

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA E ASTRONOMIA

JAQUELINE CRISTINE DESORDI

PERFORMANCE DO TRÍMERO PDI-DPP-PDI COMO MATERIAL
ACEITADOR EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS

CURITIBA

2021

JAQUELINE CRISTINE DESORDI

PERFORMANCE DO TRÍMERO PDI-DPP-PDI COMO MATERIAL
ACEITADOR EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS

Performance Trimer PDI-DPP-PDI as Acceptor Material in Organic
Photovoltaic Cells

Dissertação de mestrado apresentada
como requisito parcial para à obtenção
do título de Mestre em Física pelo
Programa de Pós-Graduação em Física
e Astronomia, da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Prof. Dr^a. Andreia Gerniski
Macedo.

Coorientador: Prof. Dr. Emilson Ribeiro
Viana Junior.

CURITIBA

2021



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

Esta licença permite que outros distribuam, remixem, adaptem e criem a partir do seu trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que lhe atribuam o devido crédito pela criação original. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



JAQUELINE CRISTINE DESORDI

**PERFORMANCE DO TRÍMERO PDI-DPP-PDI COMO MATERIAL ACEITADOR EM CÉLULAS
FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Física da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Física .

Data de aprovação: 04 de Junho de 2021

Prof.a Andreia Gerniski Macedo, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Douglas Jose Coutinho, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Emilson Ribeiro Viana Junior, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Francineide Lopes De Araujo, Doutorado - Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 04/06/2021.

AGRADECIMENTOS

Agradeço por todo amor, apoio e incentivo da minha família. Mãe Regina, padrasto Elton, irmã Stephanie e namorado Lucas. Amo muito vocês.

Aos meus orientadores Prof. Dr^a. Andreia pela paciência, orientações, oportunidades e por me incluir no seu grupo de pesquisa, você é uma pesquisadora incrível, e também ao Prof. Dr. Emilson pela ajuda e discussões científicas. Tenho grande admiração por vocês.

Aos professores Jeferson, Paula, Douglas, Roberto Faria por me ajudarem em dúvidas e discussões ao longo da minha trajetória do mestrado.

Aos alunos de Doutorado Anderson e Mariana por toda a ajuda prática no laboratório. Anderson, muito obrigada pelo apoio e por me acompanhar nos primeiros dispositivos e medidas, sou extremamente grata por ser sua colega e amiga.

À minha colega e amiga de mestrado Sara que me ajudou muito nos vídeos de divulgação científica, e durante toda essa trajetória em Curitiba.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), NANOTEC-NEO, Programa de Pós Graduação em Física e Astronomia (PPGFA), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Equinor, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), Instituto Serrapilheira, e também a FAPESP por todo o suporte de equipamentos, laboratórios e materiais. Agradeço a todos que colaboraram na realização deste trabalho.

À Fundação Araucária e a Fundação Parque Tecnológico Itaipu (FPTI) pela bolsa e por todo apoio financeiro (Convênio 57/2019 Funtef).

Dedico este trabalho à minha família

RESUMO

Neste trabalho, o trímero de PDI-DPP-PDI foi estudado como material aceitador em dispositivos fotovoltaicos orgânicos tendo como polímeros doadores PBDTTT-CT ou PTB7-Th. Estes materiais têm espectro de absorção complementar e, portanto, dispositivos fotovoltaicos apresentam coleta de fótons adequada na região visível do espectro solar. No entanto, dispositivos BHJ produzidos com PBDTTT-CT:PDI:DPP:PDI ou PTBT-Th:PDI-DPP-PDI na proporção 1:1.5 (v:v), sem qualquer tratamento, resultam em eficiência (η) de 1.35 e 1.67%, respectivamente. As imagens de AFM indicam que embora existam estruturas aglomeradas da ordem de 100 nm na imagem de topografia, a imagem de fase não indica separação de fase da ordem de micrometros, mostrando uma melhor distribuição do trímero PDI-DPP-PDI na camada ativa, quando comparado com moléculas derivadas de perileno que formam aglomerados isolados da ordem de 0.5-1 μm . Para otimizar a distribuição do trímero na matriz polimérica e obter aumento na eficiência de conversão de energia (η) foram adotados dois procedimentos: 1) uso do aditivo cloronaftaleno (CN) e 2) exposição a vapores de solvente (SVA) usando clorobenzeno (CB) ou Tetrahidrofurano (THF). O uso do aditivo CN na proporção 0.5% (v/v) não resultou em alterações significativas na morfologia ou melhora dos parâmetros fotovoltaicos. Nos espectros de UV-Vis dos filmes, verifica-se que usando ambos os procedimentos (aditivo ou SVA) há variação da intensidade relativa das bandas. Estas variações estão relacionadas com diferentes conformações/empacotamentos do polímero e/ou molécula. As condições experimentais que resultaram em maior eficiência foram os dispositivos com a camada ativa PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI na proporção 1:1.5 em massa com concentração de 10 mg/mL em CF e tratamento por SVA de CB por 10 minutos. Os resultados apresentaram densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) de 19.26 mA/cm², tensão de circuito aberto (V_{oc}) de 0.88 V, fator de preenchimento (FF) de 29.9% e η de 5.08%.

Palavras-chaves: Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos; PDI-DPP-PDI; trímeros; Cloronaftaleno; SVA.

ABSTRACT

In this work, the PDI-DPP-PDI trimer was studied as an acceptor material in organic photovoltaic devices with PBDTTT-CT or PTB7-Th as donor polymers. These materials have a complementary absorption spectrum and, therefore, photovoltaic devices of those may present proper photon collection at the visible region of the solar spectrum. However, as cast BHJ devices produced with PBDTTT-CT: PDI-DPP-PDI or PTBT-Th: PDI-DPP-PDI ratio of 1:1.5 (v:v), result in an efficiency (η) of 1.35 and 1.67%, respectively. The AFM results indicate that although there are agglomerated structures with size around 100 nm in the topography image, the phase image does not indicate phase separation of the order of micrometers, showing a better distribution of the PDI-DPP-PDI trimer in the active layer, when compared with other perylene derivatives molecules which tend to form isolated clusters of the order of 0.5-1 μm . In order to optimize the distribution of the trimer in the polymeric matrix and to obtain an increase in energy conversion efficiency, two procedures were adopted: 1) use of the chloronaphthalene (CN) additive and 2) solvent vapor annealing (SVA) chlorobenzene (CB) or tetrahydrofuran (THF). The use of the CN additive in the proportion 0.5% (v/v) did not result in significant changes in the morphology or improvement of the photovoltaic parameters. In the UV-Vis spectra of the films, it is verified that using both procedures (additive or SVA) it is verified that using both procedures (additive or SVA) there is variation in the relative intensity of the bands. These variations are related to different conformations / packagings of the polymer and / or molecule. The experimental conditions that resulted in higher efficiency devices produced with the active layer PBDTTT-CT: PDI-DPP-PDI in the proportion 1:1.5 using 10 mg/mL in CF as a solvent and exposure to SVA in CB for 10 minutes, resulting in short circuit current density (J_{sc}) of 19.26 mA / cm^2 , open circuit voltage (V_{oc}) of 0.88 V, fill factor (FF) of 29.9% and η of 5.08%.

Keywords: Organic Solar Cells; PDI-DPP-PDI; trimers; Chloronaphthalene; SVA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo do processo de hibridização sp^2 do carbono na molécula eteno.	18
Figura 2 - a) Ilustração das ligações entre dois átomos de carbono, através da formação das ligações σ e π b) Diagrama de energia dos orbitais HOMO e LUMO com a identificação do Eg.	19
Figura 3 – Representação esquemática de um OPV em estrutura BHJ, com ampliação da camada ativa.....	21
Figura 4 - Desenho do diagrama de nível de energia com os processos da geração de fotocorrente em OPVs: (1) Absorção e criação do éxciton, (2) Difusão, (3) Dissociação e (4) Transporte das cargas.	22
Figura 5 – Diagrama dos níveis de energia dos materiais que compõem os OPVs utilizados neste trabalho.....	23
Figura 6 - Estrutura química da molécula aceitadora PDI-DPP-PDI.	25
Figura 7 - Espectros de UV-Vis normalizados de filmes de PDI-DPP-PDI na camada ativa.....	27
Figura 8 - Espectros de absorção e imagens de AFM sem tratamento, com SVA por 2-5 minutos e com SVA a partir de 10 minutos.	29
Figura 9 - Estrutura química dos polímeros doadores utilizados na camada ativa, a) PBDTTT-CT	32
Figura 10 - Etapas envolvidas no processo de fotolitografia em substratos de ITO.	34
Figura 11 – Representação esquemática da estrutura dos OPVs produzidos com a molécula PDI-DPP-PDI.	35
Figura 12 - Representação da distribuição da solução no filme da camada ativa, com o material doador e aceitador a) sem aditivo e b) com o uso do aditivo. ...	36

Figura 13 - Diagrama esquemático do processo de SVA realizada neste trabalho.	37
Figura 14 – Diagrama esquemático do espectrômetro UV-Vis.....	39
Figura 15 - Diagrama esquemático de um microscópio de força atômica.....	39
Figura 16 – Curvas JxV no escuro (em azul) e sob iluminação (em vermelho).	42
Figura 17 - Circuito equivalente de um OPV.....	44
Figura 18 - Espectros UV-Vis normalizados adquiridos dos polímeros doadores PBTTT-CT e PTB7-Th e da molécula aceitadora PDI-DPP-PDI em solução de CB.	46
Figura 19 – Níveis de energia HOMO e LUMO dos polímeros doadores PBTTT- CT e PTB7-Th e da molécula aceitadora PDI-DPP-PDI.....	47
Figura 20 – Espectros UV-Vis normalizados adquiridos dos filmes finos de PBTTT-CT:PDI-DPP-PDI e PTB7-Th:PDI-DPP-PDI, ambos na proporção 1:1.5 e concentração de 10 mg/mL em CF.	48
Figura 21 – Imagens de AFM adquiridas em modo de topografia (esquerda) e fase (direita) dos filmes de a) PBTTT-CT:PDI-DPP-PDI e b) PTB7-Th:PDI-DPP- PDI (1:1.5, 10 mg/mL em CF).	49
Figura 22 - Curvas JxV medidas a) no escuro e b) sob iluminação dos dispositivos com vidro/ITO/PEDOT:PSS/polímero:PDI-DPP-PDI/Ca/Al.....	51
Figura 23 - Espectros de UV-Vis normalizados adquiridos dos filmes finos de PTB7-Th:PDI-DPP-PDI, sem aditivo e com 0.5 % do aditivo CN, na proporção 1:1.5 e concentração de 10 mg/mL em solução de CF.	54
Figura 24 - Imagens de AFM adquirida em modo de topografia do filme de PTB7- Th:PDI-DPP-PDI (1:1.5, 10 mg/mL em CF e 0.5 % de CN) a) Sem aditivo e b) Sob adição de 0.5 % de CN.	55

Figura 25 - Curvas JxV a) no escuro e b) sob iluminação dos dispositivos vidro/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PDI-DPP-PDI/Ca/Al (1:1.5 em CF) com e sem CN 0.5 %.....	57
Figura 26 - Espectros UV-Vis normalizados adquiridos dos filmes de PBTTT-CT:PDI-DPP-PDI e PTB7-Th:PDI-DPP-PDI tratados com SVA durante 10 minutos em vapor de CB.....	58
Figura 27 - Espectros UV-Vis normalizados adquiridos dos filmes de PBTTT-CT:PDI-DPP-PDI e PTB7-Th:PDI-DPP-PDI tratados com SVA durante 10 minutos em vapor de THF.....	59
Figura 28 – Polímeros P3HT, PCDTBT e PBDTT-BOBT junto com a Molécula PDI-DPP-PDI, sob tratamento de SVA.....	60
Figura 29 – Imagens de AFM adquirida em modo de topografia (esquerda) e fase (direita) dos filmes a) PBTTT-CT:PDI-DPP-PDI e b) PTB7-Th:PDI-DPP-PDI após tratamento SVA em atmosfera contendo CB durante 10 minutos.	62
Figura 30 – Imagens de AFM adquirida em modo de topografia (esquerda) e fase (direita) dos filmes a) PBTTT-CT:PDI-DPP-PDI e b) PTB7-Th:PDI-DPP-PDI após tratamento SVA em atmosfera contendo THF durante 10 minutos.	63
Figura 31 - Curvas JxV medidas a) no escuro e b) sob iluminação dos dispositivos vidro/ITO/PEDOT:PSS/polímero:PDI-DPP-PDI/Ca/Al tendo a camada ativa tratada com SVA em CB por 10 minutos.	65
Figura 32 - Curvas JxV medidas a) no escuro e b) sob iluminação dos dispositivos vidro/ITO/PEDOT:PSS/polímero:PDI-DPP-PDI/Ca/Al tendo a camada ativa tratada com SVA em THF por 10 minutos.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros fotovoltaicos adquiridos dos dispositivos vidro/ITO/PEDOT:PSS/polímero:PDI-DPP-PDI/Ca/Al (1:1.5 em CF).....	52
Tabela 2 - Parâmetros fotovoltaicos do dispositivo vidro/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th-:PDI-DPP-PDI/Ca/Al (1:1.5 em CF, CN 0.5 %).	56
Tabela 3 - Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos vidro/ITO/PEDOT:PSS/polímero:PDI-DPP-PDI/Ca/Al produzidos com a camada ativa tratada com SVA de CB.....	67
Tabela 4 - Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos vidro/ITO/PEDOT:PSS/polímero:PDI-DPP-PDI/Ca/Al produzidos com a camada ativa tratada com SVA de THF.....	67

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	41
Equação 2	42
Equação 3	43
Equação 4	43
Equação 5	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	Alumínio
AFM	Microscopia de Força Atômica
BHJ	Heterojunção de Volume
Ca	Cálcio
CB	Clorobenzeno
CF	Clorofórmio
CN	Cloronaftaleno
CV	Voltametria Cíclica
DHA	Heteroarilação direta
DIO	Diiodooctano
DPP	Dicetopirrolopirrol
EA	Afinidade Eletrônica
ETL	Camada Transportadora de Elétrons
FF	Fator de Preenchimento
HCl	Ácido Clorídrico
HOMO	Orbital Ocupado de Maior Energia
HTL	Camada Transportadora de Buracos
IP	Potencial de Ionização
ITO	Óxido de Índio e Estanho
J _{sc}	Densidade de Corrente de curto circuito
LUMO	Orbital Desocupado de Menor Energia
Mn	Massa molecular
η	Eficiência de conversão de energia
N ₂	Nitrogênio
OPVs	Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos
OSC	Célula Solar Orgânica
PBDTTT-CT	Poli [[4,8-bis[5-(2-ethylhexyl)-2-thienyl] benzo[1,2-b:4,5-b'] ditiófeno-2,6-diyl] [2-(2-ethyl-1-oxohexyl) tieno[3,4-b] tiefenodiil]]

PDI	Perileno diimida
PDI-DPP-PDI	Perileno Diimida Flanqueado por Diketopirrolpirrol
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etelenodióxido-tiofeno):poliestireno-sulfonado
PTB7-Th	Poli (4,8-bis(5-(2-etilhexil) tiofeno-2-il) benzo (1,2-b;4,5-b') ditiófeno-2,6-diil-alt-(4-(2-etilhexil)-3-fluorotieno (3,4-b) tiofeno-) -2-carboxilate-2-6-diil))
R_p	Resistência em paralelo
R_s	Resistência em série
R_{rms}	Rugosidade Média Quadrática
SVA	Exposição a vapor de solventes
TA	Recozimento Térmico
THF	Tetrahidrofurano
UV-Vis	Ultra Violeta Visível
V_{oc}	Tensão de Circuito Aberto

SUMÁRIO

Capítulo 1	15
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Fundamentação teórica.....	17
1.1.1 Materiais conjugados	17
1.1.2 Estrutura dos OPVs.....	19
1.1.3 Avanços em materiais aceitadores	24
1.1.4 Molécula aceitadora PDI-DPP-PDI	24
1.2 Otimização dos OPVs - Aditivos e SVA	26
1.3 Objetivos	30
Capítulo 2	31
2.1 MATERIAIS E MÉTODOS	31
2.1.1 Materiais.....	31
2.1.2 Métodos de Preparação dos Dispositivos	33
2.2 Otimizações	36
2.2.1 Aditivo	36
2.3 Técnicas de Caracterização	38
2.3.1 Espectroscopia UV-Vis.....	38
2.3.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)	39
2.3.3 Perfilometria ótica.....	41
2.3.4 Caracterização dos Dispositivos	41
Capítulo 3	45
3.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
3.1.1 Caracterização da performance da molécula PDI-DPP-PDI como material aceitador.....	45
3.1.2 Espectros de UV-Vis	45
3.1.3 Morfologia	48
3.1.4 Dispositivos OPVs.....	50
3.2.1 Caracterização da performance da molécula PDI-DPP-PDI como material aceitador com uso do aditivo CN.....	53
3.2.2 Espectros de Uv-Vis.....	53

3.2.3	Morfologia	55
3.2.4	Dispositivos OPVs com o aditivo CN na camada ativa	56
3.3.1	Caracterização da performance da molécula PDI-DPP-PDI como material aceitador com uso do SVA	58
3.3.2	Espectros de Uv-Vis.....	58
3.3.3	Morfologia	60
3.3.4	Dispositivos OPVs.....	64
Capítulo 4	68
4.1	CONCLUSÕES	68
4.1.1	Publicações.....	70
4.1.2	Trabalhos Futuros	70
REFERÊNCIAS	71

Capítulo 1

Neste capítulo será abordado a motivação, será feita uma revisão bibliográfica de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs) e serão apresentados os objetivos desse trabalho.

1 INTRODUÇÃO

A demanda por novas fontes de energia limpa e renovável tem direcionado as pesquisas no setor de fotovoltaicos, na busca por novos materiais com potencial para aplicação em captação e conversão de energia solar. Segundo o relatório da Agência Internacional de Energia [1], em 2018 ocorreu o maior nível de consumo energético global relatado desde 2011. Conseqüentemente, esse crescimento provocou aumento da emissão de CO₂, provindas principalmente da contaminação de fontes de energia convencionais, como o carvão, petróleo e gás natural. Além disso, conforme o Anuário Estatístico de Energia Elétrica [2], o consumo da energia elétrica segue uma tendência de aumento, por exemplo, em 2019 a demanda por energia elétrica no Brasil aumentou 1.6% quando comparada com 2018, com um consumo de aproximadamente 482 TWh.

Como resultado, os governos têm adotado metas e planos de ação na utilização de fontes de energias alternativas e menos poluentes, que favoreçam o cuidado com a saúde dos seres humanos e preservação do meio ambiente [3]–[5]. Fontes renováveis, tais como eólica e solar, têm sido alternativas promissoras para a produção de energia elétrica e, portanto, em 2020 cerca de 260 empresas multinacionais aderiram à iniciativa RE100 [6], que refere-se ao uso de energia 100% renovável em suas instalações.

Ao longo dos anos, os dispositivos fotovoltaicos demonstraram algumas superações quanto à outras tecnologias de energia renovável existentes, visto que podem utilizar o sol como fonte abundante de energia limpa, renovável e sem custos. Este sistema permite ampliar a utilização dos dispositivos em todos os lugares do mundo de maneira simples e prática [4], [5], [7]. Portanto, com a possibilidade de converter energia solar em eletricidade, os dispositivos

fotovoltaicos podem ser aplicados em coberturas de casas, rodovias, postes de luz, detectores de velocidade entre outros, com a vantagem da flexibilidade [8], e baixo custo de processamento [9], [10]. Um exemplo dessa nova tecnologia na sociedade, são os postes de iluminação do “Museu do Amanhã” localizado no Rio de Janeiro [11]. Além de utilizar instalações fotovoltaicas, o museu ainda instiga os visitantes a reflexões sobre o uso das novas tecnologias, dos recursos e a sustentabilidade das escolhas de hoje que podem impactar e gerar consequências prolongadas para o futuro.

A geração mundial de energia com dispositivos fotovoltaicos têm apresentado uma baixa porcentagem, em torno de 1.5% em 2017, quando comparada as outras fontes de energia, como por exemplo fontes de Combustíveis Fósseis que abrangem 64.2% [2]. Contudo, de acordo com o Anuário Estatístico de Energia Elétrica, no Brasil ao longo de 2018 e 2019, a geração de eletricidade com painéis solares teve um aumento de 92.1% (de 3.461 GWh para 6.650 GWh) e redução de 23.3% em fontes derivadas do petróleo [2]. Dessa forma, através do aumento na geração de energia elétrica e com o intuito de suprir uma fração dessa crescente demanda no uso da eletricidade, o governo brasileiro tem atuado, através do Ministério de Minas e Energia, em parcerias com empresas privadas para produção e distribuição de painéis fotovoltaicos para residências [12].

O mercado da energia solar é predominantemente de dispositivos semicondutores inorgânicos, tais como silício [13], silício amorfo [14], arseneto de gálio [15], e entre outros, que ainda apresentam alto custo de fabricação [3], [7], [10]. Como alternativa, os dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs)¹ têm apresentado potencial para atender a demanda por novas fontes de energia solar [16]. Recentemente, Q. Liu et al. [17] e Y. Cui et al. [18] reportaram OPVs de junção única com eficiência de conversão de energia (η) da ordem de 18%, valor próximo ao de células solares de silício de 26,7% [19]. Ao comparar os dispositivos OPVs com os semicondutores inorgânicos, estes apresentam maiores vantagens em relação a flexibilidade e processabilidade em larga escala sobre grandes áreas [20]–[22]. Os OPVs podem ser construídos sobre substratos leves e semitransparentes [23], além disso, o uso destes materiais

¹ OPVs – termo do Inglês, *Organic Photovoltaic*.

permitem absorção de luz nas regiões visível e infravermelho do espectro eletromagnético [20], [24].

Apesar das vantagens dos materiais orgânicos, os OPVs ainda apresentam limitações tais como eficiência, estabilidade em ar e tempo de vida dos dispositivos [25]. Neste contexto, esta dissertação destaca alguns dos fatores que influenciam no desempenho fotovoltaico de um OPV sem fulereno, com o uso da molécula aceitadora baseada em derivados de Perileno Diimida (PDI) e Diketopirrolpirrol (DPP). Além do estudo sobre a estrutura e funcionamento de um OPV, esta dissertação aborda o estudo da molécula Perileno Diimida Flanqueado por Diketopirrolpirrol (PDI-DPP-PDI) como material aceitador e efeitos de tratamentos pré e/ou pós-deposição da camada ativa.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: Capítulo 1 – revisão bibliográfica sobre os avanços em OPVs; Capítulo 2 – descrição dos materiais, métodos de produção e técnicas de caracterização dos dispositivos; Capítulo 3 – resultados e discussão e Capítulo 4 – Conclusões, publicações já realizadas, e trabalhos futuros.

1.1 Fundamentação teórica

Diversos fatores podem influenciar o desempenho de conversão de energia em OPVs, por exemplo, os materiais que compõem os eletrodos ou a camada ativa, os solventes utilizados e os tratamentos pré [26] e pós deposição [20], [27].

