emitting Diode*), como descreve seu próprio nome, são dispositivos emissores de luz a partir de materiais orgânicos. Estes dispositivos aparecem pela primeira vez no ano 1987 e desde então tiveram um grande progresso chegando a aplicações comerciais em telas de televisão e dispositivos móveis [7, 8]. Na atualidade a fronteira das pesquisas estão no campo da iluminação [9]. A possibilidade de serem feitos sobre substratos transparentes e/ou flexíveis, com capacidade de emitir luz de forma instantânea, alta variação na tonalidade escura, levam os OLEDs a desempenhos superiores às telas de cristal líquido [10].

1.2.3. Sensores.

Sensores orgânicos podem ser fabricados com a simples deposição de camadas finas de semicondutores orgânicos sobre um par de microeletrodos interligados, definidos sobre substratos que podem ser flexíveis ou rígidos [11]. Pesquisas recentes utilizaram OTFTs como sensores químicos também foram

utilizados como sensores [12] em aplicações como detecção de doenças, monitoramento de concentrações ou presença de gases em ambientes aquosos ou aéreos, respectivamente. Baixo custo de fabricação e substratos flexíveis foram recebidas como vantagens dos sensores com filmes finos orgânicos [13].

1.2.4. Células solares orgânicas.

As Células Solares Orgânicas (CSO ou OSC, *Organic Solar Cells*) são dispositivos fotovoltaicos que geram energia elétrica a partir da absorção da radiação solar por meio do efeito fotovoltaico. Na atualidade, elas podem ser fabricadas tanto sobre um substrato rígido quanto flexível. O predomínio do mercado de Energia Solar é constituído de células solares de silício mono ou policristalino. As células solares orgânicas estão em forte desenvolvimento [14-19]. Igual aos dispositivos anteriormente mencionados, as CSOs adquiriram leveza, processos de fabricação simples e de baixos custos de produção. A



Figura 3. Células solares fotovoltaicas inorgânicas de a) silício policristalino e b) silício monocristalino, e c) célula solar orgânica flexível.

Fonte: [23, 24]

deposição de filmes finos orgânicos sobre substratos flexíveis e semitransparentes são as características mais inovadoras quando comparadas com as células solares inorgânicas (CSIs) [20, 21]. A faixa de espessura da camada ativa nas CSOs está em torno dos 100-200 nm. A incorporação de novos materiais com melhores propriedades fotovoltaicas melhorou a eficiência de conversão de energia (PCE) atingindo mais de 13% de eficiência. Portanto, os novos resultados e propriedades ampliaram a gama de aplicações, por exemplo, em janelas de vidro e telhados curvos [22].

1.3. Técnicas de deposição de filmes finos.

As técnicas de deposição, crescimento ou fabricação de filmes finos se dividem em 3 grupos. O primeiro grupo envolve técnicas de deposição de materiais insolúveis como a Evaporação térmica sob vácuo, deposição fase orgânica sob vapor (*Outside Vapor Phase Deposition OVPD*) [25] e deposição por feixe molecular (*OMBD*) [26]. Um segundo grupo envolve o processo de deposição por padrões (*Patterning*) [27], encontrando-se a fotolitografia [27], *screen printing*, *soft lithography* [27], *NIL / Embossing*, *Dwetting lithography* e *Ink-jet printing* [28]. Por último os materiais solúveis depositados por *drop casting* [29], *Langmuir-blodgett (LB)* [30], *roll to roll* [31] Automontagem (LBL) [32], *spray coating* [33], *spin coating* e *blade coating* [8, 12]. Sendo estas duas últimas técnicas as utilizadas para a fabricação dos filmes que serão estudados ao longo deste trabalho.

1.4. Métodos de fabricação

1.4.1. *Spin coating*.

No método de deposição por centrifugação ou *spin coating*, como representado na Fig.4, o material ou mistura de materiais em solução é depositado sobre o substrato, seguido de rotação que pode atingir altas velocidades. Grande parte da solução depositada sobre o substrato é ejetada em função da velocidade angular, resultando um filme fino sobre a superfície. A espessura do filme tem uma estreita relação com a velocidade de rotação angular, o tempo de rotação, a concentração e a viscosidade da solução [34]. Filmes fabricados por este método são uniformes e têm espessuras nanométricas. A deposição por centrifugação, apesar de ser simples e muito difundida em laboratórios de microeletrônica, é viável no âmbito laboratorial devido ao grande desperdício de material. Além disso a deposição de camadas sobre camadas requer o uso de estratégias para não modificar a estrutura da camada receptora [35]. O tamanho dos substratos também é uma limitação para esta técnica de deposição.

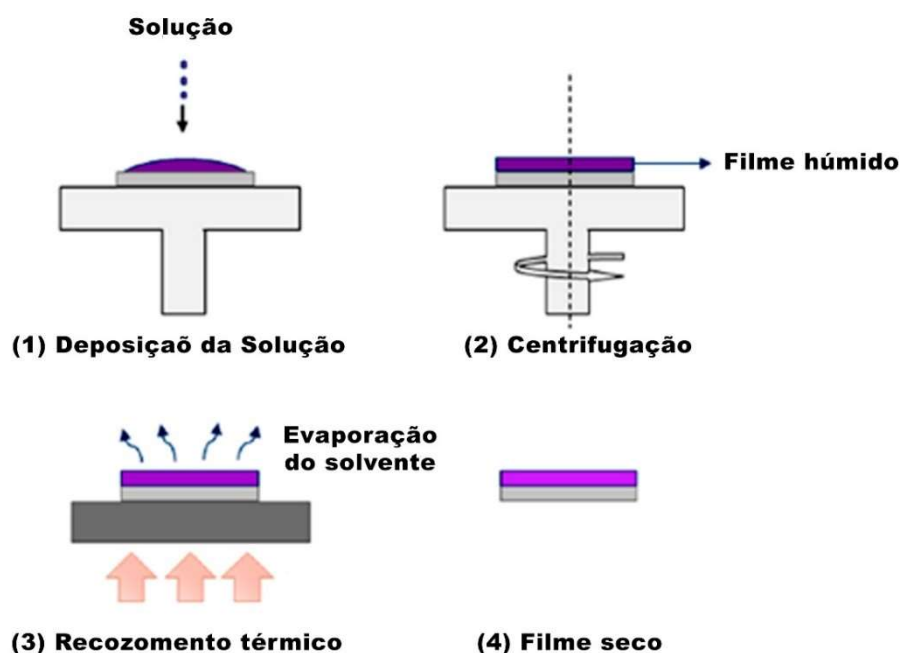


Figura 4. Processo de deposição por *spin coating* dividido por etapas.

Fonte: Adaptada de [12]

1.4.2. *Blade coating*.

A deposição de filmes finos por lâmina ou *blade coating* é um processo tão simples quanto o processo de deposição por *spin coating*. Como diferencial e vantagem pode-se ressaltar que não precisa de grandes volumes de solução. O tratamento da superfície com plasma de oxigênio (O_2), quando utilizado substrato de vidro para deposição de soluções a base de água, pode ser dispensado; bastando diluir a solução com álcool isopropílico (IPA). O processo (Fig. 5) consiste em depositar a solução sobre a face da lâmina que se encontra a uma altura prefixada e sobre o suporte do equipamento. A movimentação da lâmina ou do substrato acarreta a formação de um menisco entre a solução, o substrato e a lâmina (Fig 5.a).

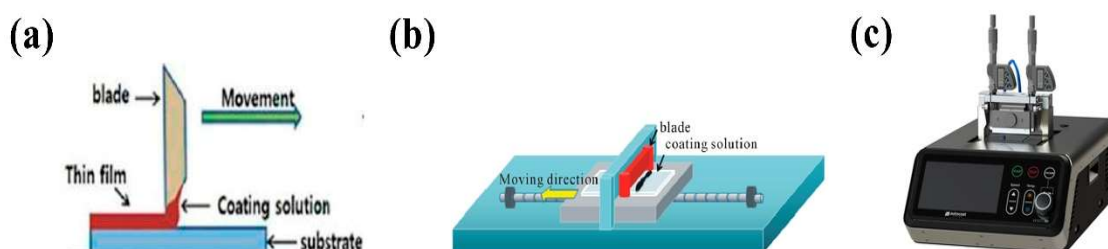


Figura 5. (a) Processo de deposição por blade coating. (b) Com a base móvel e cabeçote fixo. (c) Com a base fixa e o cabeçote móvel.

Fonte: [36], [37]

O menisco é arrastado formando um filme fino sobre o substrato e o excedente é ejetado logo após a lâmina ultrapassar o fim do substrato. A espessura resultante do filme depositado depende de fatores como a velocidade de deslocamento e a distância entre a lâmina e o substrato, e a concentração e o volume da solução.

Neste trabalho apresenta-se o estudo de filmes finos orgânicos depositados pelas técnicas de *spin coating* e *blade coating*, visando à validação da segunda para a fabricação de filmes de PEDOT:PSS [poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(4-sulfonato de estireno)] e filmes de P3HT regiorregular [poli(3-hexiltiofeno)] e PC₆₁BM (6,6 –fenil-C₆₁ ácido butírico-metil ester) com relação mássica de 1:1, para aplicações em CSO. O PEDOT:PSS forma a camada doadora de lacunas, depositado em solução pelas técnicas mencionadas. Como o PEDOT:PSS é disperso em água, este pode ser depositado em condições ambiente. Por outro lado, todo o processamento desde a preparação da solução em 1,2 – diclorobenzeno (DCB) até a deposição da camada ativa composta por uma blenda de P3HT e PC₆₁BM com relação mássica de 1:1, é realizada no interior de uma *glove box* (câmara de ambiente controlado em atmosfera de nitrogênio). A formação do filme fino polimérico pode ser feita por *blade-coating* tanto fora como dentro de uma *glove box*.

1.5 Grupo de Eletrônica Molecular.

Este trabalho foi realizado no Grupo de Eletrônica Molecular (GEM), localizado no Laboratório de Microeletrônica (LME) do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). As pesquisas no GEM estão focadas nos métodos de fabricação em microeletrônica e eletrônica orgânica para a produção de dispositivos como: sensores químicos, transistores de filme fino orgânicos (OTFTs), diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), diodos emissores de luz poliméricos (PLED, Polymeric Light-Emitting Diodes) e células solares orgânicas (CSOs).

1.6 Justificativa.

Os materiais orgânicos utilizados na fabricação de CSOs possibilitarão a implementação de sistemas de geração fotovoltaica em inúmeros ambientes [38]. Dentre outras características, o baixo custo de fabricação e processamento simples, além da biocompatibilidade são as principais razões do crescimento do desenvolvimento e uso destes dispositivos. Além disso, as propriedades físico-químicas dos compostos orgânicos permitem a fabricação de dispositivos sobre substratos flexíveis, o que possibilita o seu amplo uso em diversas aplicações conforme ilustrado na Figura 6 e 7 [39].

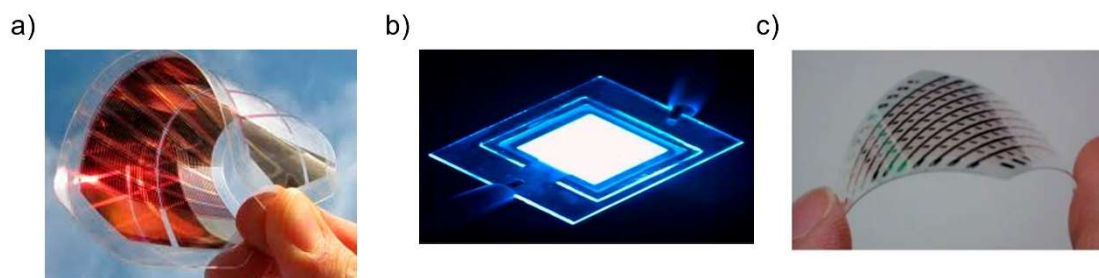


Figura 6. Dispositivos orgânicos.: a) célula solar em substrato flexível. b) diodo emissor de luz em substrato rígido. e c) arranjo de 10 x 10 de transistores em substratos flexíveis

Fonte a) e b) Sunew 2022, c) [40].



Figura 7. Dispositivos orgânicos aplicados em tecnologias. a) árvore com folhas de painéis solares colocados em áreas públicas para carregar aparelhos com baterias como celulares. b) Tv com tela de OLED. c) placas sinalizadoras de 6 cores, futura aplicação em vestíveis.

Fonte: a) Sunew 2022, b) Techtudo 2022, c) Boomboomtech 2022.

Apesar destas vantagens, os portadores de carga dos semicondutores orgânicos apresentam uma mobilidade baixa na ordem de $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$ para filmes puros de PC₆₁BM e P3HT e na ordem de $10^{-4}\text{cm}^2/\text{Vs}$ para blends destes polímeros [41]. Entretanto, grandes esforços no desenvolvimento destes materiais estão sendo aplicados a fim de se aumentar as mobilidades dos materiais orgânicos [25]. Resultado destes esforços, CSOs com eficiências entre 10 % e 15 % estão sendo atingidas atualmente [26, 27].

O desenvolvimento das células solares orgânicas passa por pesquisas na área química visando a obtenção de i) novos materiais orgânicos, com mobilidades cada vez maiores, ii) novos métodos de fabricação focados em técnicas simples, baratas, rápidas e que possam ser executadas sobre grandes áreas. Mesmo sem altas eficiências de conversão de radiação luminosa em eletricidade, as CSO estão se tornando viáveis pelo baixo custo, baixo peso e flexibilidade para a sua instalação.

1.7 Objetivos.

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de estudos comparativos entre os parâmetros de deposição de materiais utilizados para a fabricação de células solares orgânicas, utilizando as técnicas de *spin* e *blade coating*. Para isto, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

Preparação de soluções de PEDOT:PSS e P3HT:PC₆₁BM para serem depositadas pelas técnicas em estudo, com a finalidade de validação do método de deposição de filmes por *blade coating* em comparação com o método de deposição por *spin coating*, visando a utilização da técnica de *blade coating* no desenvolvimento de trabalhos futuros no grupo de pesquisa GEM.

Depositar e caracterizar morfologicamente os filmes finos mediante espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-vis), espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raio-X (XRD), microscopia de força atômica (AFM) para a medição da espessura e rugosidade das amostras.

Comparar as duas técnicas de deposição, baseando-se nos resultados obtidos após tratamento dos dados obtidos dos estudos citados acima.

2. ESTADO DA ARTE

No capítulo anterior foram descritos os dispositivos orgânicos, mencionadas técnicas de fabricação utilizadas no GEM e explicados de forma simples as duas técnicas de interesse deste trabalho. Este capítulo apresenta princípios, características básicas de funcionamento assim como o estado da arte das CSOs.

2.1. Espectro solar.

A energia contida nos fótons que chegam à Terra em forma de radiação solar é a matéria prima para a geração de energia a partir de painéis solares fotovoltaicos. Segundo Leonardo Paterno [14], o planeta Terra recebe ao redor de 120 000 TW de energia do Sol, sendo que esse valor supera, aproximadamente, em 104 vezes a demanda da energia do mundo [14]. A energia do Sol se propaga até a Terra através de ondas eletromagnéticas em diferentes comprimentos de onda que abrangem desde o ultravioleta até o infravermelho, passando pela faixa de da luz visível de 400 até 750 nm, (Fig. 8).

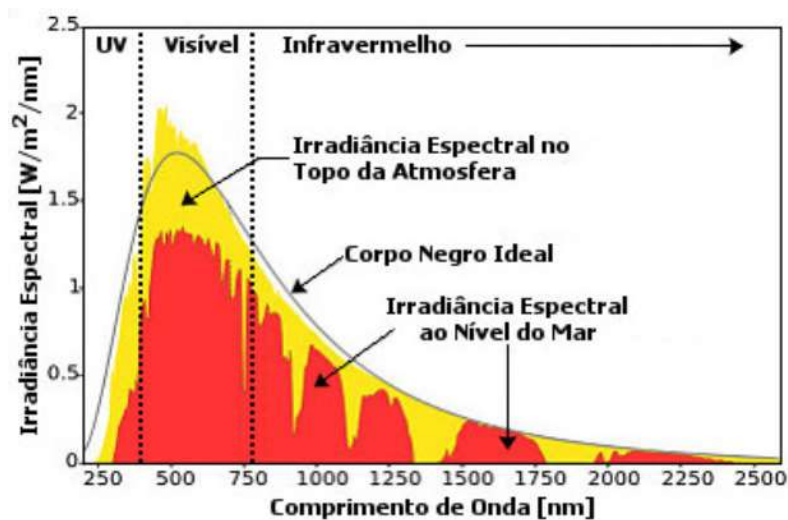


Figura 8. Espectro solar ou Irradiância Espectral ($W/m^2/nm$) segundo padrões AM 0 e AM1.5.

Fonte: Adaptado do site: GeiDesign 2022.

A Figura 8 mostra a irradiância espectral expressa em potência por área por comprimento de onda ($W/m^2/nm$). Os espectros solares são referenciados

pelos termos AM0, AM1.0 e AM1.5 (AM do inglês Air Mass), segundo normas da American Society for Testing and Materials (ASTM). O termo AM0 é utilizado para os cálculos da irradiância espectral no topo da atmosfera, para estudos em satélites. No caso dos termos AM1.0 e AM1.5, eles são utilizados para os cálculos em aplicações terrestres. Atualmente utiliza-se o espectro AM1.5 como padrão estabelecido para realizar a caracterização dos dispositivos fotovoltaicos [42]. Como pode-se observar na Figura 9 os cálculos dos espectros para cada um dos termos consideram variáveis geográficas e atmosféricas, como o ângulo de incidência dos raios do sol e a densidade do ar [14, 42].

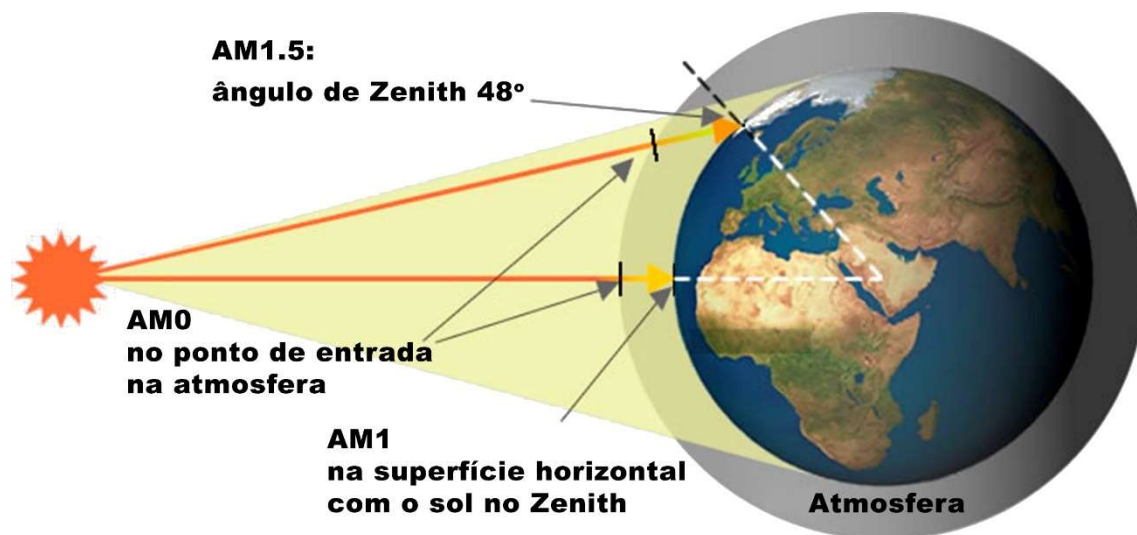


Figura 9. Formas de incidência da radiação solar na Terra, termos e condições para os cálculos do espectro solar

Fonte: greenrhinoenergy 2022.

2.2. Efeito fotovoltaico.

Em 1839 ocorreu a primeira manifestação sobre a existência de uma tensão resultante em um dos eletrodos submersos numa solução eletrolítica sob incidência da luz. Segundo relatos do cientista e descobridor Becquerel, um dos eletrodos era de platina coberto com um filme fino de cloreto de prata, entretanto, não se têm informações específicas do segundo eletrodo. Após a imersão dos eletrodos, o eletrodo contendo o cloreto de prata foi iluminado, obtendo-se uma corrente elétrica resultante. O cientista concluiu que o

resultado não foi obtido pelo aquecimento. e sim, pelo produto de uma reação química no eletrodo [15, 43-46]. Portanto, define-se como efeito fotovoltaico a geração de uma tensão resultante entre dois eletrodos separados por um eletrólito ou substância quando são iluminados assimetricamente. Graças à descoberta, iniciaram-se inúmeras pesquisas que culminaram no desenvolvimento de células solares fotovoltaicas [43-46].

As células solares podem ser classificadas em dois grandes grupos: células solares inorgânicas e células solares orgânicas.

As CSOs fazem parte da terceira geração, sendo que as células da primeira geração são as de silício (Si), cuja eficiência de conversão pode variar de 15 % até 26 % [47, 48] em painéis com áreas de 1x1,5 m². Apesar dos processos para a obtenção do Si monocristalino serem mais caros, os valores de eficiência alcançados e a durabilidade destes dispositivos, que é estimada em 25 anos, garantem que as células solares de Si sejam responsáveis por cerca de 90 % do mercado [49, 50]. A segunda geração de células solares ou células solares de filmes finos (de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), telureto de cádmio (CdTe), disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS)) também utiliza materiais inorgânicos, como as da primeira geração, com quantidades muito menores de materiais, mas, valores de eficiência mais baixos (comparativamente às CS de silício monocristalino). A segunda geração de CS possibilitou processos de fabricação mais baratos e o uso de materiais e técnicas novas que levaram à produção de dispositivos com maior área útil. Tais características colocam a segunda geração como possíveis candidatos para diminuir o custo da energia fotovoltaica [51, 52]. Por fim, as células solares de terceira geração possuem como características principais a possibilidade de ser fabricada sobre substratos flexíveis, semitransparência, baixo peso, custo potencialmente mais baixo de produção do que as gerações anteriores, utilização de polímeros e outros materiais orgânicos, polímeros sensibilizados por corantes, perovskitas e sistemas híbridos orgânico-inorgânico. No entanto, a degradação é o principal fator que limita o uso extensivo deste tipo de CS [53-57]. Apesar de limitações tecnológicas e comerciais, a empresa brasileira Sunew destaca-se como uma empresa pioneira mundialmente na utilização comercial de CSOs.

2.3. Princípio de funcionamento das células orgânicas.

As células solares são dispositivos fotovoltaicos que geram energia elétrica a partir da absorção da radiação solar. Em sua forma mais simples, elas são formadas por uma lâmina de material semiconductor com uma junção p-n próxima à superfície voltada para o sol, com contatos na parte superior e inferior da lâmina, conforme mostrado na Figura 10. Estes apresentam funções de trabalho diferentes e são feitos de materiais condutores [14].

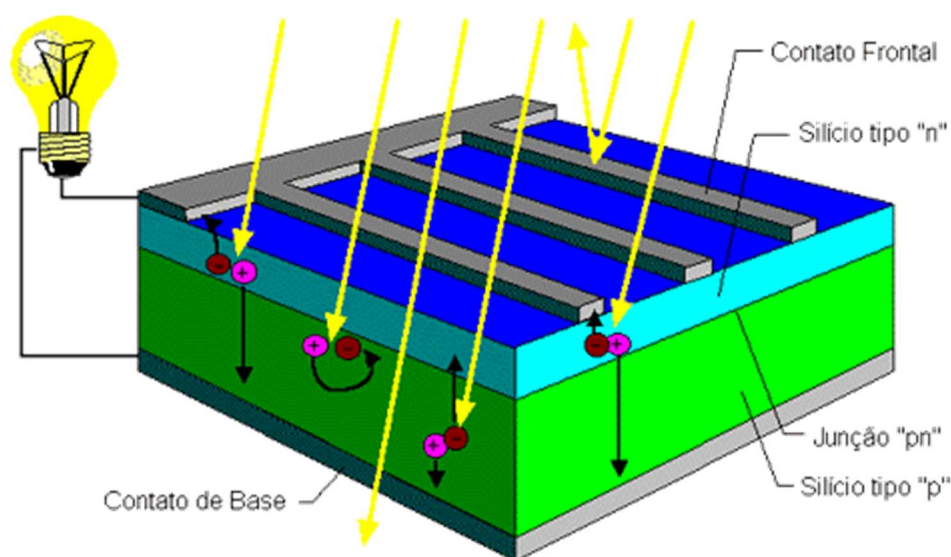


Figura 10. Célula solar fotovoltaica.

Fonte: Cresesb 2022.

A camada absorvedora ou ativa é formada geralmente de silício monocristalino. Na sua versão orgânica, a camada ativa deve utilizar materiais semicondutores orgânicos com alta capacidade de absorver fótons do espectro solar. Um material absorvedor da energia solar deve apresentar uma energia de banda proibida (E_{gap}) que coincida com o espectro solar.

O E_{gap} é de grande importância para a seleção do material absorvedor, porque apenas os comprimentos de onda com energias superiores a ele serão absorvidos. Quanto menor for o valor do E_{gap} , maior será a energia absorvida. Por exemplo, o silício e o arseneto de gálio (GaAs) apresentam um E_{gap} de 1,1 eV e 1,42 eV, respectivamente. Assim, tais materiais absorvem entre 70 e 77 % da radiação solar incidente [58-60]. Os fótons com energia maior que o E_{gap} do material absorvedor serão absorvidos. No processo de absorção da

radiação solar, pares elétron-lacuna serão gerados ao longo de todo o semiconductor. Os portadores de carga que forem gerados dentro da região de depleção da junção p-n ou próximos dela, serão separados na junção p-n formada na interface entre os semicondutores. Devido ao aumento de portadores em cada região de dopagem, gerados em função da absorção da radiação solar eletrônica de cada região, gera-se espontaneamente um potencial elétrico V_{bi} (*built-in voltage*) suficientemente intenso para separar os portadores de carga ou par elétron-lacuna em suas formas independentes [58-61].

2.4. Parâmetros e curvas características.

Determinar e conhecer a influência dos parâmetros das células solares no seu desempenho elétrico é crucial para aperfeiçoar os processos de desenvolvimento e fabricação destes dispositivos. Parâmetros, como potência elétrica por área (P_{out} dada em W/cm^2), tensão de circuito aberto (V_{oc} dada em V), densidade de corrente de circuito aberto (J_{sc} dada em mA/cm^2), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão energética (η) são determinados utilizando a curva característica de (J-V) (Figura 11) e o circuito equivalente (Figura 12) de uma célula solar fotovoltaica [14, 62, 63].

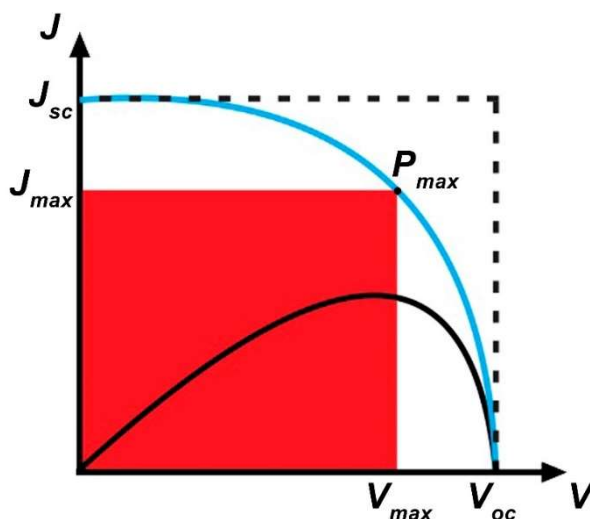


Figura 11. Curva característica de densidade de corrente-tensão (J vs V) de uma célula solar fotovoltaica sob iluminação.

Para a extração dos parâmetros anteriormente citados, foi equiparado utilizar uma potência da luz incidente de 100 mW/cm^2 , determinada pela Equação 1 e submeter o dispositivo a ser testado sobre condições constantes

de radiação solar conforme um espectro AM1.5 e temperatura constante de 25 °C.

$$P_{in} = \int_{\lambda} \frac{hc}{\lambda} \phi_0(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

Onde, λ é o comprimento de onda da luz incidente, h constante de Planck $4,14 * 10^{-15}$ eV·s, $\phi_0(\lambda)$ é o fluxo de fótons antes de incidir em $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ por $\Delta\lambda$.

A tensão de circuito aberto (V_{oc}), é a tensão gerada entre os eletrodos (ânodo e cátodo) da célula sob iluminação, com resistência infinita (condição de circuito aberto). A densidade de corrente de curto-circuito será obtida quando os eletrodos estiverem conectados a uma carga de resistência zero e vai ser diretamente proporcional à intensidade da luz incidente [14, 62, 63].

Para calcular a corrente resultante que flui pela célula solar após ser conectada a carga, é preciso conhecer a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) e a densidade de corrente no escuro (J_{esc}). Assim, a diferença entre estas duas medidas resultarão na corrente resultante. Porém, como as células solares estão constituídas por uma junção p-n ou junção de dois materiais, um com caráter doador e outro aceitador, sem iluminação (mantendo-o no escuro) podemos tratá-las como diodos. A equação 2 apresenta a densidade de corrente no escuro para o diodo ideal [14].

$$J_{esc}(V) = J_0(e^{qV/k_bT} - 1) \quad (2)$$

Onde J_0 é a densidade de corrente a zero Kelvin, q é a carga do elétron $1,6 \times 10^{-19}$ C. V é a tensão entre os terminais da célula (ânodo e cátodo), k_B é a constante de Boltzmann $8,7 \times 10^{-5}$ eV/K e T é a temperatura absoluta.

Como a corrente resultante (J) é a sobreposição da densidade de corrente de curto-circuito com a densidade de corrente no escuro, esta será dada pela Equação 3 [14].

$$J = J_{sc} - J_0(e^{qV/k_bT} - 1) \quad (3)$$

A tensão ou potencial de circuito aberto V_{oc} será determinada sob a condição de $J = 0$. Isto significa que não existe nenhuma corrente circulando pela célula (Equação 4) [14].

$$V_{oc} = \frac{k_B \cdot T}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (4)$$

A densidade de potência (P_{out}), representada pela área vermelha da Figura 2.4 é dada pelo produto entre a densidade de corrente (J), expressa em ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) e a tensão (V) expressa em (V) conforme mostra a Equação 5 [14].

$$P_{out} = J \cdot V \quad (5)$$

Densidade máxima de potência (P_{max}) é dada pela equação 6 [14]:

$$P_{max} = J_{max} \cdot V_{max} \quad (6)$$

A eficiência (η) é dada pela relação entre a potência (P_{max}) e a potência de incidência (P_{in}) conforme Equação 7 [14].

$$\eta = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{P_{in}} \quad (7)$$

O fator de forma ou fator de preenchimento FF (*Fill Factor*) é um termo introduzido para se medir o quanto uma célula real se aproxima de uma célula ideal e é dada pela relação entre a potência máxima e o produto de J_{sc} com V_{oc} conforme mostra a Equação 8 [14].

$$FF = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (8)$$

O FF sempre vai ser igual ou menor 1. Como nem toda a energia que incide sobre a célula é convertida em energia elétrica, a eficiência global pode ser expressa em função do FF conforme mostra a Equação 9 [14]:

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

A eficiência quântica externa (EQE, *External Quantum Efficiency*) e interna (IQE, *Internal Quantum Efficiency*) são outros parâmetros importantes

que devem ser considerados na análise do desempenho da célula. A eficiência quântica mede a quantidade de elétrons que são gerados por cada fóton incidente por comprimento de onda, aptos para realizar trabalho. O IPCE (*Incident Photon to Current Efficiency*), também conhecida como EQE, representa a quantidade de elétrons coletados nos terminais da célula em curto-circuito dividido pelo número de fótons incidente conforme mostra a Equação 10 [14]:

$$IPCE = \frac{1240 \cdot I_{sc}}{\lambda \cdot P_{in}} \quad (10)$$

A Figura 2.5 apresenta o circuito equivalente de uma célula solar, formado por uma fonte de corrente (J_{sc}), um diodo que representa a corrente no escuro (J_{esc}), duas resistências sendo que uma está em série (R_s), e a outra, em paralelo R_p . A R_s representa o comportamento condutor da célula. Por outro lado, a R_p representa a corrente de fuga do dispositivo. Para células solares ideais, os valores de R_s e R_p são 0 e ∞ , respectivamente. Analisando-se o circuito equivalente e utilizando os valores das resistências da Equação 3, a corrente resultante pode ser rescrita conforme Equação 11 [14, 63].

$$J = J_{sc} - J_0 \left(e^{q(V + JAR_s / k_B T)} - 1 \right) - \frac{V + JAR_s}{R_p} \quad (11)$$

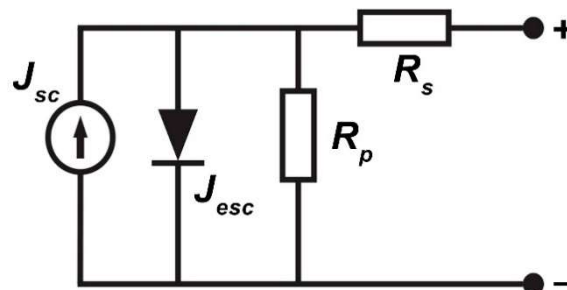


Figura 12. Circuito equivalente de uma célula solar.

2.5. Células solares orgânica (CSOs).

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos, também conhecidos como células solares orgânicas (*Organic Solar Cells*), utilizam semicondutores orgânicos ou polímeros conjugados como camada ativa, que podem estar organizados de maneiras diferentes conforme mostra a Figura 13 [64]. Como o transporte de elétron ocorre de polímeros do tipo-p (condutora de lacunas) para compostos do tipo-n (condutora de elétrons), estes materiais também são denominados como doadores (D) e aceptadores (A) de elétrons, respectivamente, em estruturas bicamadas e heterojunções que serão abordadas a seguir [64]. Existem, basicamente, três tipos de estruturas na fabricação destes dispositivos (Figura 13) que, desde a década de 1980, foram evoluindo e, pela primeira vez, foi apresentada uma CSO com eficiência menor que 0,1 % com estrutura de monocamada conforme mostra a Figura 13 (a). Tais dispositivos possuem uma baixa eficiência devido à elevada taxa de recombinação dos pares elétrons lacunas na camada ativa [65]. O item (b) ilustra a estrutura de bicamada, em que dois semicondutores com eletro-afinidades diferentes, que podem ser tanto polímeros conjugados quanto pequenas moléculas, são depositados um sobre o outro. Tang [66] reportou a primeira CSO com estrutura de bicamada cuja camada ativa era composta por um derivado de perilenotetracarboxílico (PV) e ftalocianina de cobre (CuPc), sendo que o dispositivo apresentou uma eficiência de 1 %. As estruturas em bicamadas apresentam maiores eficiências em relação às células monocamadas devido à diferença entre as eletro-afinidades dos dois materiais que facilitam a transferência de cargas e ainda, a separação do par elétron-lacuna [67]. Por último (c) apresenta uma variante que foi introduzida em meados dos anos 2000, denominada de heterojunção em volume (BHJ). Nesta estrutura, dois materiais, (sendo que combinações envolvendo polímeros conjugados e fulerenos foram as mais estudadas na literatura) são misturados com ajuda de um solvente, e depositados entre os eletrodos. Este tipo de estrutura levou ao desenvolvimento de dispositivos com eficiências de 13% e com FF perto de 80 %. A melhora do desempenho elétrico foi devido ao grande aumento da área de interface formada entre os compostos doadores e aceptadores [68-70].

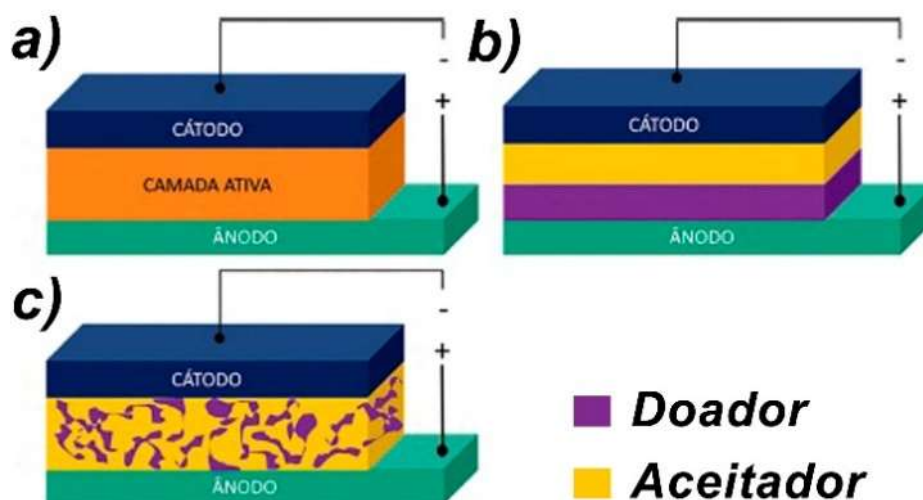


Figura 13. Estrutura de camadas ativas das CSOs: a) monocamada, b) bicamada e c) heterojunção (BHJ, do inglês bulk heterojunction).

Fonte: [62].

Além da camada ativa e dos eletrodos, a CSO pode conter camadas que facilitam a dissociação do éxciton [71] e o transporte das cargas livres na célula. Estas camadas são denominadas de buffers e são responsáveis por melhorar o transporte de cargas e, assim, leva ao aumento da eficiência das células. Estas camadas são depositadas entre os eletrodos e a camada ativa. A camada depositada entre o ânodo e a camada ativa, chama-se camada transportadora de lacunas ou buracos (HTL, do inglês *Hole Transport Layer*). E a outra camada que pode ser depositada entre a camada ativa e o cátodo, chama-se camada transportadora de elétrons (ETL, do inglês *Electron Transport Layer*) [54, 72, 73].

2.5.1. Geração de cargas.

Os polímeros conjugados são caracterizados por apresentar ligações duplas e simples alternadas entre átomos de carbonos adjacentes ao longo de sua cadeia principal. A separação entre HOMO e LUMO, diferença nos comprimentos das ligações simples e duplas e interação entre os orbitais p_z fazem com que estes materiais apresentem características semicondutoras [74,

75]. Após submeter os polímeros conjugados à dopagem, estes materiais apresentam um aumento na condutividade elétrica até níveis comparáveis a de metais [76].

Quando um fóton incide sobre a interface A-D da camada ativa, este é absorvido quando a sua energia é igual ou superior ao band gap do polímero conjugado. Assim, o elétron é excitado da BV (HOMO) para a BC (LUMO), deixando atrás uma lacuna conforme mostra a Figura 14 com a formação de um estado excitado denominado de éxciton. Os éxcitons são comumente aplicados em semicondutores inorgânicos e, atualmente, muito estudados em materiais orgânicos, e são definidos como pares elétrons-lacunas que sofrem a ação da atração de Coulomb [67]. Após a geração do éxciton, duas situações distintas podem ocorrer: dissociação e recombinação das cargas. Para a geração de corrente, estes éxcitons formados devem ser dissociados [67]. No caso de dispositivos com estrutura de monocamada, este fenômeno ocorre na interface entre o polímero e o metal, onde o campo elétrico é maior ou em defeitos que atuam como armadilhas de cargas (indesejado) [67]. Em estruturas bicamadas e heterojunções, a dissociação ocorre na interface aceitador-doador devido à diferença nos níveis de energias entre estes materiais (Figura 14). Por outro lado, a recombinação leva à perda das cargas foto-geradas devido aos defeitos internos do material (envolve estados de energias no interior da banda proibida) ou então, pelo decaimento radiativo do elétron (transição entre as bandas de energias que leva à fotoluminescência) [67]. Vale ressaltar que a dissociação do éxciton não garante que o elétron seja capturado pelo cátodo e, por consequência, gere eletricidade. Isso pode acontecer pela presença de lacunas, que funcionam como armadilhas, e podem se recombinar com os elétrons ao longo do percurso até o eletrodo [56, 67].

O elétron alcança o estado de excitação sempre que este esteja no HOMO do polímero conjugado e seja atingido por um fóton. Sempre que a energia absorvida pelo elétron seja igual ou maior ao gap do polímero conjugado, o elétron (e^-) salta do HOMO para o LUMO. Deixando uma lacuna ou buraco (h^+) no HOMO, onde o elétron estava. Esta dupla de elétron e lacuna, conhecida também como par elétron-lacuna encontra-se fortemente

ligados por forças de Coulomb. Após a criação do par elétron-lacuna ou chamado também de éxciton, pode acontecer duas situações distintas: uma, dissociação e a outra de recombinação. A recombinação acontece quando o elétron que pulou para a região LUMO retorna para o HOMO sem antes ter dissociado do éxciton. Quando o elétron que está no LUMO se converte em uma carga livre após a quebra da ligação do par elétron-buraco, estamos em presença da dissociação. A quebra acontece segundo a estrutura da camada ativa, produto da diferença dos níveis energéticos entre eletrodos e camada ativa do tipo monocamada e pela diferença dos níveis energéticos entre o material doador e aceitador no caso de dispositivos com bicamada e BHJ, na camada ativa. ilustrado na Figura 14. Vale ressaltar que a dissociação do éxciton não garante que o elétron seja capturado pelo cátodo e, por consequência, gere eletricidade. Isso pode acontecer pela presença de lacunas, que funcionam como armadilhas, e podem se recombinar com os elétrons ao longo do percurso até o eletrodo [56, 67].

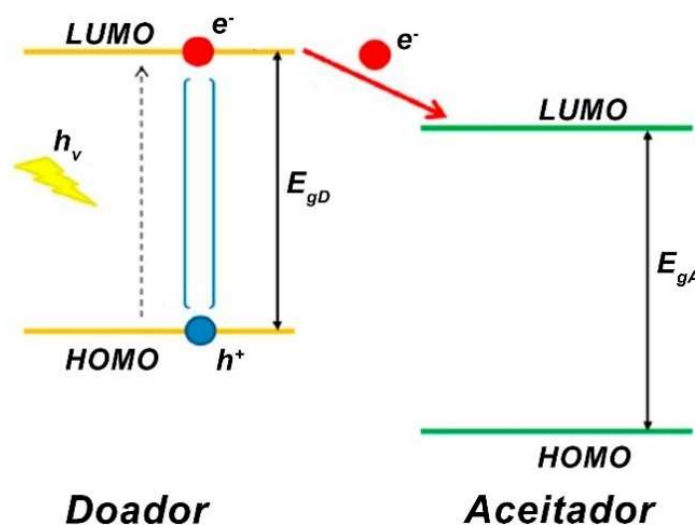


Figura 14. Representação dos níveis de energia do material doador e aceitador com a geração do par elétron-lacuna.

Fonte: [60].

2.6. Materiais orgânicos estudados na literatura.

Existem uma ampla variedade de polímeros orgânicos que são utilizados na fabricação de dispositivos como, OLEDs, OTFTs e CSOs [12], A

comunidade científica atualmente está concentrada na descoberta de novos polímeros com menor E_{gap} ($< 1,6$ eV), chamados de *low band gap materials* [57]. Atualmente, atingiram-se valores de eficiência de 22 % para materiais novos, por exemplo, de perovskita. Estes dispositivos são chamados de PSC (do inglês Perovskita Solar Cell) [12, 48, 77] mas não serão considerados neste trabalho. A Figura 15 e 16 apresenta alguns dos polímeros e pequenas moléculas utilizados na fabricação de dispositivos orgânicos.

Embora existam CSOs com eficiências promissoras, este trabalho tem como principal objetivo estudar filmes finos de PEDOT:PSS e P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substrato de vidro, por meio das técnicas de *spin e blade coating*. Como camada ativa será utilizado o P3HT regiorregular (como material doador) e o PC₆₁BM (como material aceitador) na configuração BHJ. A Tabela 1 apresenta valores típicos encontrados na literatura com relação à eficiência, FF, V_{oc} , J_{sc} e E_{gap} de alguns materiais utilizados no desenvolvimento de CSOs.

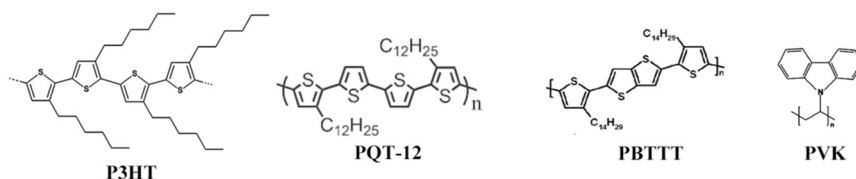
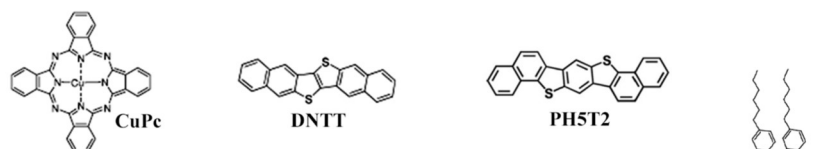
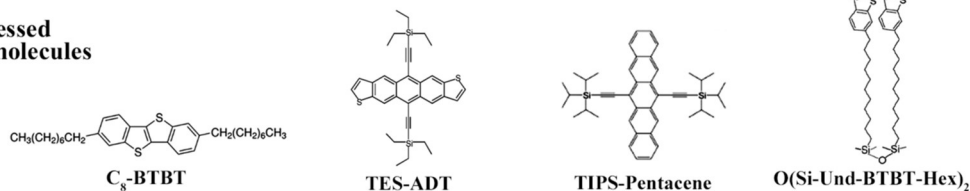
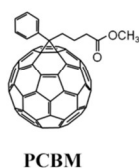
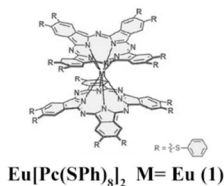
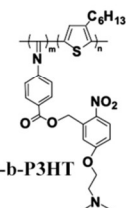
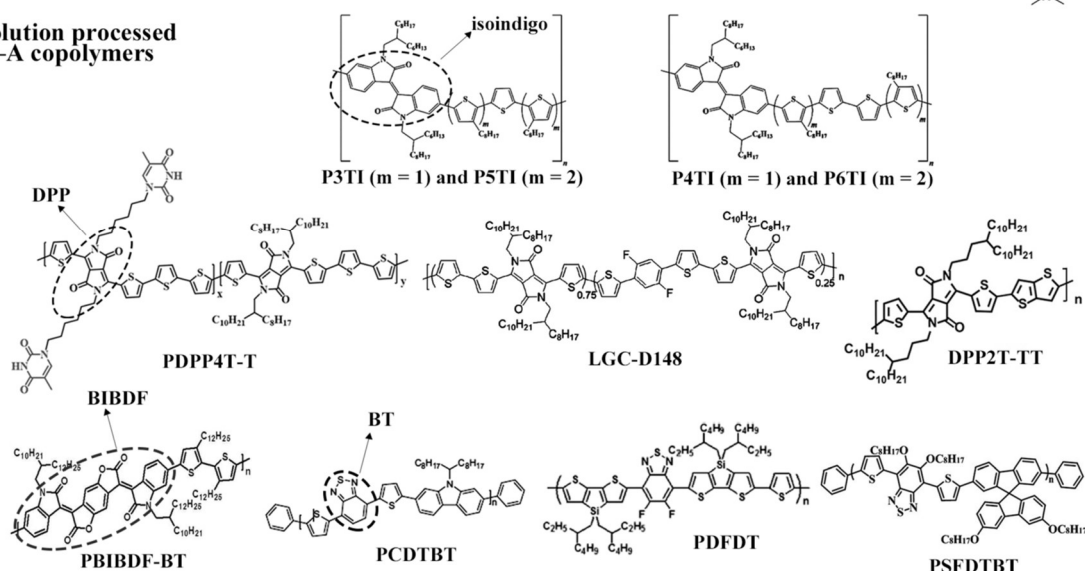
**Solution-processed
p-type polymers**