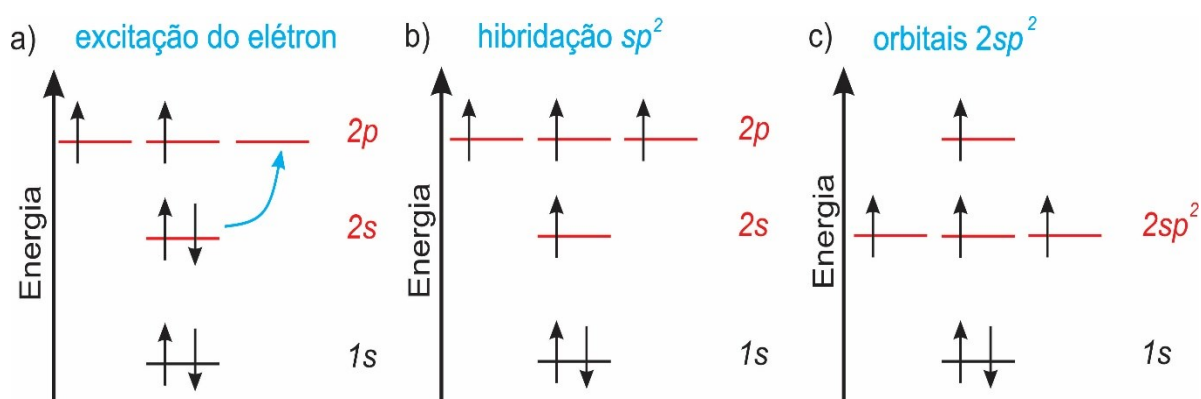
A seguir, serão descritas as principais características dos polímeros conjugados e será feita uma revisão bibliográfica sobre o uso de moléculas conjugadas como moléculas aceitadoras de elétrons em OPVs.

1.1.1 Materiais conjugados

Materiais poliméricos apresentam um caráter de isolante elétrico, ou seja, não conduzem eletricidade [21]. Entretanto, há uma classe de materiais conjugados com caráter semicondutor que resulta da alternância de ligações simples (σ) e duplas (σ e π) entre os átomos de carbono da cadeia principal [28].

Além da propriedade de transporte elétrico, as demais propriedades, tais como absorção, emissão, níveis de energia, solubilidade e agregação podem ser ajustadas alternando-se os grupos de átomos constituintes da molécula ou do polímero conjugado compostos por repetidas unidades [20], [21], [29], [30]. Os carbonos constituintes da cadeia principal possuem hibridização sp^2 , isto significa que esta hibridização decorre da distribuição eletrônica na molécula, por exemplo, na formação do eteno há a combinação de dois ou mais orbitais equivalentes, contendo elétrons com spins antiparalelos na ligação covalente do carbono (Figura 1).

Figura 1 – Exemplo do processo de hibridização sp^2 do carbono na molécula eteno. (a) excitação de um elétron 2s para um estado 2p, (b) elétron promovido a um estado 2p e (c) formação de três orbitais $2sp^2$.

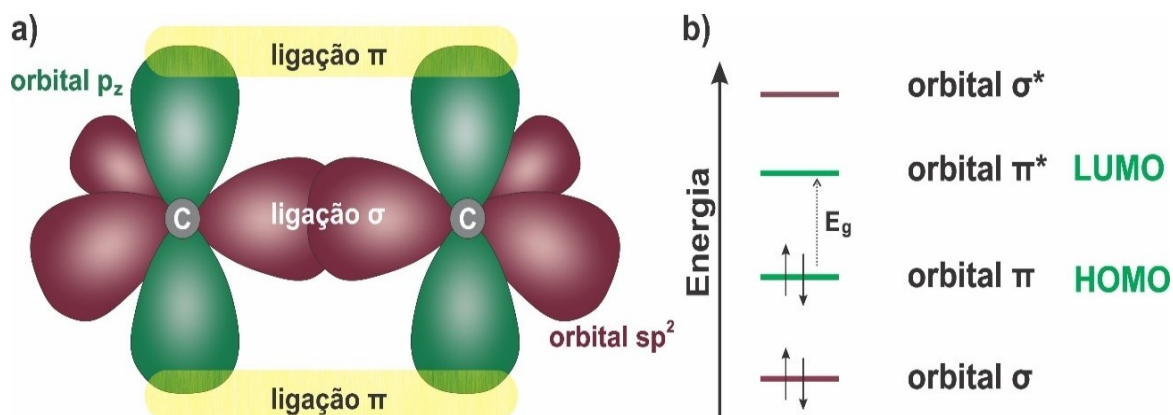


Fonte: Adaptado de W. D. Callister et al. [21]

A Figura 2a mostra a distribuição em geometria trigonal planar dos orbitais p_z sobrepostos com um sistema de elétrons π , que tendem a deslocalizar por toda a molécula ou cadeia polimérica [7], [31] permitindo o transporte de corrente sob ação de um campo elétrico. A superposição frontal dos orbitais sp^2 formam a ligação σ e a sobreposição lateral p_z formam a ligação π .

A Figura 2b, mostra uma representação dos limites entre os orbitais definidos em π (ligante, com interferência construtiva) e π^* (anti-ligante, com interferência destrutiva), identificados como HOMO (Orbital Ocupado de Maior Energia) e LUMO (Orbital Desocupado de Menor Energia), respectivamente [28]. O intervalo de energia entre as bandas HOMO e LUMO definem o gap de energia (E_g) do polímero semiconductor [31].

Figura 2 - a) Ilustração das ligações entre dois átomos de carbono, através da formação das ligações σ e π b) Diagrama de energia dos orbitais HOMO e LUMO com a identificação do E_g .



Fonte: Adaptado de P. Atkins et al. [31]

1.1.2 Estrutura dos OPVs

Muitos avanços têm sido alcançados em termos de síntese de novos materiais conjugados, técnicas de processamento e geometrias dos OPVs [7]. Os dispositivos OPVs são construídos em substratos transparentes, a fim de permitir a entrada de luz até a camada ativa, os substratos mais utilizados são vidro ou polietileno tereftalato (PET) recobertos com Óxido de Índio e Estanho (ITO²) que atuam como eletrodos transparentes [10], [32]. Na estrutura convencional de heterojunção de volume (BHJ³), a camada ativa consiste na mistura de dois materiais, um material doador (polímero condutor) e um material aceitador (molécula muito eletronegativa) formando um filme bifásico, o ITO e o filme fino de poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) atuam como coletor e transportador de buracos (HTL), respectivamente[27], [29], [33].

O PEDOT:PSS é uma das camadas interfaciais mais utilizadas na estrutura BJH, no entanto é um material higroscópico e ligeiramente ácido [34], características que reduzem o tempo de vida dos OPVs em atmosfera ambiente. No entanto, de acordo com B. H. Jiang et al. [35] a baixa estabilidade dos OPVs

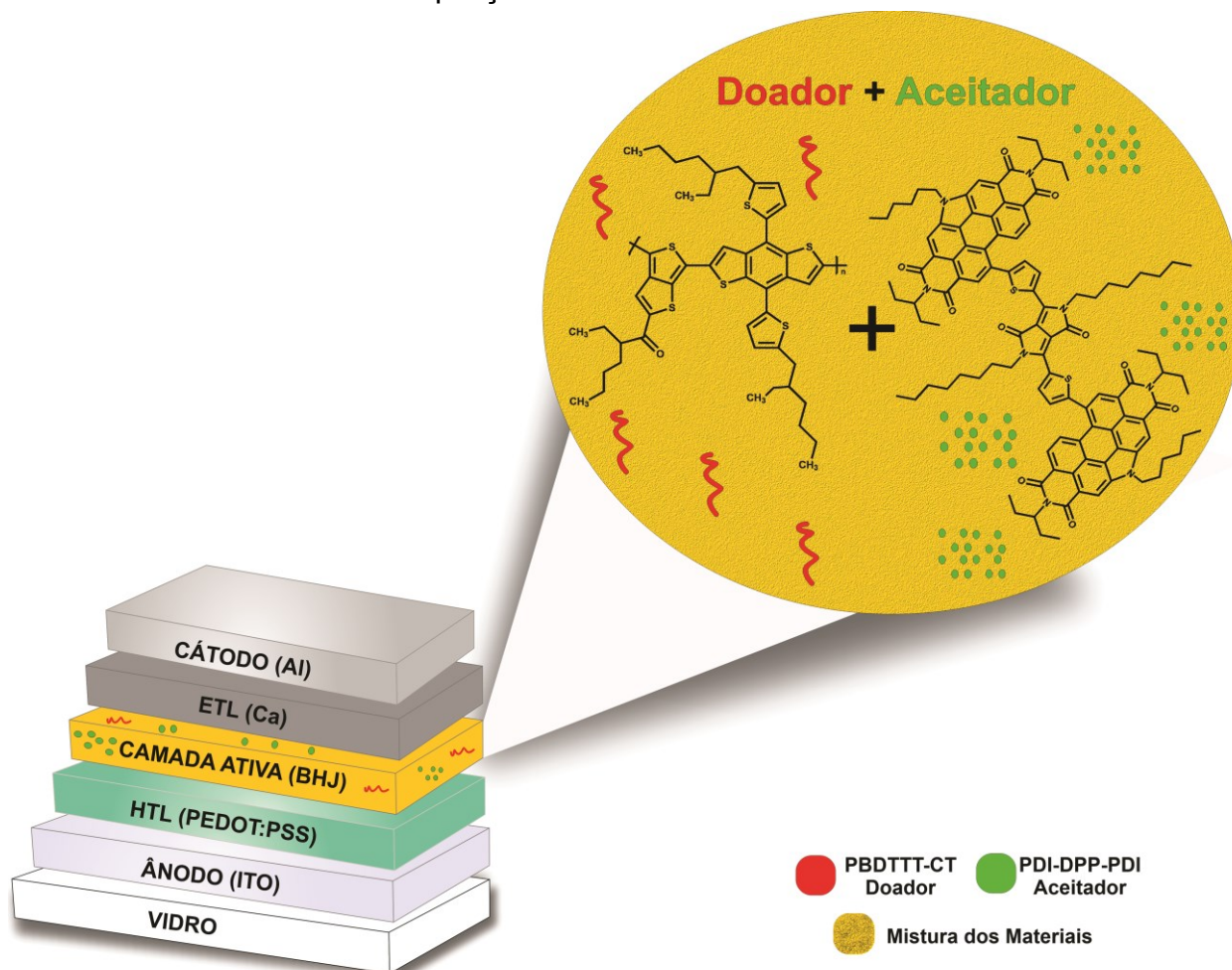
² ITO – Termo do Inglês, Indium Tin Oxide.

³ BHJ – Termo do Inglês, Bulk Heterojunction.

pode ser consideravelmente aumentada em dispositivos encapsulados, ou seja, isolados do ar.

Os OPVs podem ser fabricados em duas estruturas, com estrutura planar ou com estrutura do tipo BHJ [36]. Na estrutura planar, a formação da bicamada pode ser obtida por evaporação térmica ou processamento por solução, de modo que as camadas doadora e aceitadora são depositadas separadas e sequencialmente. Na estrutura BHJ, os materiais doador e aceitador de elétrons são misturados em solução e processados simultaneamente, a Figura 3 mostra uma representação da estrutura do OPV confeccionado em estrutura BHJ. Os OPVs com estrutura BHJ apresentam uma maior eficiência, em comparação com a estrutura planar. Em uma estrutura planar, a transferência de carga na interface doadora-aceitadora é limitada, pois a difusão dos éxcitons ocorre ao longo de 5 a 10 nm, cuja ordem de grandeza é geralmente menor do que a espessura do filme polimérico e, portanto, o éxciton não alcança a interface para que ocorram a dissociação e posterior transferência de carga para o material aceitador [23] [37], [38].

Figura 3 – Representação esquemática de um OPV em estrutura BHJ, com ampliação da camada ativa.



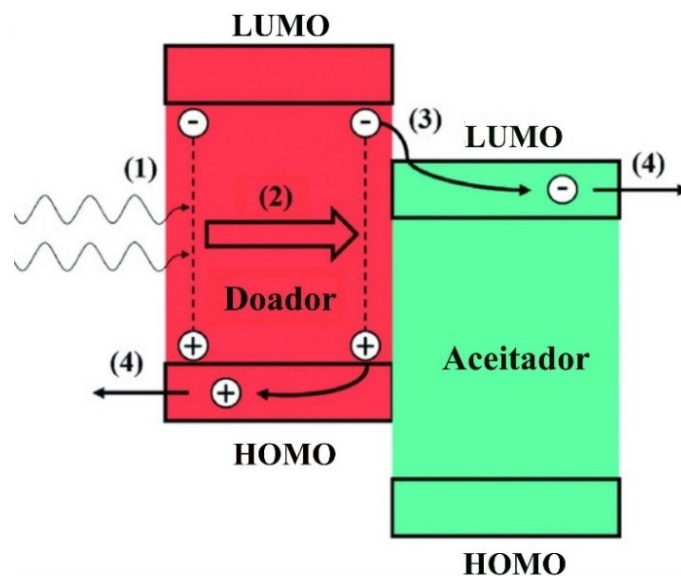
Fonte: A autora, 2020.

Além disso, a estrutura em BHJ favorece a transferência das cargas para o ânodo e cátodo por ambas as fases estarem bem distribuídas e misturadas [39]. Vale ressaltar que o tipo de estrutura afeta principalmente a morfologia da camada ativa, do qual, interfere em uma série de especificidades de desempenho dos OPVs, como a absorção de luz, dissociação de éxcitons, transporte de carga e recombinação de carga, ou seja, afeta todo o sistema [40] (Figura 4). Portanto, o foco deste trabalho é voltado em dispositivos com estrutura BHJ contendo a molécula PDI-DPP-PDI como material aceitador.

Os eletrodos superiores utilizados são compostos por filmes finos metálicos com baixa função trabalho, próxima ao LUMO do aceitador, por

exemplo Ca e Al [41] [32]. O Ca atua no ajuste dos níveis de energia e também na distribuição de campos elétrico nos OPVs [33] como camada transportadora de elétrons (ETL), e o Al atua como cátodo na coleta de elétrons [10], [29].

Figura 4 - Desenho do diagrama de nível de energia com os processos da geração de fotocorrente em OPVs: (1) Absorção e criação do éxciton, (2) Difusão, (3) Dissociação e (4) Transporte das cargas.

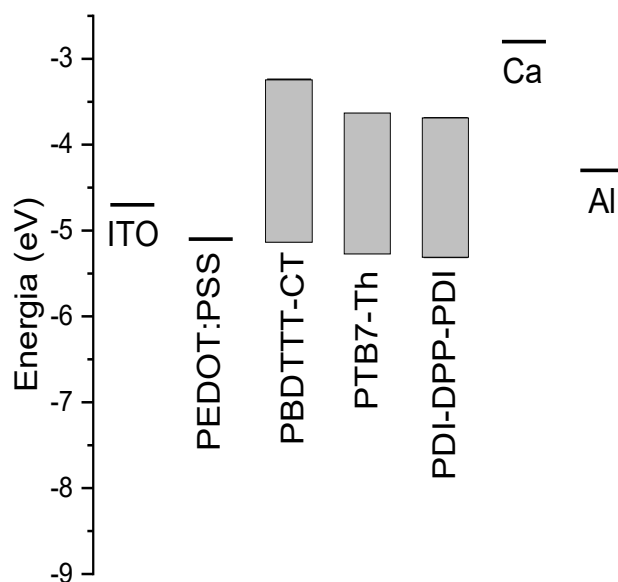


Fonte: Desenho Adaptado de X.Li et al. [36]

O processo de conversão de energia luminosa em fotocorrente ocorre de acordo com as seguintes etapas da Figura 4: (1) os fótons incidem sobre o eletrodo condutor transparente, chegam até a camada ativa e são absorvidos. Ao absorver um fóton, o material doador (polímero) promove um elétron do HOMO para o LUMO criando o éxciton [40] (par elétron-buraco com energia de ligação de Coulomb da ordem de $\sim \leq 0.5$ eV [42]; (2) o éxciton difunde até a interface do material aceitador em um curto tempo de vida de $\sim < 1$ ns [43]; (3) ocorre a dissociação do éxciton e transferência de carga; (4) os portadores de carga migram para os respectivos eletrodos por meio do campo elétrico interno [10], [44]. O alinhamento entre o HOMO e LUMO dos materiais doador e aceitador, bem como os valores da função trabalho dos eletrodos, favorecem que os portadores positivos sejam coletados pelo ITO/PEDOT:PSS, enquanto os elétrons são coletados pelo Al [45]. A Figura 5 apresenta este alinhamento

adequado através do diagrama dos níveis de energia dos materiais que foram utilizados neste trabalho.

Figura 5 – Diagrama dos níveis de energia dos materiais que compõem os OPVs utilizados neste trabalho.



Fonte: A autora, 2020.

Entre os parâmetros que interferem na resposta fotovoltaica, a interface doador/aceitador é um dos principais fatores que pode ser ajustado para o aumento da eficiência das células solares [20]. Por isso que é importante que os materiais sejam distribuídos uniformemente em todo o volume da camada ativa. Os derivados de fulereno são amplamente usados como aceitadores de elétrons, devido à alta afinidade eletrônica e alta mobilidade de elétrons [46]. Os mais comuns são o éster metílico do ácido [6.6] -fenil-C 61 -butírico (PC61BM) [47] e éster metílico do ácido [6.6] -fenil-C 71 -butírico (PC71BM) [48]. No entanto, embora resultem em OPVs com alta eficiência, estes materiais possuem alto custo de produção [49], ausência de absorção de luz na região do visível [50] e degradação em atmosfera ambiente [20], [46]. Devido a estas limitações, que afetam principalmente aplicações comerciais [24], [33], têm-se buscado materiais alternativos aos derivados de fulereno, como descrito a seguir.

1.1.3 Avanços em materiais aceitadores

A capacidade de um átomo ganhar ou perder elétrons depende do número de elétrons de valência, e essa última camada interfere principalmente nas propriedades químicas e elétricas dos materiais. Na literatura são reportados diversos tipos de materiais aceitadores caracterizados pelo diferente grau de afinidade eletrônica (EA) de suas unidades estruturais. Os PDIs apresentam algumas vantagens, tais como contribuição eletroquímica ao combinar com corantes orgânicos [51], amplo espectro de absorção na região visível [52], processos de síntese reprodutíveis, baixo custo na produção [49], solubilidade em solventes orgânicos, cristalinidade [42] e níveis de energia adequados para uso como aceitadores de elétrons [46], [53]. Em 1986, C. W. Tang et al. [54] reportou o primeiro OPV com derivado de PDI tetracarboxílico como material aceitador com resultados em ~1% de eficiência.

No entanto, PDIs são estruturas moleculares rígidas e planares, com alta tendência de formação de agregados em estado sólido [50]. Portanto, visando reduzir o tamanho dos domínios destes agregados e aumentar a densidade de estados próximos à energia LUMO, os pesquisadores têm reportado novas estruturas contendo derivados de perileno na forma de dímeros [55], [56], trímeros [57], [58] e tetrâmeros [33].

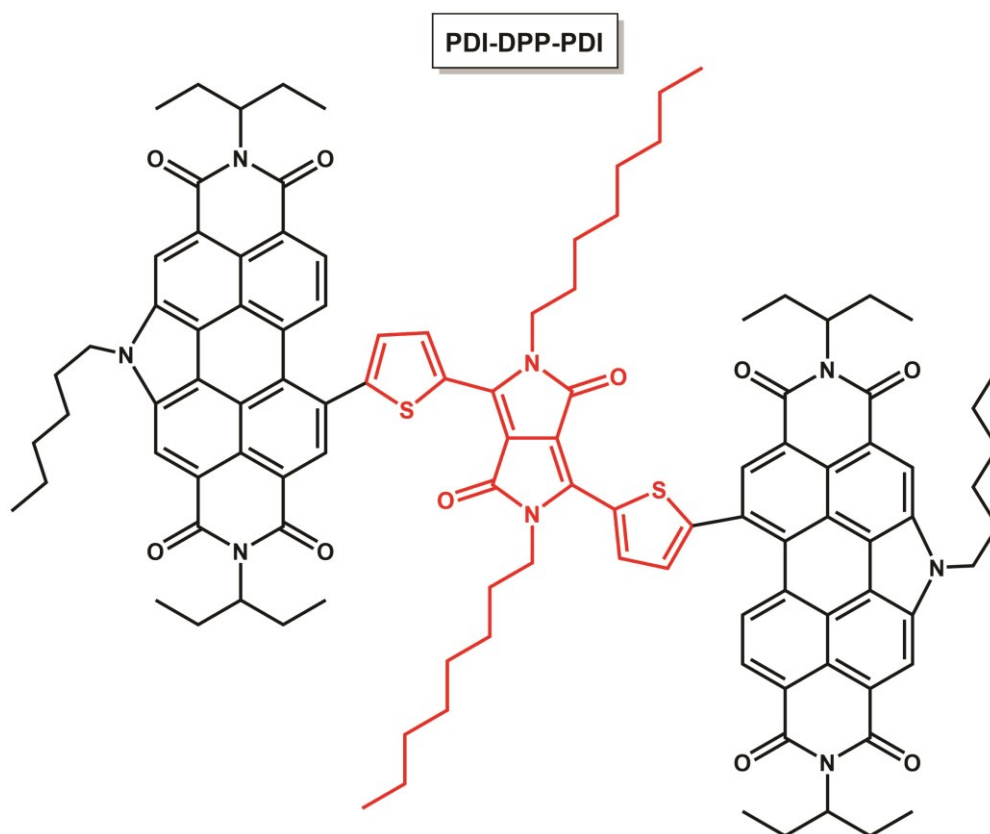
Alterações sutis na estrutura das moléculas aceitadores geram grande impacto nas propriedades óticas e elétricas [59]. De acordo com S. M. Mc Affe et al. [33] há três principais estratégias que podem ser usadas para modificar o design dos materiais: (1) retirada de elétrons, (2) substituições por grupos funcionais “volumosos” (não planos) para reduzir a tendência de agregação e (3) inclusão de cadeias laterais alifáticas, para aumento de solubilidade.

1.1.4 Molécula aceitadora PDI-DPP-PDI

S. M. Mc Affe et al. [49] realizou diversas rotas sintéticas e estudos comparativos em estruturas contendo PDI, dentre os arranjos, identificou uma estrutura química que conduz a uma automontagem para futuras etapas de otimizações morfológicas, então selecionou a molécula aceitadora PDI-DPP-PDI cuja estrutura química está apresentada na Figura 6 [60]. Nesta estrutura o DPP

está alquilado e contém unidades de tiofeno que atuam como ponte para as unidades de PDI.

Figura 6 - Estrutura química da molécula aceitadora PDI-DPP-PDI.



Fonte: A autora, 2020.