**Evaporated p-type
small molecules**

**Solution-processed
p-type small molecules**

**Solution-processed
n-type small molecule**

**Solution-processed
ambipolar small molecule**

**Solution-processed
p-type block copolymer**

**Solution processed
D-A copolymers**


Figura 15. Estruturas químicas de semicondutores orgânicos, na ordem: polímeros tipo p processados por solução, pequenas moléculas processadas por evaporação, pequenas moléculas tipo p processadas por solução, pequenas moléculas tipo n processadas por solução e compostos poliméricos tipo D-A processados por solução

Fonte: [12]

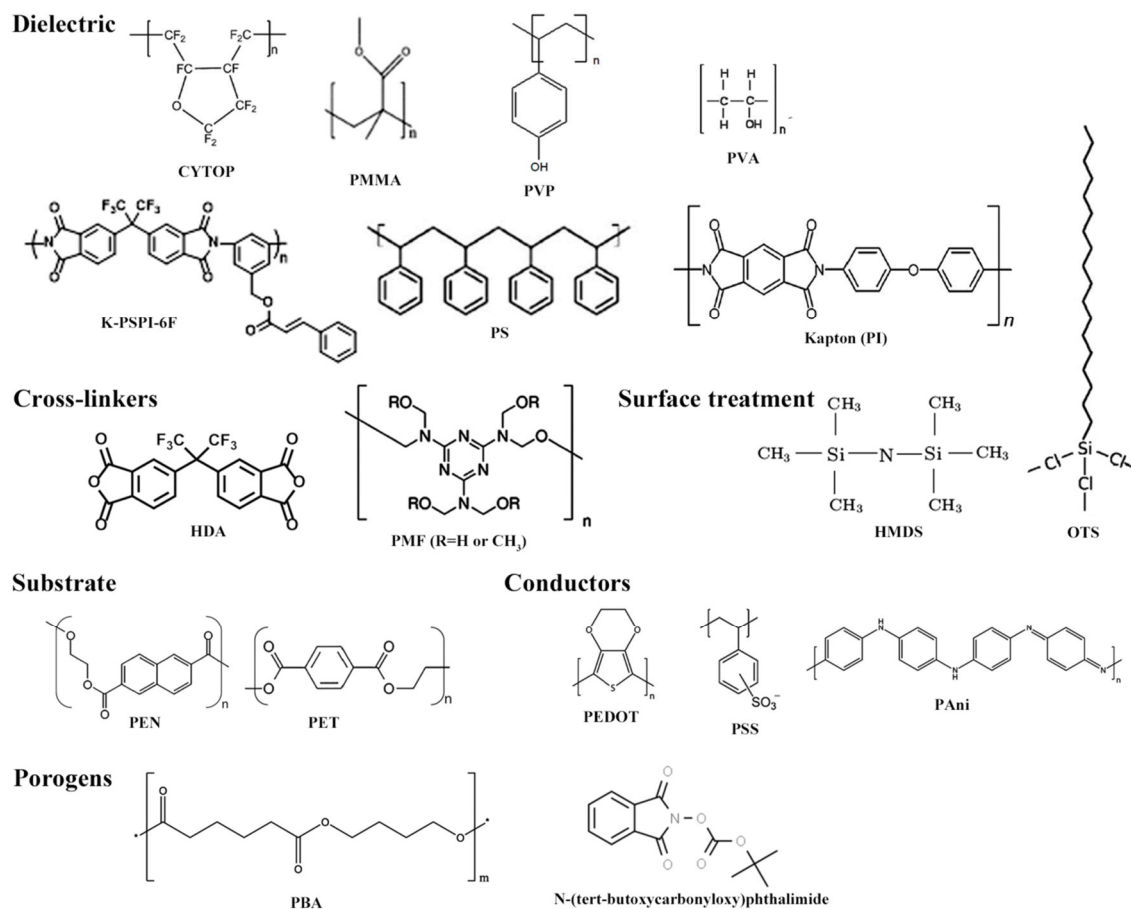


Figura 16. Estruturas químicas de moléculas orgânicas, na ordem: dielétricos, reticulantes, substratos e polímeros porogênicos.

Fonte: [12].

Tabela 1. Materiais orgânicos absorvedores e parâmetros fotovoltaicos.

Material	E_{gap} (eV)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)
CuPe	3,1	450	2,3	0,65	0,95
MDMO-PPV	2,3	820	5,25	0,61	2,5
P3HT	2	610	11,1	0,66	5
NP7	1,95	990	9,7	0,57	5,5
BisDMO-PFTDBT	1,9	1000	9,1	0,51	4,5
HXS-1	1,95	810	9,6	0,69	5,4
CDTBT	1,8	900	12,1	0,69	6,8
PDTSPBT	1,76	880	12,2	0,68	7,3

Fonte: Adaptado de [1]

No capítulo seguinte serão descritos os processos de fabricação, os materiais e as técnicas e dispositivos de testes utilizados neste trabalho.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados temas, como, seleção dos materiais, técnicas limpeza, técnicas deposição de filmes finos, estudo óptico, morfológico e estrutural dos filmes orgânicos. Será apresentada uma descrição detalhada do processo de fabricação de CSO tanto pela técnica de *spin coating* quanto pela técnica de *blade coating*. Processos de fotogração do ITO e de deposição do alumínio por evaporação térmica a vácuo também serão descritos. Tais abordagens servirão para conhecer os processos de fabricação por deposição de filmes finos orgânicos.

3.1. Estrutura do dispositivo em estudo.

A CSO em estudo é separada em seis partes, as quais estão enumeradas e serão descritas a seguir:

1. Substrato. Lâmina de vidro de 1x1 polegada.
2. Ânodo. Eletrodo de óxido de estanho e índio. (ITO).
3. Camada transportadora de lacunas. PEDOT:PSS
4. Camada ativa. Formada pela mistura de P3HT:PC₆₁BM (1;1) depositados por meio do solvente 1,2-diclorobenzeno.
5. Cátodo. Eletrodo formado por um filme fino de alumínio.
6. Encapsulamento. Lâmina de vidro de 15x15 mm

Cada uma das partes enumeradas acima estão presentes na Figura 17.

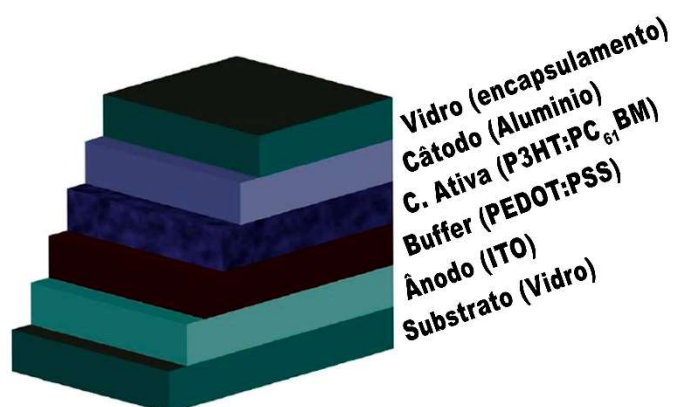


Figura 17. Arquitetura da CSO. Fonte: Autoria própria.

Fonte: Autoria própria.

A seleção dos materiais utilizados foi baseada na literatura e na grande quantidade de dados que existem sobre estes materiais. A camada ativa mais utilizada na última década é a mistura de P3HT com PC₆₁BM [78-80]. Estes materiais estão disponíveis no GEM e serão utilizados como ponto de partida para a fabricação de filmes finos por *sping coating*. Para efeito de comparação, os mesmos materiais serão utilizados para a fabricação de filmes finos pela técnica de *blade coating*.

3.2. Polímeros e solventes

Para a formação da camada transportadora de lacunas foi utilizado o PEDOT:PSS da Sigma-Aldrich, disperso em água contendo 1,3 % em massa (grau condutivo), cuja estrutura está apresentada na Figura 18.

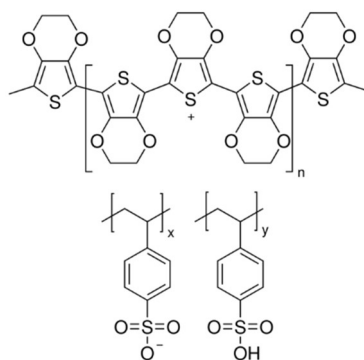


Figura 18. Estrutura química do PEDOT:PSS.

Fonte: *Sigma Aldrich*, (2021)

A camada ativa consiste em uma mistura de P3HT regiorregular (Sigma-Aldrich, mobilidade de carga de 10^{-4} - 10^{-1} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, peso molecular $M_n = 50,000$ - $100,000$ e nível de pureza $>99\%$), que é um polímero do tipo-p (Figura 19), com PC₆₁BM, que é uma pequena molécula semicondutora do tipo-n da família dos fulerenos (Figura 20). Os compostos foram misturados e dissolvidos em 1,2 – diclorobenzeno (Sigma-Aldrich, HPLC, 99 %) para preparação da solução e posterior deposição para a formação de filmes.

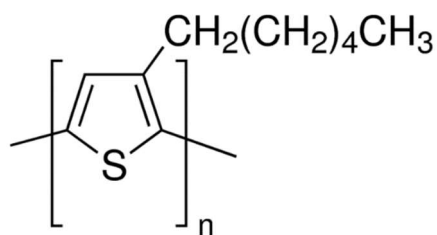


Figura 19. Estrutura química do P3HT.

Fonte: *Sigma Aldrich*, (2022)

Misturada com o P3HT e dissolvida em 1,2 diclorobenzeno, utilizou-se a pequena molécula semicondutora tipo n, família dos fulerenos, PC₆₁BM (mobilidade na ordem de 0.21 cm²/Vs. Nível de pureza > 99 %, peso molecular M_n = 910,88 g/mol).

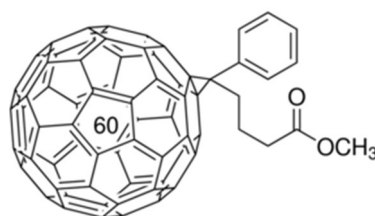


Figura 20. Estrutura química da pequena molécula PC₆₁BM.

Fonte: *Sigma Aldrich*, (2022)

O solvente utilizado para a formulação da camada ativa, foi, 1,2-diclorobenzeno (*Sigma-Aldrich*, HPLC, 99 %) cuja estrutura química está demonstrada na Figura 21.

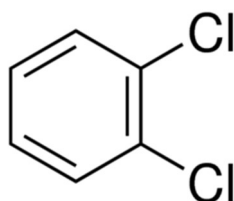


Figura 21. Estrutura química do solvente orgânico DCB.

Fonte: *Sigma Aldrich*, (2021).

3.3 Substrato, ânodo, cátodo e encapsulamento.

As deposições dos filmes orgânicos para estudos ópticos, morfológicos e estruturais foram feitas sobre um substrato de vidro. Por outro lado, caso a fabricação de dispositivos seja um objetivo a realizar a fabricação pode ser tanto em substrato de vidro com dimensões de 1x1 polegada como em substratos flexíveis contendo uma fina camada condutora e transparente de ITO (Delta Technologies, inc, com resistência de folha de 30 – 60 ohms/sq) cuja função é de ânodo.

O cátodo é formado por uma camada fina (100 a 200nm) de alumínio (Al) com 99,9 % de pureza, resistividade de 2.6548 $\mu\Omega\text{-cm}$ e densidade de 2.7g/mL a 25 °C (lit.).

Para o encapsulamento podem ser utilizadas lâminas de vidro para microscopia com dimensões de 15 x 15 mm e espessura de 1 a 1.2 mm.

3.4 Reagentes para a limpeza padrão.

Tanto a Acetona (Figura 22a), quanto o Isopropanol (IPA) (Figura 22b) foram utilizadas conforme fornecido pela Química Moderna (grau analítico e pureza acima de 99,5 %). A acetona foi utilizada tanto na limpeza dos substratos de vidro, como na limpeza de equipamentos e ferramentas de trabalho. É válido ressaltar que o IPA, além de ser utilizado nos processos de limpeza mencionados, também foi utilizado para dispersar o PEDOT:PSS (descrição na seção 3.4).

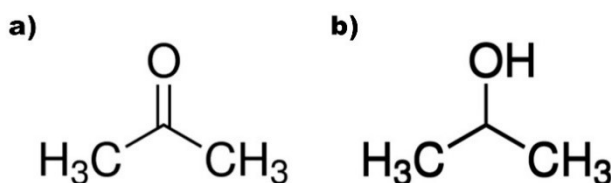


Figura 22. Estrutura química dos reagentes analíticos; a) acetona e b) isopropanol.

Fonte: *Sigma Aldrich*, (2021).

3.5 Preparação das soluções

As soluções para a deposição de filmes finos da camada ativa por via úmida serão formuladas e manuseadas exclusivamente no interior da câmara

de luvas (em inglês, *glove box*) em ambiente controlado de N₂, instalada na Laboratório do GEM no Laboratório de Microeletrônica da EPUSP, na sala C2-57 do prédio da Elétrica.

Nesta etapa foram preparadas duas soluções (1 mL cada) com concentrações distintas de P3HT:PC₆₁BM (1:1) em DCB, sendo uma de 26 mg/mL, e outra de 31 mg/mL. A massa dos compostos para a produção de 1 mL de solução cada foi medida em uma balança digital BL-320H SHIMADZU Corporation Japan. As soluções resultantes foram aquecidas por 24h à temperatura constante de 60 °C em uma chapa de aquecimento (IKA -MAG HS 7) com agitação contínua, utilizando-se barras magnéticas. Em seguida, as soluções foram filtradas (filtros de PTFE hidrofóbico 0,45 µm fornecidos pela Analítica) para, posteriormente, serem depositadas sobre o substrato, tanto por *spin coating* quanto por *blade coating*.

O PEDOT:PSS é fornecido pelo fabricante disperso em água conforme, descrito na seção 3.2. Por ser disperso em água, este material será processado em condições ambientes e, somente após a formação do filme, as lâminas contendo os filmes de PEDOT:PSS serão introduzidas na *glove box*, após sua secagem. Esta dispersão será utilizada para a deposição por *spin coating* (os motivos serão descritos no capítulo Discussão de Resultados). Por outro lado, para o processo de deposição por *blade coating*, o PEDOT: PSS foi dissolvido em Isopropanol (IPA) (1:3).

3.6 Processo de fabricação

Nesta seção e subseções serão descritos os processos que foram realizados para a deposição dos filmes finos estudados e a descrição dos processos de fabricação de CSO que serão de utilidade para fabricações futuras utilizando ambas as técnicas de interesse neste trabalho.

3.6.1 Definição do ânodo

A definição dos ânodos (4 eletrodos de ITO por amostra, para formar 4 dispositivos por lâmina), é feita pelo processo de fotolitografia e decapagem úmida dentro da Sala Limpa do LME-EPUSP.

Para a definição dos contatos de ITO realiza-se a fotogração da geometria desejada utilizando o fotoresiste positivo AZ1518 diluído em AZ1500 Thinner na proporção 4:1 mL utilizando o *spinner* modelo P-6000 Spin coater, da Specialty Coating Systems Inc., da sala limpa do LME-EPUSP a 3000 rpm / 30 segundos, O filme de fotoresiste resultante tem cerca de $\sim 1,2 \mu\text{m}$ de espessura. O ITO que ficou exposto foi removido em uma solução de zinco e HCl. A figura 23 apresenta a configuração dos contatos gravados no filme de ITO, delimitando as 4 CSO a serem fabricadas na lâmina.

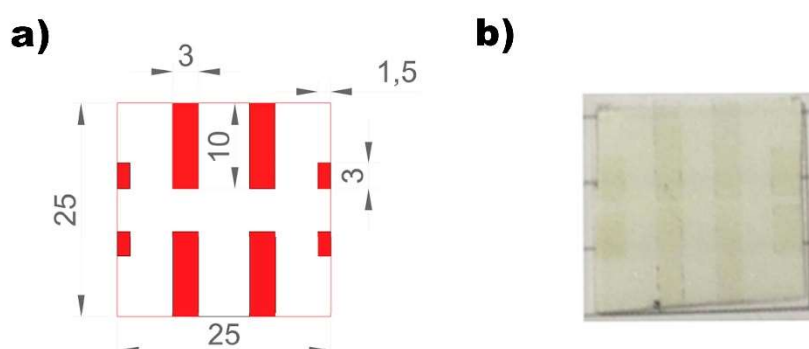


Figura 23. a) Desenho da máscara utilizada para a definição dos eletrodos de ITO. As cotas são valores em mm b) fotografia do substrato de vidro com os eletrodos de ITO, após a definição dos contatos.

3.6.2 Limpeza padrão

Inicialmente, os substratos são selecionados, que podem ser tanto vidro para estudo dos filmes quanto vidro-ITO para fabricação de dispositivos. Todas as amostras são identificadas segundo a seguinte convenção: VE-#, VI-#, B-#, S-# onde VE, VI, B e S são abreviações de vidro de estudo, vidro/ITO, *Blade* e *Spin* respectivamente, e # representa o número da amostra, identificando o substrato e a técnica utilizada para a deposição do filme. Na sequência, as placas de petri são nomeadas e divididas em compartimentos para evitar a mistura e possíveis danos aos filmes durante o transporte, conforme mostra a Figura 24.

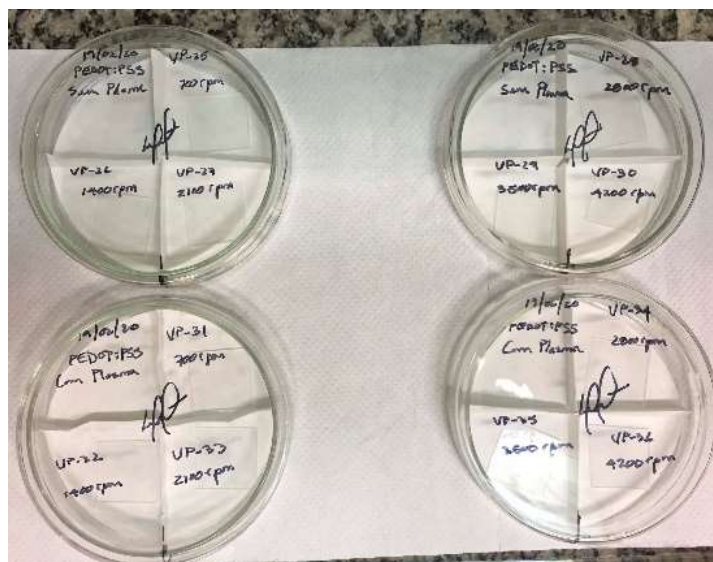


Figura 24. Placas de petri prontas para armazenar as amostras após limpeza padrão

O processo de limpeza padrão é dividido em três etapas. Na primeira etapa, as amostras são posicionadas em uma porta amostra, mergulhadas em uma solução contendo 20 ml de detergente neutro Extran MA 02 e 130 mL de água DI e colocadas em banho ultrassônico durante 10 minutos. A segunda e a terceira etapas envolvem a fervura das amostras em acetona e em IPA, por 10 min cada. Vale destacar que entre cada etapa é realizado um enxague das amostras com DI e na sequência, secagem com jato de N_2 . Uma vez finalizado o processo de limpeza padrão, os substratos são colocados nas placas de petri anteriormente mencionadas e seladas para evitar a contaminação por contato e por partículas presentes no ambiente.

3.6.3 Deposição por *spin coating*.

Os materiais orgânicos são depositados pela técnica de centrifugação tanto fora quanto dentro da *glove box*, utilizando-se os *spinners* P-6000 *Spin coater*, (Specialty Coating Systems Inc.) fora da *glove box* e o *spinner* WS-650SZ-6NPP/LITE/OND (Laurell Technologies Corporation) dentro da *glove box*. As dispersões de PEDOT:PSS, foram depositadas sobre substratos de vidro e de vidro-ITO em diferentes condições: i) com realização da limpeza padrão; ii) sem e iii) com filtragem e; iv) sem e v) com tratamento de plasma de oxigênio durante 5 min. Além disso, para cada tipo de substrato e para cada

uma das 5 condições citadas, foram feitas deposições com 5 rotações diferentes: 700, 1400, 2100, 2800, 3500 rpm por 60 segundos.

Inicialmente a amostra é fixada ao suporte da centrífuga por meio de vácuo. Em seguida, 300 µL de PEDOT:PSS são depositados sobre a lâmina de 1 x 1 polegada. É importante ressaltar que durante a deposição da dispersão, a pipeta deve estar posicionada perpendicularmente ao plano da amostra, a uma pequena distância do substrato para evitar desperdícios e formação de bolhas de ar que podem prejudicar a formação de filmes uniformes. Na sequência, a centrífuga é ligada segundo a programação colocada e a centrifugação espalha a dispersão sobre a superfície da amostra, eliminando o excesso. Por fim, a secagem do filme é realizada em uma placa de aquecimento à 100°C/10 min. Finalizada a deposição resta um filme fino com espessura que depende diretamente e proporcionalmente da velocidade e tempo de rotação e da viscosidade da dispersão (valores serão apresentados e discutidos no capítulo seguinte).

Também foram depositadas soluções de P3HT:PC₆₁BM com relação 1:1 e concentrações de 26 e 31 mg/mL. É válido ressaltar que todas as soluções de P3HT:PC₆₁BM foram preparadas e depositadas pela técnica de *spin coating* no interior da *glove box*, para evitar danos por degradação antes dos testes. As deposições foram feitas sobre substratos de vidro. Conforme descrito na seção 3.4 a solução foi mantida em agitação e aquecimento por 24 horas. Na sequência foi feita a filtragem da solução com filtro PTFE, poro de 0,45µm. O procedimento para depositar a solução, as velocidades e o volume da solução depositado sobre o substrato foram os mesmos descritos para o PEDOT:PSS. As amostras foram secas numa placa de aquecimento a 100 °C por 10 min.

3.6.4 Deposição por *blade coating*.

O método de deposição de filmes por *blade coating* é uma técnica conhecida pela sua alta capacidade de formar filmes finos com espessuras bem definidas de modo relativamente simples. A formação do filme se inicia quando uma lâmina é posicionada e deslocada arrastando a solução que forma um menisco entre a lâmina e o substrato, contendo os materiais a serem depositados a uma distância fixa da superfície da amostra.

Neste trabalho, as características e propriedades dos filmes finos formados por *blade coating* serão comparados aos filmes formados por *spin coating*, uma vez que este sistema é amplamente conhecido na literatura. Assim, este estudo avançará na incorporação da técnica de *blade coating* na fabricação de dispositivos como células solares, transistores, OLED, entre outros na EPUDP. Também auxiliará no entendimento da influência dos parâmetros de ajuste do equipamento (velocidade da lâmina, distância da lâmina ao substrato, por exemplo) utilizados durante a deposição. As características dos filmes obtidos serão comparadas com os e filmes equivalentes obtidos pela técnica de *spin coating*. Esta comparação permitirá a validação das duas técnicas de deposição e a escolha em função dos melhores resultados.

O equipamento utilizado para a deposição de filmes finos por *blade coating* foi desenvolvido pela empresa Autocoat¹ (Figura 25). Ele é composto por uma base de aço fixa, uma cabeça móvel que se desloca ao longo da base, onde se encontram dois micrômetros encarregados de regular com precisão a altura da lâmina ou faca (neste caso, cilíndrica) [21]. A cabeça é movimentada por um servo motor linear, (modelo L16 – R, Actuonix), controlado por um Arduino Uno, com velocidade ajustável de 14 – 29 mm/s e incrementos de 3 mm/s. Neste trabalho foram utilizados 6 velocidades: 14, 17, 20, 23, 26 e 29 mm/s. Deve-se ressaltar que todas as deposições foram realizadas em condições ambientes, fora da *glove box*, dentro da capela química do laboratório. Foram utilizados substratos de vidro para os estudos ópticos, morfológicos e estruturais dos filmes orgânicos.