Conforme os trabalhos realizados por S. M. Mc Affe et al. [49], [51], [61], a molécula PDI-DPP-PDI é obtida através do processo de Heteroarilação direta (DHA), a síntese tem sido usada em vários compostos contendo unidades de perileno diimida N-anulares, do qual, refere-se à formação de um novo anel na molécula, onde o N simboliza que o anel contém nitrogênio. O DHA faz com que a reação entre o H do DPP e o Br do perileno ocorra de forma mais simples que os acoplamentos complexos como Suzuki [62] ou Stille [63]. Depois de todas as purificações do material, a síntese do produto puro a ser utilizado consegue alcançar um rendimento de 68%, o que corresponde a 5.2 g do material bruto final [59].

O núcleo do dicetopirrolpirrol (DPP) é baseado em amida de corantes orgânicos, comumente seu uso favorece a dissolução em solventes orgânicos comuns. Para induzir uma estrutura molecular quase plana da molécula, é utilizado o tiofeno como uma ponte de contribuição na conjugação para ambos os lados do DPP [60].

Simulações computacionais por teoria funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT) indicam que os níveis do HOMO e LUMO estão localizados em -5.20 eV e -3.22 eV, respectivamente [49]. Além do TD-DFT, os autores também reportam as análises de voltametria cíclica (CV), resultando em EA de 3.7 eV e potencial de ionização (IP) de 5.3 eV [49], [52]. Estes valores permitem a aplicação da molécula PDI-PDD-PDI como aceitador para diversos tipos de polímeros doadores. Além disso, o composto tem alta estabilidade térmica, com perda do material em ~ 428 °C, o que permite a aplicação em OPVs mesmo em altas temperaturas [64].

Como resultado, OPVs fabricados em ar com a molécula PDI-PPP-PDI sob SVA de CF (2–5 minutos) apresentam boa resposta em termos parâmetros fotovoltaicos, $\eta \sim 5.0$ %, V_{oc} 0.97 V, J_{sc} 10.42 % e FF 49.3 %. Estes dispositivos também foram monitorados em ar e na luz por 35 dias, e apresentaram estabilidade em ar com uma pequena redução na eficiência de ~ 5.0 % para 3.5 % [52].

1.2 Otimização dos OPVs - Aditivos e SVA

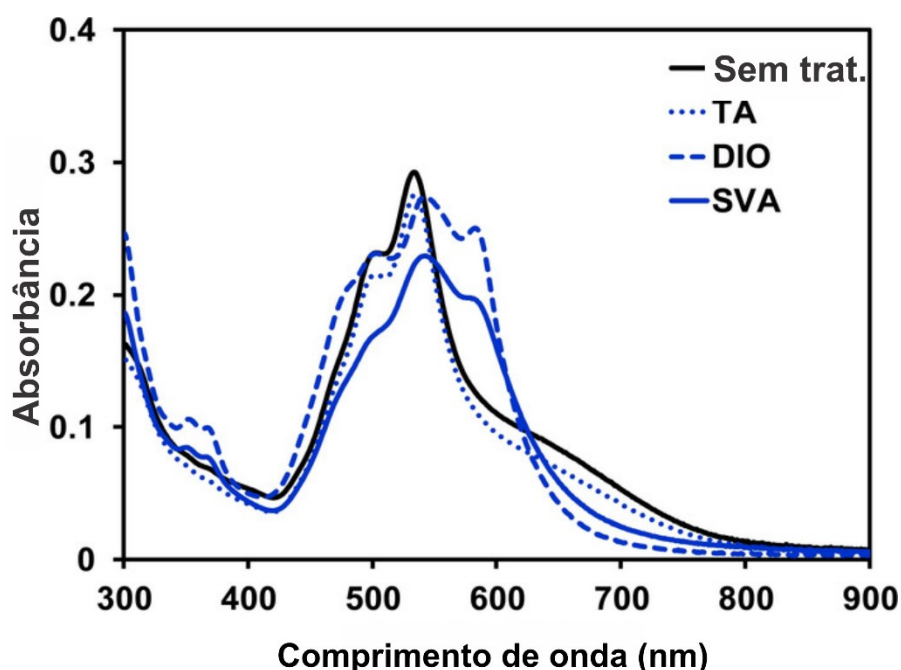
Alguns processos têm sido adotados para melhorar o desempenho dos derivados de perileno como aceitadores em OPVs [33], o uso de aditivos e a exposição a vapor de solventes (SVA⁴) mostraram resultados promissores para melhorar a distribuição da molécula PDI-DPP-PDI quando misturada com um polímero doador e, portanto, um aumento da eficiência [60]. Popularmente, essas otimizações também submetem os filmes à diferentes temperaturas com o intuito de melhorar a superfície da camada, contudo, outros estudos voltados ao aprimoramento da camada com PDI-DPP-PDI relataram que não houveram

⁴ SVA – do Inglês Solvent Vapor Annealing

aumento significativo na performance dos dispositivos sob quaisquer temperatura [52].

Em vista dessas otimizações, a Figura 7 apresenta uma comparação realizada por S. M. McAfee et al. [60], com os espectros de absorção dos filmes de PDI-DPP-PDI normalizados no Ultra Violeta Visível (UV-Vis) com e sem tratamentos.

Figura 7 - Espectros de UV-Vis normalizados de filmes de PDI-DPP-PDI na camada ativa.



Fonte: Figura Adaptada de S. M. McAfee et al. [60].

Todas as curvas são de dispositivos constituídos por PDI-DPP-PDI, com a diferença de que a curva com a linha contínua em preto demonstra filmes sem nenhum tipo de tratamento, a linha pontilhada em azul apresenta a curva com TA, ou seja, com recozimento térmico a 140 °C, a linha com traços em azul apresenta a adição de 0.5 v/v% do aditivo DIO na solução de fundição, e a linha contínua em azul mostra a curva do filme com 5 minutos de SVA a partir de CF.

As curvas da Figura 7 apresentam absorção semelhante no comprimento de onda, contudo, a adição do DIO ou o tratamento com o SVA destacaram a intensidade de um novo pico próximo a 586 nm, que será discutido nos próximos tópicos deste trabalho.

De acordo com X. Li et al. [36], o uso de aditivos nas soluções de doador-aceitador melhora a solubilidade dos componentes e induz a cristalização de partes amorfas na interface da camada ativa. Os aditivos em OPVs atuam da mesma maneira que plastificantes, ou seja, aumentam a distribuição dos materiais por toda a interface doadora/aceitadora, com a finalidade de evitar a agregação dos materiais [21], [40].

Normalmente, os aditivos possuem temperatura de ebulição maior do que a dos solventes utilizados nas soluções. Desta maneira, a solução depositada demora mais tempo para secar e isso permite que os materiais se organizem melhor na camada ativa. Na literatura, os principais aditivos utilizados são diiodooctano (DIO) [65], com temperatura de ebulição de 363–366 °C [66], e 1-cloronaftaleno (CN) [45], com temperatura de ebulição de 259 °C [26]. Estas faixas de temperatura são muito maiores do que a temperatura de ebulição dos solventes utilizados nas soluções, por exemplo, CF (60.5 – 61.5°C) [67] e clorobenzeno (CB) (131 °C) [20], [26].

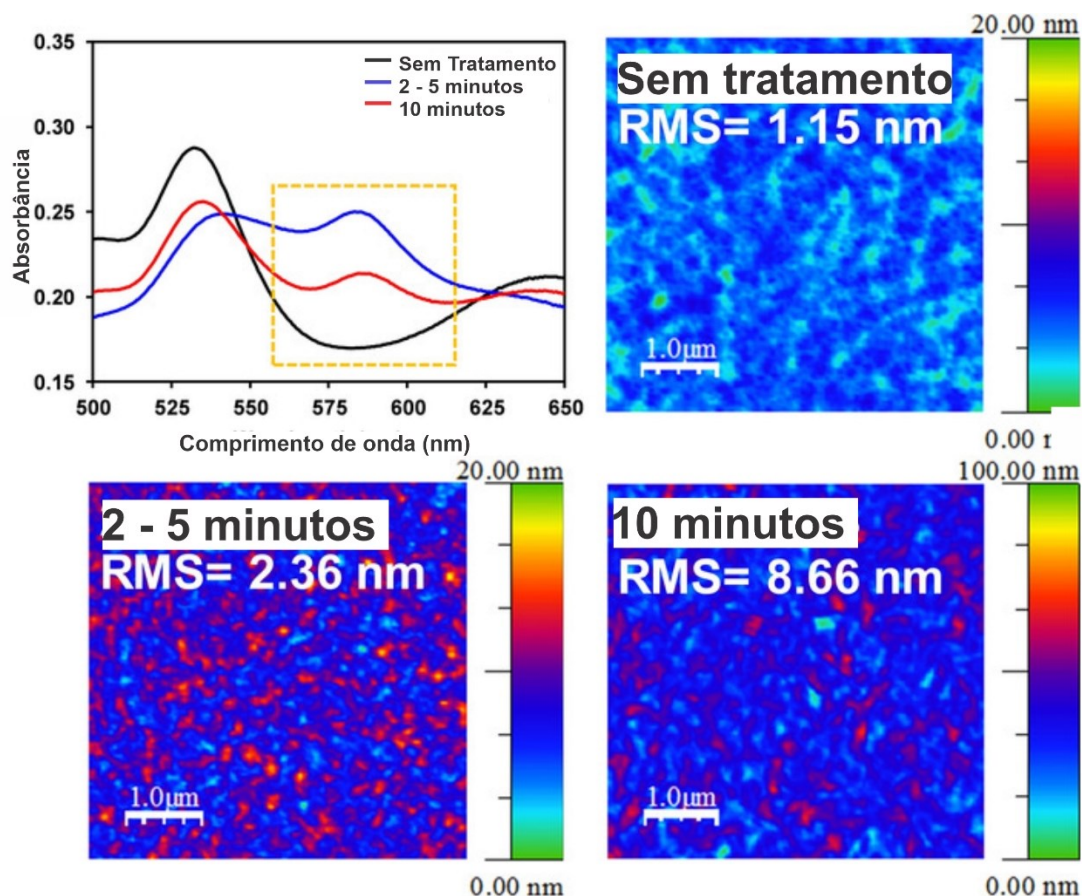
S. M. Mc Affe et al. [60] também reportaram a importância do uso do aditivo DIO em dispositivos com a camada ativa PTB7-Th:PDI-DPP-PDI, em concentrações de 0.1 v/v% a 3.0 v/v%, resultando em aumento na eficiência de 1.7 % (sem aditivo) para 4.1 % (0.5 v/v% de DIO). Para valores acima de 0.5 v/v% de aditivo, os parâmetros fotovoltaicos não apresentaram um bom desempenho.

Além do uso de aditivos, o SVA é um dos métodos de otimização mais explorado para o aumento do desempenho da molécula PDI-DPP-PDI como aceitador em OPVs. Para o primeiro passo deste tratamento, o filme deve ser colocado sob um suporte para que não haja contato direto com o solvente durante o SVA, desta forma, o conjunto filme e suporte são colocados dentro de uma placa de petri; em seguida é depositado dentro da placa o solvente, e por fim, o sistema é isolado com outra placa de petri e deixado para que ocorra as modificações morfológicas no período desejado de exposição ao vapor.

S. M. Mc Affe et al. [52] relataram um aumento da J_{sc} , melhorias na η , de 2.2 % para 5.6% com o uso do SVA em OPVs com estrutura BHJ, contendo PTB7-Th como doador. A Figura 8 mostra a investigação dessa estrutura de

superfícies, com o PTB7-Th:PDI-DPP-PDI sob SVA através das imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) [52].

Figura 8 - Espectros de absorção e imagens de AFM sem tratamento, com SVA por 2-5 minutos e com SVA a partir de 10 minutos.



Fonte: Adaptada de S. M. McAfee et al. [52].

Diferente do CF, processos de SVA com THF, CB ou o-DCB necessitam de um período maior para evaporar e fazer efeito sobre a camada ativa. Dessa forma, o refinamento dessas otimizações possibilita buscar novos materiais doadores para uso com a molécula PDI-DPP-PDI [61].

Os autores indicaram que o SVA além de provocar alterações morfológicas, também atinge no espectro de absorção dos filmes. S. M. McAfee et al. [52], [60], [61], [68] e T. A. Welsh et al. [64] apresentam espectros de absorção com variação da intensidade relativa entre as transições 00/01, atribuído à tratamentos com SVA, bem como o surgimento de um novo pico em aproximadamente 586 nm. Conforme as informações obtidas da Difração de

raios X de filme fino (TF - XRD), este pico apresenta uma relação no aumento da ordem molecular da molécula [60], e conseqüentemente causa efeitos positivos ao solubilizar a molécula PDI-DPP-PDI com o polímero PTB7-Th.

A Figura 8 também evidencia que essa combinação do polímero com a molécula contribui para a intensidade deste novo pico na curva, contudo, essa característica de aumentar/diminuir a intensidade é relacionada através da massa molecular do polímero [52].

1.3 Objetivos

Após a revisão bibliográfica apresentada acima, este trabalho tem por objetivo geral: Compreender as propriedades fundamentais dos OPVs produzidos com a molécula aceitadora PDI-DPP-PDI em diferentes condições de produção e otimização.

Para desenvolver as diferentes etapas do trabalho, os objetivos específicos foram divididos em:

- Fabricar dispositivos fotovoltaicos;
- Comparar o efeito do uso do CN como aditivo na camada ativa;
- Estudar o efeito do tratamento por SVA;
- Comparar o tratamento por SVA com os solventes CB e THF;
- Investigar as alterações morfológicas por AFM.

Capítulo 2

Neste capítulo serão descritos os materiais, métodos de processamento e técnicas de caracterização utilizados para a realização do trabalho.

2.1 MATERIAIS E MÉTODOS

A compreensão das propriedades morfológicas, ópticas e elétricas dos materiais é essencial para o desenvolvimento e otimização de OPVs. Neste trabalho, os dispositivos foram fabricados e caracterizados no Grupo de Polímeros do Instituto de Física da USP (São Carlos, SP) e/ou no Laboratório NANOTEC-NEO da UTFPR.

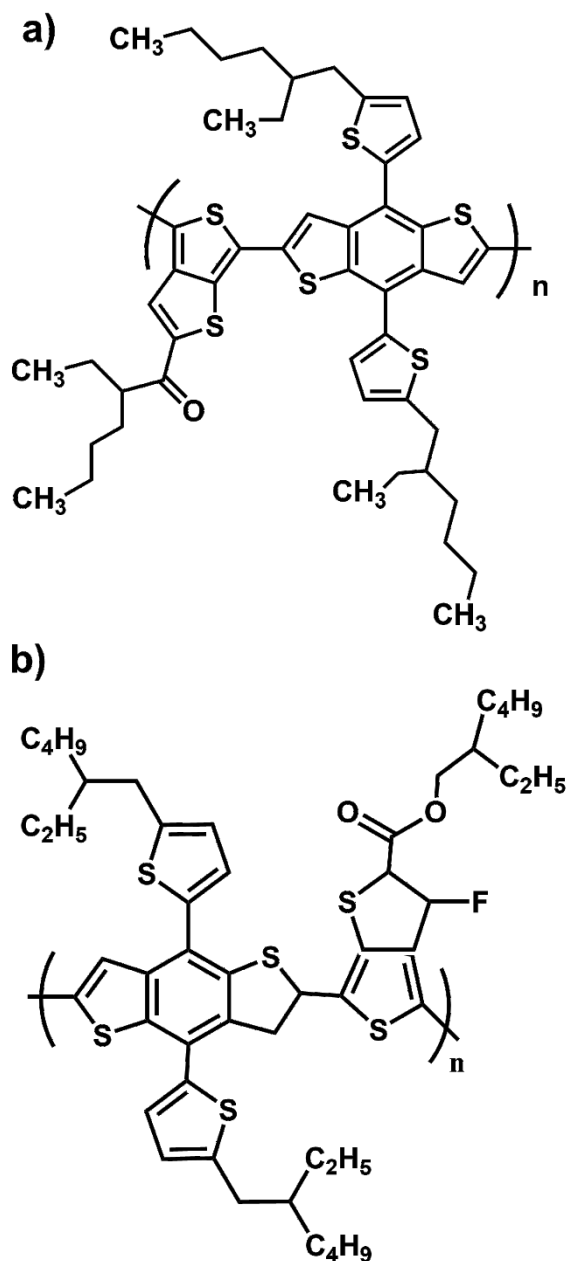
2.1.1 Materiais

Na fabricação dos dispositivos fotovoltaicos, foram utilizados substratos de vidro recobertos com Óxido de Índio e Estanho (ITO, resistência de folha entre 8-12 Ω /sq, espessura 120 nm, Delta Technologies) como eletrodo condutor transparente [69]. Para delimitação da área ativa dos dispositivos foi empregado o fotorresiste (AZ-1512), e o removedor (AZ 300 MIF, Developer).

Como HTL, foi inserido o Poli(3,4-etelenodióxido-tiofeno):poliestireno-sulfonado (1000 S/cm, PEDOT:PSS, Baytron®). Na camada ativa foram utilizados dois tipos de materiais doadores de elétrons, o polímero Poli (4,8-bis(5-(2-etilhexil) tiofeno-2-il) benzo(1,2-b;4,5-b') ditiofeno-2,6-diil-alt-(4-(2-etilhexil)-3-fluorotieno(3,4-b) tiofeno-)-2-carboxilate-2-6-diil)) (Massa molecular de $M_n > 25000$ g/mol, PTB7-Th ou PBDTT-FTTE ou PCE-10, Solarmer®), e o polímero Poli [[4,8-bis[5-(2-ethylhexyl)-2-thienyl] benzo[1,2-b:4,5-b'] ditiofeno-2,6-diyl] [2-(2-ethyl-1-oxohexyl) tieno[3,4-b] tiofenodiil]] ($M_n \sim 64000$ g/mol, PBDTTT-CT) [70]. A molécula perileno diimida flanqueado por dicetopirrolopirrol (Massa molecular de $M_n 1776.29$ g/mol, PDI-DPP-PDI, Sigma Aldrich®) foi utilizada como material aceitador de elétrons. A Figura 9 apresenta a estrutura química dos polímeros doadores (PTB7-Th e PBDTTT-CT), e a estrutura química da molécula aceitadora PDI-DPP-PDI foi apresentada na Figura 6.

Os solventes usados na preparação das soluções e no uso do SVA tais como Clorofórmio (CF), Clorobenzeno (CB), Tetrahidrofurano (THF), bem como o aditivo Cloronaftaleno (CN), foram adquiridos da empresa Sigma Aldrich® [71].

Figura 9 - Estrutura química dos polímeros doadores utilizados na camada ativa, a) PBDTTT-CT e b) PTB7-Th.



Fonte: A autora, 2020.

Estes materiais da camada ativa apresentam alta solubilidade em solventes orgânicos. O PTB7-Th é o doador mais relatado em OPVs de banda

estreita [41]. Já o PBDTTT-CT foi selecionado devido ao seu amplo uso em OPVs com derivados de PDI [72].

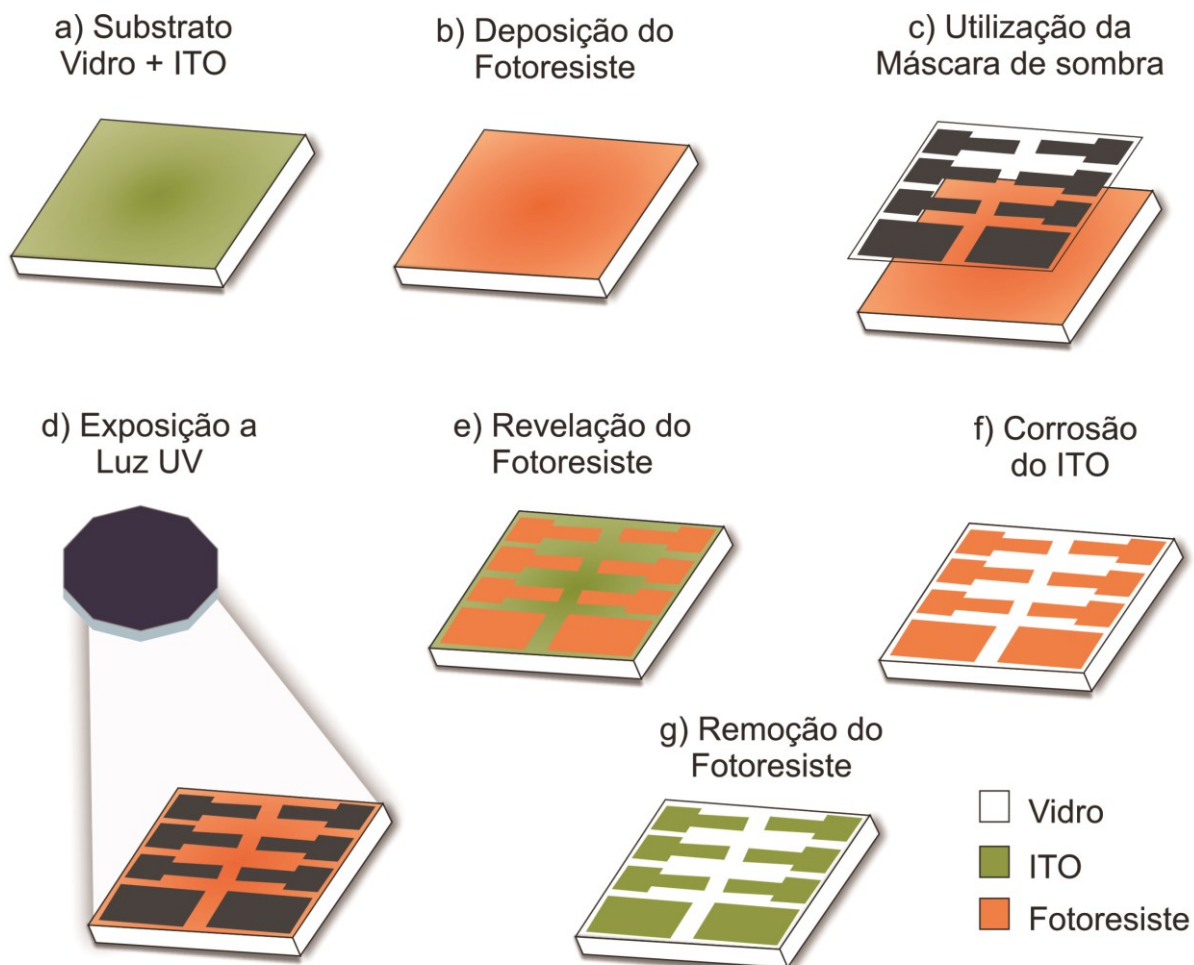
2.1.2 Métodos de Preparação dos Dispositivos

Como eletrodo condutor transparente para os OPVs foram utilizados substratos de vidro/ITO. As lâminas de vidro/ITO (1.5 cm x 2.1 cm) foram limpas com imersão em acetona e álcool isopropílico, sequencialmente, sob agitação ultrassônica durante 5 minutos. Em seguida, os substratos foram secos com jatos de ar comprimido e secagem a 100 °C durante 2 minutos.