Os filmes foram depositados utilizando uma lâmina cilíndrica. Durante a deposição dos filmes finos, a base fixa foi mantida à 60°C por meio de uma placa de aquecimento. O processo de deposição começa colocando-se uma lâmina de silício fixada com uma fita Kapton. Em seguida é colocada uma lâmina de vidro de 1 x 1 polegada (igual as lâminas que são utilizadas como substrato nas deposições por *spin coating*) na posição exata em que serão colocados os substratos para a deposição. Seguidamente coloca-se uma fita Kapton em torno da lâmina de vidro para evitar que as lâminas sejam empurradas no momento da deposição. Na sequência a faca é encostada no

substrato e erguida até 100 nm, fazendo uso dos micrometros. A lâmina de calibração é trocada pelo substrato. O sistema de controle é inicializado em zero (a primeira velocidade que corresponde a 29 mm/s até atingir a indicação de velocidade cinco, que corresponde a 14 mm/s com incremento de 3 mm/s). Fazendo uso de micropipeta calibrada foram depositados 40µL da solução entre a faca e o substrato, justamente onde coincidem os centros da borda do substrato e a faca ou lâmina da máquina, devagar e com velocidade constante evitando criação de borbulhas de ar. Em seguida, o sistema mecânico é acionado de modo que o motor desloca a cabeça por 50mm, espalhando a solução pela superfície do substrato e removendo o excesso da solução. A temperatura na qual a placa é mantida faz com que a solução inicie um processo de pré-secagem. A secagem dos filmes vai ser o mesmo que para deposição por *spin coating*. Pode-se destacar que a secagem do filme não depende do processo de deposição e sim da solução depositada e das características finais necessárias dos filmes.

Ao contrário do *spin coating*, a faca ou lâmina do *blade coating* precisa ser limpa entre as deposições. O processo de limpeza inclui o uso da água ultrapura (UP) seguida do IPA e secagem com jatos de N₂. Para soluções de tipo aquosas. No caso de filmes de P3HT:PC₆₁BM que são dissolvidos em 1,2 Diclorobenzeno, a faca é limpa em primeira instância com o próprio solvente da solução depositada e na sequência realiza-se mais uma limpeza com IPA e jato de N₂.

Após a retirada do substrato com o filme, coloca-se papel toalha embaixo da faca e borrifa-se água ultrapura diretamente na faca com o intuito de limpá-la. Após a faca é borrifada com IPA e seca com jato de N₂. A faca estando seca, inicia-se o sistema de ajuste da lâmina para colocar o equipamento em condições iniciais de deposição.

As seguintes soluções foram depositadas:

1. PEDOT:PSS;
2. PEDOT:PSS + IPA (1:3);

3. P3HT:PC₆₁BM + DCB (1:1), com concentração de 26 mg/mL e 31 mg/mL.

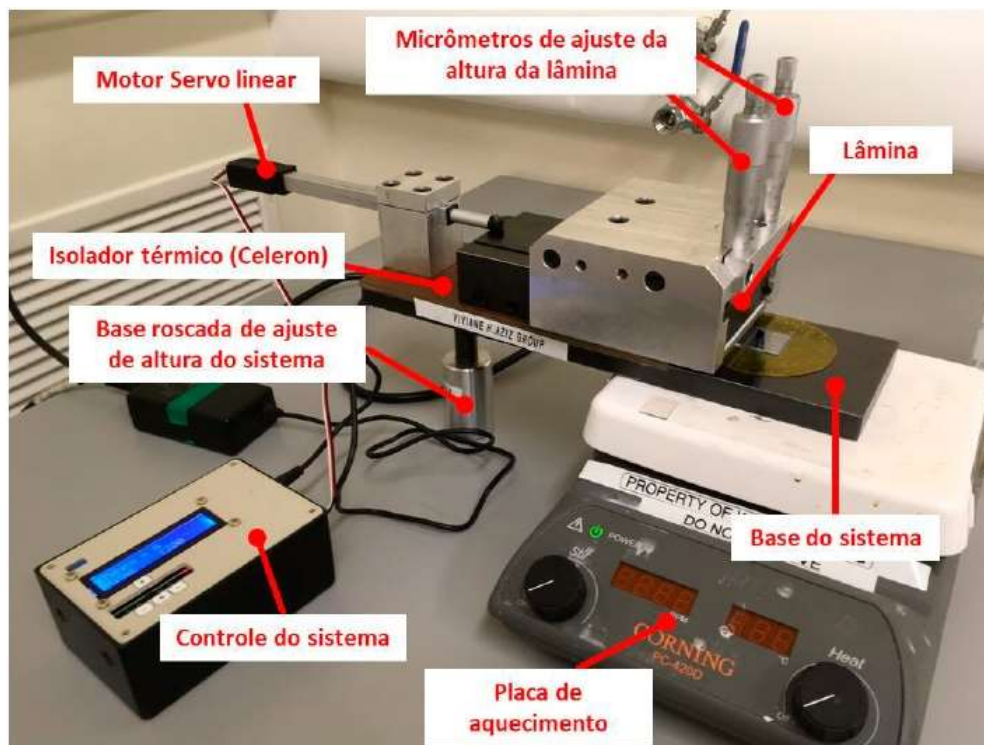


Figura 25. Foto do sistema de *blade coating* utilizado para deposição de filmes finos.

Fonte: [8].

3.6.5 Evaporação térmica

A deposição do eletrodo de alumínio (cátodo) é feita por evaporação térmica a vácuo na evaporadora instalada na seção de 4 luvas da *glove box*. As amostras com os filmes são colocadas individualmente nos porta amostras junto com a máscara mecânica de cobre e posicionadas sobre o carrossel (Figura 26). Após atingir os níveis de alto vácuo, na ordem de 10^{-5} ou 10^{-6} mbar de pressão é ligada a fonte de corrente. O aumento da corrente sobre o filamento deve ser gradativo para garantir o aquecimento homogêneo do material a ser depositado e evitar danos no cadinho. O processo de deposição do metal deve ser iniciado 1 minuto após o início da evaporação, para que impurezas não sejam incorporadas ao filme. A espessura depositada é acompanhada em tempo real, até o medidor acusa 1000 angstrom (Å)

(espessura desejada para o cátodo). Neste momento fecha-se o *shutter* da evapora e desliga-se a fonte de corrente da evaporadora.

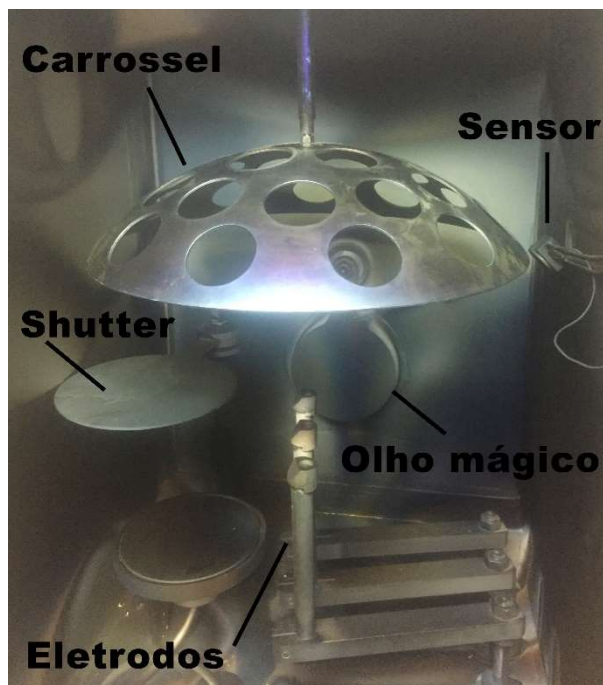


Figura 26. Foto do interior da câmara da evaporadora térmica que está dentro da *glovebox*.

Fonte: Autoria própria.

3.6.6 Encapsulamento.

Após a deposição do alumínio, os dispositivos foram encapsulados com o intuito de proteger as CSOs do meio externo, principalmente, da água e do oxigênio que são um dos principais fatores que aceleram a degradação de filmes poliméricos. O encapsulamento é feito com lâminas de vidro de microscopia com dimensões de 15 x 15 mm (Seção 3.2) e antes de seu uso, elas também foram limpas com o processo padrão de limpeza (seção 3.6.2). Estas lâminas são introduzidas na *glove box* e fixadas nos dispositivos com resina epóxi (Araldite). A resina deve ser colocada nas bordas do vidro e o vidro deve ser posicionado com cuidado sobre a CSO para que não danifique os filmes depositados previamente.

3.7 Estudo óptico, morfológico e estrutural dos filmes orgânicos.

Estes estudos foram realizados em todos os filmes depositados por ambas as técnicas.

3.7.1 Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis).

O estudo de absorvância dos filmes foi realizado no espectrofotômetro UV-1650 PC da marca Shimadzu, fabricado no Japão. O intervalo do comprimento de onda λ estabelecido para o estudo foi de 300 até 1100 nm. Os dados obtidos foram processados no software OriginLab(R) 2020

3.7.2 Espectroscopia de Raman

O equipamento utilizado para este estudo foi Confocal Raman Microscope Alpha300 R, da marca WITec, fabricado na Alemanha. O comprimento de onda do laser foi de 532 nm com uma potência máxima de 45 mW. O intervalo de estudo foi de 0 até 2500 cm^{-1} , com resolução de 5 cm^{-1} . A operação do equipamento foi feita pelo software Control FIVE 5.1. Os dados obtidos foram processados no software OriginLab(R) 2020

3.7.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

A obtenção do espectro do FTIR foi realizada com o equipamento QS-300 FTS-40, da marca BIO-RAD, fabricado nos EUA e com auxílio do software Win IR Pro no intervalo de 0 até 2000 cm^{-1} e com resolução de 8 cm^{-1} . Por requerimentos do equipamento, neste caso, os filmes foram depositados sobre substratos de silício pela técnica de *spin coating* com rotação de 700 rpm por 60s e, no caso do *blade coating*, com velocidade mínima de 14 mm/s. Em ambos os casos, os filmes obtidos apresentaram a maior espessura. Tal condição garante que a medida apresente o mínimo de ruído possível. Os dados obtidos foram processados no software OriginLab(R) 2020.

3.7.4 Microscopia de Força Atômica (AFM).

Dados de espessura e rugosidade foram obtidos por Microscopia de Força Atômica (AFM) através dos equipamentos Buker NanoScope® IIIA em modo de contato intermitente (*tapping mode*) e Buker NanoScope® V em modo

automatizado (ScanAsyst). As micropontas utilizadas foram de silício (NanoWorld) com frequência de ressonância e constante elástica de 320 kHz e 42 N/m, respectivamente, para o primeiro equipamento. Para o segundo equipamento, a faixa de frequência de ressonância utilizada foi de 230-240 kHz.

Os dois aparelhos estão instalados no Laboratório de Filmes Finos (LFF) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Os dados obtidos foram processados no software OriginLab(R) 2020.

3.7.5 Espectroscopia por difração de raios X (XRD).

Esta técnica foi utilizada para o estudo de 12 filmes de P3HT:PC₆₁BM com concentração de 26 e 31mg/mL e relação 1:1 depositados sobre substratos de vidro. O aparelho Empyrean Cu LFF HR (9430 033 7310x) DK400740 se encontra na Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA). Os parâmetros utilizados foram: 2θ foi de 3 até 8°, scan step size de ~0.013, scan type, continuous, divergence slit = 1/4 °. O comprimento de onda característico da radiação utilizada é λ (CuK_{α}) = 1.5405980 Å, sendo que a tensão e a corrente da fonte foram de 40 kV e 20 mA, respectivamente. O material do ânodo é Cu, níveis de tensão e corrente da fonte 40 kV e 20 mA respectivamente. Para o cálculo da distância dos planos cristalográficos na expressão 3.1 insou-se d para obter a expressão (3.2). Os dados obtidos foram processados no software OriginLab(R) 2020.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.1)$$

$$d = \frac{n \lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.2)$$

Onde n é um múltiplo inteiro do comprimento de onda (λ), d é o espaçamento entre os planos da rede cristalina e θ é o ângulo de Bragg.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Este capítulo apresenta os resultados das caracterizações ópticas (UVvisível, Raman, FTIR), morfológicas (Rugosidade, Perfilometria por AFM), estruturais (XRD) dos filmes e dispositivos fabricados pelas técnicas de *spin coating* e *blade coating*.

4.1 Filmes de PEDOT:PSS, estudo de UV-visível pela técnica de *spin coating*.

Foram feitas 12 deposições de PEDOT:PSS por *spin coating* sobre substrato de vidro, sendo que em 6 amostras foi realizado tratamento por Plasma de O₂ e em 6 não foi feito o tratamento. Cada lote foi depositado com as velocidades de rotação de 700, 1400, 2100, 2800, 3500 e 4200 rpm, respectivamente. Seguem as Figuras 27 e 28 que apresentam os resultados de absorbância versus comprimento de onda (Lambda λ) e as Figuras 29 e 30 que apresentam os resultados de absorbância normalizada versus comprimento de onda (Lambda λ).

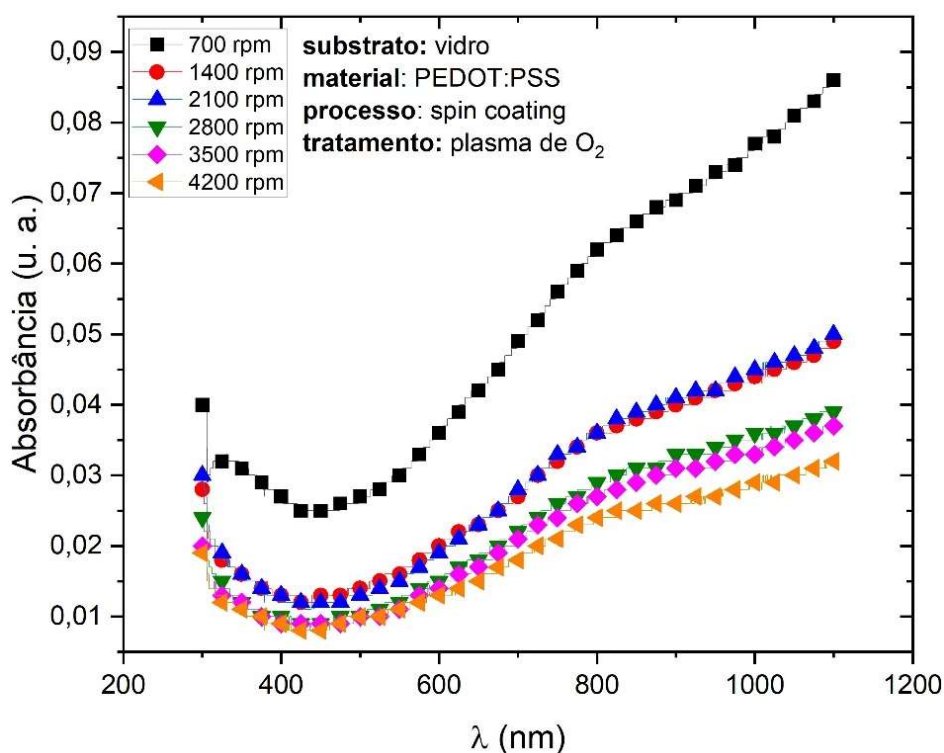


Figura 27. Curvas de Absorbância vs Lambda dos filmes de PEDOT:PSS, com substrato tratado por plasma de O₂ por 10 minutos.

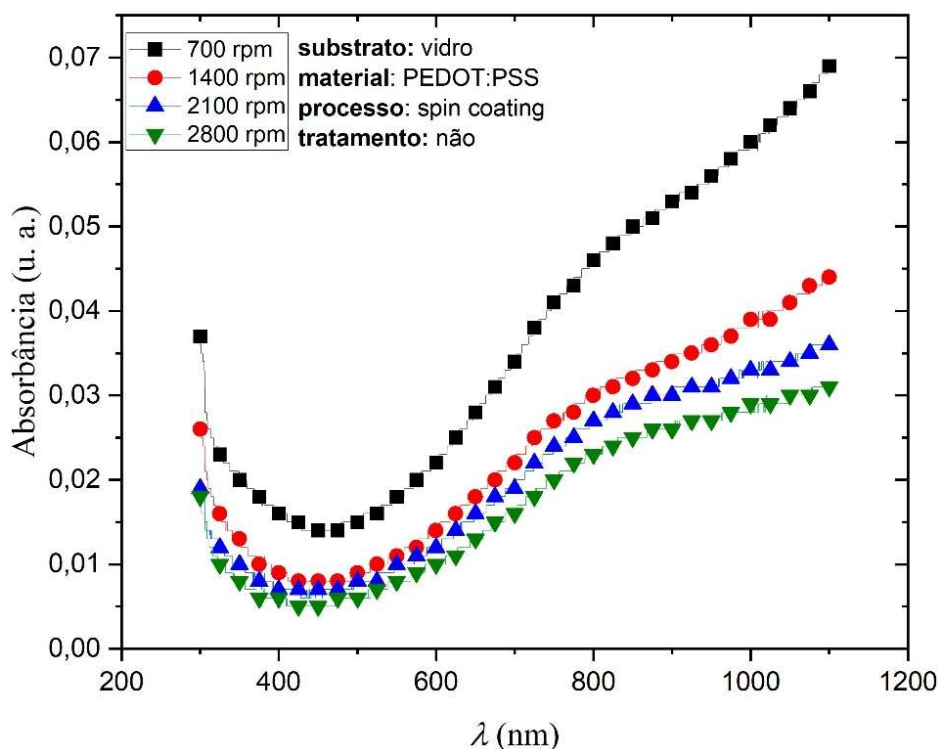


Figura 28. Curvas de Absorbância vs Lambda dos filmes de PEDOT:PSS, sem tratamento de superfície.

As Figuras 27 e 28 apresentam as curvas de absorbância de PEDOT:PSS depositado pelo processo de *spin coating*, mostrando grande semelhança no resultado, tanto com como sem tratamento de superfície. Porém na Figura 28 observa-se somente 4 curvas, devido à não formação de filme. A ausência de filmes nas velocidades de 3500 e 4200 rpm foi devido à não preparação da superfície do substrato com plasma de O₂ durante 10 min. A característica apolar do vidro faz com que este seja hidrofóbico, o seja que rejeita a água e o PEDOT:PSS dissolvido em água. Devido a isso torna-se necessário submeter os substratos de vidro durante 10 minutos ao processo de plasma de oxigênio, que além de proporcionar limpeza do substrato, garante que a superfície do vidro fique hidrofílica. O seja, que aceite a água, melhorando o espalhamento e a aderência do polímero no substrato [81, 82].

A normalização dos dados obtidos foi feita utilizando ferramenta do software Origin. Pode-se observar nas Figuras 29 e 30 que, em ambos os casos, as curvas apresentadas praticamente se sobrepõem. As curvas estão apresentadas em função das velocidades de rotação utilizadas na deposição

pelo processo de centrifugação. E o uso da técnica de tratamento de superfície por plasma de oxigênio não afetam as propriedades de absorção dos filmes depositados. Em todos os casos as curvas apresentam praticamente o mesmo comportamento ao longo da faixa do comprimento de onda estudado (300 – 1100 nm). Embora os filmes depositados a 2100 e 2800 rpm sem tratamento de superfície apresentem um leve aumento da absorbância ao redor do 900 nm, a absorbância nesse comprimento de onda não é do interesse deste projeto.

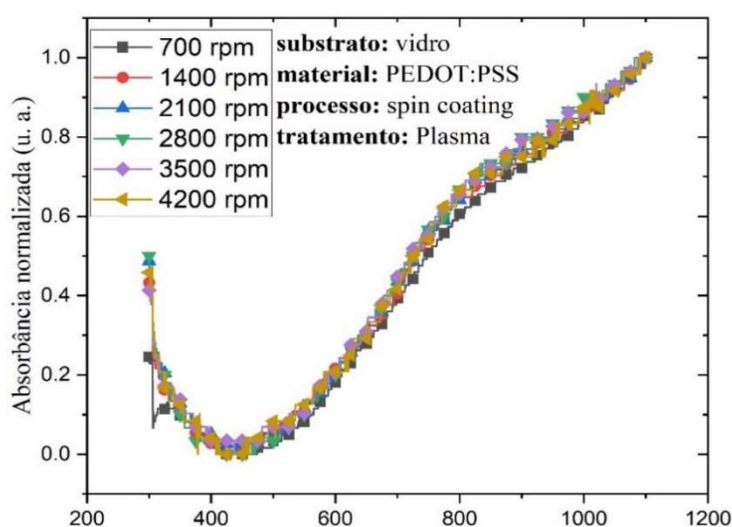


Figura 29. Curvas de Absorbância normalizada vs Lambda dos filmes de PEDOT:PSS, com substrato tratado por plasma de O₂ por 10 minutos.

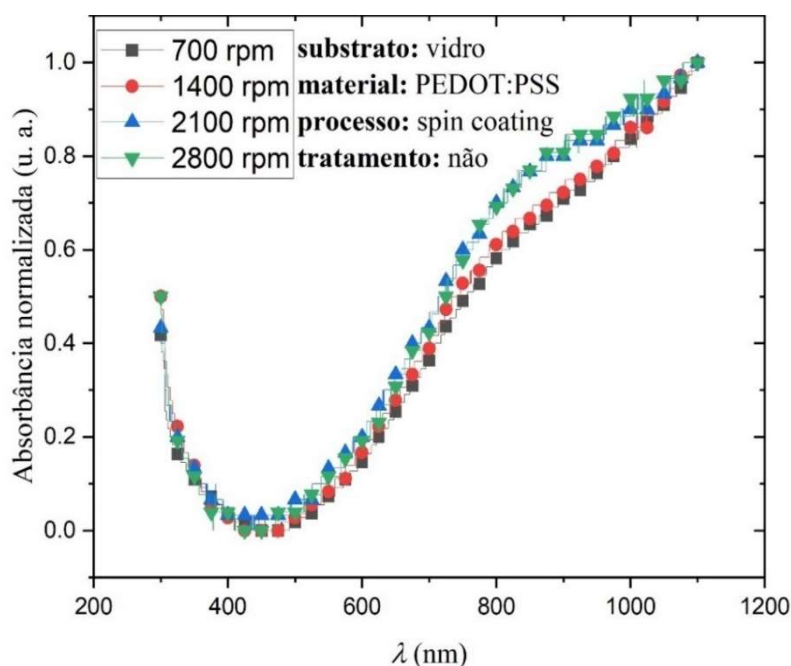


Figura 30. Curvas de Absorbância normalizada vs Lambda dos filmes de PEDOT:PSS, sem tratamento de superfície.

4.2 Filmes de PEDOT:PSS, estudo de UV-visível pela técnica de *blade coating*.

Utilizando a técnica de *blade coating* descrita na seção 3.5.5 foram depositados filmes de PEDOT:PSS com 5 velocidades: de velo-0 (29 mm/s) até velo-4 (17 mm/s), com passo de 3 mm/s. Soluções depositadas sobre vidro sem tratamento de superfície não formaram filme, conforme a Figura 33. Na sequência utilizou-se a solução, PEDOT:PSS dissolvido em IPA na relação (1:3) [8, 82]. Os resultados obtidos do estudo de UV-visível dos filmes depositados são apresentados nas Figuras 31 a 34. Pode-se notar que as curvas mantem o mesmo formato, variando o valor de absorbância em consequência da diminuição da velocidade. Na Figura 32 após a normalização dos dados observa-se que as curvas se sobrepõem na faixa de 300 até 700 nm aproximadamente.