Na etapa seguinte, os substratos de ITO foram padronizados através do procedimento de fotolitografia, um diagrama esquemático é apresentado na Figura 10. Neste procedimento, uma camada do fotorresiste é depositada por spin coating⁵, sob rotação de 2500 rpm durante 20 segundos. Em seguida, os substratos vidro/ITO/fotorresiste são secos a 130 °C durante 4 minutos. A seguir, a máscara de fotolitografia é fixada (10 c) e o conjunto é exposto a luz UV (10 d) durante 2 minutos. Posteriormente, os substratos foram mergulhados em um béquer contendo o removedor durante 2 minutos, seguido de uma lavagem em água (10 e). Depois, os substratos foram submetidos à uma atmosfera saturada de ácido clorídrico (HCl) concentrado, na temperatura de 40 °C durante 5 minutos (10 f). Na sequência, os substratos foram lavados com água deionizada e acetona, sequencialmente, até a remoção total do fotorresiste (10 g).

⁵ Spin Coating – Termo do Inglês, conhecido como procedimento usado para depositar filmes finos por rotação.

Figura 10 - Etapas envolvidas no processo de fotolitografia em substratos de ITO.



Fonte: Adaptado de F. L. Araújo [73]

Os substratos de vidro/ITO com os padrões foram definidos por fotolitografia, e posteriormente lavados. Neste procedimento, os substratos são inicialmente lavados com detergente (Extran) e água (1:1, v/v), submetidos a agitação ultrassônica na temperatura de 60 °C durante 15 min. Em seguida, são lavados sequencialmente com água deionizada, álcool isopropílico e água deionizada sob agitação ultrassônica durante de 15 min. A seguir, os substratos são secos com jatos de ar comprimido e tratados por UV-Ozônio durante 4 min.

Em seguida o filme de PEDOT:PSS foi depositado por spin coating sob rotação de 4500 rpm durante 60 segundos em ar, resultando em espessura de ~40 nm. Os substratos vidro/ITO/PEDOT:PSS foram transferidos para a glovebox com atmosfera de nitrogênio (N₂) e aquecidos à temperatura de 120-130 ° C durante 10 minutos.

As soluções da camada ativa contendo a mistura polímero: PDI-DPP-PDI (doador:aceitador) foram preparadas dentro da glovebox em atmosfera de N₂. Neste caso, as soluções contendo polímero:PDI-DPP-PDI (proporções 0.5:1, 1:0.5, 1:1, 1:1.5, 1:2, wt:wt, em massa) foram preparadas em CB ou CF, com concentrações de 10-15 mg/mL, sob agitação magnética durante 12 h.

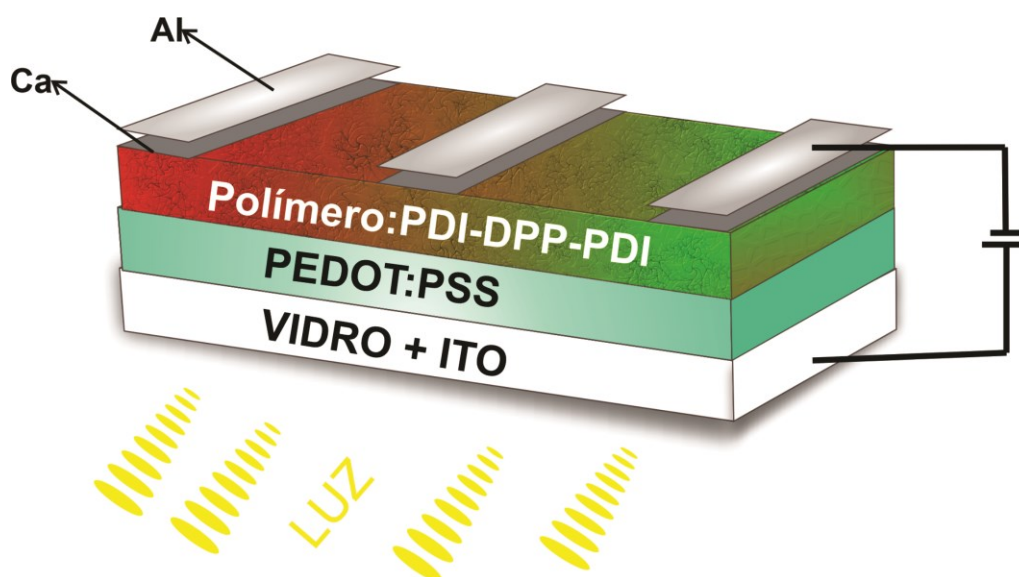
Após este período de 12 horas, o volume de 0.5-2 % (v/v) do aditivo CN foi adicionado na solução polímero:PDI-DPP-PDI, permanecendo sob agitação magnética durante 30 minutos. Para fins de comparação, também foram preparadas soluções de polímero:PDI-DPP-PDI sem aditivo.

A deposição da camada ativa foi feita por spin-coating sob rotação de 700 rpm durante 60s e 2000 rpm durante 30 s, resultando em filmes com espessura de ~ 90 nm. Após a deposição da camada ativa, parte dos filmes produzidos foram tratados por SVA em atmosfera de vapor de CF, CB ou THF durante períodos de 2-10 minutos.

A seguir, o filme de cálcio com (15 nm) e alumínio (70 nm) foram evaporados sequencialmente por evaporação térmica através de uma máscara de sombra. Em cada substrato, são construídos 6 dispositivos com área ativa de 4.5 cm² cada. A

Figura 11 mostra a estrutura dos OPVs estudados neste trabalho.

Figura 11 – Representação esquemática da estrutura dos OPVs produzidos com a molécula PDI-DPP-PDI.



Fonte: A autora, 2020

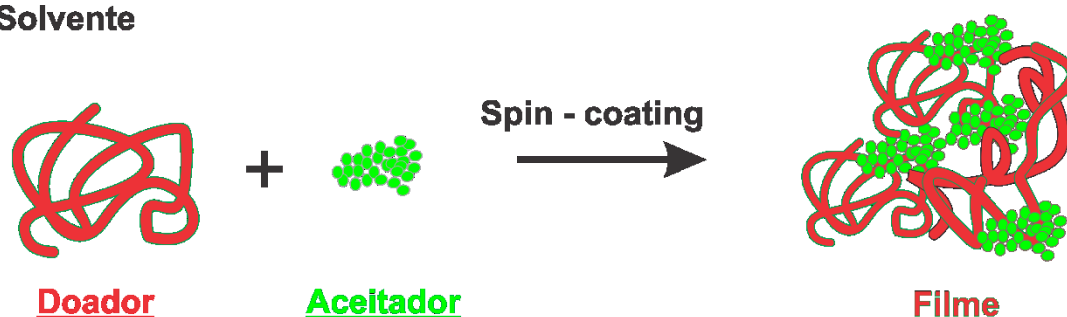
2.2 Otimizações

2.2.1 Aditivo

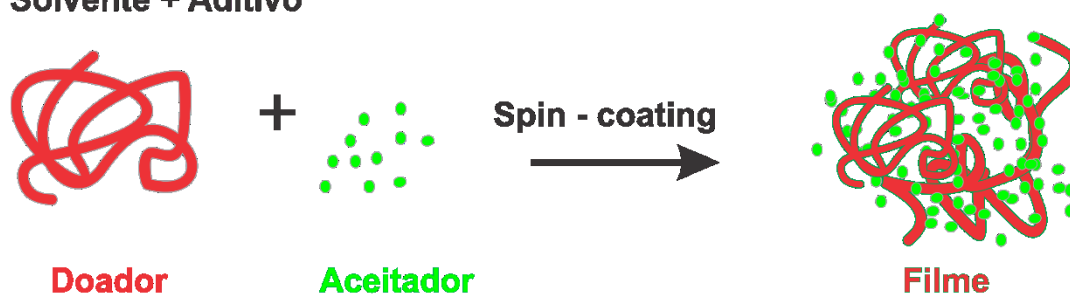
A Figura 12 apresenta um esquema da distribuição dos materiais no filme sem aditivo e com aditivo, processados a partir de uma solução, tendo o polímero e a molécula como material doador e aceitador de elétrons, respectivamente.

Figura 12 - Representação da distribuição da solução no filme da camada ativa, com o material doador e aceitador a) sem aditivo e b) com o uso do aditivo.

a) Solvente



b) Solvente + Aditivo



Fonte: Adaptado de S.J. Lou et al. [74]

2.2.2 SVA

O SVA é um tratamento pós-deposição da camada ativa. Antes do filme secar totalmente, a interface do doador/aceitador é submetida a uma atmosfera saturada de vapor de solvente orgânico, com a finalidade de provocar alterações morfológicas, que podem contribuir para o aumento da resposta das OPVs. Na Figura 13 é apresentado um diagrama esquemático do procedimento adotado para o SVA.

Figura 13 - Diagrama esquemático do processo de SVA realizada neste trabalho.



Fonte: A autora, 2020.

Neste procedimento, o filme com a camada ativa já depositada é colocado sobre um objeto dentro de uma placa de petri. Este objeto serve de suporte para que o filme não fique encostado diretamente na placa de petri, de maneira que não fique encharcado quando for colocado o solvente dentro da placa, pois o processo requer que o filme fique submetido a uma atmosfera saturado e não que se molhe diretamente. O objeto pode ser de vidro ou algum metal que não dissolva em contato direto com os solventes do SVA.

Usualmente, o SVA é feito com o mesmo solvente da solução da camada ativa [68] ou CF, pois apresentam ótimos resultados de desempenho [52]. Contudo, há uma gama de solventes que podem ser utilizados com esta molécula, por exemplo, S. M. McAfee et al. [68] testou o Tetrahidrofurano (THF), CB e orto-diclorobenzeno (o-DCB) como solventes alternativos para realizar o SVA, e todos apresentaram resultados positivos em termos de aumento na eficiência.

Além de identificar o solvente mais adequado, verifica-se que o tempo de exposição ao SVA impacta significativamente, devido ao ponto de ebulição do solvente do SVA e o processo de secagem do filme. O SVA com CF por

exemplo, necessita de períodos curtos, entre 2 a 5 minutos para resultar em OPVs com maior η , pois em períodos longos, com 10 minutos ou mais, inicia-se a formação de grandes agregados, e conseqüentemente perda de eficiência dos dispositivos [52].

2.3 Técnicas de Caracterização

As caracterizações morfológicas, ópticas e elétricas da camada ativa foram realizadas por AFM, perfilometria ótica, espectroscopia UV-Vis e análises das curvas JxV (densidade de corrente por tensão). A seguir, estas técnicas serão descritas brevemente, bem como os parâmetros obtidos através de cada análise.

2.3.1 Espectroscopia UV-Vis

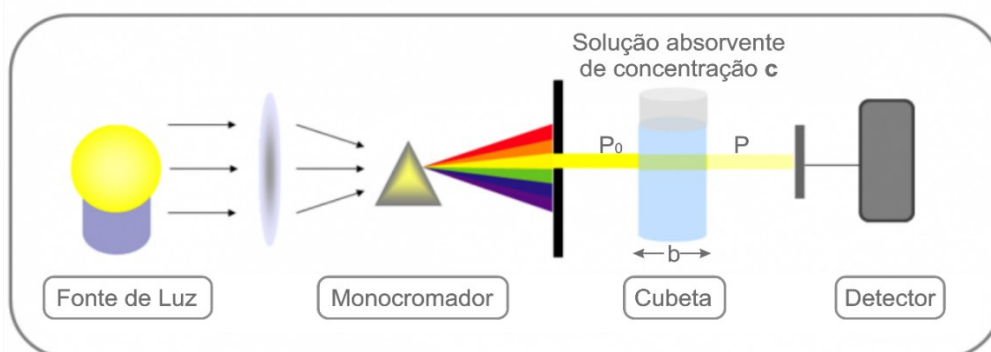
A espectroscopia UV-Vis permite a aquisição de espectros de absorção de luz dos materiais em soluções/suspensões ou processados em filmes finos. Estes espectros fornecem informações muito importantes, tais como componentes vibracionais, E_g , presença de agregados e/ou conformação das moléculas/polímeros conjugados.

O espectrofotômetro UV-Vis contém duas lâmpadas como fonte de luz, sendo uma lâmpada de deutério, para comprimentos na região do UV, e outra de tungstênio, que abrange a região de maiores comprimentos de onda, na região visível do espectro [75]. A Figura 14 apresenta um diagrama esquemático do espectrômetro UV-Vis. Inicialmente, a luz passa por um monocromador que separa os diferentes comprimentos de onda, depois a luz monocromática atravessa a amostra (solução ou filme) sendo coletada por um detector, que faz a aquisição ao longo do espectro de absorção levando em conta o sinal de uma referência antes das medidas.

As medidas de UV-Vis foram feitas com um espectrofotômetro Kasuaki UV-Vis modelo IL-592-BI do laboratório NANOTEC-NEO ou no espectrofotômetro Hitachi modelo U-2900 do Grupo de Polímeros (USP-São Carlos), na faixa de comprimentos de onda entre 200 nm e 1100 nm. As análises foram feitas em soluções com concentrações entre 10 a 15 mg/mL em cubetas

de quartzo e em filmes finos depositados por spin coating sobre substratos de quartzo ou vidro/ITO.

Figura 14 – Diagrama esquemático do espectrômetro UV-Vis.

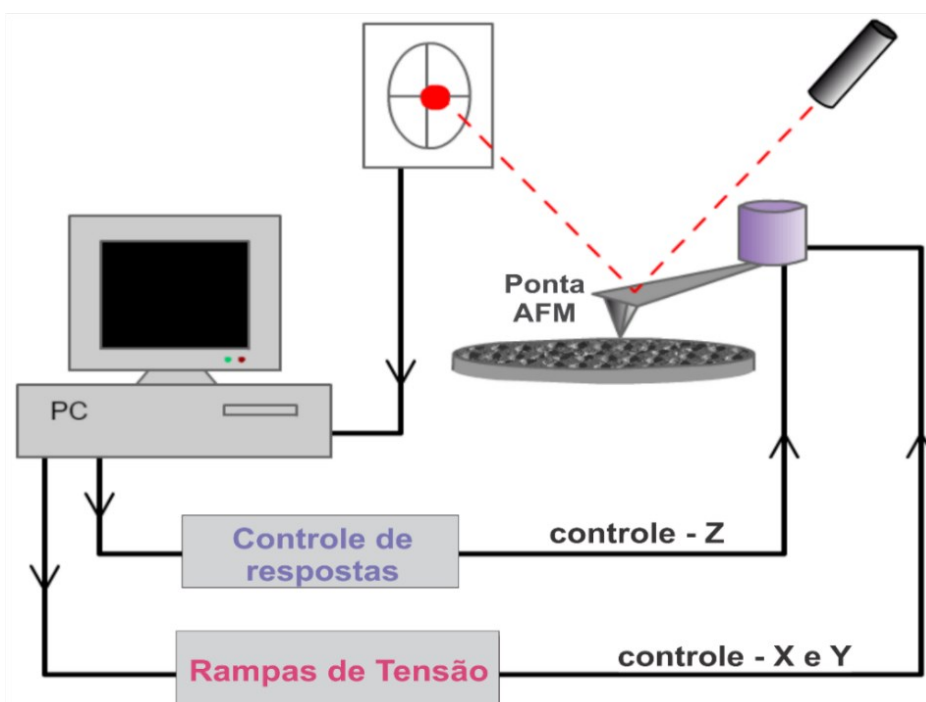


Fonte: Adaptado de KASVI [76] e D. A. Skoog et al. [77]

2.3.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A AFM é uma técnica que possibilita análises de superfícies com resolução em escala nano, além de fornecer informações sobre morfologia, distribuição de tamanhos, rugosidade, forças de adesão e separação de fases em micro [78] e nano escala [79]. A Figura 15 apresenta configuração básica de um equipamento AFM.

Figura 15 - Diagrama esquemático de um microscópio de força atômica.



Fonte: Adaptada de A. L. P. Coombe, 2009 [80].

Durante a aquisição de imagens, o AFM faz uma varredura com uma ponta sobre a superfície da amostra. Esta ponta tem diâmetro da ordem de 5-10 nm e, dependendo da distância até a superfície, interage através de forças de atração ou repulsão. As principais interações são as de van der Waals (atração) [81] e as forças de Coulomb (repulsão) [79]. O efeito destas forças monitorado pela deflexão do cantilever [82], através de um laser posicionado na face oposta à ponta. Este laser é refletido para um detector de quatro quadrantes, que converte as deflexões em imagem de topografia [79]. A posição da ponta e da amostra são ajustadas através de um sistema de controle de Feedback e rampas de voltagem que controlam as deformações dos piezoelétricos [83] [80].

O AFM pode operar nos modos contato, dinâmico e não contato. O modo contato é utilizado por amostras mais rígidas, devido à maior interação entre a amostra e ponta [81]. Neste modo, o cantilever tem formato triangular, necessita maior estabilidade e baixo valor de constante de mola [81], em torno de 0,02 a 2 N/m [79]. Por outro lado, os modos não contato e dinâmico são mais adequados para materiais moles, tais como filmes finos poliméricos. O Cantilever para esses dois modos possui formato retangular e valor alto de constante de mola, em torno de 10 a 300 N/m [79].

Os materiais a serem analisados podem ser isolantes ou condutores [82], [83], pois neste equipamento não há necessidade de tratamentos que prejudiquem ou modifiquem as propriedades da amostra durante as medições. Estes materiais podem ser analisados em vácuo, atmosfera ambiente ou em meio líquido [79]. Para a realização de medidas em meio líquido, há necessidade de cantilever e suporte próprios para o posicionamento da amostra, pois se a ponta do cantilever não for adequada e entrar em contato com algum meio líquido durante a varredura, ocorre contaminação por forças capilares que podem alterar as interações entre a ponta e a amostra [81].

As medidas das imagens de topografia e fase foram feitas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) com o equipamento Shimadzu modelo SPM-9700HT, no modo de operação dinâmico.

Além das imagens de topografia e fase, o equipamento também permite obter os valores da Rugosidade Média Quadrática (R_{rms}). A R_{rms} é o desvio

padrão do perfil de rugosidade em relação a uma linha média, e pode ser calculado através da Equação 1:

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |z^2(x)| dx} \quad \text{Equação 1}$$

Na equação, os $z(x)$ são os desvios do perfil de rugosidade, e o L é o comprimento de medição [84].

2.3.3 Perfilometria ótica

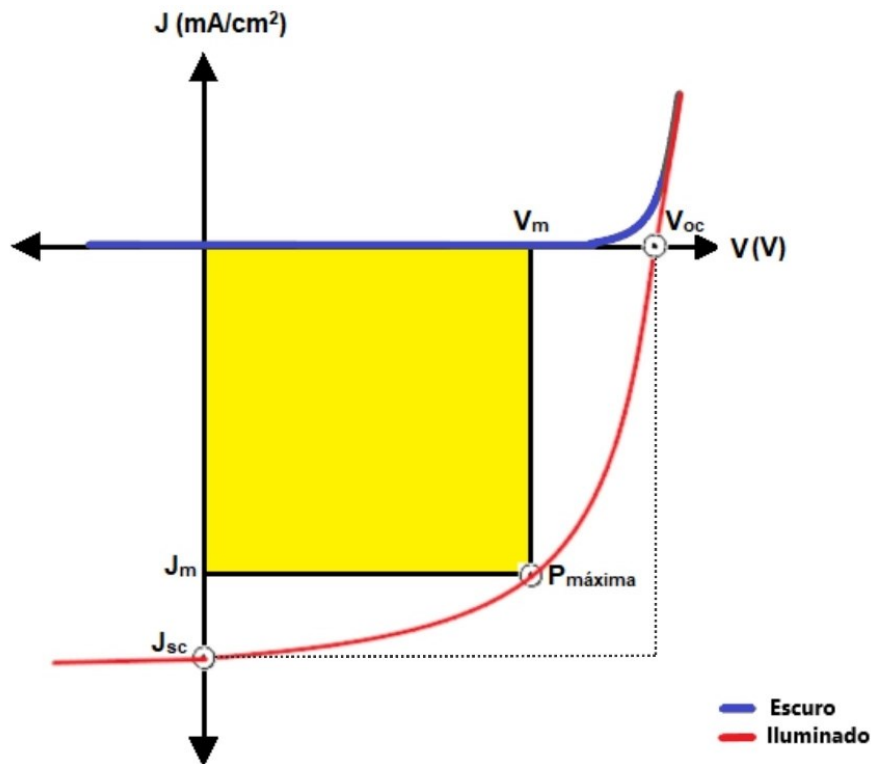
As medidas de espessura dos filmes foram feitas no perfilômetro ótico de superfície no modelo 3D (Taylor Hobson), localizado no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR.

2.3.4 Caracterização dos Dispositivos

A resposta fotovoltaica dos dispositivos possui estrutura e propriedades semelhantes às de um diodo, dos quais, utilizam parâmetros para caracterizar e analisar o desempenho através das curvas de densidade de corrente por tensão ($J \times V$) no escuro e sob iluminação [53]. Conforme a Figura 16, ao aplicar uma série de tensões em um OPV é possível obter os seguintes parâmetros:

Densidade de Corrente de Curto-Circuito (J_{sc}), Tensão de Circuito Aberto (V_{oc}), Fator de Preenchimento (FF) e η .

Figura 16 – Curvas JxV no escuro (em azul) e sob iluminação (em vermelho).



Fonte: A autora, 2020.

Nas curvas JxV, a J_{sc} obtida através da equação Equação 2 é a corrente gerada (I_{sc}) por área (A) quando não há tensão aplicada no dispositivo ($V=0$), contudo, ainda é possível que os portadores de carga sejam conduzidos para os eletrodos por meio de um campo elétrico interno. Neste caso, a medida pode ser modificada de acordo com as características de absorção da camada ativa e também através da eficiência de geração de carga, transporte e extração [15].

$$J_{sc} = \frac{I_{sc}}{A} \quad \text{Equação 2}$$

O V_{oc} ocorre quando o campo elétrico aplicado cancela o campo elétrico interno. Este processo faz com que toda a força eletromotriz seja removida para os portadores de carga, resultando em corrente zero ($J_{sc}=0$). As medidas de V_{oc}

podem ser afetadas por meio dos níveis de energia dos materiais da camada ativa, das funções de trabalho dos materiais do eletrodo e da taxa de recombinação de portador de carga [15].

Na curva sob iluminação, a densidade de corrente no ponto de potência máxima (J_{max}) junto com a tensão no ponto de potência máxima (V_{max}) formam a potência máxima de saída (P_{max}). A razão entre o ponto P_{max} e o produto $J_{sc} \cdot V_{oc}$, determinam o desempenho e a medida gráfica das áreas dos retângulos, conhecido como FF Equação 3.