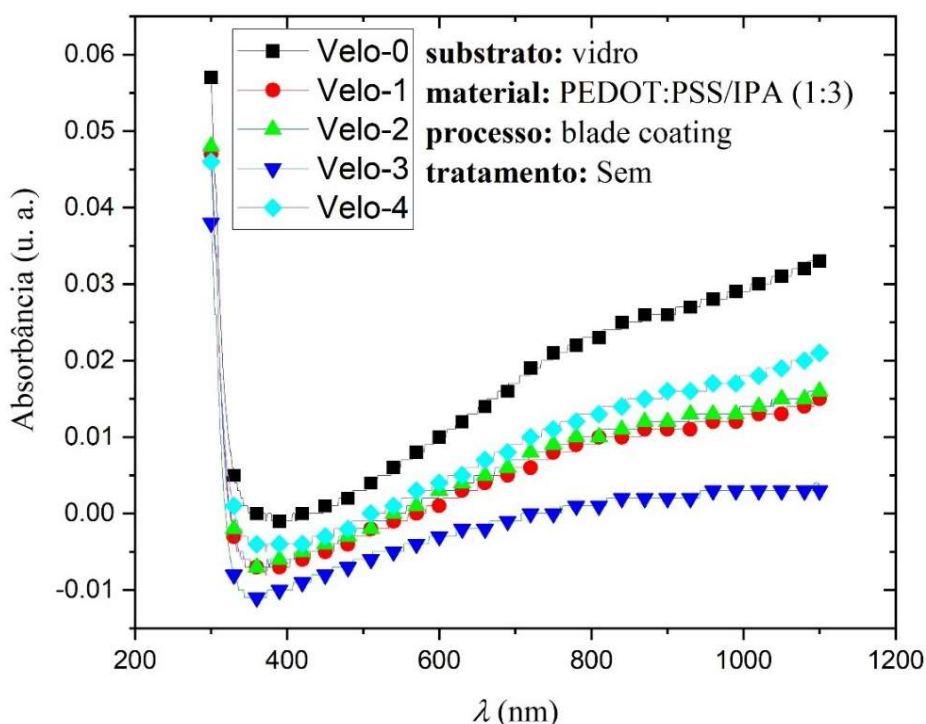


Figura 31. Curvas de Absorbância vs Lambda dos filmes de PEDOT:PSS depositados por *blade coating*.

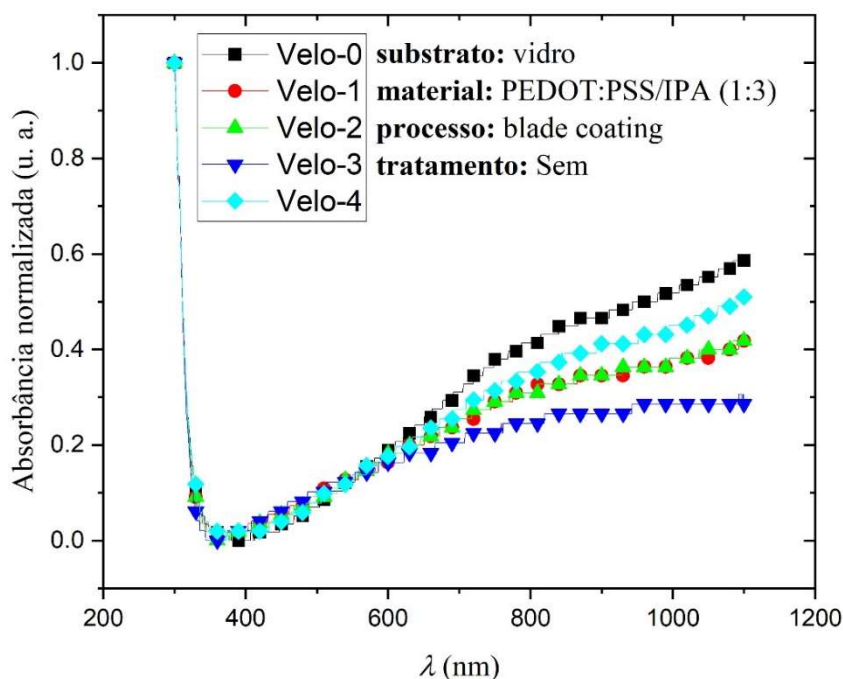


Figura 32. Curvas de Absorbância normalizada vs Lambda dos filmes de PEDOT:PSS depositados por blade coating.

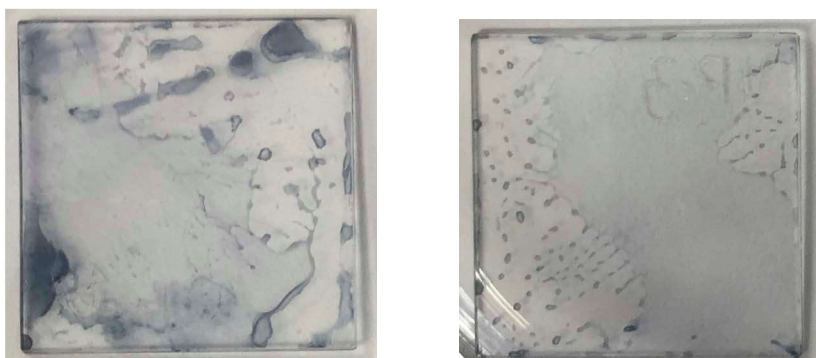


Figura 33. Lâminas de vidro com soluções depositadas, esquerda *blade coating*, direita *spin coating* sem tratamento de superfície.

A absorvância dos filmes do semicondutor orgânico PEDOT:PSS com tratamento de superfície por plasma de oxigênio e de PEDOT:PSS dissolvido em IPA com relação (1:3), depositadas pelas duas técnicas estudadas, estão na Figura 34. Este gráfico proporciona informação para avaliar o processo de *blade coating*. Os valores de absorvância variaram com o aumento da velocidade de rotação e com a diminuição da velocidade de deslocamento da faca tanto para o *spin* quanto para o *blade coating*. A variação das velocidades acarreta mudanças nas espessuras dos filmes. Porém os filmes mantiveram

valores de absorbância mínima com valores entre 0,008 e 0,025 e valores máximos entre 0,22 até 0,45 dentro da faixa de 300 até 700 nm de comprimento de onda. Esses valores baixos de absorbância são desejáveis para a formação do par elétron-lacuna na camada ativa e, conseqüentemente alcançar maior eficiência [40].

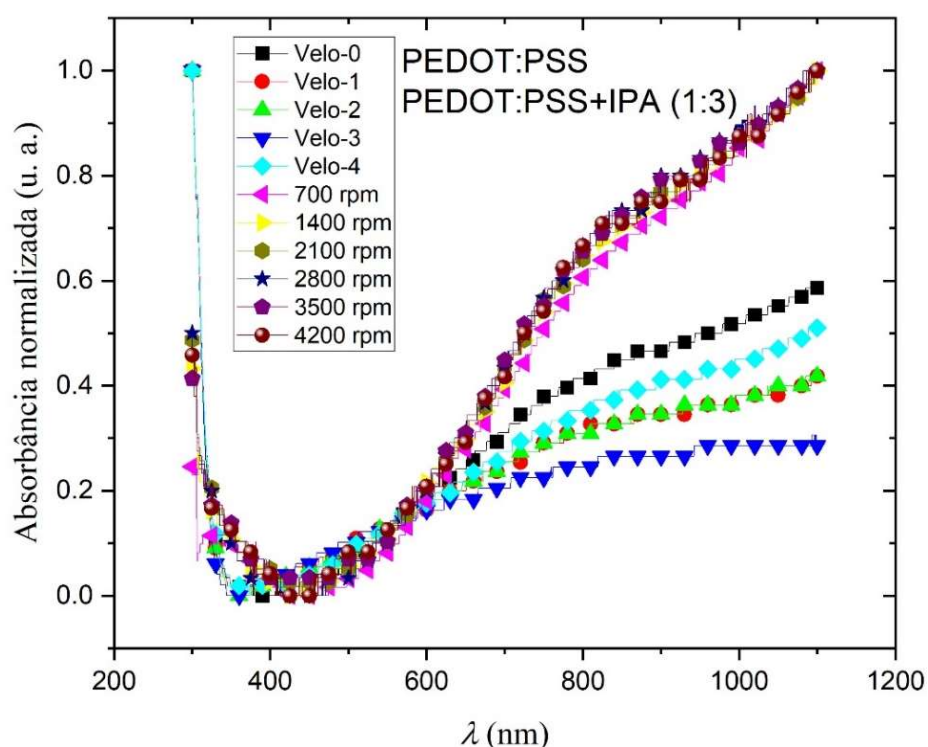


Figura 34. Soluções de PEDOT:PSS e PEDOT:PSS+IPA (1:3) depositadas por *spin* e *blade coating*.

4.3 Filmes de P3HT:PC₆₁BM, estudo de UV-visível pela técnica de *spin coating*.

Soluções de P3HT:PC₆₁BM, com proporção em massa de (1:1), com concentrações de 26 mg/mL e 31 mg/mL foram depositadas em 6 substratos de vidro com dimensões de 1x1 polegadas e velocidades de 700, 1400, 2100, 2800, 3500 e 4200 rpm, para cada uma das concentrações.

A Figura 35 apresenta a Absorbância em (u. a.) vs λ (nm) para solução com concentração de 26 mg/mL e a Figura 36, Absorbância em (u. a.) vs λ (nm) para solução com concentração de 31 mg/mL. Em ambos os casos e

cada uma das velocidades de centrifugação mostram uma variação nos valores de absorbância relacionados com o aumento da velocidade e diminuição da absorbância. Porém, picos de absorbância máxima encontra-se nos valores de 512, 553 e 601 nm associados ao P3HT. Picos entre 500 e 600 nm apontam a presença de regiões cristalinas P3HT, enquanto ao PC₆₁BM picos são encontrados em 325 e 337 nm do comprimento de onda.

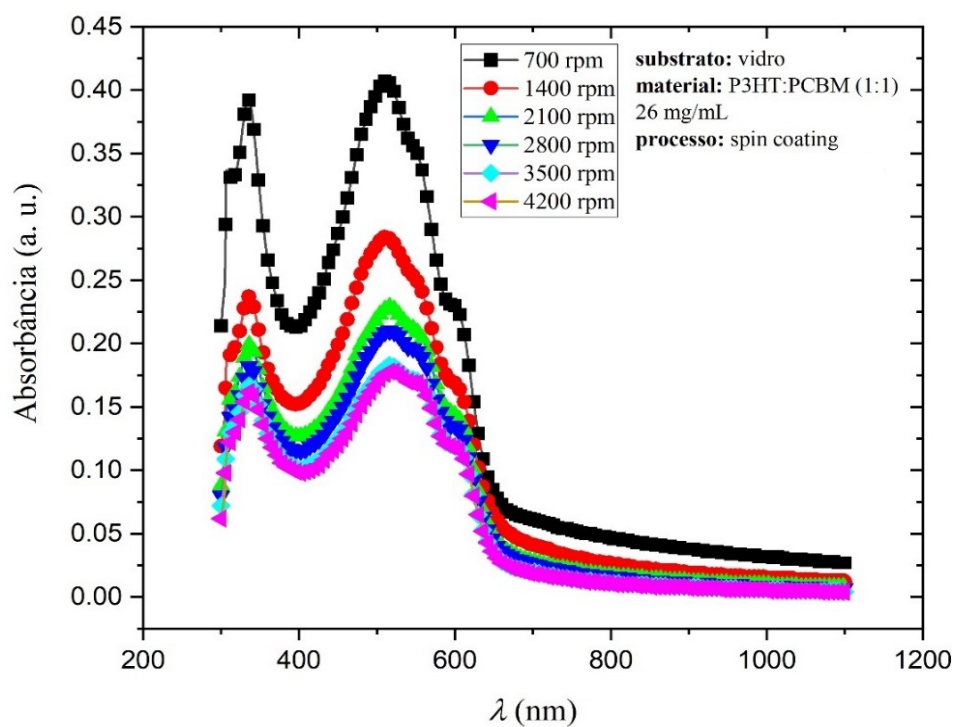


Figura 35. Solução de P3HT:PC₆₁BM (1:1), concentração 26 mg/mL depositada por *spin coating*.

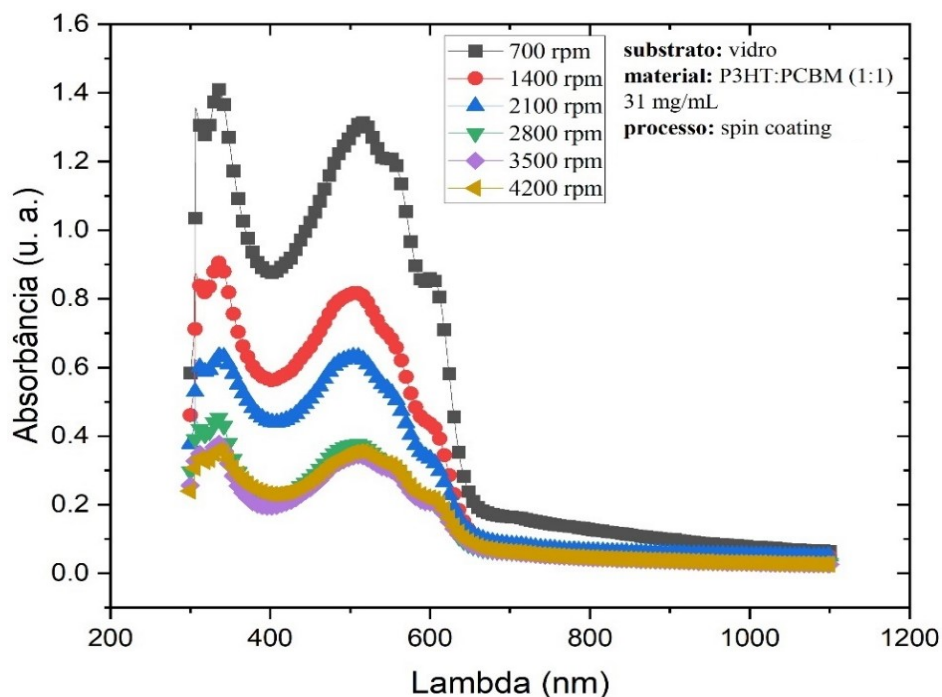


Figura 36. Solução de P3HT:PC61BM (1:1), concentração 31 mg/mL depositada por *spin coating*.

Os espectros obtidos pelo estudo de UV-visível em ambas as concentrações e para todas as velocidades de deposição foram normalizados, ver Figura 37 e 38.

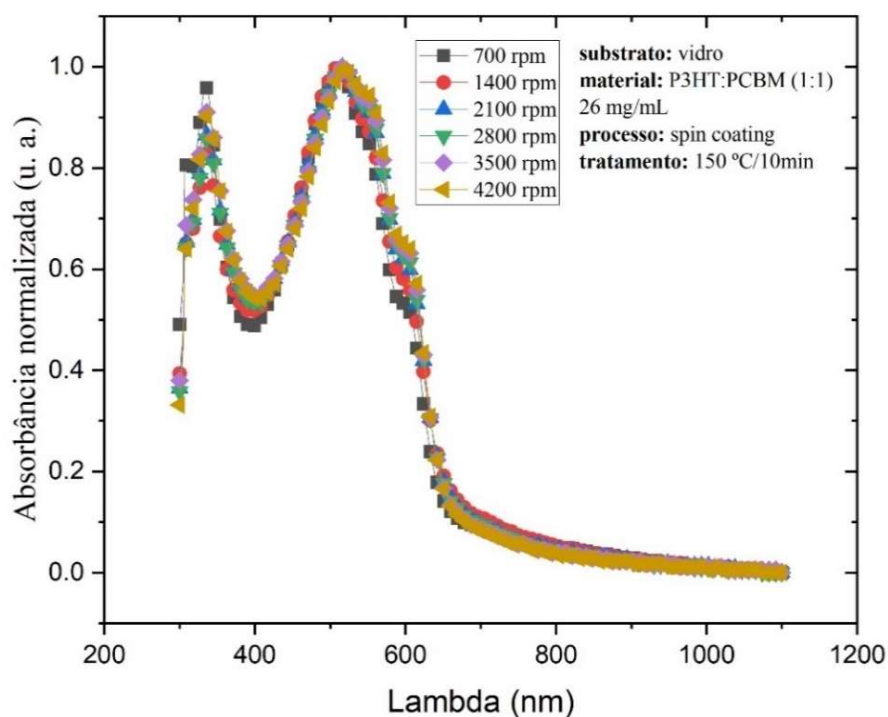


Figura 37. Solução de P3HT:PC61BM (1:1), concentração 26 mg/mL Absorbância normalizada vs Lambda.

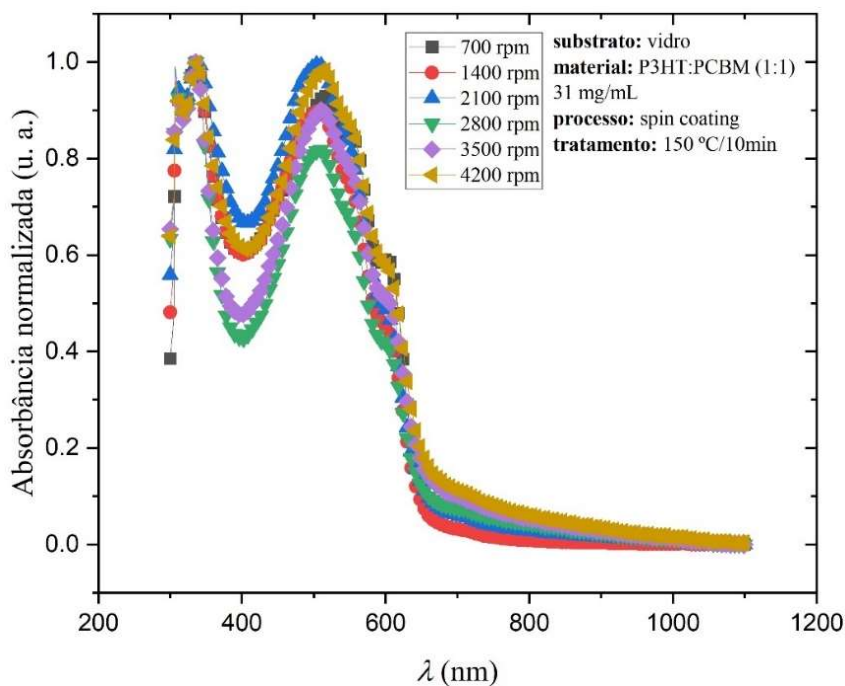


Figura 38. Solução de P3HT:PC61BM (1:1), concentração 31 mg/mL Absorbância normalizada vs Lambda.

4.4 Filmes de P3HT:PC61BM, estudo de UV-visível pela técnica de *blade coating*

Pode-se observar nas Figuras 39 e 40 as curvas de Absorbância e Absorbância normalizada vs comprimento de onda (λ), respectivamente. A solução depositada foi de P3HT:PC₆₁BM com relação de massa de (1:1) e concentração de 26 mg/mL. O volume depositado em cada um dos substratos de vidro foi de 40 μ L/amostra. As Figuras mostram que os picos se mantiveram ao redor dos comprimentos de onda obtidos dos filmes depositados pela técnica de *spin coating*. Comprovando que a técnica de *blade coating* também pode ser utilizada para deposição da camada ativa. Aliás, os valores de absorvância máxima para filmes da mesma concentração depositados por *blade coating* absorvem mais dos que os filmes depositados pelo *spin coating*.

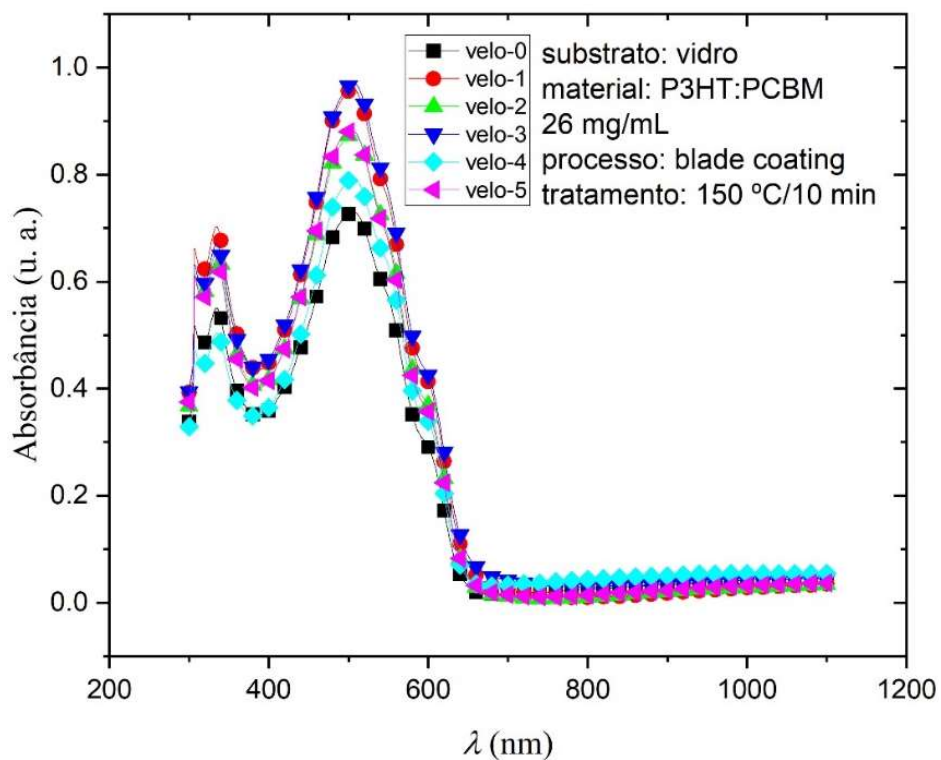


Figura 39. Solução de P3HT:PC₆₁BM (1:1), concentração 26 mg/mL Absorbância vs Lambda.

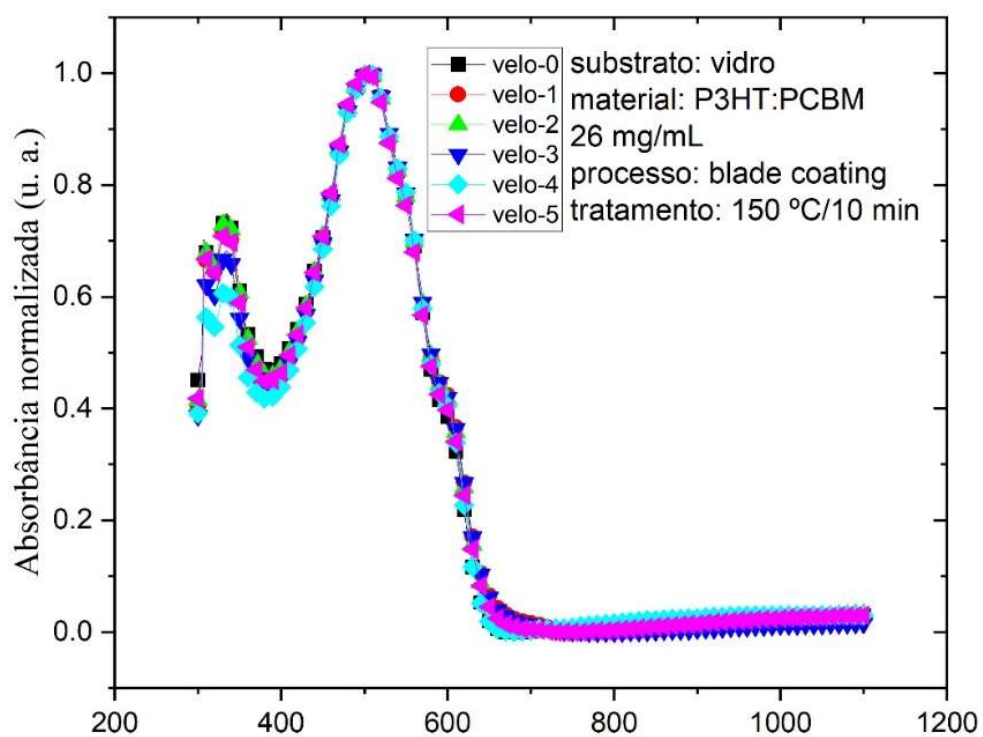


Figura 40. Solução de P3HT:PC₆₁BM (1:1), concentração 26 mg/mL Absorbância normalizada vs Lambda.