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad \text{Equação 3}$$

A principal característica dos OPVS em converter luz em eletricidade é conhecida como Eficiência de Conversão de Energia (η) Equação 4, da qual pode ser calculada através do quociente entre a potência máxima de saída (P_{max}) com a potência incidente de entrada (P_i).

$$\eta = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_i} \quad \text{Equação 4}$$

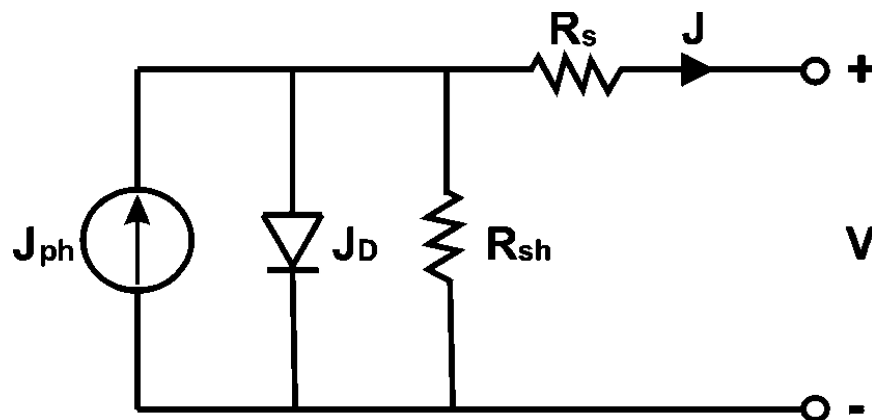
Através das características em destaque na curva, a qualidade de um OPV também é obtida através da curva de retificação do diodo, definida pela razão entre a corrente direta e a corrente reversa, sob um intervalo de tensões aplicadas, neste caso, foram utilizadas tensões entre -2 a 2 volts.

As medidas das curvas JxV deste trabalho foram realizadas em um porta amostra que mantém o dispositivo em atmosfera de N_2 , mas a sala de medidas estava em temperatura ambiente ($\sim 24 \text{ }^\circ\text{C}$) e umidade relativa de 48 %. As curvas foram obtidas no escuro e sob iluminação de luz branca (100 mW/cm^2) em um simulador da Solar Oriel Classe AAA (filtro AM 1.5 G) e eletrômetro Keithley 2400. Tradicionalmente, esta intensidade de luz branca é padronizada com uma distribuição espectral correspondente à luz solar da superfície da Terra em um ângulo de incidência de 48.2 ° , denominado de espectro AM 1.5 [85].

Bem como os parâmetros, as resistências também afetam a performance dos dispositivos. Se não houvesse a resistência em série (R_s) e a resistência em

paralelo (R_{SH}), o FF poderia ser a razão entre a potência real da célula com a potência ideal. Contudo, quanto maior for a R_s e menor a R_{SH} , o valor do FF será menor, e conseqüentemente os outros parâmetros da curva $J \times V$, este processo faz com que a curvatura do diodo se torne uma reta. Um OPV pode ser modelado através de um diagrama de circuito equivalente conforme apresentado na Figura 17.

Figura 17 - Circuito equivalente de um OPV.



Fonte: Adaptado de S. Raj et al. [86].

A R_s surge das barreiras energéticas, em interfaces de contatos metálicos (superior e inferior), e dentro da camada ativa com os outros contatos, ou seja, é a resistência do dispositivo em transformar a energia solar em eletricidade. Uma maneira de minimizar este efeito é, alinhar de forma adequada os níveis de energia da estrutura dos materiais utilizados. Através desta resistência, é gerado um aumento na recombinação de perdas do portador de carga, e conseqüentemente perdas de eficiência dos OPVs. Contudo, quanto menor a resistência em série, melhor será a coleta das cargas e o transporte aos eletrodos [87].

Ao contrário da R_s , espera-se que R_{SH} seja a mais alta possível. A redução da R_{SH} normalmente é causada por defeitos de fabricação dos OPVs, dos quais, geram perdas de energia por meio de fugas de corrente pelas bordas dos filmes através de caminhos alternativos [87].

Capítulo 3

Neste capítulo serão descritos os resultados e discussão da caracterização dos filmes e dos OPVs.

3.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES

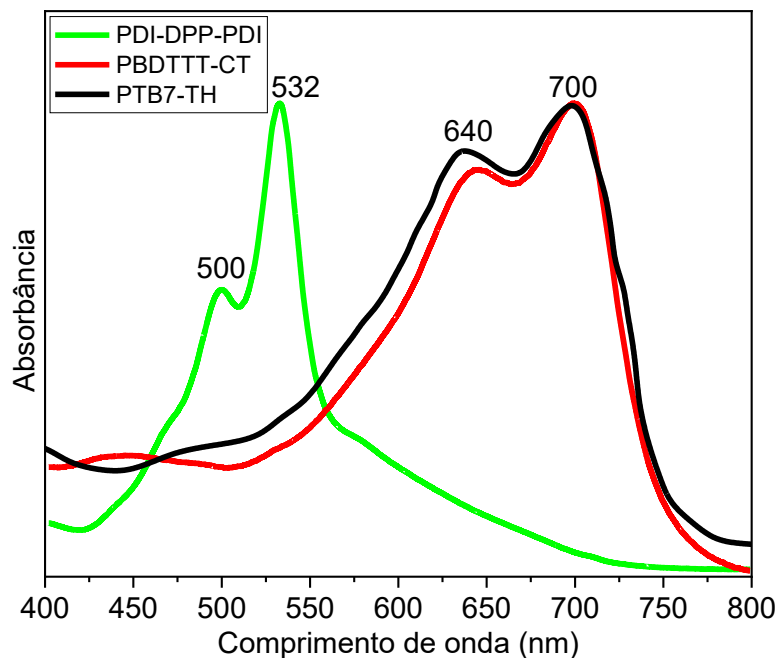
3.1.1 Caracterização da performance da molécula PDI-DPP-PDI como material aceitador

Nesta primeira etapa os OPVs foram fabricados utilizando como camada ativa os polímeros doadores PBDTTT-CT e PTB7-Th junto com a molécula aceitadora PDI-DPP-PDI, com proporção 1:1,5, concentração de 10 mg/mL em CF ou CB. A camada ativa foi depositada por spin coating, em duas etapas, 700 rpm por 60 s e 2000 rpm por 30s.

3.1.2 Espectros de UV-Vis

Para aplicações em fotovoltaicos é interessante que a camada ativa tenha amplo espectro de absorção na região visível do espectro solar, a fim de melhorar a captação da luz solar [53]. A Figura 18 apresenta a molécula PDI-DPP-PDI com espectro de absorção complementar com os polímeros doadores PBDTTT-CT e PTB7-Th, comumente usados na camada ativa de OPVs [88], [89]. A molécula PDI-DPP-PDI contribui para o aumento da coleta de fótons na região entre ~425-575 nm, região em que ambos os polímeros apresentam baixa absorção. Segundo S. M. Mc Affe et al. [52], o pico da curva vermelha em ~525 nm, é relacionado as unidades de PDIs, e o ombro mais baixo dessa curva em ~500 nm é relacionado a contribuição do DPP.

Figura 18 - Espectros UV-Vis normalizados adquiridos dos polímeros doadores PBDTTT-CT e PTB7-Th e da molécula aceitadora PDI-DPP-PDI em solução de CB.



Fonte: A autora, 2020.

Ainda, em termos de alinhamento dos níveis de energia, a V_{oc} teórico é estimado pela Equação 5, onde E_{HOMO} corresponde ao HOMO do polímero doador e E_{LUMO} corresponde ao LUMO do material aceitador [90].

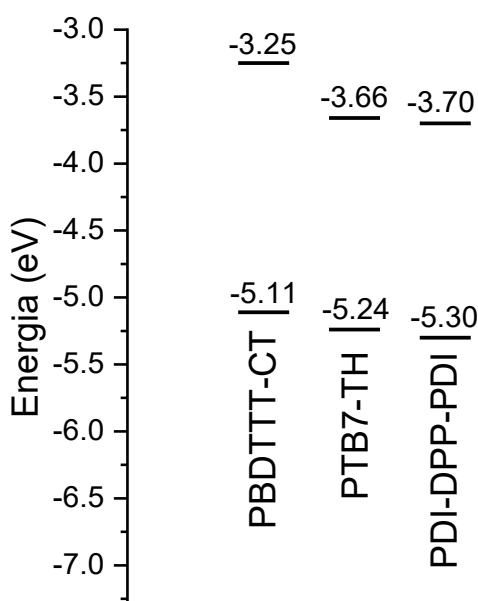
$$V_{oc} = (|E_{HOMO}| - |E_{LUMO}| - 0.3)/e \quad \text{Equação 5}$$

O diagrama dos níveis de energia possibilita estimar o IP da energia formada pela ausência do éxciton, e também a EA da carga de um elétron [22]. Neste trabalho, os valores de IP e EA dos polímeros e da molécula foram baseados nos dados das empresas fornecedoras dos materiais [91].

De acordo com a Figura 19, os valores de HOMO dos polímeros PBDTTT-CT e PTB7-Th são 5.11 eV [92] e 5.24 eV [93], respectivamente, resultando em valores de V_{oc} teórico da ordem de 1.11 V e 1.2 V, respectivamente. Estes valores teóricos, já mostram o potencial no uso da molécula PDI-DPP-PDI para dispositivos OPVs com altos valores de V_{oc} . De

fato, S. M. Mc Affe et al. [52] já reportou bons dispositivos, só que estruturados de forma invertida, com PTB7-Th:PDI-DPP-PDI (concentração de 10 mg/mL, empregando clorofórmio como solvente, e submetido a 2 minutos com SVA de CF) com V_{oc} da ordem de 0.98 V.

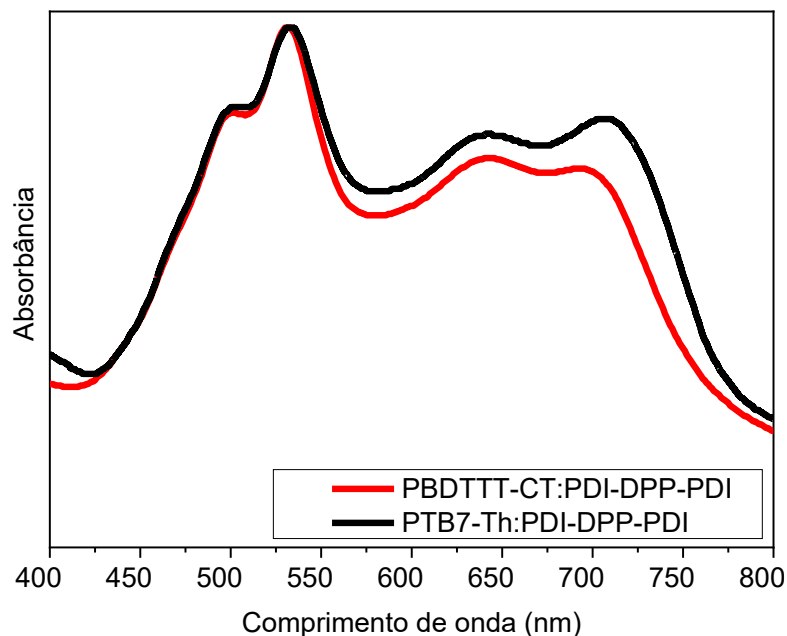
Figura 19 – Níveis de energia HOMO e LUMO dos polímeros doadores PBTTT-CT e PTB7-Th e da molécula aceitadora PDI-DPP-PDI.



Fonte: A autora, 2020.

Os espectros de absorvância dos filmes de PBTTT-CT:PDI-DPP-PDI ou PTB7-Th: PDI-DPP-PDI, Figura 20, também indica a complementaridade da absorção dos materiais, quando processados no estado sólido (filme fino). O espectro de absorção de ambas as amostras compreende a faixa entre 425 nm até ~825 nm.

Figura 20 – Espectros UV-Vis normalizados adquiridos dos filmes finos de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI e PTB7-Th:PDI-DPP-PDI, ambos na proporção 1:1.5 e concentração de 10 mg/mL em CF.



Fonte: A autora, 2020.

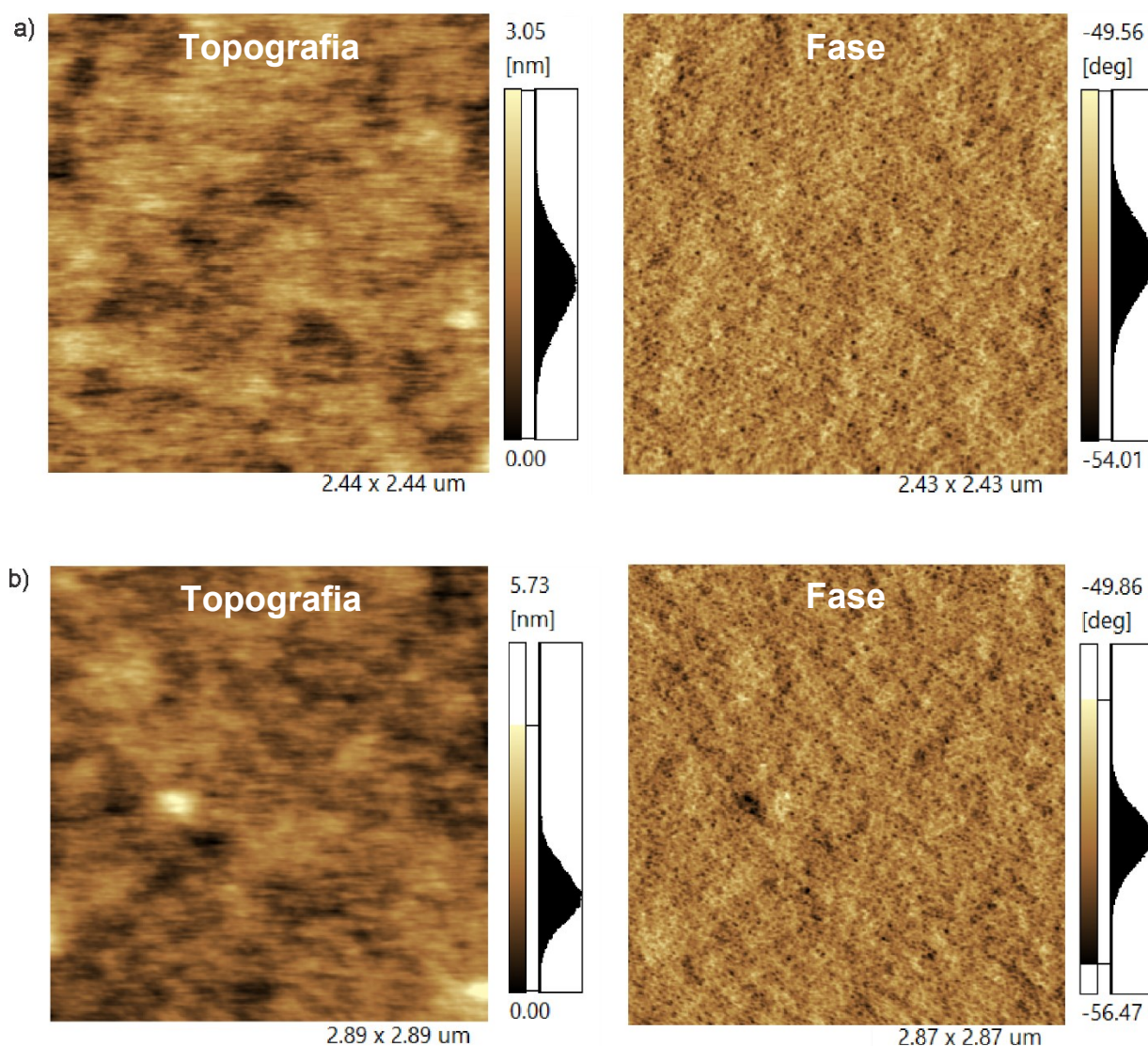
A molécula PDI-DPP-PDI é principalmente relatada junto com o polímero PTB7-Th, contudo, devido à alta eficiência e flexibilidade reportada pela molécula quando associada com diversos tipos de polímeros, a molécula se tornou um dos aceitadores mais promissores para suceder futuramente de maneira versátil para quaisquer dispositivos, principalmente por possuir o E_g próximo de 1.4 eV, considerado como ideal para semicondutores orgânicos aceitadores de elétrons [53]. Todavia, polímeros com gap estreito apresentam melhor performance em dispositivos [94], essa compatibilidade foi observada nos resultados obtidos com o polímero PBDTTT-CT [72]. Em todos os casos, a combinação de diversos doadores com este material aceitador mostrou-se adequada e com bons resultados no desempenho fotovoltaico.

3.1.3 Morfologia

Estudos recentes indicam que a principal limitação dos derivados de perileno como material aceitador em OPVs é a formação de agregados [95]–[97]

Portanto, os filmes de PBTTT-CT:PDI-DPP-PDI e PTB7-Th:PDI-DPP-PDI foram analisados por AFM no modo dinâmico, as imagens são apresentadas na Figura 21. As imagens indicam que os filmes têm rugosidade R_{rms} da ordem de 0.7-0.9 nm, segundo Equação 1. Embora, estruturas aglomeradas da ordem de 100 nm estejam presentes na imagem de topografia, a imagem de fase não indica separação de fase da ordem de micrometros, indicando melhor distribuição do trímero PDI-DPP-PDI na camada ativa, quando comparado com moléculas derivadas de perileno que forma aglomerados isolados da ordem de 0.5-1 μm .

Figura 21 – Imagens de AFM adquiridas em modo de topografia (esquerda) e fase (direita) dos filmes de a) PBTTT-CT:PDI-DPP-PDI e b) PTB7-Th:PDI-DPP-PDI (1:1.5, 10 mg/mL em CF).



Fonte: A autora, 2020

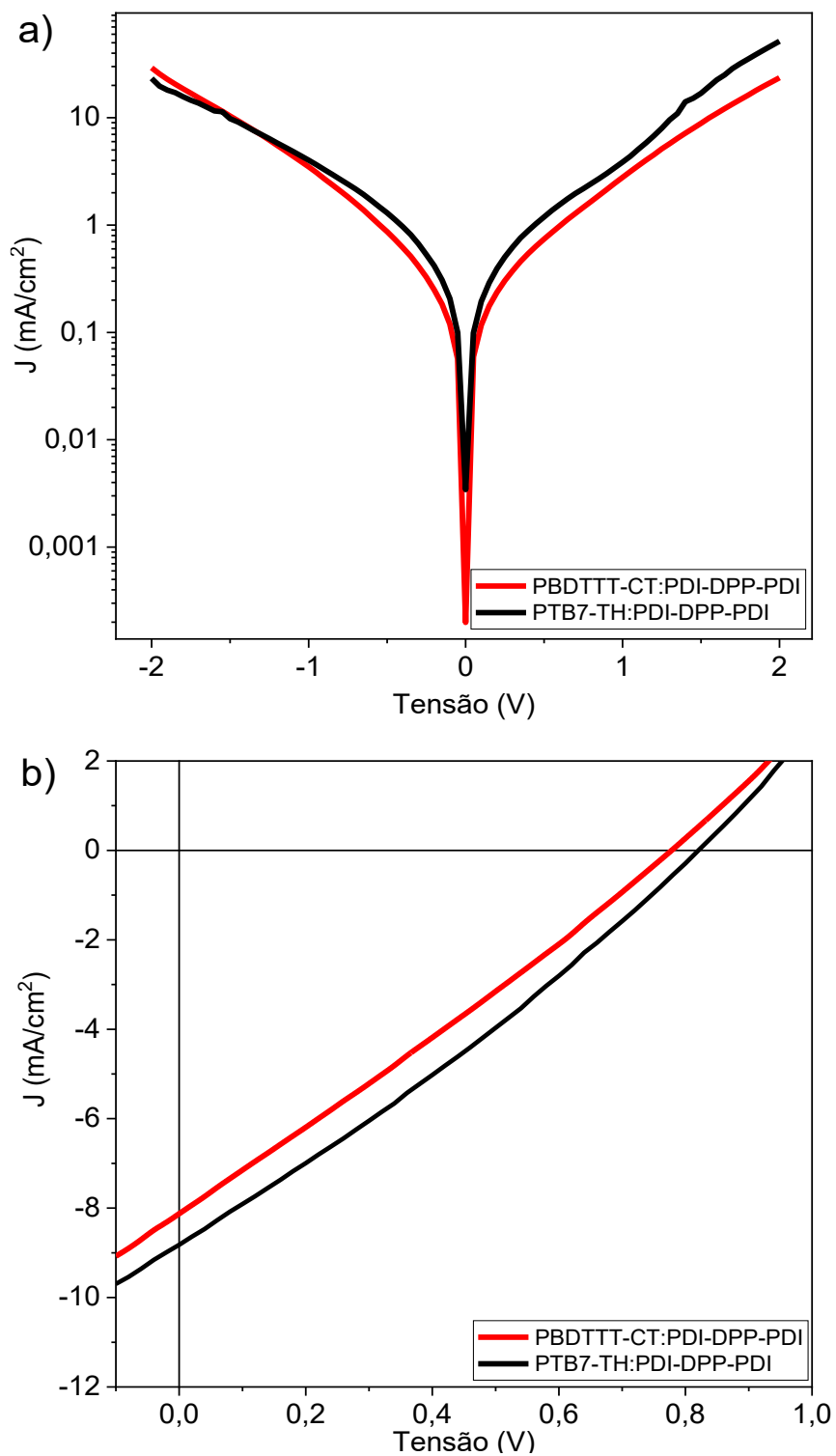
3.1.4 Dispositivos OPVs

Além da caracterização óptica e morfológica descritas acima, os filmes foram aplicados como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos do tipo BHJ com estrutura vidro/ITO/PEDOT:PSS/polímero:PDI-DPP-PDI/Ca/Al. A Figura 22 apresenta as curvas JxV adquiridas no escuro e sob iluminação(1 sol). Ambos os dispositivos não apresentam retificação nas curvas JxV medidas no escuro e, sob iluminação, apresentam alta resistência de série e baixos valores de FF, conforme descrito na Tabela 1,

O alto valor de R_s e baixo R_{SH} obtido pela curva, indicam que existem barreiras energéticas dentro do dispositivo e perdas por meio de correntes de fuga, respectivamente. Estes fatores estão correlacionados com a formação de agregados da molécula aceitadora PDI-DPP-PDI ao longo do volume da camada ativa e indicam que a morfologia e/ou junções de ambos os dispositivos precisam de otimizações que serão apresentadas nas seções seguintes (uso do aditivo CN ou processo SVA). No entanto, conforme valores apresentados na Tabela 1, verificam-se valores de V_{OC} da ordem de 0.8-1 V, que indicam que as interfaces efetivamente resultam em um campo elétrico interno próximo ao valor teórico apresentado no item 3.1.1 (V_{OC} (teórico) ~1.1-1.2 V), além de valores promissores de J_{sc} , (~6-8 mA/cm²).

Comparativamente, em termos de η , estes dispositivos apresentaram respostas próximas aos valores reportados na literatura por S. M. Mcfee et al. [52], para dispositivos tendo PTB7-Th:PDI-DPP-PDI como camada ativa e sem qualquer tipo de tratamento.

Figura 22 - Curvas JxV medidas a) no escuro e b) sob iluminação dos dispositivos com vidro/ITO/PEDOT:PSS/polímero:PDI-DPP-PDI/Ca/Al.