4.5 Filmes de PEDOT:PSS, estudo de Raman e de FTIR, depositados pelas técnicas de *spin* e *blade coating*.

O espectro Raman de filmes PEDOT: PSS é mostrado na Figura 41 para deposição feita pelo *spin coating* e na Figura 42 para filmes depositados por *blade coating*. O pico principal encontra-se em 1437 cm^{-1} , o que corresponde a vibração de alongamento simétrico em enlaces C=C [83-85]. A banda perto de 1370 cm^{-1} pode ser associada ao alongamento C – C, enquanto aos picos em 1506 e 1571 cm^{-1} estão relacionados às vibrações de alongamento assimétrico de anéis de tiofeno em C=C [83-85]. Picos médios nos deslocamentos de 440 , 577 , 580 e 994 cm^{-1} são devidos a vibrações de anel de oxietileno [82, 85, 86]. Quase todos os picos foram devido a vibrações nas moléculas PEDOT. Essas descobertas foram complementadas pelos espectros FTIR nas Figuras 43 e 44. Apresenta fortes picos de PEDOT em 1084 e 1188 cm^{-1} devido a alongamento em ligações simples C – C – O [87-89] e a 972 cm^{-1} devido a ligações simples C – S no anel de tiofeno [89-91]. Além disso, picos em 1897 , 921 e 830 cm^{-1} são atribuídos ao PSS, devido a ligações C = S [84], S – O [89-91] e C – H [91], respectivamente. Os gráficos também mostram picos compreendidos entre a faixa de $1350 - 1600\text{ cm}^{-1}$ associados a ligações C = C em PSS e alongamento das vibrações do anel tiofeno no PEDOT [90]. Vale dizer que filmes mais espessos foram fabricados para ter picos mais perceptíveis nesses espectros. Em resumo, pode ser inferido a partir da caracterização óptica que a estrutura química do PEDOT: PSS foi preservada durante o processamento, tanto para deposições por *spin coating* quanto por *blade coating*.

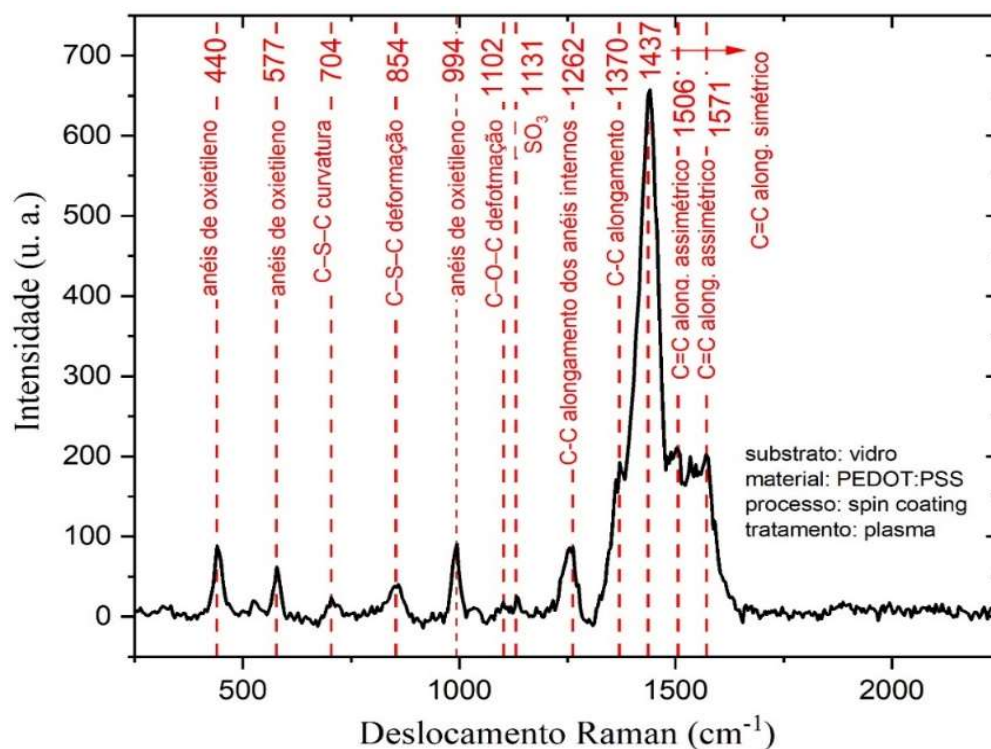


Figura 41. Intensidade vs Deslocamento de Raman de filmes de PEDOT:PSS depositado pela técnica de *spin coating*.

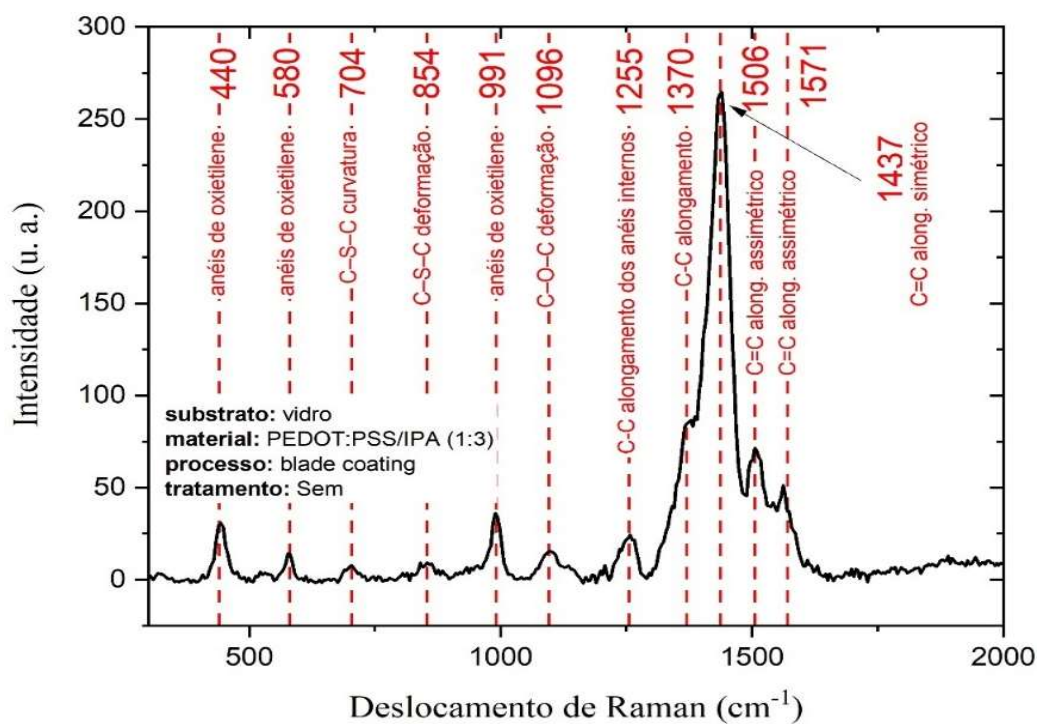


Figura 42. Intensidade vs Deslocamento de Raman de filmes de PEDOT:PSS depositado pela técnica de *blade coating*.

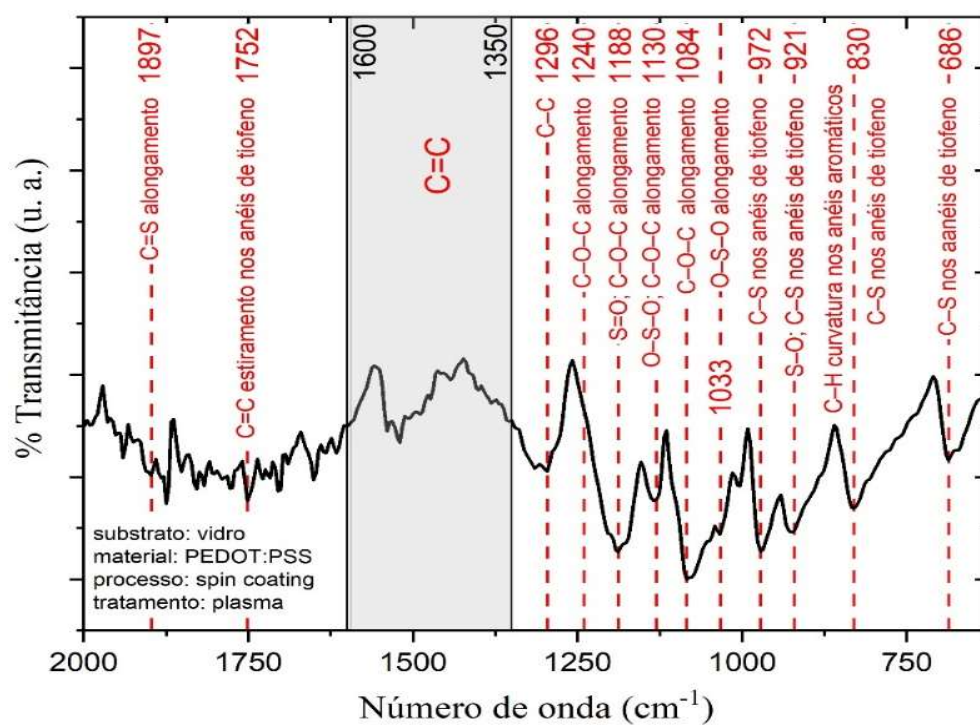


Figura 43. Transmittância vs Número de onda de filmes de PEDOT:PSS depositado pela técnica de *spin coating*.

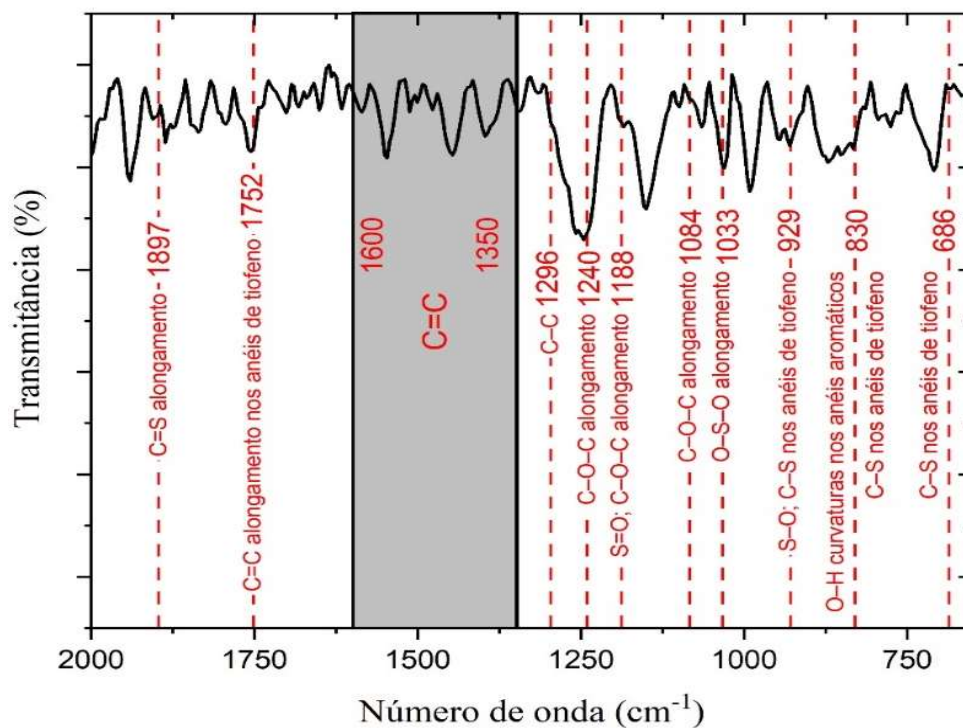


Figura 44. Transmittância vs Número de onda de filmes de PEDOT:PSS depositado pela técnica de *blade coating*.

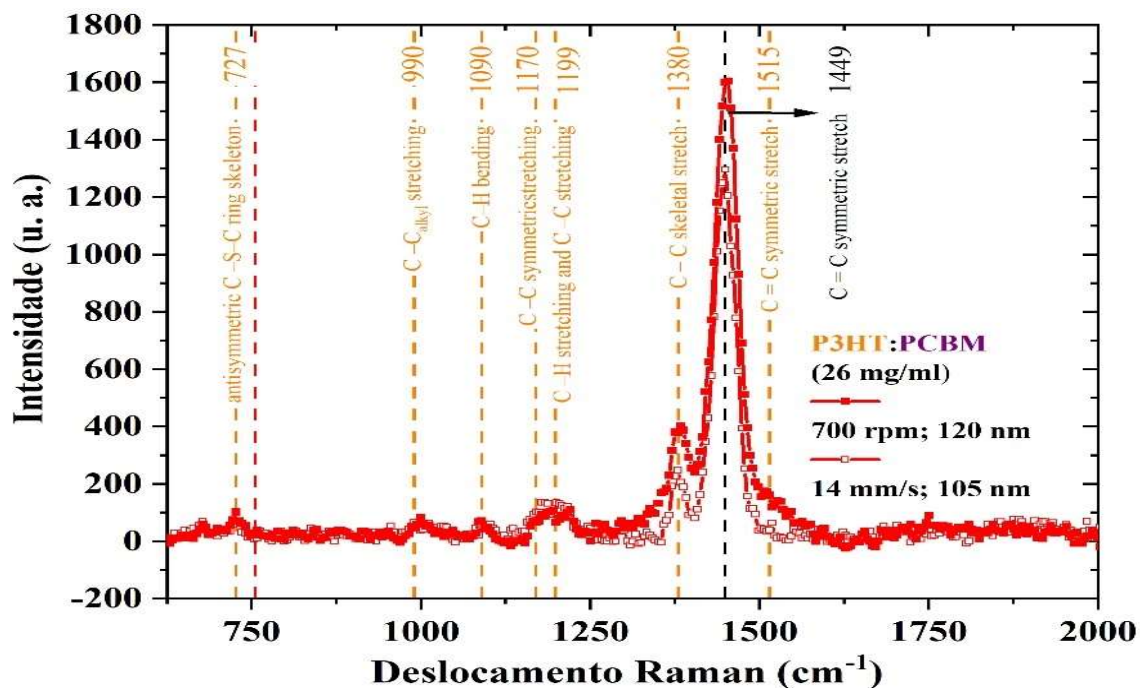


Figura 45. Intensidade vs Deslocamento de Raman de filmes de P3HT:PC61BM depositados por ambas as técnicas.

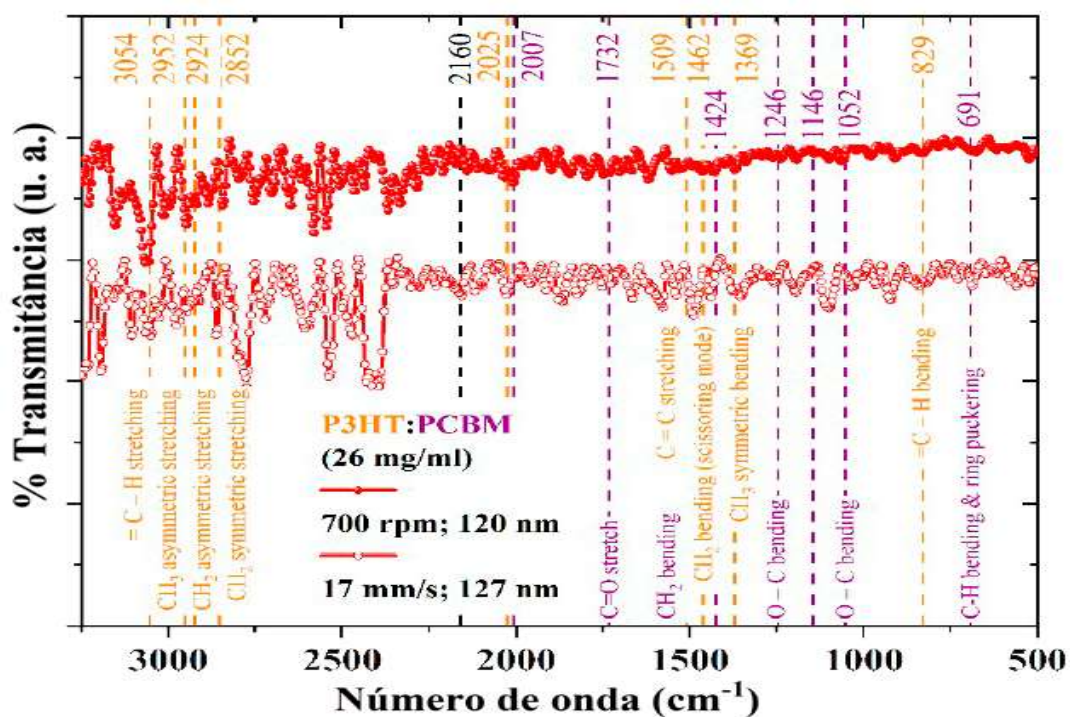


Figura 46. Transmittância vs Número de onda de filmes de P3HT:PC61BM depositados por ambas as técnicas.

4.6 Apresentação e análise dos resultados dos estudos morfológicos dos filmes de PEDOT:PSS e P3HT:PC61BM.

4.6.1 Estudo da espessura dos filmes de PEDOT:PSS depositados por *spin coating*.

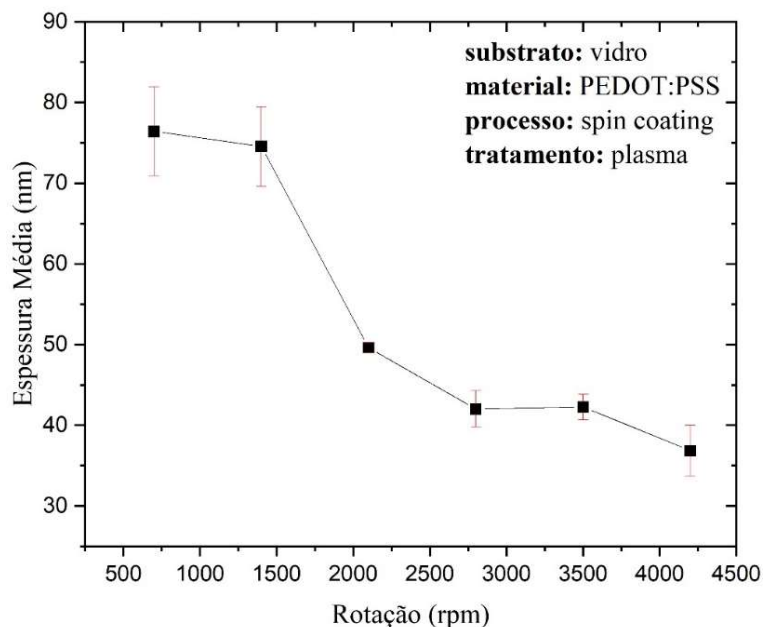


Figura 47. Gráfico de espessura média vs rotação dos filmes de PEDOT:PSS depositados por spin e com tratamento de superfície com plasma de oxigênio.

A Figura 47 mostra as espessuras obtidas nos filmes depositados pela técnica de *spin coating*. Obtendo-se uma espessura média máxima de aproximadamente 75 nm para a velocidade de centrifugação de 700 rpm. A espessura média mínima foi de ~ 38 nm em rotações de 4200 rpm. Na Figura 48 pode-se observar que a espessura média dos filmes depositados sem tratamento de superfície é inferior às depositadas após aplicação de plasma de oxigênio. Acrescentando à discussão apresentada na subseção 4.1.1 o uso de plasma de oxigênio na superfície dos substratos de vidro antes da deposição faz com que a espessura do filme seja maior.

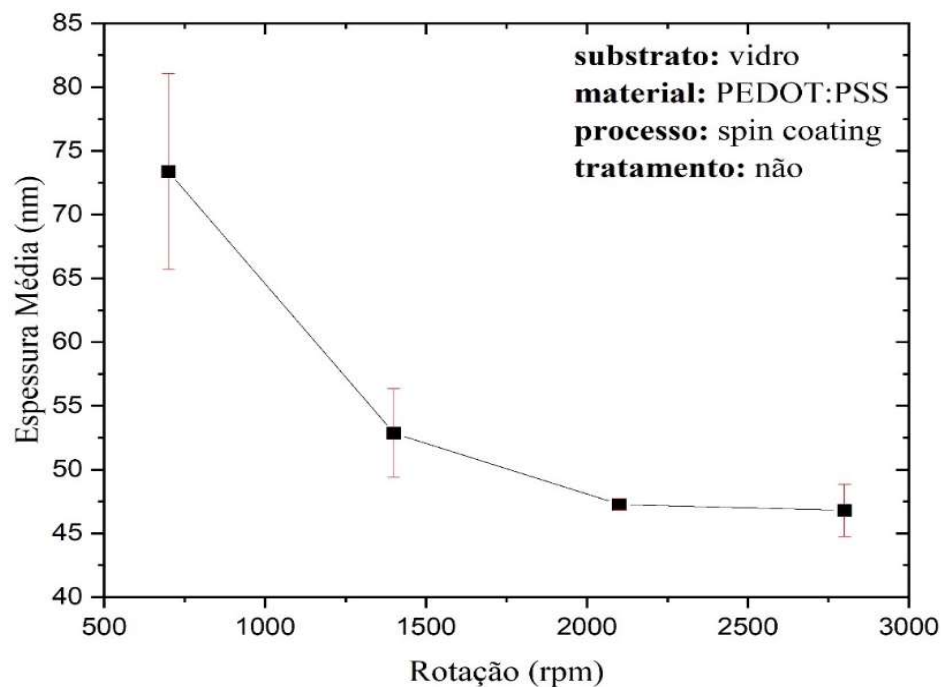


Figura 48. Gráfico de espessura média vs rotação dos filmes de PEDOT:PSS depositados por spin e sem tratamento de superfície.

4.6.2 Estudo da espessura dos filmes de P3HT:PC₆₁BM depositados por *spin coating*.

As curvas mostradas na Figura 49 apresentam a relação que existe entre as velocidades de rotação e a concentração dos filmes depositados sobre a espessura dos filmes. Filmes depositados a velocidade de rotação de 700 rpm têm espessuras de ~125 nm e ~350 nm para concentrações de 26 e 31 mg/mL, respetivamente. Sendo válido ressaltar que não foi necessário aplicação de plasma de oxigênio para a deposição destas soluções, já que o solvente utilizado foi 1,2 diclorobenzeno.

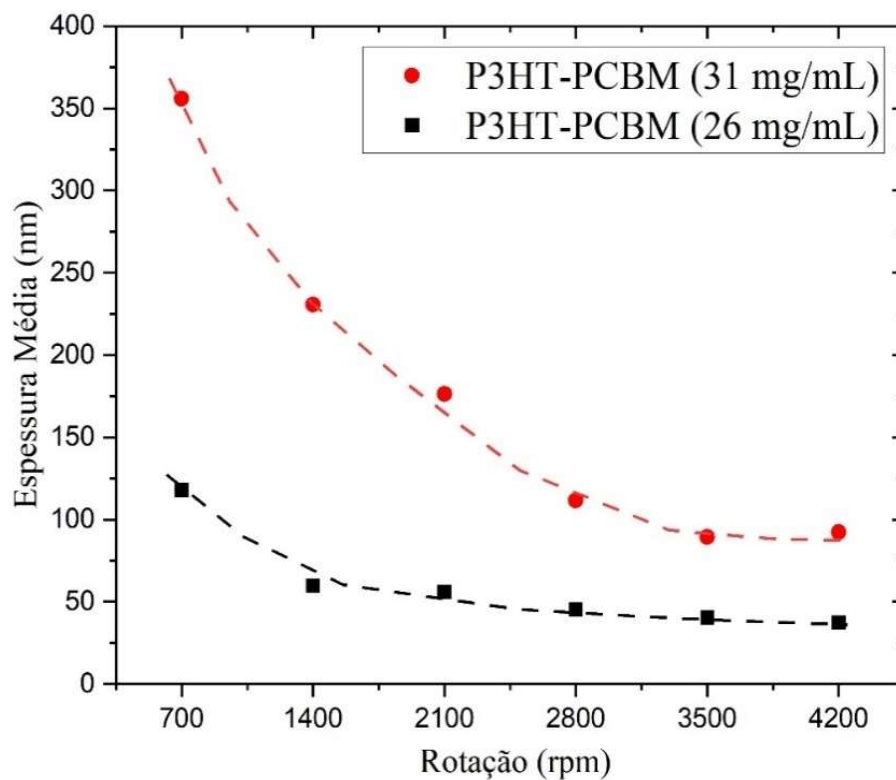


Figura 49. Gráfico de espessura média vs rotação dos filmes de P3HT:PC61BM depositados por *spin coating*.