Fonte: A autora, 2020

Tabela 1 - Parâmetros fotovoltaicos adquiridos dos dispositivos vidro/ITO/PEDOT:PSS/polímero:PDI-DPP-PDI/Ca/Al (1:1.5 em CF).

Tipo de dispositivos	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	η (%)	Referência
PBDTTT-CT	6.46	0.79	26.3	1.35	Este trabalho
PTB7-Th	8.82	0.82	28.0	2.03	Este trabalho
PTB7-Th	6.13	0.98	35.0	2.1	[52]

Fonte: A autora, 2020 e retirada de S. M. McAfee et al. [52].

Portanto, visando otimizar a resposta dos parâmetros, foram aplicados dois procedimentos: 1) uso do aditivo CN na solução da camada ativa ou 2) uso do processo SVA após a produção do filme da camada ativa. Os resultados serão apresentados e discutidos nas sessões seguintes.

3.2.1 Caracterização da performance da molécula PDI-DPP-PDI como material aceitador com uso do aditivo CN

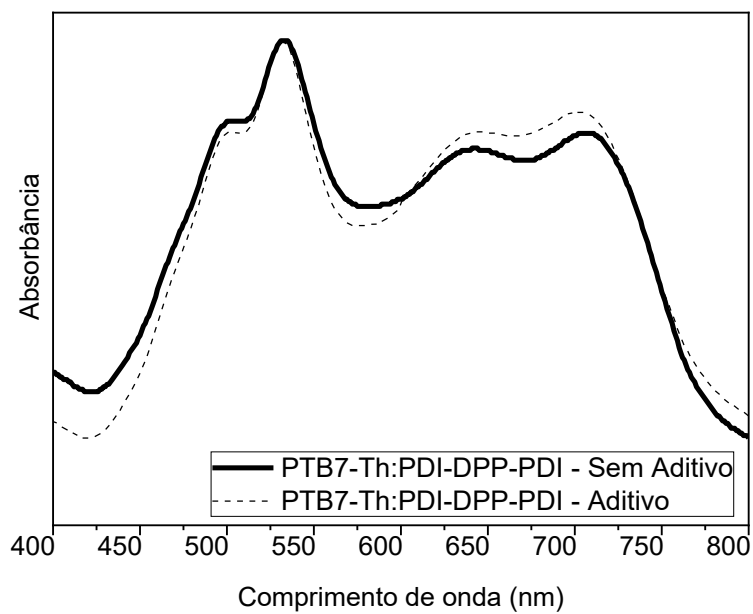
Existem diversos métodos utilizados para melhorar o desempenho de OPVs baseados na estrutura em BHJ, por exemplo, o uso de aditivos voláteis na solução da camada ativa é reportado na literatura como uma das técnicas mais utilizadas para reorganização da morfologia desses filmes. S. M. McAfee et al. [60] relatam que a adição de 0.5 (v/v) do aditivo DIO na solução do polímero doador PBDTTT-CT, junto com a molécula aceitadora PDI-DPP-PDI induz uma melhora da extração de cargas da camada ativa, dispositivos com valores de V_{oc} mais reprodutíveis e aumento no FF.

Neste trabalho, visando explorar a performance de aditivos alternativos ao DIO, foi estudado o efeito do uso do aditivo CN em termos de alterações nas propriedades óticas, morfologia e resposta fotovoltaica dos dispositivos.

3.2.2 Espectros de Uv-Vis

De acordo com a Figura 23 o uso de aditivo nos filmes PTB7-Th:PDI-DPP-PDI não apresentou variações significativas nas curvas de absorbância comparadas as curvas sem nenhum tipo de tratamento aplicado. O espectro de UV-vis traz essa comparação dos filmes finos de PTB7-TH:PDI-DPP-PDI, na linha em preto contínua mostra a curva sem tratamento, e na linha em preto pontilhado mostra a curva com 0.5 % com o aditivo CN.

Figura 23 - Espectros de UV-Vis normalizados adquiridos dos filmes finos de PTB7-Th:PDI-DPP-PDI, sem aditivo e com 0.5 % do aditivo CN, na proporção 1:1.5 e concentração de 10 mg/mL em solução de CF.

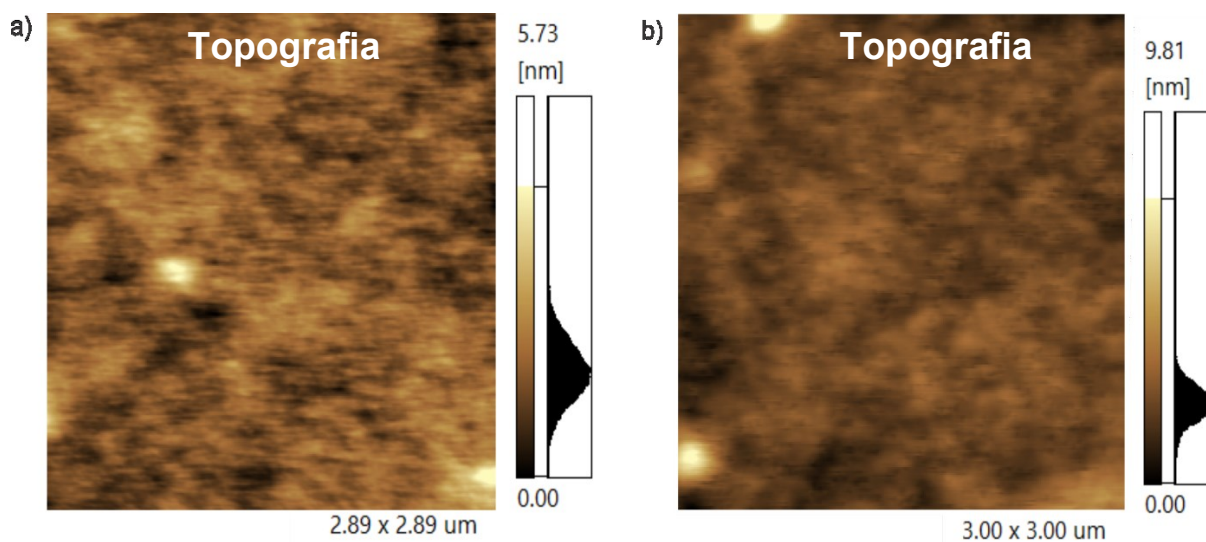


Fonte: A autora, 2020

3.2.3 Morfologia

A Figura 24b mostra a imagem de AFM adquirida do filme de PTB7-Th:PDI-DPP-PDI processado a partir de solução em CF tendo 0.5 % de CN na solução. Não são verificadas alterações significativas da morfologia quando comparado com o filme processado sem o uso do aditivo, Figura 21a.

Figura 24 - Imagens de AFM adquirida em modo de topografia do filme de PTB7-Th:PDI-DPP-PDI (1:1.5, 10 mg/mL em CF e 0.5 % de CN) a) Sem aditivo e b) Sob adição de 0.5 % de CN.



Fonte: A autora, 2020

3.2.4 Dispositivos OPVs com o aditivo CN na camada ativa

O uso de uma pequena quantidade de aditivo tem por objetivo otimizar o tamanho dos agregados PDI, melhorar o acoplamento eletrônico de agregados adjacentes e também pode ajudar a equilibrar o transporte de carga. R. Singh et al. [88] reporta em seu trabalho dispositivos com este tipo de tratamento, com o polímero doador PBDTTT-CT, processado em solução com uma molécula derivada de perileno diimida. Estes dispositivos alcançaram eficiências com valores de $\eta = 2.84\%$ dos dispositivos sem aditivo e $\eta = 3.71\%$ em dispositivos produzidos com 0.4% do aditivo DIO (v/v). Contudo, conforme descrito pela autora, o CN não apresentou resultados promissores.

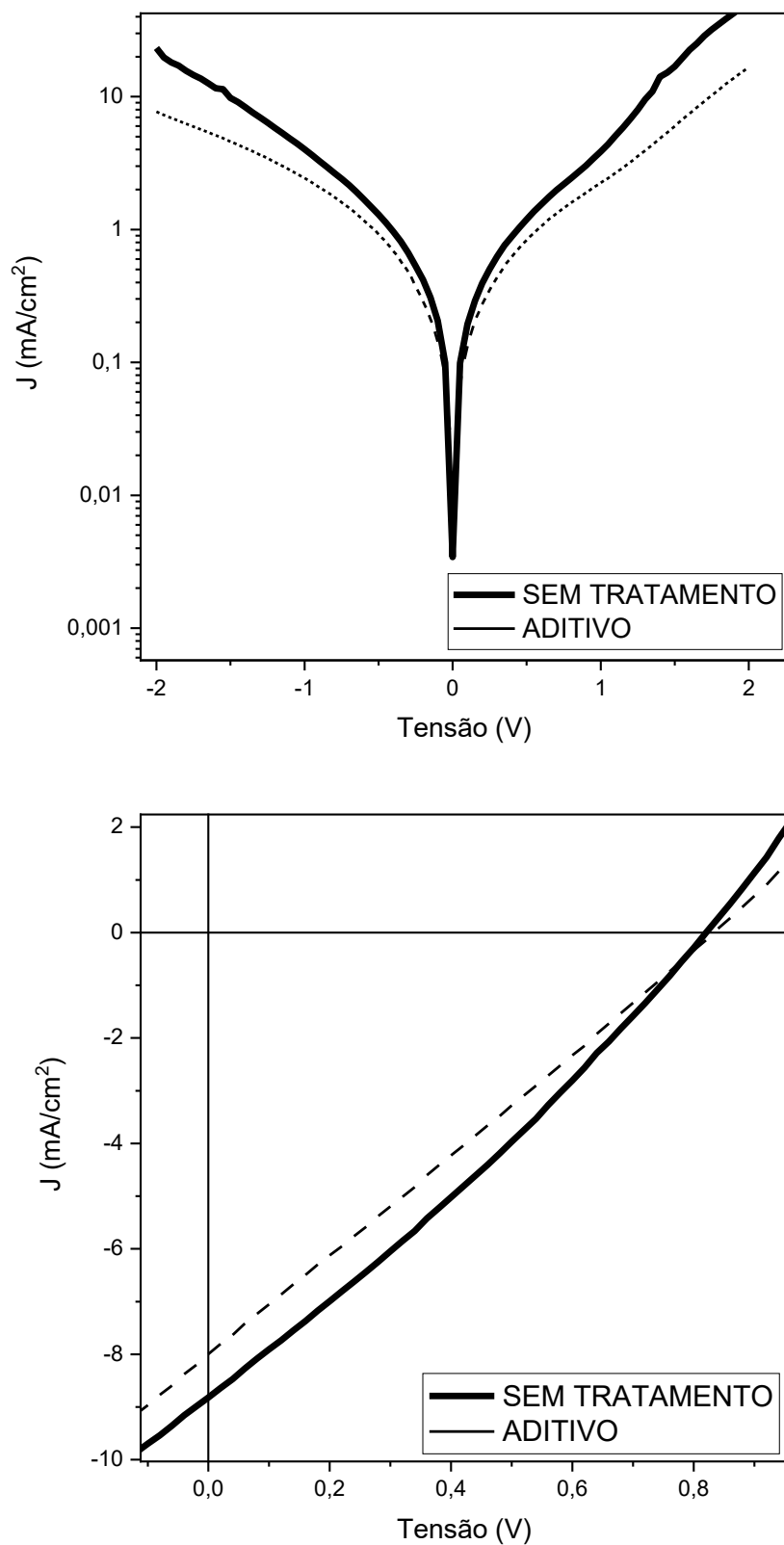
A Figura 25 apresenta as curvas JxV adquiridas no escuro e sob iluminação dos dispositivos produzidos com a camada ativa PTB7-Th:PDI-DPP-PDI com e sem o CN como aditivo. Estes dispositivos foram estruturados na sequência vidro/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PDI-DPP-PDI/Ca/Al. Os parâmetros fotovoltaicos são apresentados na Tabela 2. Os resultados indicaram uma ligeira redução do FF e, portanto, o CN não influenciou positivamente na morfologia de forma a aumentar o valor de η e, portanto, conforme descrito na seção a seguir, o SVA será testado como um tratamento após deposição, como possível tentativa para aumento de eficiência dos OPVs.

Tabela 2 - Parâmetros fotovoltaicos do dispositivo vidro/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PDI-DPP-PDI/Ca/Al (1:1.5 em CF, CN 0.5 %).

Tipo de dispositivos	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	η (%)	Referência
Sem tratamento	8.82	0.82	28.0	2.03	Este trabalho
CN (0.5 %)	7.99	0.83	25.5	1.70	Este trabalho

Fonte: A autora, 2020

Figura 25 - Curvas JxV a) no escuro e b) sob iluminação dos dispositivos vidro/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PDI-DPP-PDI/Ca/Al (1:1.5 em CF) com e sem CN 0.5 %.



Fonte: A autora, 2020

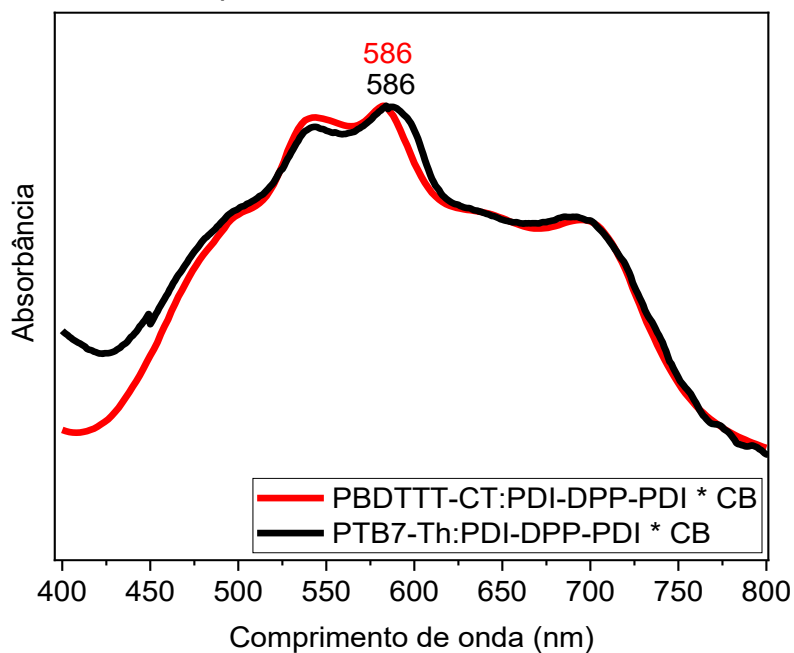
3.3.1 Caracterização da performance da molécula PDI-DPP-PDI como material aceitador com uso do SVA

Nesta subsecção serão apresentados os resultados do tratamento da camada ativa com SVA. Neste processo, o SVA foi realizado após a deposição da camada ativa em um período de 10 minutos com vapores de CB ou THF.

3.3.2 Espectros de Uv-Vis

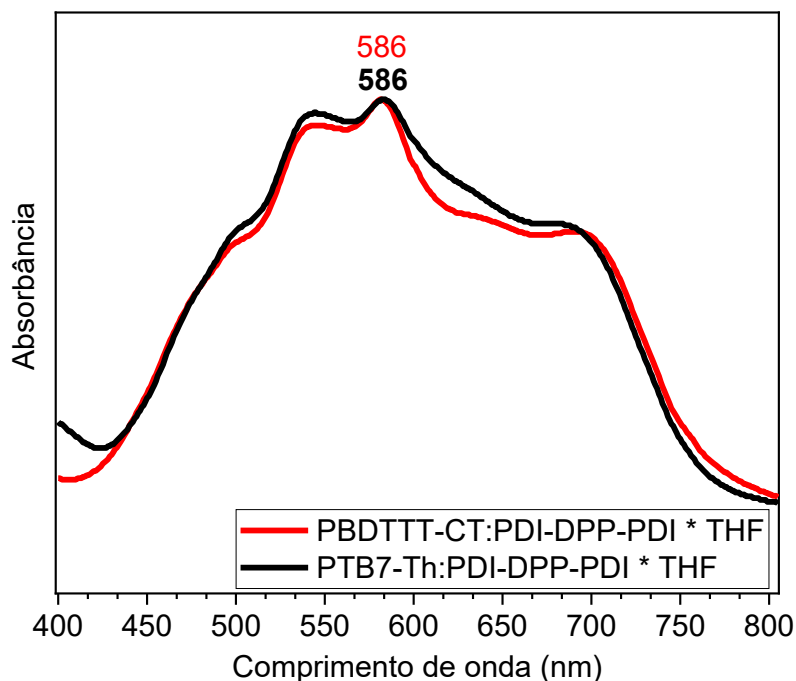
A Figura 26 e a Figura 27 mostra os espectros de absorbância dos filmes de PBTTT-CT:PDI-DPP-PDI e PTB7-Th: PDI-DPP-PDI tratados com SVA (vapor de THF durante 10 minutos).

Figura 26 - Espectros UV-Vis normalizados adquiridos dos filmes de PBTTT-CT:PDI-DPP-PDI e PTB7-Th:PDI-DPP-PDI tratados com SVA durante 10 minutos em vapor de CB.



Fonte: A autora, 2020

Figura 27 - Espectros UV-Vis normalizados adquiridos dos filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI e PTB7-Th:PDI-DPP-PDI tratados com SVA durante 10 minutos em vapor de THF.



Fonte: A autora, 2020

Comparativamente com os espectros dos filmes apresentados na Figura 20, o aumento da banda com máximo em ~ 586 nm está relacionado com o aumento da intensidade da transição 00 da molécula e, portanto, alteração da conformação/empacotamento da molécula na matriz polimérica.

SVA é uma técnica de otimização amplamente utilizada em filmes de camada ativa tendo derivados de perileno como material aceitador. Recentemente, S. M. McAfee et al. [60] reportou que o SVA aplicado em filmes de polímero doador:PDI-DPP-PDI impacta positivamente nos espectros de absorção, propriedades elétricas e nos valores de η [60].

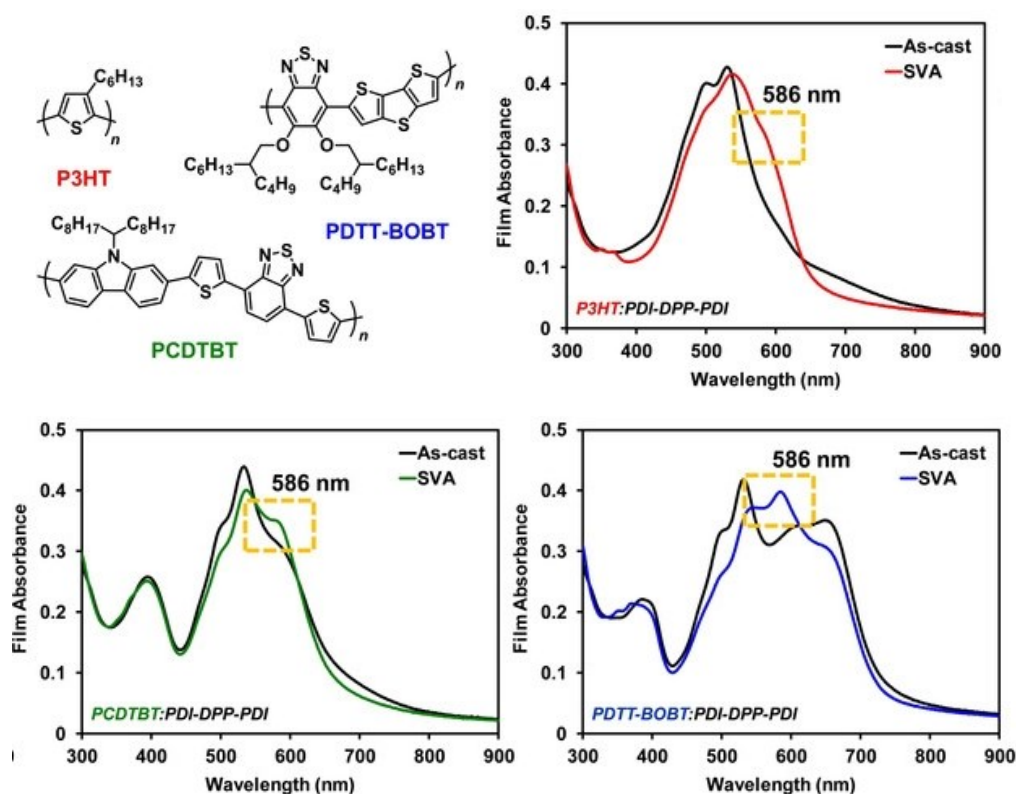
Ao trazer essa comparação do comportamento característico da curva com SVA, e o surgimento do pico em 586 nm, os autores S. M. McAfee et al. [60] já haviam relatado como mostram na

Figura 28, outros aspectos a molécula junto com um algum tipo de polímero de bandas diferentes, dessa maneira conseguiram comprovar que a

característica do pico está associada a molécula, e a intensidade relacionada as propriedades do polímero. A

Figura 28 mostra a estrutura química desses materiais e as curvas de absorção com o pico 586 nm em destaque. O polímero P3HT têm uma banda larga, o PCDTBT uma banda média e o PBDTT-BOBT têm uma banda mais estreita. Com relação ao melhor desempenho das otimizações realizadas sob SVA, o polímero PBDTT-BOBT mostrou melhores resultados de η , de 1.9 % para 4.5 % após SVA.

Figura 28 – Polímeros P3HT, PCDTBT e PBDTT-BOBT junto com a Molécula PDI-DPP-PDI, sob tratamento de SVA.



Fonte: Retirada de S. M. McAfee et al. [61].