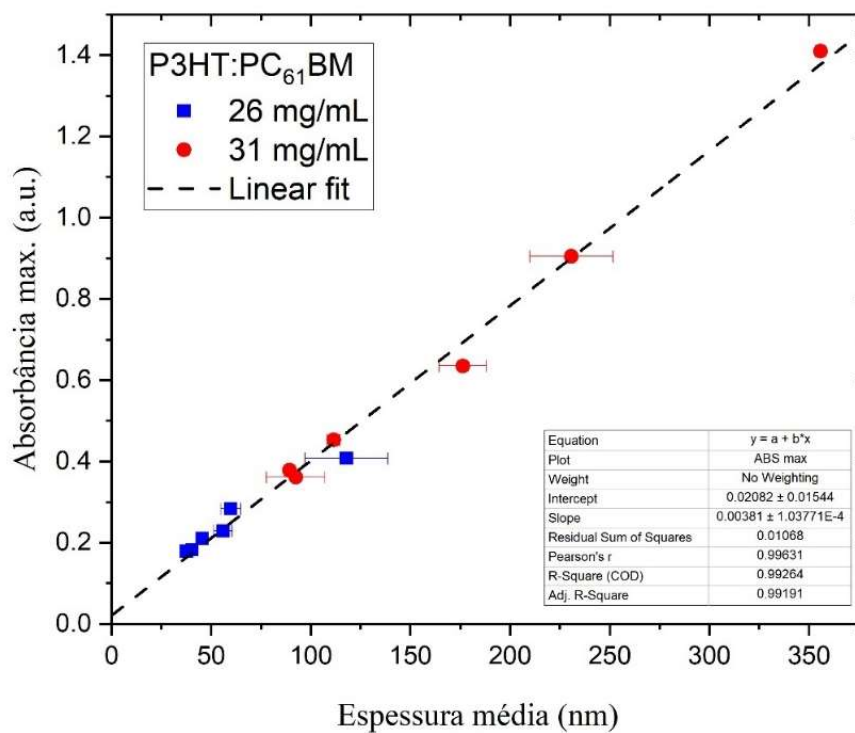


Figura 50. Gráfico de Absorbância máxima vs Espessura média dos filmes de P3HT:PC61BM depositados por *spin coating*.

A relação linear da absorvância máxima e a espessura está representada na Figura 50 e respondem a equação (4.1)

$$A_{max} = (0,02 \pm 0,02) + (0,0038 \pm 0,0001) * t \quad (4.1)$$

4.6.3 Estudo da espessura dos filmes de P3HT:PC₆₁BM e PEDOT:PSS depositados por ambas as técnicas.

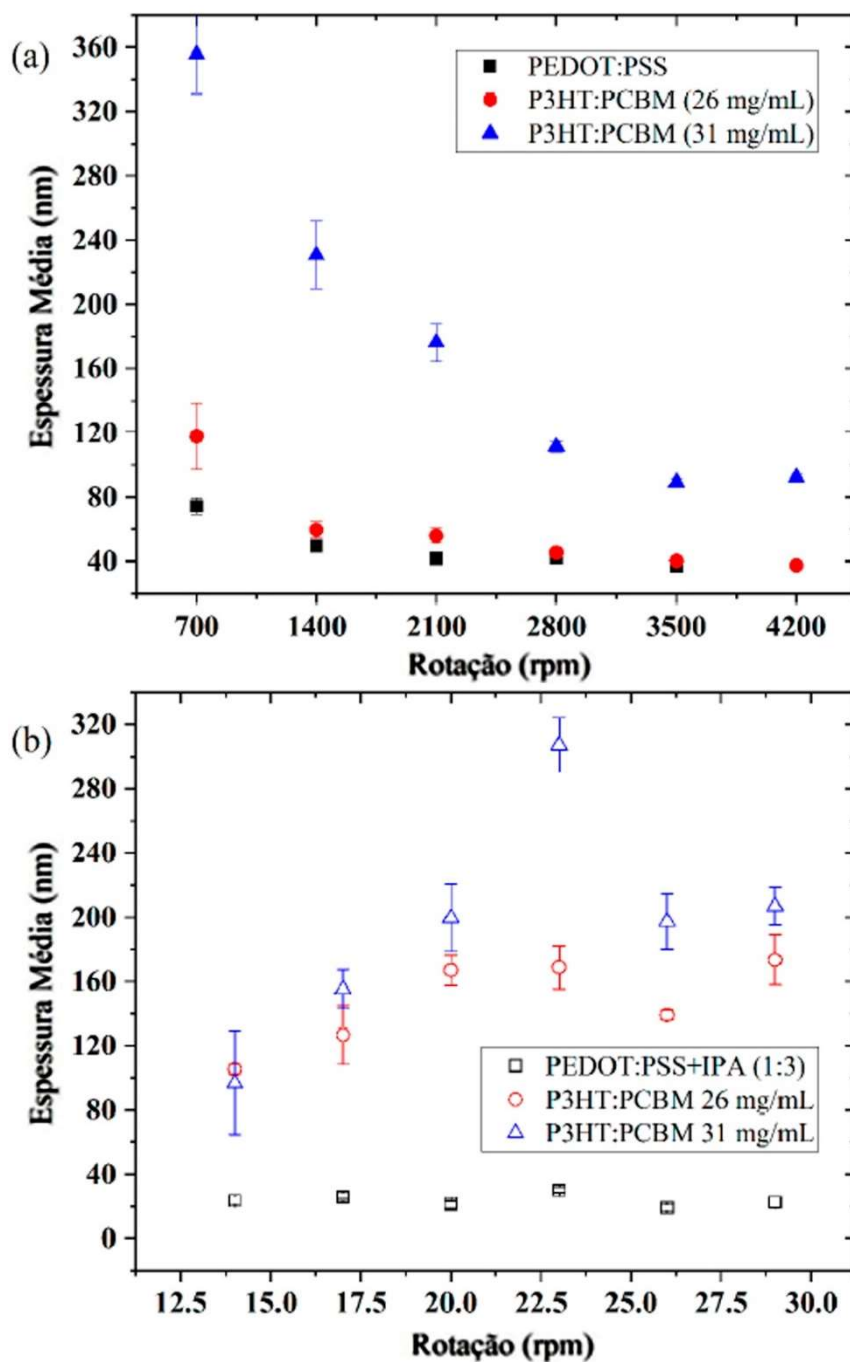


Figura 51. Graficos de espessura em (nm) vs rotação em (rpm). a) apresenta os filmes estudados depositados por *spin coating*. b) apresenta os filmes estudados depositados por *blade coating*.

Para a deposição de PEDOT:PSS com filtragem de 0,45 μm de poro para melhorar a uniformidade e tratamento de superfície com plasma de O_2 garantindo aumentar a adesão da solução, o item a) pode-se observar que para um aumento da velocidade rotação do *spinner* os valores de espessuras diminuíram, registrando valores entre 80 e 40 nm. No entanto para deposições pelo *blade coating* o PEDOT:PSS dissolveu-se em IPA, substituindo o tratamento com plasma de O_2 e permitindo o empilhamento e maior uniformidade com espessuras que se mantiveram entre 20 e 40 nm para as velocidades estudadas (14 29 mm/s). Com olhos sobre a fabricação de CSO é válido ressaltar que para a camada transportador de lacunas como é o filme de PEDOT:PSS valores inferiores a 100 nm de espessura são necessários para poder manter a resistência em série assim como a densidade óptica em valores baixos [82].

No caso dos filmes da camada ativa para ambas as concentrações o aumento da velocidade de rotação para *spin coating* a espessura do filme depositado diminuiu, não acontecendo o mesmo com as espessuras obtidas em deposições por *blade coating* manifestando-se espessuras maiores para velocidades de deposição menores. Para ter uma adequada absorção da luz solar as camadas com espessuras acima de 100 nm e menores de 200 nm para evitar a recombinação dos portadores de carga serão selecionadas para fabricação [92, 93]

4.7 Estudo da rugosidade dos filmes de PEDOT:PSS e P3HT:PC₆₁BM depositados por ambas as técnicas.

Perfis de filmes de PEDOT:PSS são mostrados na Figura 52. No item a) apresenta o perfil de uma solução filtrada com filtro de PVDF de 0,45 μm de poro, depositada por *spin coating* a 2100 rpm após realizar limpeza padrão e tratamento de superfície por plasma de oxigênio durante 10 min. A rugosidade média foi de $R_q = 1,063$ nm com desvio padrão de $\sim 0,059$ nm. O perfil mostrado no item b) foi obtido de uma solução de PEDOT:PSS dissolvida em IPA em (1:3), filtrada com filtro de PVDF de 0,45 μm de poro, depositada por *blade coating*, com velocidade de 29 mm/s após limpeza padrão. Este filme apresentou uma rugosidade média foi de $R_q = 1,51$ nm com desvio padrão de $\sim 0,066$ nm. No item c) e d) são filmes de P3HT:PC₆₁BM (1:1) com

concentração de 26 e 31 mg/mL ambos dissolvidos em diclorobenceno, filtrados com filtro de PTFE de 0,45 μm de poro, depositados por *spin coating*, com velocidade de 700 e 2100 rpm respectivamente, após limpeza padrão. Estes filmes apresentaram uma rugosidade média foi de $R_q = 1,5 \text{ nm}$ e $R_q = 1,7 \text{ nm}$ com desvio padrão de $\sim 0,048$ e $\sim 0,052 \text{ nm}$. Neste estudo as rugosidades tiveram 0,2 nm de diferença para soluções com ao redor de 20 % de diferença na concentração dos materiais dissolvidos. Não sendo assim para os picos maiores onde se mostraram uma de 3,6 nm para soluções de 31 mg/mL de concentração. Em e) e f) realizou-se o mesmo estudo para filme de P3HT:PCB₆₁M com as mesmas características dos itens c) e d) mas desta vez o processo de deposição foi *blade coating* com velocidade de 29 mm/s. Para as concentrações de 26 e 31 mg/mL valores de $R_q = 3,14$ e $3,27$ respectivamente com desvios padrões de $\sim 0,043$ e $\sim 0,037$. Picos com altura de 20,9 nm estão associados aos filmes com concentração maior.

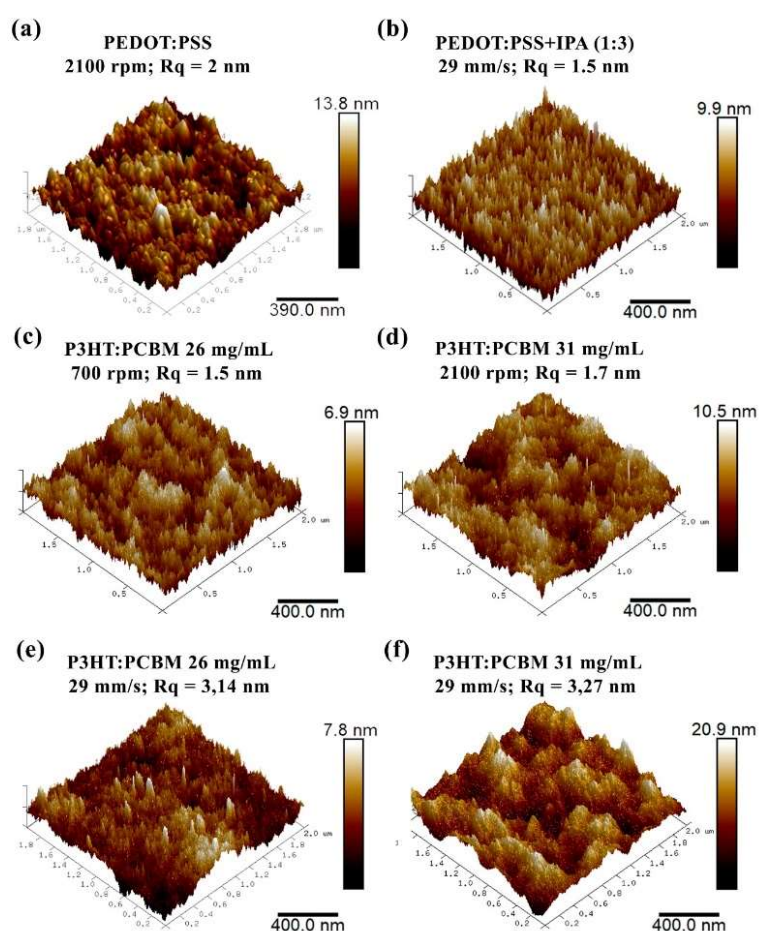


Figura 52. Valores de rugosidade de filme depositados por ambas a técnicas; a) filme de PEDOT:PSS depositado por *spin coating*; b) filme de PEDOT:PSS depositado por *blade coating*; c) e d) filmes de P3HT:PC₆₁BM depositado por *spin coating*. e) e f) filmes de P3HT:PC₆₁BM depositado por *blade coating*.

4.8 Análise dos filmes de P3HT:PC₆₁BM utilizando a técnica de difração de raios X.

Os diagramas das Figura 53 a 56 mostram um pico em 5,3°, para solução da camada ativa depositada por *spin coating* a 700 rpm, com concentração de 26 mg/mL. Nos casos dos filmes da solução de 31 mg/ml depositada por *spin coating* a 2100rpm, de filme com concentração de 26 mg/mL e 31 mg/mL ambos depositado por *blade coating* a 29 mm/s mostraram um pico a 6,2°, típico de planos conjugados de P3HT (100) com lamela orientada sentido normal com respeito ao substrato. Um espaçamento $d = 1,61$ nm, pode ser atribuído ao dobro do comprimento da cadeia lateral do hexil [77]. O pico não mudou, mas sua intensidade diminuiu de 2360 até 1350, com o aumento das velocidades de rotação, respetivamente. De acordo com os dados de absorbância, a maior frequência de deposição menor é a cristalinidade do filme. Para melhorar o transporte de portadores de cargas após a dissociação do éxciton, filmes de P3HT:PC₆₁BM com concentração de 26 mg/mL e velocidade de deposição são selecionados para a fabricação dos dispositivos. Dessa forma, a recombinação de carga pode ser reduzida e consequentemente o aumento da eficiência [82, 94, 95].

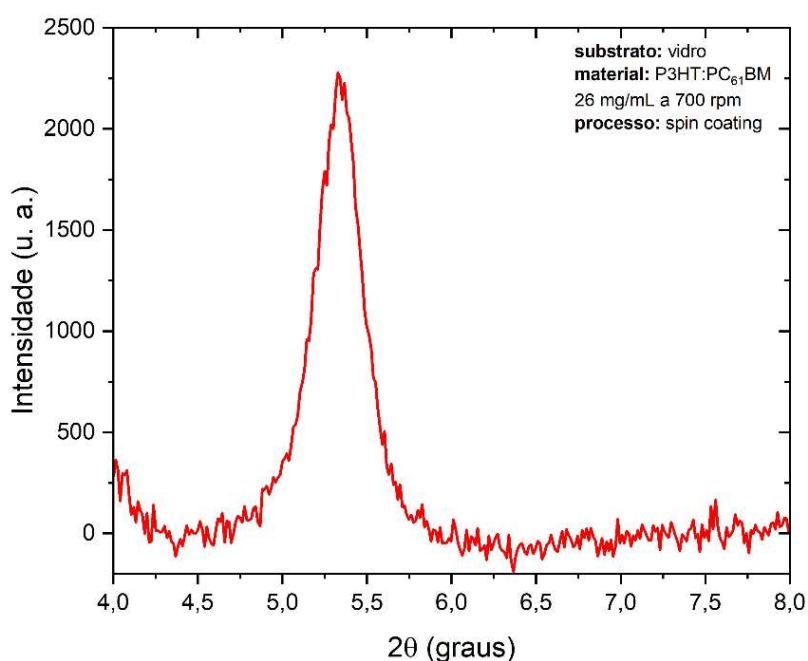


Figura 53. Gráfico de XRD do filme de P3HT:PC₆₁BM por spin coating a 26 mg/mL.

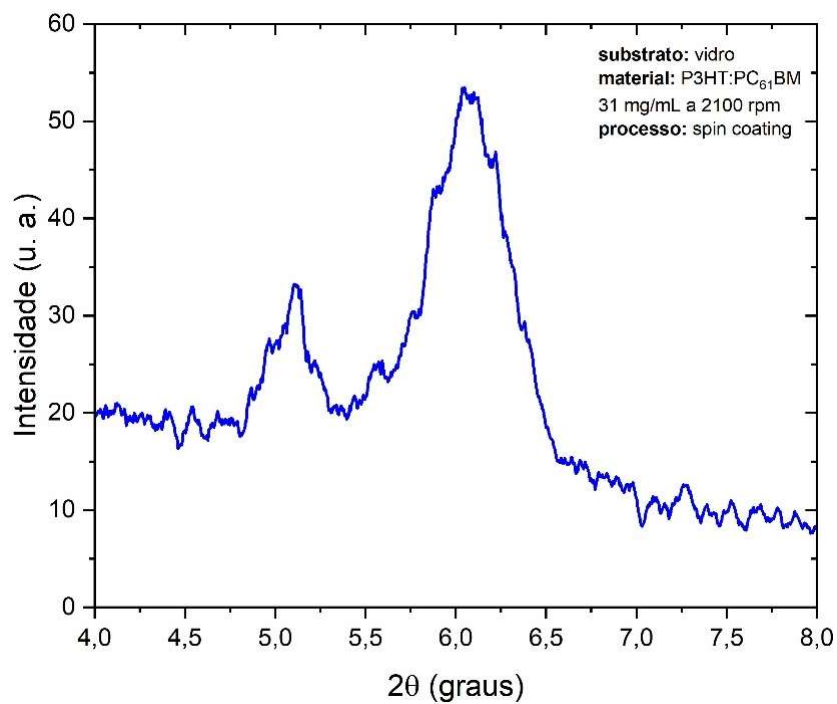


Figura 54. Gráfico de XRD do filme de P3HT:PCB61M por spin coating a 31 mg/mL.

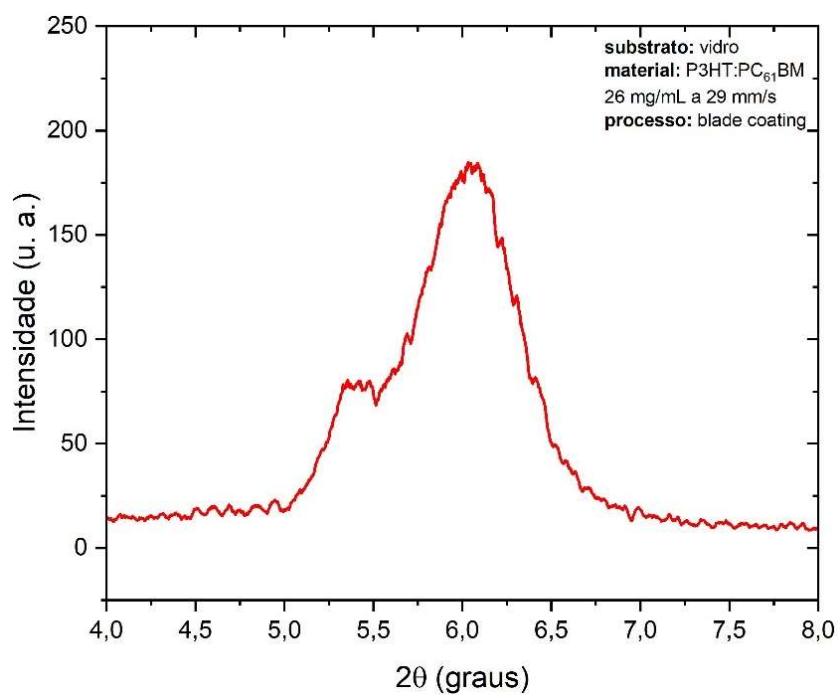


Figura 55. Gráfico de XRD do filme de P3HT:PCB61M por blade coating a 26 mg/mL.

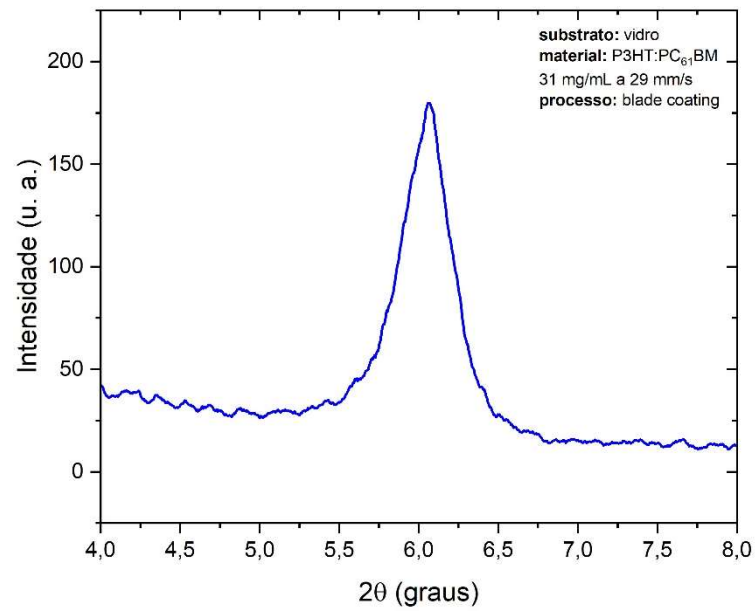


Figura 56. Gráfico de XRD do filme de P3HT:PCB61M por blade coating a 31 mg/mL.

5. CONCLUSÕES.

Ao longo deste trabalho foram feitos estudos ópticos, morfológicos e estruturais para filmes obtidos tanto pela técnica de *spin coating*, quanto pela técnica de *blade coating*.

Resultados de absorbância são similares em ambos os casos com valores de absorbância próximo de zero para λ entre 400 e 500 nm. Isto significa que quase o total de luz incidente compreendida nesta faixa de comprimentos de onda vai atravessar o filme de PEDOT:PSS e chegará até a camada geradora ou ativa (camada de P3HT:PC₆₁BM) da CSO. Isto garante que a maior quantidade de energia contida dentro desta faixa de luz será aproveitada para a conversão em energia elétrica.

Demostrou-se através da espectroscopia de Raman que os filmes de PEDOT:PSS e PEDOS:PSS+IPA depositados por ambas a técnicas respectivamente apresentam o pico principal em 1437 cm⁻¹, o que corresponde à vibração de alongamento simétrico em enlaces C=C, Como descrito no item 4.5 e apresentado nas figuras 41 e 42, outros picos foram detectados nos mesmos deslocamentos de Raman que são associados a ligações simples e duplas de carbono, assim como alongamentos de ligações simples e vibrações nas moléculas de PEDOT, demonstrando que as estruturas moleculares e ligações químicas dos materiais não sofreram alterações quando as soluções foram depositadas por uma ou outra técnica. No caso da espessura, filmes muito finos foram obtidos por *blade coating*, não sendo assim quando depositados por *spin*. As amostras estudadas apresentaram valores ao redor de 40nm para deposições por *blade*. Já por *spin* obtiveram-se espessuras de 80nm. Então o de empilhamento de camadas deve ser aplicado quando seja utilizado o *blade coating* para poder atingir valores de espessura adequados entre 50 e 100nm, valores necessários para a fabricação das CSOs. Estudos de rugosidade mostraram maior uniformidade para filmes depositados por *blade*, o que possibilita a obtenção de uma superfície de contato mais homogênea entre as camadas.

Como apresentado na Figura 33, quando não foi realizado o tratamento da superfície do substrato, não se formaram filmes em ambas a técnicas. Ao

dissolver o PEDOT:PSS em IPA garantiu-se a eliminação do tratamento das superfícies do substrato com plasma de O₂ por 10 min.