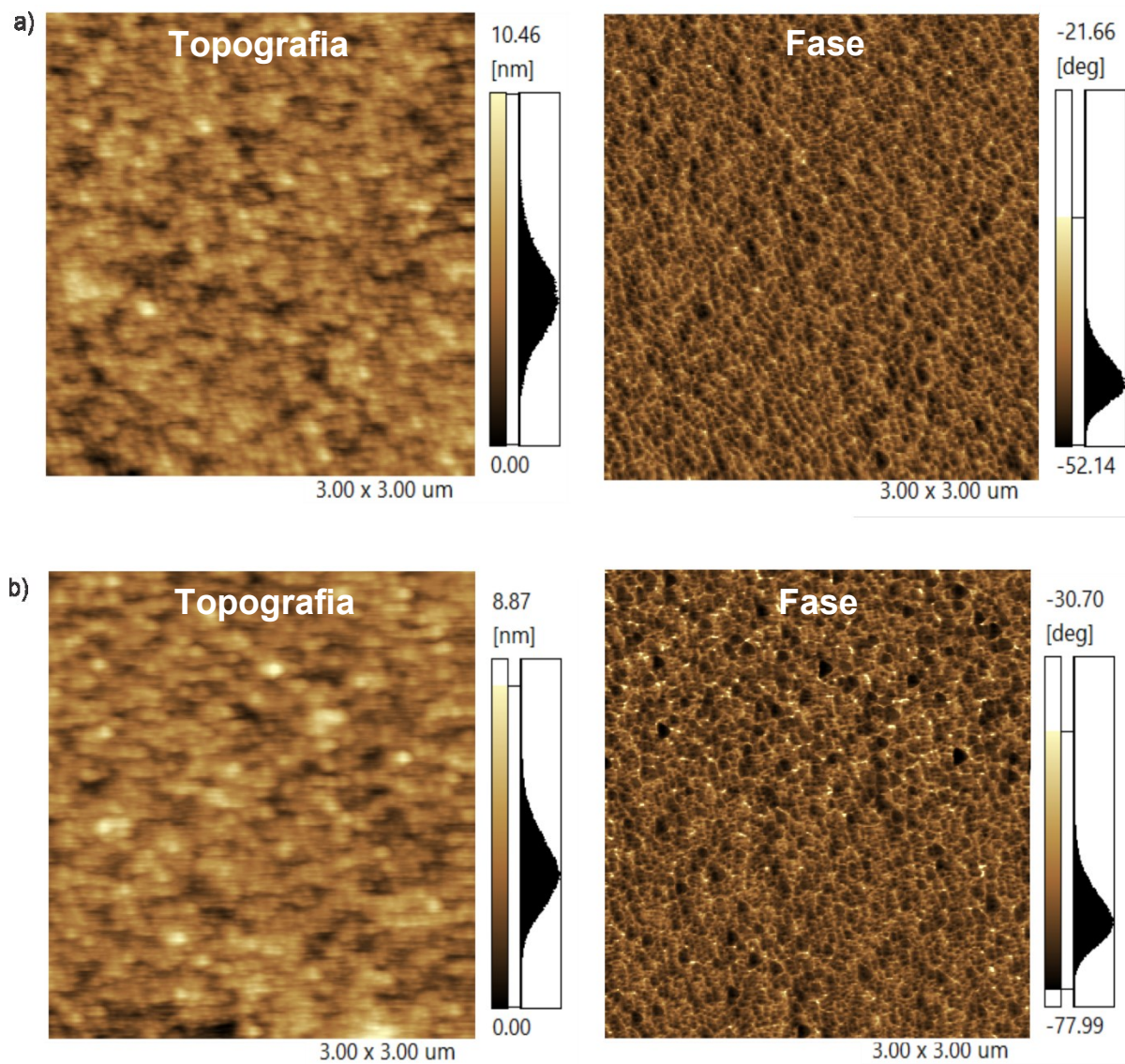
3.3.3 Morfologia

A morfologia de filmes finos poliméricos é sensível a exposição de vapores, inclusive pode ocorrer dissolução parcial e posterior recristalização, com efeitos positivos nas interfaces e para o transporte de carga. Neste trabalho,

a morfologia dos filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI e PTB7-Th:PDI-DPP-PDI tratados com SVA utilizando atmosfera contendo vapor de CB ou THF por 10 minutos foi avaliada por AFM. Conforme apresentado na Figura 21, estes filmes antes do SVA apresentam R_{rms} da ordem de 0.7-0.9 nm, no entanto, nos filmes tratados com SVA verifica-se um ligeiro aumento do R_{rms} para valores de ordem de 1.1-1.4 nm e a formação de nanoestruturas com dimensões da ordem de (70 ± 10) nm e (55 ± 15) nm para o filmes tratados com CB e THF durante 10 minutos, respectivamente, Figura 29 e Figura 30 .

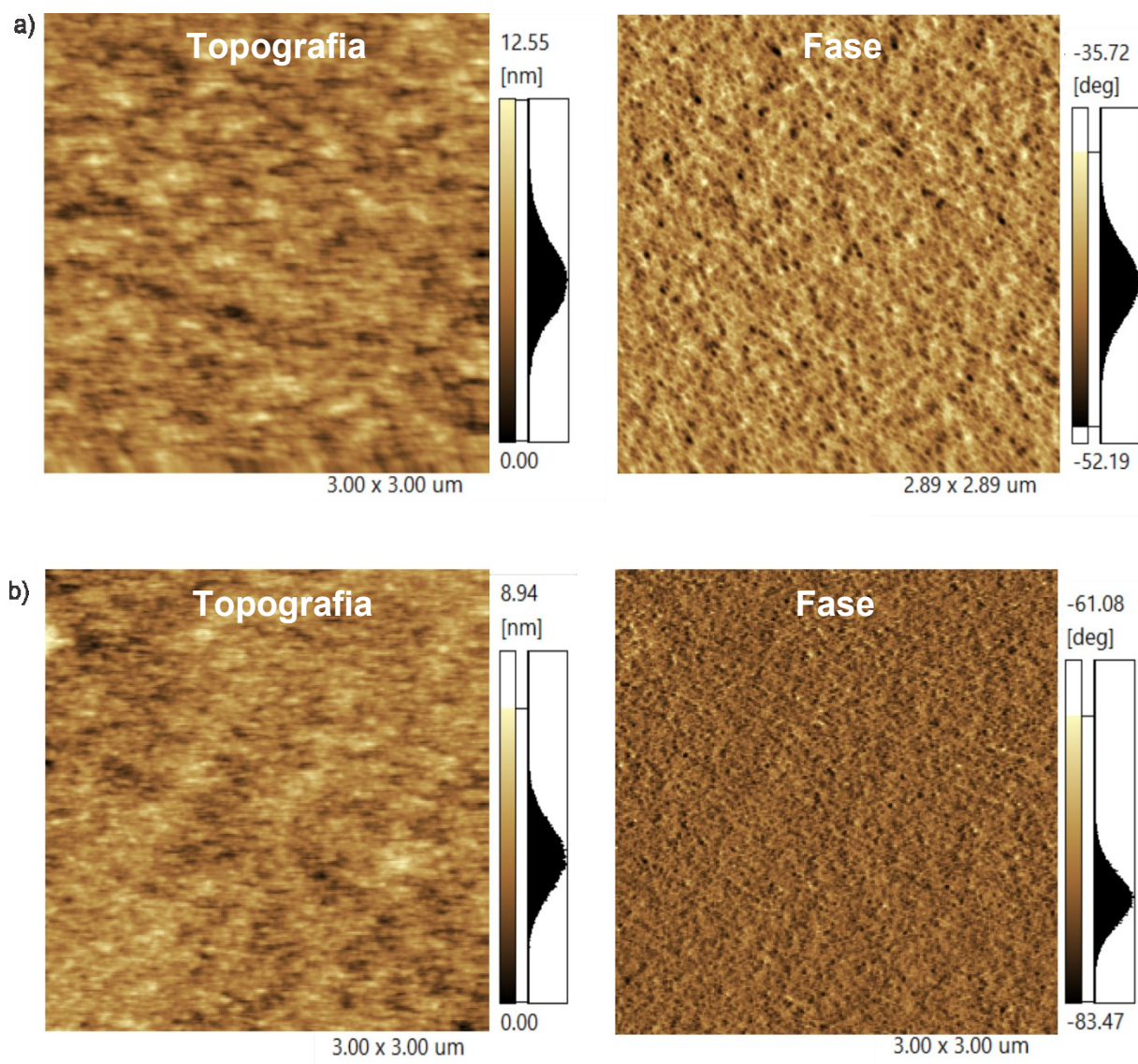
S. M. McAfee et al. [60] [60], [68] mostrou que tratamento de SVA em atmosfera com vapor de CF em filmes de PTB7-Th:PDI-DPP-PDI resultam no aumento da cristalinidade no filme durante os primeiros minutos de exposição, no entanto, exposição em longos períodos (> 10 minutos) resultam na formação de domínios com agregação da molécula, impedindo a separação das cargas de maneira eficiente e, portanto reduzindo a performance do dispositivo. Ambos os solventes CB e THF possuem alta temperatura de ebulição e, portanto, requerem tempos desta ordem para produzir alterações significativas na morfologia.

Figura 29 – Imagens de AFM adquirida em modo de topografia (esquerda) e fase (direita) dos filmes a) PBTBT-CT:PDI-DPP-PDI e b) PTB7-Th:PDI-DPP-PDI após tratamento SVA em atmosfera contendo CB durante 10 minutos.



Fonte: A autora, 2021

Figura 30 – Imagens de AFM adquirida em modo de topografia (esquerda) e fase (direita) dos filmes a) PBTTT-CT:PDI-DPP-PDI e b) PTB7-Th:PDI-DPP-PDI após tratamento SVA em atmosfera contendo THF durante 10 minutos.



Fonte: A autora, 2021

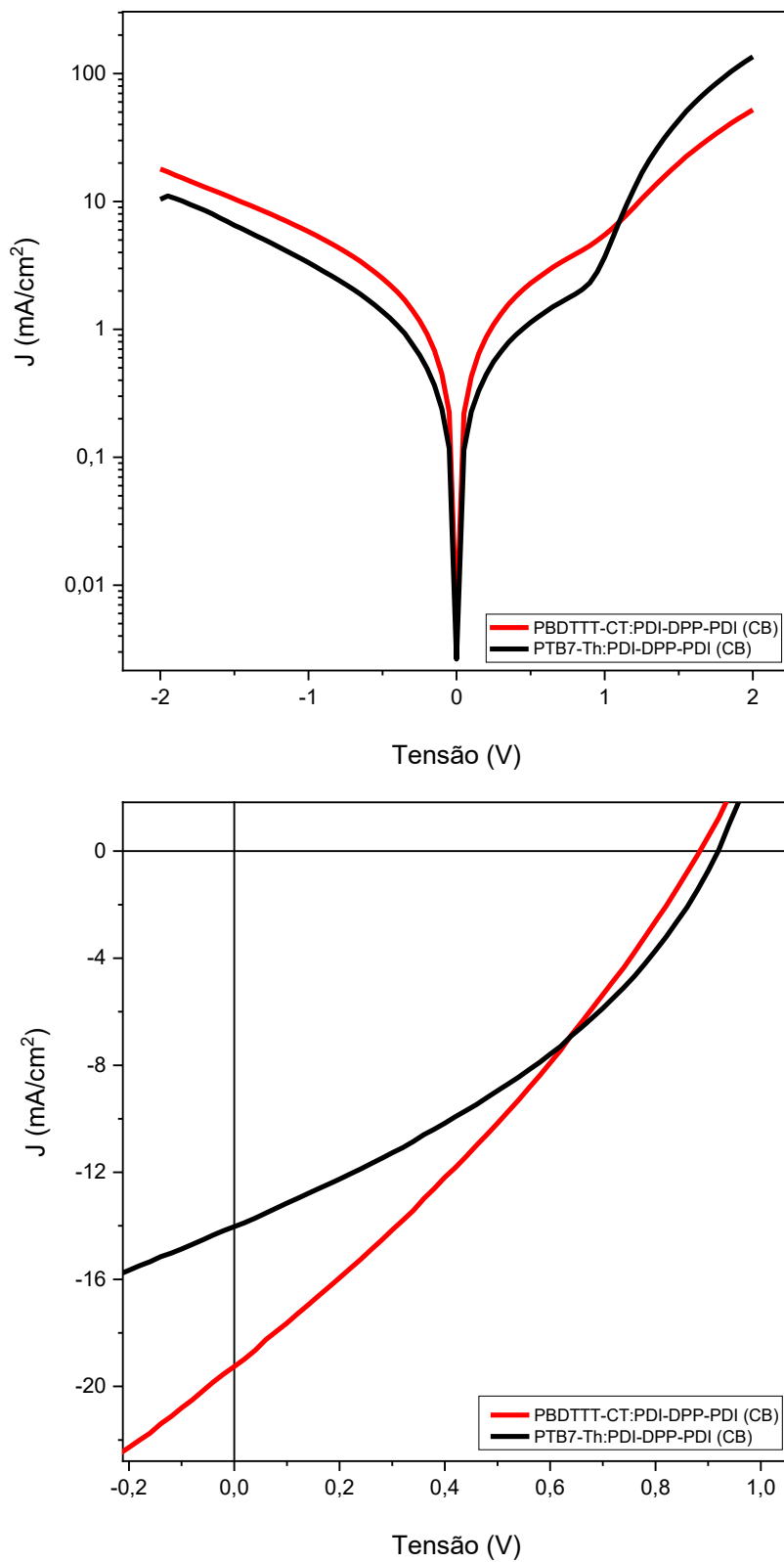
3.3.4 Dispositivos OPVs

As Figura 31 e Figura 32 apresentam as curvas JxV obtidas no escuro e sob iluminação dos dispositivos produzidos com a camada ativa tratada por SVA com CB ou THF, respectivamente. Comparativamente, as curvas JxV medidas no escuro dos dispositivos tratados com SVA em atmosfera de CB apresentam melhor retificação quando comparados com os dispositivos produzidos sem qualquer tratamento ou usando SVA em THF. Os parâmetros fotovoltaicos são apresentados na Tabela 3 e Tabela 4. Para fins de comparação, também são apresentados os resultados de S. M. Mc Affe et al [60], obtidos para dispositivos invertidos tendo PTB7-Th:PDI-DPP-PDI como camada ativa, sob os mesmos tratamentos de otimização de SVA com CB e THF por 10 minutos.

Através de uma análise comparativa com os dispositivos produzidos sem nenhum tratamento na camada ativa, o aumento de η nos dispositivos tendo a camada ativa tratada com SVA (CB ou THF) decorre da alteração da morfologia que melhora a distribuição da molécula PDI-DPP-PDI ao longo do volume do filme. As nanoestruturas presentes nos filmes (após SVA) favorecem a dissociação e transporte de carga como indicado pelo aumento de J_{sc} em ambos os dispositivos (CB ou SVA). Estes resultados apresentam uma maior J_{sc} entre 10-19 mA/cm², comparada aos resultados dos dispositivos realizados de S. M. Mc Affe et al. [59]; [68] entre 9-11 mA/cm².

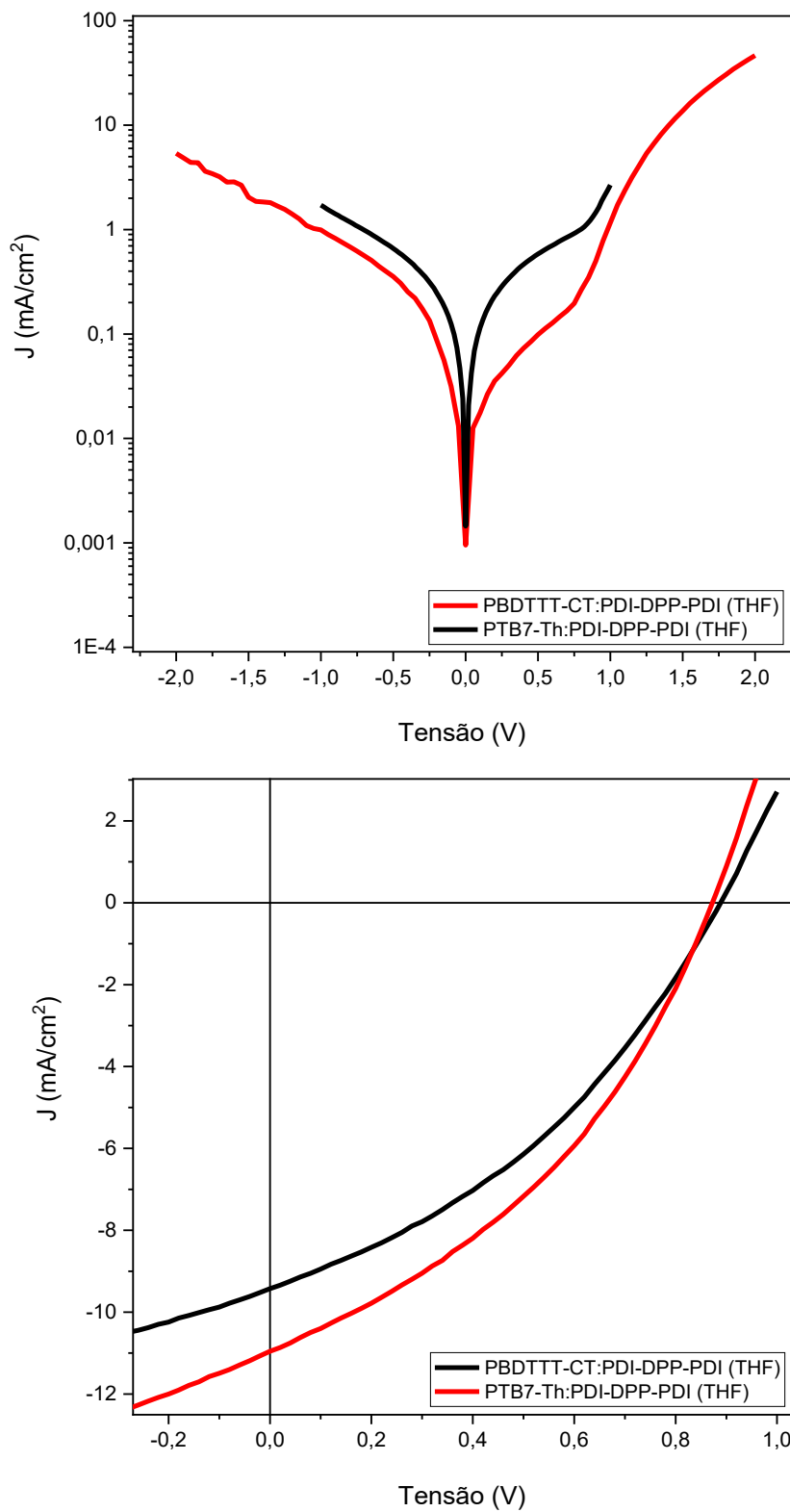
Contudo, os dispositivos ainda apresentam alta resistência em série que resulta em baixos valores de FF. Os trabalhos reportados na literatura apresentam maiores valores para o FF com a molécula PDI-DPP-PDI sob o mesmo tratamento, estes são da ordem de 47 %, entretanto, os valores de η obtidos são bem próximos deste trabalho, com ~ 5 % respectivamente, com a diferença de que os dispositivos OPVs de referência possuem geometria invertida [60].

Figura 31 - Curvas JxV medidas a) no escuro e b) sob iluminação dos dispositivos vidro/ITO/PEDOT:PSS/polímero:PDI-DPP-PDI/Ca/Al tendo a camada ativa tratada com SVA em CB por 10 minutos.



Fonte: A autora, 2020

Figura 32 - Curvas JxV medidas a) no escuro e b) sob iluminação dos dispositivos vidro/ITO/PEDOT:PSS/polímero:PDI-DPP-PDI/Ca/Al tendo a camada ativa tratada com SVA em THF por 10 minutos.



Fonte: A autora, 2020

Tabela 3 - Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos vidro/ITO/PEDOT:PSS/polímero:PDI-DPP-PDI/Ca/Al produzidos com a camada ativa tratada com SVA de CB.

Doador	SVA	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	R _s (Ωcm ²)	R _{sh} (Ωcm ²)	η (%)
PBDTTT-CT	CB	19.26	0.88	29.9	27.97	30.49	5.08
PTB7-Th	CB	14.03	0.92	35.5	23.83	72.94	4.58
REFERÊNCIA [60]	CB	11.52	1.01	47.7	*	*	5.60

* valor não informado

Fonte: A autora, 2020 e retirada de S. M. McAfee et al. [60].

Tabela 4 - Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos vidro/ITO/PEDOT:PSS/polímero:PDI-DPP-PDI/Ca/Al produzidos com a camada ativa tratada com SVA de THF.

Doador	SVA	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	R _s (Ωcm ²)	R _{sh} (Ωcm ²)	η (%)
PBDTTT-CT	THF	9.43	0.89	36.8	43.17	124.83	3.08
PTB7-Th	THF	10.96	0.87	37.9	31.10	107.37	3.62
REFERÊNCIA [60]	THF	13.10	0.98	44.5	*	*	5.70

* valor não informado

Fonte: A autora, 2020 e retirada de S. M. McAfee et al. [60].

Capítulo 4

4.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho, a performance da molécula aceitadora PDI-DPP-PDI foi estudada em dispositivos fotovoltaicos tendo como polímeros doadores PBDTTT-CT ou PTB7-Th.

Os espectros de UV-Vis indicam que a molécula e os polímeros têm absorção complementar que favorece a melhor coleta de fótons na região visível do espectro.

Dispositivos fotovoltaicos produzidos com a camada ativa PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI ou PTB7-Th:PDI-DPP-PDI sem nenhum tratamento apresentaram η de 1.67 e 1.35 %, respectivamente. Os resultados de AFM indicam que embora existam estruturas aglomeradas da ordem de 100 nm na imagem de topografia, a imagem de fase não indica separação de fase da ordem de micrometros, indicando melhor distribuição do trímero PDI-DPP-PDI na camada ativa, quando comparado com moléculas derivadas de perileno que forma aglomerados isolados da ordem de 0.5-1 μm .

Considerando os resultados dos métodos utilizados para otimizar a camada ativa (aditivo CN ou SVA) pode-se concluir que:

- 1) O uso do aditivo CN na proporção 0.5 % (v/v) não resultou em alterações significativas na morfologia ou melhora dos parâmetros fotovoltaicos. O uso deste aditivo em diferentes concentrações será objeto de estudo em trabalhos futuros.
- 2) Nos espectros de UV-Vis dos filmes, verifica-se que ao utilizar um dos tratamentos de otimização (aditivo ou SVA) há variação da intensidade relativa das bandas. Estas variações estão relacionadas com diferentes conformações/empacotamento do polímero e/ou molécula.
- 3) As condições experimentais que resultaram em maior eficiência foram os dispositivos produzidos com a camada ativa PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI na proporção 1:1.5 utilizando CF como solvente (10 mg/mL) e exposição ao SVA em CB por 10 minutos.

4) O uso do solvente CB na técnica de SVA mostrou-se mais efetivo para alterações morfológicas, com aumento da cristalinidade da camada ativa, o que favoreceu a separação de cargas e resultados de η .

5) A molécula PDI-DPP-PDI possui grande potencial para ser um material aceitador universal junto com outros polímeros, principalmente através de melhorias nas otimizações com tratamentos SVA.

4.1.1 Publicações

Resumo expandido publicado em evento nacional:

DESORDI, J. C. ; MACEDO, A.G. ; VIANA JUNIOR, E. R. ; FARIA, ROBERTO M. ; CUNHA, M. R. P. ; RODRIGUES, P. C. Combinação de técnicas para otimização da performance da molécula aceitadora PDI-DPP-PDI em células solares orgânicas. III SIMDAQBI - UTFPR, 2020, Curitiba.

Resumo publicado em evento internacional:

DESORDI, J. C. ; CUNHA, M. R. P. ; E. Spada ; RODRIGUES, P. C. ; FARIA, ROBERTO M. ; VIANA JUNIOR, E. R. ; MACEDO, A.G. Performance of PDI-DPP-PDI as electron acceptor material in organic photovoltaics. In: XVIII BRAZIL MRS MEETING, 2019, Balneário Camboriú.

Artigo publicado:

NETO, A. L. ; SCALON, L. ; OCTAVIO DE ARAUJO, L. ; LOPES DE ARAÚJO, F. ; SPADA, E. R. ; PEREIRA DA CUNHA, M. R. ; DESORDI, J. C. ; BARRETO, RAFAEL C.; MACEDO, A. G. ; FARIA, R. M. ; RODRIGUES, P. C. New insights into DPP3Th and C70 based planar solar cells: a study combining DFT and experimental approach. MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, 262, 124271 (2021).

4.1.2 Trabalhos Futuros

Recentemente, muitos trabalhos relataram que dispositivos com arquitetura invertida têm melhor performance do que as convencionais, embora a arquitetura convencional tem sido a mais empregada em OSCs de alto desempenho, essa estrutura não apresenta muita resistência à temperatura ambiente, ou seja, degrada mais rápido do que dispositivos invertidos. Este processo ocorre devido à oxidação de metais de baixa função trabalho utilizados como eletrodos superiores. Dessa maneira, para trabalhos futuros propõe-se a fabricação de dispositivos em uma estrutura invertida com eletrodos metálicos mais estáveis, explorando outros métodos de deposição dos filmes em BHJ, uso de outros solventes e/ou aditivos pois, a estabilidade é um dos principais fatores que limitam a comercialização desses dispositivos. Também se propõe a otimização do método de SVA em termos de controle do volume e atmosfera do solvente.

REFERÊNCIAS

- [1] “IEA – International Energy Agency.” <https://www.iea.org/> (accessed Oct. 28, 2020).
- [2] Empresa de Pesquisa Energética - EPE, “Anuário Estatístico de Energia Elétrica,” 2020. <https://www.epe.gov.br/pt> (accessed Oct. 02, 2020).
- [3] REN21, Renewables 2020 Global Status Report. 2020.
- [4] E. B. Pereira et al., “Atlas Brasileiro de Energia Solar,” p. 88, 2017, [Online]. Available: <http://urlib.net/rep/8JMKD3MGP3W34P/3PERDJE>.
- [5] D. Gendron and M. Leclerc, “New conjugated polymers for plastic solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 4, pp. 1225–1237, 2011, doi: 10.1039/c1ee01072g.
- [6] Climate Group and CDP, “RE100,” 2020. <https://www.there100.org/> (accessed Oct. 05, 2020).
- [7] F. C. Krebs, N. Espinosa, M. Hösel, R. R. Søndergaard, and M. Jørgensen, “25th anniversary article: Rise to power - OPV-based solar parks,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 1, pp. 29–39, 2014, doi: 10.1002/adma.201302031.
- [8] M. Kaltenbrunner, M. S. White, E. D. Głowacki, T. Sekitani, T. Someya, and S. Bauer, “ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility,” *Nat. Commun.*, 2012, doi: 10.1038/ncomms1772.
- [9] K. M. Coakley and M. D. McGehee, “Conjugated Polymer Photovoltaic Cells,” 2004, doi: 10.1021/cm049654n.
- [10] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, “Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions,” *Science (80-.)*, vol. 270, no. 5243, p. 1789, 1995, doi: 10.1126/science.270.5243.1789.
- [11] Gerência de Exposições & Observatório do Amanhã, *Pensando o Amanhã*, 1a. Rio de Janeiro, 2016.
- [12] MME, “Ministério de Minas e Energia,” 2020. <http://www.mme.gov.br/> (accessed Oct. 07, 2020).
- [13] K. D. G. I. Jayawardena, L. J. Rozanski, C. A. Mills, M. J. Beliatas, N. A. Nisamy, and S. R. P. Silva, “‘Inorganics-in-Organics’: Recent developments and outlook for 4G polymer solar cells,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 18, pp. 8411–8427, 2013, doi: 10.1039/c3nr02733c.
- [14] Q. Wang, Y. Xie, F. Soltani-Kordshuli, and M. Eslamian, “Progress in emerging solution-processed thin film solar cells - Part I: Polymer solar cells,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, pp. 347–361, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.11.063.
- [15] Oscilla, “Solar Cells : A Guide to Theory and Measurement,” pp. 1–22, 2018, Accessed: Jan. 22, 2021. [Online]. Available: <https://www.ossila.com/pages/solar-cells-theory>.
- [16] INCT-INEO, “Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Eletrônica Orgânica.” <http://inct.cnpq.br/web/inct-ineo/home/> (accessed Oct. 08, 2020).
- [17] Q. Liu et al., “18% Efficiency organic solar cells,” *Sci. Bull.*, vol. 65, no. 4,

- pp. 272–275, 2020, doi: 10.1016/j.scib.2020.01.001.
- [18] Y. Cui et al., “Single-Junction Organic Photovoltaic Cells with Approaching 18% Efficiency,” *Adv. Mater.*, vol. 32, no. 19, pp. 1–7, 2020, doi: 10.1002/adma.201908205.
- [19] M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and X. Hao, “Solar cell efficiency tables (version 57),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 29, no. 1, pp. 3–15, 2021, doi: 10.1002/pip.3371.
- [20] A. G. Macedo et al., “Perylene derivatives for solar cells and energy harvesting: a review of materials, challenges and advances,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 17, pp. 15803–15824, 2019, doi: 10.1007/s10854-019-02019-z.
- [21] W. D. Callister, Jr and D. G. Rethwisch, *Ciência e engenharia de materiais*, 9a. 2018.
- [22] X. Y. Zhu, “How to draw energy level diagrams in excitonic solar cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 13, pp. 2283–2288, 2014, doi: 10.1021/jz5008438.
- [23] Y. J. Cheng, S. H. Yang, and C. S. Hsu, “Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications,” *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 11, pp. 5868–5923, 2009, doi: 10.1021/cr900182s.
- [24] S. Li, C.-Z. Li, M. Shi, and H. Chen, “New Phase for Organic Solar Cell Research: Emergence of Y-Series Electron Acceptors and Their Perspectives,” *ACS Energy Lett.*, vol. 5, no. 5, pp. 1554–1567, 2020, doi: 10.1021/acseenergylett.0c00537.
- [25] M. Jørgensen, K. Norrman, S. A. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen, and F. C. Krebs, “Stability of polymer solar cells,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 5, pp. 580–612, 2012, doi: 10.1002/adma.201104187.
- [26] C. Yi et al., “Efficient polymer solar cells fabricated from solvent processing additive solution,” 2015, doi: 10.1039/c4tc01949k.
- [27] J. Ajayan, D. Nirmal, P. Mohankumar, M. Saravanan, M. Jagadesh, and L. Arivazhagan, “A review of photovoltaic performance of organic/inorganic solar cells for future renewable and sustainable energy technologies,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 143, no. May, p. 106549, 2020, doi: 10.1016/j.spmi.2020.106549.
- [28] I. A. Hümmelgen, L. S. Roman, and J. R. de Lima, “Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores,” *Polímeros*, vol. 8, no. 3, pp. 55–63, 1998, doi: 10.1590/s0104-14281998000300008.
- [29] A. Facchetti, “ π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications †,” doi: 10.1021/cm102419z.
- [30] T. Brixner, R. Hildner, J. Köhler, C. Lambert, and F. Würthner, “Exciton Transport in Molecular Aggregates – From Natural Antennas to Synthetic Chromophore Systems,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 16, pp. 1–33, 2017, doi: 10.1002/aenm.201700236.
- [31] P. Atkins and L. Jones, *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 2006.
- [32] Z. G. Zhang et al., “Perylene diimides: A thickness-insensitive cathode interlayer for high performance polymer solar cells,” *Energy Environ. Sci.*,

- vol. 7, no. 6, pp. 1966–1973, 2014, doi: 10.1039/c4ee00022f.
- [33] S. M. McAfee, J. M. Topple, I. G. Hill, and G. C. Welch, “Key components to the recent performance increases of solution processed non-fullerene small molecule acceptors,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 32, pp. 16393–16408, 2015, doi: 10.1039/c5ta04310g.
- [34] W.-Y. Chen et al., “Low-cost solution-processed copper iodide as an alternative to PEDOT:PSS hole transport layer for efficient and stable inverted planar heterojunction perovskite solar cells †,” 2015, doi: 10.1039/c5ta05286f.
- [35] B. H. Jiang, P. H. Chan, Y. W. Su, H. L. Hsu, R. J. Jeng, and C. P. Chen, “Surface properties of buffer layers affect the performance of PM6:Y6-based organic photovoltaics,” *Org. Electron.*, vol. 87, no. July, p. 105944, 2020, doi: 10.1016/j.orgel.2020.105944.
- [36] X. Li, X. Du, J. Zhao, H. Lin, C. Zheng, and S. Tao, “Layer-by-Layer Solution Processing Method for Organic Solar Cells,” *Sol. RRL*, 2020, doi: 10.1002/solr.202000592.
- [37] D. E. Markov, E. Amsterdam, P. W. M. Blom, A. B. Sieval, and J. C. Hummelen, “Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer/fullerene heterostructures,” in *Organic Optoelectronics and Photonics*, 2004, vol. 5464, no. 23, p. 449, doi: 10.1117/12.546041.
- [38] M. Theander, A. Yartsev, D. Zigmantas, and V. Sundström, “Photoluminescence quenching at a heterojunction,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 61, no. 19, pp. 12957–12963, 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.12957.
- [39] B. Gholamkhash and S. Holdcroft, “Toward Stabilization of Domains in Polymer Bulk Heterojunction Films,” *Chem. Mater*, vol. 22, pp. 5371–5376, 2010, doi: 10.1021/cm1018184.
- [40] H. Lee, C. Park, D. H. Sin, J. H. Park, and K. Cho, “Recent advances in morphology optimization for organic photovoltaics,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 34, pp. 1–39, 2018, doi: 10.1002/adma.201800453.
- [41] S. H. Liao, H. J. Jhuo, Y. S. Cheng, and S. A. Chen, “Fullerene derivative-doped zinc oxide nanofilm as the cathode of inverted polymer solar cells with low-bandgap polymer (PTB7-Th) for high performance,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 34, pp. 4766–4771, 2013, doi: 10.1002/adma.201301476.
- [42] X.-Y. Zhu, Q. Yang, and M. Muntwiler, “Charge-Transfer Excitons at Organic Semiconductor Surfaces and Interfaces,” 2008, doi: 10.1021/ar800269u.
- [43] C. J. Brabec et al., “Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 340, no. 3–4, pp. 232–236, 2001, doi: 10.1016/S0009-2614(01)00431-6.
- [44] J. M. Nunzi, “Organic photovoltaic materials and devices,” *Comptes Rendus Phys.*, vol. 3, no. 4, pp. 523–542, 2002, doi: 10.1016/S1631-0705(02)01335-X.
- [45] M. Li et al., “An alcohol-soluble perylene diimide derivative as cathode interfacial layer for PDI-based nonfullerene organic solar cells,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 469, pp. 326–332, 2015, doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.01.017.

- [46] S. X. Dai and X. W. Zhan, "Fused-ring electron acceptors for organic solar cells," *Acta Polym. Sin.*, no. 11, pp. 1706–1714, 2017, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2017.17214.
- [47] S. Sun et al., "The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells †," 2014, doi: 10.1039/c3ee43161d.
- [48] Y. Liang et al., "For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 20, pp. 135–138, 2010, doi: 10.1002/adma.200903528.
- [49] S. M. McAfee et al., "Applying direct heteroarylation synthesis to evaluate organic dyes as the core component in PDI-based molecular materials for fullerene-free organic solar cells †," 2017, doi: 10.1039/c7ta00318h.
- [50] Y. Duan, X. Xu, Y. Li, and Q. Peng, "Recent development of perylene diimide-based small molecular non-fullerene acceptors in organic solar cells," *Chinese Chem. Lett.*, vol. 28, no. 11, pp. 2105–2115, 2017, doi: 10.1016/j.ccllet.2017.08.025.
- [51] A. J. Payne, S. M. McAfee, and G. C. Welch, "Optoelectronic engineering with organic dyes: utilizing squaraine and perylene diimide to access an electron-deficient molecule with near-IR absorption," *Chem. Pap.*, vol. 72, no. 7, pp. 1629–1634, 2018, doi: 10.1007/s11696-017-0361-y.
- [52] S. M. McAfee, S. V. Dayneko, P. Josse, P. Blanchard, C. Cabanetos, and G. C. Welch, "Simply Complex: The Efficient Synthesis of an Intricate Molecular Acceptor for High-Performance Air-Processed and Air-Tested Fullerene-Free Organic Solar Cells," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 3, pp. 1309–1314, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b04862.
- [53] S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, "Conjugated polymer-based organic solar cells," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 4, pp. 1324–1338, 2007, doi: 10.1021/cr050149z.
- [54] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 2, pp. 183–185, 1986, doi: 10.1063/1.96937.
- [55] X. Zhang et al., "A potential perylene diimide dimer-based acceptor material for highly efficient solution-processed non-fullerene organic solar cells with 4.03% efficiency," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 40, pp. 5791–5797, Oct. 2013, doi: 10.1002/adma.201300897.
- [56] Y. Zhong et al., "Efficient organic solar cells with helical perylene diimide electron acceptors," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 43, pp. 15215–15221, Oct. 2014, doi: 10.1021/ja5092613.
- [57] Y. Duan, X. Xu, H. Yan, W. Wu, Z. Li, and Q. Peng, "Pronounced Effects of a Triazine Core on Photovoltaic Performance—Efficient Organic Solar Cells Enabled by a PDI Trimer-Based Small Molecular Acceptor," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 7, Feb. 2017, doi: 10.1002/adma.201605115.
- [58] T. M. Wilson, M. J. Tauber, and M. R. Wasielewski, "Toward an n-type molecular wire: Electron hopping within linearly linked perylenediimide oligomers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 25, pp. 8952–8957, Jul. 2009, doi: 10.1021/ja902258g.
- [59] A. J. Payne et al., "Donor or Acceptor? How Selection of the Rylene Imide End Cap Impacts the Polarity of π -Conjugated Molecules for Organic Electronics," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no. 9, pp. 4906–4916,

- 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b00929.
- [60] S. M. McAfee and G. C. Welch, "Development of Organic Dye-Based Molecular Materials for Use in Fullerene-Free Organic Solar Cells," *Chem. Rec.*, vol. 19, no. 6, pp. 989–1007, Jun. 2019, doi: 10.1002/tcr.201800114.
- [61] S. M. McAfee et al., "A non-fullerene acceptor with a diagnostic morphological handle for streamlined screening of donor materials in organic solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 32, pp. 16907–16913, 2017, doi: 10.1039/c7ta05282k.
- [62] A. Suzuki, "Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995-1998," *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 576, no. 1–2. Elsevier, pp. 147–168, Mar. 15, 1999, doi: 10.1016/S0022-328X(98)01055-9.
- [63] B. Carsten, F. He, H. J. Son, T. Xu, and L. Yu, "Stille polycondensation for synthesis of functional materials," *Chemical Reviews*, vol. 111, no. 3. American Chemical Society, pp. 1493–1528, Mar. 09, 2011, doi: 10.1021/cr100320w.
- [64] T. A. Welsh, M. Nazari, and G. C. Welch, "Diketopyrrolopyrrole Derivatives Functionalized with N-Annulated PDI and Se-Annulated PDI by Direct (Hetero)Arylation Methods," *Asian J. Org. Chem.*, vol. 9, no. 9, pp. 1291–1300, Sep. 2020, doi: 10.1002/ajoc.202000106.
- [65] Z. Lu et al., "Perylene-diimide based non-fullerene solar cells with 4.34% efficiency through engineering surface donor/acceptor compositions," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 9, pp. 2907–2914, May 2014, doi: 10.1021/cm5006339.
- [66] "1,8-DIODOOCTANE | C₈H₁₆I₂ | ChemSpider." <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.81807.html?fbclid=IwAR1iePbsSzUPQDG26Z93XXGqTdkVafFepMiH8Jc-pbiixJB8gKTgj3fWkME> (accessed May 19, 2021).
- [67] J. F. Chang et al., "Enhanced Mobility of poly(3-hexylthiophene) transistors by spin-coating from high-boiling-point solvents," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 23, pp. 4772–4776, 2004, doi: 10.1021/cm049617w.
- [68] S. M. McAfee, A. J. Payne, A. D. Hendsbee, S. Xu, Y. Zou, and G. C. Welch, "Toward a Universally Compatible Non-Fullerene Acceptor: Multi-Gram Synthesis, Solvent Vapor Annealing Optimization, and BDT-Based Polymer Screening," *Sol. RRL*, vol. 2, no. 9, p. 1800143, Sep. 2018, doi: 10.1002/solr.201800143.
- [69] "Delta Technologies Limited - Products." <http://www.deltatechnologies.com/Products.asp?c=13&s=30> (accessed May 19, 2021).
- [70] Y. J. Kim, S. Ahn, D. H. Wang, and C. E. Park, "The effect of processing additives for charge generation, recombination, and extraction in bulk heterojunction layers of all-polymer photovoltaics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 6, p. 63302, Aug. 2015, doi: 10.1063/1.4928664.
- [71] "1-Chloronaphthalene technical grade | 90-13-1 | Sigma-Aldrich." https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/185752?lang=pt®ion=BR&gclid=Cj0KCQjw7pKFBhDUARIsAFUoMDb7OevzxuP_3KPFg4d9bwH8zR7Od7Abad0WxuDy0IrMObpL9Aos9X0aApWbEALw_wcB (accessed May 19, 2021).

- [72] R. Singh et al., "Charge versus Energy Transfer Effects in High-Performance Perylene Diimide Photovoltaic Blend Films," 2015, doi: 10.1021/acsami.5b08224.
- [73] F. L. Araújo, "Estudo das propriedades de transporte e recombinação de cargas em células solares orgânicas: efeitos de aditivo e de degradação," 2018.
- [74] S. J. Lou, J. M. Szarko, T. Xu, L. Yu, T. J. Marks, and L. X. Chen, "Effects of additives on the morphology of solution phase aggregates formed by active layer components of high-efficiency organic solar cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 51, pp. 20661–20663, 2011, doi: 10.1021/ja2085564.
- [75] D. L. PAVIA, G. M. LAMPMAN, G. S. KRIZ, and J. A. VYVYAN, *Introdução à Espectroscopia*, 4a. São Paulo, 2010.
- [76] KASVI, "Como o espectrofotômetro funciona," 2016. <https://kasvi.com.br/espectrofotometria-principios-aplicacoes/> (accessed Aug. 10, 2020).
- [77] D. A. SKOOG, M. D. WEST, F. J. HOLLER, and S. R. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, 8a. São Paulo, 2006.
- [78] P. Nguyen-Tri, P. Ghassemi, P. Carriere, S. Nanda, A. A. Assadi, and D. D. Nguyen, "Recent applications of advanced atomic force microscopy in polymer science: A review," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 5, pp. 1–28, 2020, doi: 10.3390/POLYM12051142.
- [79] S. V. CANEVAROLO JUNIOR, *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo, 2003.
- [80] A. L. P. Coombe, "Atomic Force Microscopy," TLP Library - University of Cambridge, 2009. <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/afm/index.php> (accessed Jul. 20, 2020).
- [81] L. C. Sawyer and D. T. Grubb, *Polymer Microscopy*, 2nd ed., vol. 369, no. 1. 2013.
- [82] H. J. Butt, B. Cappella, and M. Kappl, "Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 59, no. 1–6, pp. 1–152, 2005, doi: 10.1016/j.surfrep.2005.08.003.
- [83] H. Habibullah, "30 Years of atomic force microscopy: Creep, hysteresis, cross-coupling, and vibration problems of piezoelectric tube scanners," *Meas. J. Int. Meas. Confed.*, p. 107776, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.107776>.
- [84] D. J. Whitehouse, *Handbook of surface and nanometrology*, second edition. 2002.
- [85] F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci, "Effects of postproduction treatment on plastic solar cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 13, no. 1, pp. 85–88, 2003, doi: 10.1002/adfm.200390011.
- [86] S. Raj, A. Kumar Sinha, and A. K. Panchal, "Solar cell parameters estimation from illuminated I-V characteristic using linear slope equations and Newton-Raphson technique," *J. Renew. Sustain. Energy*, vol. 5, no. 3, p. 40005, 2013, doi: 10.1063/1.4803748.
- [87] M. Koehler, N. A. D. Yamamoto, A. G. Macedo, D. Z. Grodniski, L. S.

- Roman, and M. G. E. Da Luz, "The current-voltage characteristics of polymer/C60 diodes in the dark: A direct way to assess photovoltaic devices efficiency parameters," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 3, Jul. 2013, doi: 10.1063/1.4813759.
- [88] R. Singh, E. Aluicio-Sarduy, Z. Kan, T. Ye, R. C. I. Mackenzie, and P. E. Keivanidis, "Fullerene-free organic solar cells with an efficiency of 3.7% based on a low-cost geometrically planar perylene diimide monomer," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 35, pp. 14348–14353, 2014, doi: 10.1039/c4ta02851a.
- [89] R. Shivanna et al., "Charge generation and transport in efficient organic bulk heterojunction solar cells with a perylene acceptor †," 2014, doi: 10.1039/c3ee42484g.
- [90] A. L. Neto et al., "New insights into DPP3Th and C 70 based planar solar cells: A study combining DFT and experimental approach," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 262, 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124271.
- [91] "PDI-DPP-PDI | 2083628-79-7 | Sigma-Aldrich." <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/901143?lang=pt®ion=BR> (accessed May 10, 2021).
- [92] L. Huo, S. Zhang, X. Guo, F. Xu, Y. Li, and J. Hou, "Replacing alkoxy groups with alkylthienyl groups: A feasible approach to improve the properties of photovoltaic polymers," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 41, pp. 9697–9702, 2011, doi: 10.1002/anie.201103313.
- [93] L. Krishnan Jagadamma et al., "Highly efficient fullerene and non-fullerene based ternary organic solar cells incorporating a new tetrathiocin-cored semiconductor †," 2019, doi: 10.1039/c9se00343f.
- [94] R. Kroon, M. Lenes, J. A. N. C. Hummelen, P. W. M. Blom, and B. D. E. Boer, *Small Bandgap Polymers for Organic Solar Cells (Polymer Material Development in the Last 5 Years)*, no. May. 2008.
- [95] E. Kozma and M. Catellani, "Perylene diimides based materials for organic solar cells," *Dyes and Pigments*, vol. 98, no. 1. Elsevier Ltd, pp. 160–179, Jul. 01, 2013, doi: 10.1016/j.dyepig.2013.01.020.
- [96] Y. J. Hwang, T. Earmme, B. A. E. Courtright, F. N. Eberle, and S. A. Jenekhe, "n-Type Semiconducting Naphthalene Diimide-Perylene Diimide Copolymers: Controlling Crystallinity, Blend Morphology, and Compatibility Toward High-Performance All-Polymer Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 13, pp. 4424–4434, Apr. 2015, doi: 10.1021/ja513260w.
- [97] S. Li et al., "A simple perylene diimide derivative with a highly twisted geometry as an electron acceptor for efficient organic solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 27, pp. 10659–10665, Jul. 2016, doi: 10.1039/c6ta04232e.