Os estudos da camada ativa P3HT:PC₆₁BM com concentrações de 26 mg/mL e 31 mg/mL respectivamente, resultaram que filmes com menor concentração de P3HT:PC₆₁BM (1:1), quando depositados por *spin coating* à mesma velocidade e com o mesmo processo, os filmes de maior concentração foram mais espessos. A 700 rpm, obteve-se filmes com espessura de 120 nm e 360 nm respectivamente. Então para a fabricação de dispositivos deve-se utilizar 26 mg/mL como concentração da solução à velocidade de 700 rpm para obter filmes de cerca 100 nm. E para uma concentração de 31 mg/mL será necessário utilizar velocidades entre 2100 e 2800rpm para obter espessuras entre 100nm e 200nm. Os estudos das mesmas soluções depositadas por *blade coating* mostraram uma diferença dentre 20 e 80 nm, sendo que a solução de maior concentração resultou em uma espessura entre 12,5 e 19 % maior. Notou-se que os filmes resultantes de deposições por *spin coating* são mais espessos a menor velocidade de rotação, sendo uma característica própria de um processo de centrifugação onde a maior velocidade de rotação aumenta a força centrífuga. O efeito contrário ocorreu quando os filmes foram depositados por *blade coating*, ou seja, os filmes resultantes de deposições a maior velocidade foram mais espessos, conforme mostrado na Figura 51.

Estudos de absorvância e absorvância normalizada vs comprimento de onda apontaram que para ambas as concentrações analisadas e pelos dois processos de deposição envolvidos, os picos de absorção se mantiveram nas posições respectivamente. Ou seja, entre 300 e 400 nm para PC₆₁BM e entre 500 e 600 nm para P3HT.

A deposição por uma técnica ou outra não mudou a estrutura química dos materiais utilizados como mostraram os gráficos de FTIR e Raman nas Figura 45 e 46, pois os picos característicos de cada material se mantiveram nas posições esperadas.

Com o estudo de difração de raios X verificou-se que, conforme mostrado nas Figuras da 53 a 56, os picos entre 5,3° e 6,2° mostraram planos

conjugados de P3HT (100) com lamela orientada sentido normal com respeito ao substrato. Um espaçamento $d = 1,61$ nm, pode ser atribuído ao dobro do comprimento da cadeia lateral do hexil para o *blade coating* com referência a resultados da técnica de *spin coating* como base conhecida.

Como pode-se verificar neste trabalho, as características básicas dos filmes comparados não foram prejudicadas quando se utilizou a técnica de deposição por *blade coating*. Esta técnica de deposição possibilita a deposição de filmes de forma contínua, possibilitando a utilização em sistemas de fabricação em série.

A fabricação de CSOs por *blade coating* além de possibilitar a fabricação de dispositivos flexíveis, e ser uma técnica mais simples, elimina a necessidade do tratamento de superfície por plasma de oxigênio e o grande volume de soluções como relatado no item 3.6.4. No caso do *blade coating* pode-se utilizar volumes tão baixos como 40 μL /amostra, o que significa economia de materiais, quando comparado com o volume de solução utilizado para deposições semelhantes realizadas por *spin coating*, que atinge valores de 300 μL /amostra, como descrito na epígrafe 3.6.3

Após realizado o estudo de filmes para a fabricação de Células Solares Orgânicas por ambas as técnicas pode-se concluir que a técnica de deposição por *blade coating* é uma técnica promissória para a fabricação de CSO, pois:

- é simples de ser utilizada,
- elimina a necessidade de aplicação de Plasma de O_2 para preparar a superfície do substrato de vidro em caso de deposições de materiais aquosos.
- os volumes de solução são 10 vezes menores comparativamente a deposições semelhantes por *spin coating*, diminuindo não só o volume a ser preparado como o desperdício durante a deposição.

A técnica de *blade coating* é preferida por propiciar a deposição contínua de filmes. Além de contínua, a técnica de *blade coating* permite a deposição sobre grandes áreas e sobre substratos flexíveis. A técnica de *spin coating* é

limitada a áreas menores, além de dificultar enormemente a deposição sobre substratos flexíveis.

Este estudo pretendeu contribuir para o estímulo da utilização da técnica de *blade coating* para a fabricação de dispositivos com materiais orgânicos sobre grandes áreas de forma contínua, barata e com desempenho elétrico e ótico semelhante aos dispositivos obtidos pela técnica de *spin coating*.

APÊNDICES

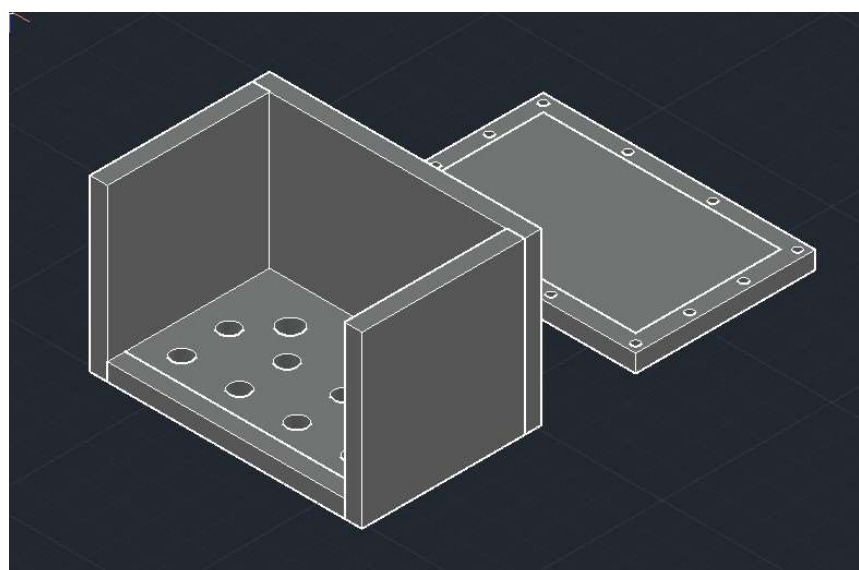
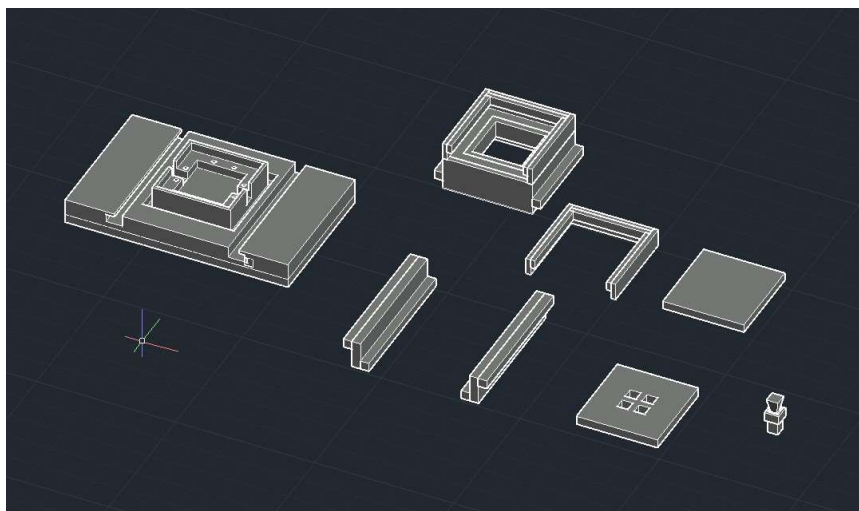
A seguir serão apresentados documentos complementares que descrevem desenhos e fabricação de um aparelho que foi necessário fabricar para melhorar a realização de testes.

APÊNDICE A. – Caixa multiplexadora para teste em tempo real utilizando o Simulador Solar

A intenção da criação foi substituir o uso de pinças tipo jacaré durante os testes das amostras. As pinças jacarés riscam os contatos de ânodo e cátodo acarretando perdas das amostras.

A caixa multiplexadora foi desenhada no *software* AutoCAD e impressa em impressora 3D Davinci 1.0 Pro. A interface mediadora para a impressão foi o *software* XYZprint.

- Desenhos no *software* AutoCAD



- Processo de montagem das partes após impressão.



- Primeiro teste da caixa multiplexadora com uso do simulador solar e amostra real.



REFERÊNCIAS

1. Smith, D.L. and Hoffman, D.W. Thin-film deposition: principles and practice. **Physics Today**, 1996. 49(4): p. 60.
2. Abegunde, O.O., et al., Overview of thin film deposition techniques. **AIMS Materials Science**, 2019. 6(2): p. 174-199.
3. Kumar, B., Kaushik, B.K. and Negi, Y.S. Organic thin film transistors: structures, models, materials, fabrication, and applications: a review. **Polymer Reviews**, 2014. 54(1): p. 33-111.
4. Shirakawa, H., et al., Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH) x . **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, 1977(16): p. 578-580.
5. Tsumura, A.; Koezuka, H. and Ando, T. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. **Applied Physics Letters**, 1986. 49(18): p. 1210-1212.
6. Horowitz, G., Organic field-effect transistors. **Advanced materials**, 1998. 10(5): p. 365-377.
7. Tang, C.W. and VanSlyke, S.A. Organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letters**, 1987. 51(12): p. 913-915.
8. Hamanaka, V.N., **Desenvolvimento de diodos orgânicos emissores de luz por blade coating**. Tese, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 2020.
9. Adachi, C., et al., Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. **Journal of Applied Physics**, 2001. 90(10): p. 5048-5051.
10. Adachi, C., Third-generation organic electroluminescence materials. **Japanese Journal of Applied Physics**, 2014. 53(6): p. 060101.
11. Braga, G.S., **Sistema automatizado baseado em língua eletrônica para monitoração de água para abastecimento urbano**. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 2012.
12. Cavallari, M.R., et al., Organic thin-film transistors as gas sensors: A Review. **Materials**, 2021. 14(1): p. 3.
13. Mabeck, J.T. and G.G. Malliaras, Chemical and biological sensors based on organic thin-film transistors. **Analytical and bioanalytical chemistry**, 2006. 384(2): p. 343-353.
14. Da Róz, A.L.L.; Ferreira, F.L.; Oliveira Jr, Marystela; Olivera Jr, O.N. , **Grandes áreas da nanociência: princípios e aplicações**. v.2, p.267. 2015.

15. Tolmasquim, M.T. (coord), **Energia renovável: hidráulica, biomassa, eólica, solar, oceânica**. EPE: Rio de Janeiro, 2016.
16. Lima, M.T.S.L. and M.C. de Souza, Discorrendo sobre o uso das termelétricas no Brasil. **Ciência e Natura**, 37(2): p. 17-23., 2015.
17. Elétrica., A.-A.N.E., **Guias do Empreendedor de Pequenas Centrais Hidroelétricas**. 2003.
18. ANEEL, A., **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Brasília, 2008.
19. Tolmasquim, M.T., **Energia termelétrica: gás natural, biomassa, carvão, nuclear**. Rio de Janeiro: EPE, p. 25. 2016.
20. Li, Y., et al., Flexible and semitransparent organic solar cells. **Advanced Energy Materials**, 8(7): p. 1701791, 2018.
21. Yao, H., et al., Molecular design of benzodithiophene-based organic photovoltaic materials. **Chemical reviews**, 2016. 116(12): p. 7397-7457.
22. Zhao, W., et al., Molecular optimization enables over 13% efficiency in organic solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, 2017. 139(21): p. 7148-7151.
23. Almeida, E., et al., Energia solar fotovoltaica: revisão bibliográfica. **Engenharias online**, Belo Horizonte, 2015.
24. Ely, F. e Swart, J.W. Energia solar fotovoltaica de terceira geração. Instituto de Engenheiros Eletricistas e Eletrônicos (IEEE), **O Setor Elétrico**, ed, 2014. 105: p. 138-139.
25. Farrar, S., et al., Pulsed laser deposition of small molecules for organic electroluminescence. **Applied Surface Science**, 2002. 186(1-4): p. 435-440.
26. Jang, Y., et al., Oxidation effects of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrene sulfonate) electrodes on high-performance organic thin-film transistors. **Applied Physics Express**, 2015. 8(6): p. 061601.
27. Nie, Z. e Kumacheva, E. Patterning surfaces with functional polymers. **Nature Materials**, 2008. 7(4): p. 277-290.
28. Lee, S.H., et al., High-performance thin-film transistor with 6, 13-bis (triisopropylsilylethynyl) pentacene by inkjet printing. **Organic Electronics**, 2008. 9(5): p. 721-726.
29. Tsao, H.N., et al., Ultrahigh mobility in polymer field-effect transistors by design. **Journal of the American Chemical Society**, 2011. 133(8): p. 2605-2612.

30. Acharya, S.; Hill, J.P. e Ariga, K. Soft Langmuir–Blodgett technique for hard nanomaterials. **Advanced Materials**, 2009. 21(29): p. 2959-2981.
31. Galagan, Y., et al., Technology development for roll-to-roll production of organic photovoltaics. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, 2011. 50(5-6): p. 454-461.
32. Santos, G., et al., Enhancement of light emission from an europium (III) complex based-OLED by using layer-by-layer assembled hole-transport films. **ECS Transactions**, 2011. 39(1): p. 307.
33. Fotovvati, B., N. Namdari, and A. Dehghanghadikolaei, On coating techniques for surface protection: A review. **Journal of Manufacturing and Materials processing**, 2019. 3(1): p. 28.
34. Birnie, D., Spin coating technique. **Sol-gel technologies for glass producers and users**, 2004: p. 49-55.
35. Ho, S., et al., Review of recent progress in multilayer solution-processed organic light-emitting diodes. **Journal of Photonics for Energy**, 2015. 5(1): p. 057611.
36. Chen, K.-R., et al., **Optical-electronic properties of carbon-nanotubes based transparent conducting films**. 2013.
37. Muslim, N.B., A.F. Hamzah, and A.E. Al-kawaz, Study of mechanical properties of wollastonite filled epoxy functionally graded composite. **Int. J. Mech. Eng. Technol**, 2018. 9(8): p. 669-677.
38. Hu, Z., et al., A critical review on semitransparent organic solar cells. **Nano Energy**, 2020: p. 105376.
39. Sokolov, A.N., M.E. Roberts, and Z. Bao, Fabrication of low-cost electronic biosensors. **Materials Today**, 2009. 12(9): p. 12-20.
40. Fukuda, K., et al., Fully solution-processed flexible organic thin film transistor arrays with high mobility and exceptional uniformity. **Scientific Reports**, 2014. 4(1): p. 1-8.
41. Von Hauff, E., V. Dyakonov, and J. Parisi, Study of field effect mobility in PCBM films and P3HT: PCBM blends. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 2005. 87(1-4): p. 149-156.
42. Riordan, C. and R. Hulstron. What is an air mass 1.5 spectrum?(solar cell performance calculations). in **IEEE Conference on Photovoltaic Specialists**. 1990. IEEE.
43. Andrade, A.M., **O efeito fotovoltaico, teoria e pratica**. - O desenvolvimento das células solares fotovoltaicas até nossos dias in Laboratório de Microeletrônica (LME) da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 1984.

44. Rappaport, P., The photovoltaic effect and its utilization. **Solar Energy**, 1959. 3(4): p. 8-18.
45. Copeland, A.W., O.D. Black, and A. Garrett, The Photovoltaic Effect. **Chemical Reviews**, 1942. 31(1): p. 177-226.
46. Williams, R., Becquerel photovoltaic effect in binary compounds. **The Journal of Chemical Physics**, 1960. 32(5): p. 1505-1514.
47. Richter, A., et al., Design rules for high-efficiency both-sides-contacted silicon solar cells with balanced charge carrier transport and recombination losses. **Nature Energy**, 2021. 6(4): p. 429-438.
48. Raphael, E., et al., Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente. *Química Nova*, 2018. 41: p. 61-74.
49. Zou, X., et al., Electrodeposition of crystalline silicon films from silicon dioxide for low-cost photovoltaic applications. **Nature Communications**, 2019. 10(1): p. 1-7.
50. Lima, A.A., et al., Uma revisão dos princípios da conversão fotovoltaica de energia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 2020. 42.
51. Sharma, S., K.K. Jain, and A. Sharma, Solar cells: in research and applications—a review. **Materials Sciences and Applications**, 2015. 6(12): p. 1145.
52. Palm, J.; Probst, V. e Karg, F.H. Second generation CIS solar modules. **Solar Energy**, 2004. 77(6): p. 757-765.
53. Sahli, F., et al., Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency. **Nature Materials**, 2018. 17(9): p. 820-826.
54. Sun, X. e Zhao, D. Recent advances in the design of dopant-free hole transporting materials for highly efficient perovskite solar cells. **Chinese Chemical Letters**, 2018. 29(2): p. 219-231.
55. Kang, S.B., et al., Stretchable and colorless freestanding microwire arrays for transparent solar cells with flexibility. **Light: Science & Applications**, 2019. 8(1): p. 1-13.
56. Li, G., et al., Recent progress in modeling, simulation, and optimization of polymer solar cells. **IEEE Journal of Photovoltaics**, 2012. 2(3): p. 320-340.
57. Gupta, S.K., et al., Degradation of organic photovoltaic devices: a review. **Nanomaterials and Energy**, 2013. 2(1): p. 42-58.
58. Fonash, S., **Solar cell device physics**. 2012: Elsevier.

59. Nayak, P.K., et al., Photovoltaic efficiency limits and material disorder. **Energy & Environmental Science**, 2012. 5(3): p. 6022-6039.
60. Scharber, M.C. and N.S. Sariciftci, Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. **Progress in Polymer Science**, 2013. 38(12): p. 1929-1940.
61. Neamen, D.A., **Semiconductor physics and devices: basic principles**. 2003. McGraw-Hill.
62. Rosa, E.H.d.S. and L.F.R. Barrozo Toledo, Uma revisão dos princípios de funcionamento de células solares orgânicas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 2021. 43.
63. Cotfas, D., P. Cotfas, and S. Kaplanis, Methods to determine the dc parameters of solar cells: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2013. 28: p. 588-596.
64. Hoppe, H. and N.S. Sariciftci, Organic solar cells: An overview. **Journal of Materials Research**, 2004. 19(7): p. 1924-1945.
65. Yamamoto, N.A.D., **Células solares orgânicas baseadas nas estruturas heterojunção em bicamada e heterojunção de volume**. 2014.
66. Tang, C.W., Two-layer organic photovoltaic cell. **Applied Physics Letters**, 1986. 48(2): p. 183-185.
67. Canestraro, C., **Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos**. Universidade Federal do Paraná, 2010.
68. He, Q., et al., Revealing Morphology Evolution in Highly Efficient Bulk Heterojunction and Pseudo-Planar Heterojunction Solar Cells by Additives Treatment. **Advanced Energy Materials**, 2021. 11(7): p. 2003390.
69. Lu, K., et al., High-Efficiency PbS Quantum-Dot Solar Cells with Greatly Simplified Fabrication Processing via "Solvent-Curing". **Advanced Materials**, 2018. 30(25): p. 1707572.
70. Lin, Y., et al., Self-assembled monolayer enables hole transport layer-free organic solar cells with 18% efficiency and improved operational stability. **ACS Energy Letters**, 2020. 5(9): p. 2935-2944.
71. Zoppi, R.A. and M.-A. De Paoli, Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: Perspectivas atuais. **Química nova**, 1993. 16: p. 6.
72. Liang, C., et al., **Modeling and simulation of bulk heterojunction polymer solar cells**. **Solar energy materials and solar cells**, 2014. 127: p. 67-86.

73. Zheng, S., et al., Materials and structures for the electron transport layer of efficient and stable perovskite solar cells. **Sci. China Chem.**, 2019. 62(7): p. 800-809.
74. Heeger, A.J., N.S. Sariciftci, and E.B. Namdas, **Semiconducting and metallic polymers**. 2010.
75. Heeger, A.J., **Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture)**. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001. 40(14): p. 2591-2611.
76. MacDiarmid, A.G., Nobel lecture: "synthetic metals": a novel role for organic polymers. **Reviews of Modern Physics**, 2001. 73(3): p. 701.
77. Li, G., W.-H. Chang, and Y. Yang, Low-bandgap conjugated polymers enabling solution-processable tandem solar cells. **Nature Reviews Materials**, 2017. 2(8): p. 1-13.
78. Kaldellis, J.K. and D. Zafirakis, The wind energy (r) evolution: A short review of a long history. **Renewable Energy**, 2011. 36(7): p. 1887-1901.
79. Silva, A.M. and R.M.F. Vieira, Energia eólica: conceitos e características basilares para uma possível suplementação da matriz energética brasileira. **Revista Direito Ambiental e Sociedade**, 2016. 6(2).
80. Lundin, M.G.U. and M. Leijon, **Ocean energy**. Department of Electricity and Lightning Research Uppsala University, 2001: p. 1-21.
81. Cavallari, M.R., **Desenvolvimento de uma metodologia de fabricação de transistores de filmes finos orgânicos**. Dissertação, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 2010.
82. Pastrana, L.M., et al. Organic Thin-Films by Wet-Processes for Flexible Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells. in **2021 International Conference on Electrical, Computer and Energy Technologies (ICECET)**. 2021. IEEE.
83. Reyes-Reyes, M., I. Cruz-Cruz, and R. López-Sandoval, Enhancement of the electrical conductivity in PEDOT: PSS films by the addition of dimethyl sulfate. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2010. 114(47): p. 20220-20224.
84. Pasha, A., et al., Conductivity and dielectric properties of PEDOT-PSS doped DMSO nano composite thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 2016. 27(8): p. 8332-8339.
85. Garreau, S., et al., In situ spectroelectrochemical Raman studies of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)(PEDT). **Macromolecules**, 1999. 32(20): p. 6807-6812.

86. Li, X., et al., Preparation of 2D MoSe₂/PEDOT: PSS composite and its thermoelectric properties. **Materials Research Express**, 2017. 4(11): p. 116410.
87. Friedel, B., et al., Effects of layer thickness and annealing of PEDOT: PSS layers in organic photodetectors. **Macromolecules**, 2009. 42(17): p. 6741-6747.
88. Chen, Y., et al., Enhanced optical and electrical properties of PEDOT: PSS films by the addition of MWCNT-sorbitol. **Synthetic Metals**, 2009. 159(17-18): p. 1701-1704.
89. Rattan, S., P. Singhal, and A. Verma, Synthesis of PEDOT: PSS (poly (3, 4-ethylenedioxythiophene))/poly (4-styrene sulfonate)/ngps (nanographitic platelets) nanocomposites as chemiresistive sensors for detection of nitroaromatics. **Polymer Engineering & Science**, 2013. 53(10): p. 2045-2052.
90. Wang, X., et al., On the mechanism of conductivity enhancement in PEDOT: PSS/PVA blend fiber induced by UV-light irradiation. **Applied Physics A**, 2020. 126(3): p. 1-7.
91. Abedi, A., M. Hasanzadeh, and L. Tayebi, Conductive nanofibrous Chitosan/PEDOT: PSS tissue engineering scaffolds. **Materials Chemistry and Physics**, 2019. 237: p. 121882.
92. Cavallari, M.R., et al., Enhanced sensitivity of gas sensor based on poly (3-hexylthiophene) thin-film transistors for disease diagnosis and environment monitoring. **Sensors**, 2015. 15(4): p. 9592-9609.
93. Susanti, E. and P. Wulandari. Effect of localized surface plasmon resonance from incorporated gold nanoparticles in PEDOT: PSS hole transport layer for hybrid solar cell applications. in **Journal of Physics: Conference Series**. 2018. IOP Publishing.
94. dos Santos, G., M.R. Cavallari, and F.J. Fonseca, A comparative study on the optimization of a ternary P3HT: PCBM: Pentacene active layer in bulk heterojunction organic solar cells. **Journal of Solar Energy Engineering**, 2015. 137(4).
95. Vanlaeke, P., et al., P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics. **Solar energy materials and solar cells**, 2006. 90(14): p. 2150-2158.