

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

KAIKE ROSIVAN MAIA PACHECO

ESTUDO DE ADITIVOS NA CAMADA ATIVA DE
FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS PARA AUMENTO DO
TEMPO DE VIDA E ESTABILIDADE

CURITIBA

2023

KAIKE ROSIVAN MAIA PACHECO

ESTUDO DE ADITIVOS NA CAMADA ATIVA DE
FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS PARA AUMENTO DO
TEMPO DE VIDA E ESTABILIDADE

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Física, no Programa de Pós-Graduação em Física, setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Área de concentração: *Programa de Pós-Graduação em Física*.

Orientador: Lucimara Stolz Roman.

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Pacheco, Kaike Rosivan Maia

Estudo de aditivos na camada ativa de fotovoltaicos orgânicos para aumento do tempo de vida e estabilidade / Kaike Rosivan Maia Pacheco. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientador: Lucimara Stolz Roman

1. Energia solar. 2. Geração de energia fotovoltaica. 3. Energia limpa. 4. Orgânicos fotovoltaicos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Roman, Lucimara Stolz. IV. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **KAIKE ROSIVAN MAIA PACHECO** intitulada: "**Estudo de aditivos na camada ativa de fotovoltaicos orgânicos para o aumento do tempo de vida e estabilidade**", sob orientação da Profa. Dra. LUCIMARA STOLZ ROMAN, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 31 de Agosto de 2023.



LUCIMARA STOLZ ROMAN
Presidente da Banca Examinadora



ROANA DE OLIVEIRA HANSEN
Avaliador Externo (UNIVERSITY OF SOUTHERN DENMARK)



MARLUS KOEHLER
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



LUANA CRISTINA WOUK DE MENEZES
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA)

“Any society begins by realizing that together, by helping each other, you can survive better than if you fight each other and compete with each other.”

Geroge Lucas

AGRADECIMENTOS

Durante toda a minha jornada, fui acompanhado por pessoas que me deram suporte, construindo degraus para que eu pudesse concluir este trabalho. Desde o berço, os principais responsáveis por alcançar meus objetivos são meus pais, Seu Rosivan e Dona Cíntia. Eles apoiaram minhas decisões, proporcionaram as possibilidades para meu primeiro voo. Meus irmãos, Rafael e Kauã, que cresceram ao meu lado, sempre acreditando em mim, são fundamentais. Espero ser um bom exemplo como irmão mais velho.

Agradeço a minha companheira Kalima esteve ao meu lado em todas as etapas, boas e ruins, tornando tudo mais leve e simples. Agradeço por todo o amor, cumplicidade e por acreditar em mim todos os dias.

À Professora Lucimara Stolz Roman, que me recebeu de braços abertos em Curitiba, integrando-me ao grupo DINE, onde pude amadurecer e ter oportunidades para me tornar um cientista.

Aos amigos feitos durante esta jornada: Edson, Morgana, Rafael, Laís, Vitor (Manaus), Aluizio, Kiataki, Danilo, Murilo, John, Rafael, Scafi (Dudu), Tallyta, Thales, Carol, Bianca, Lucas Alexandre, Natália, Renato, Robson, Wesley, Aron, Emanuel, Kauê, Naiane, Lhonidas. Ao secretário da pós-graduação, Leandro, e ao Grande professor Cristiano Woelner (na época, coordenador do programa).

Agradeço ao meu amigo Alexandre, que escutou minhas lamentações e foi presente quando precisei.

Aos amigos João (Nego véi), Talitha e Mylena, pela lealdade e parceria. Juntos celebramos e choramos, apoiando uns aos outros.

Aos amigos do Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DINE): Júlia, Matheus, Maiara, Marcelo, Marcos, Barcote, Bruna e Anna, pelo ambiente de trabalho e trocas de ideias que contribuíram para este trabalho. Especialmente a Luana Wouk, que foi mais que uma tutora, foi uma amiga e conselheira.

Ao professor Morten Madsen, que me acolheu durante o doutorado sanduíche na Universidade do Sul da Dinamarca. Agradeço pela confiança e pela recepção calorosa. Aos amigos do CAPE e da Dinamarca, Roana, Jasper, Natalie, Naeem, Mário, Elias, Bruna, Tatiana, Gustavo, David, Yasmin e Isa, que fizeram eu me sentir em casa.

Aos professores Emerson Cristiano, Fabiano Yokaichiya, Leandro Benatto, Roana Hansen, Luana Wouk, Marlus Koehler por comporem as bancas de qualificação e defesa. Agradeço por todas as contribuições para tornar este trabalho melhor.

Aos amigos de sempre, Betel, Andrey, Borges, Mayk, Arthur, Jairo e Samantha, a gangue mais antiga de Belém. Obrigado por fazerem parte desta história.

Dedico este trabalho a todos os professores e tutores que tive. Vocês são pilares importantes da sociedade.

RESUMO

A era digital impulsionou a demanda por energia elétrica, porém, muitas fontes atuais são poluentes, resultando em mudanças climáticas. Nesse contexto, a busca por energia limpa e renovável tem se intensificado, com destaque para a tecnologia solar. Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs), que são de uma nova geração de painéis solares, têm recebido atenção devido à sua versatilidade, sendo uma alternativa promissora para a geração sustentável de energia. Os OPVs possuem características como semitransparência, baixo peso e espessura milimétrica, permitindo aplicações em janelas, fachadas de prédios e veículos. Além disso, a fabricação em larga escala é viável com a tecnologia "roll-to-roll", reduzindo custos. No entanto, os OPVs possuem uma vida útil mais curta em comparação à outras tecnologias fotovoltaicas, como os painéis de silício, devido à instabilidade dos polímeros semicondutores orgânicos. Apesar dos avanços recentes, como os dispositivos de terceira geração com não-fulerenos, ainda há desafios a serem superados. Este trabalho visa aumentar o tempo de vida dos OPVs por meio da adição de um terceiro componente na camada ativa, não diretamente envolvido na geração de corrente. Duas blendas foram estudadas: P3HT:PCBM com óxido de grafeno (GO) e PM6:Y6 com Tris(pentafluorofenil)borano (BCF). Investigaram-se os mecanismos de estabilização da camada ativa e redução da degradação, analisando propriedades ópticas, morfológicas e elétricas. Além do encapsulamento, que é o meio mais eficaz de se aumentar a estabilidade desses dispositivos, muitas pesquisas focam em melhorar a estabilidade dos materiais que compõem a camada ativa. Neste trabalho, foram inseridos dois materiais em duas diferentes blendas. Além da proteção fornecida pelo encapsulamento, os aditivos tem o intuito de fornecer uma proteção secundária a camada ativa. Os materiais escolhidos, GO e BCF tem potencial de reagir com moléculas que podem causar degradação nos materiais envolvidos na camada ativa. Os resultados mostraram que o GO e o BCF têm efeitos positivos na preservação dos filmes analisados. Na blenda P3HT:PCBM com GO, observou-se a preservação das curvas de degradação, indicando a capacidade do GO de interagir com moléculas degradantes na camada ativa. Na blenda PM6:Y6 com BCF, além da proteção contra degradação, observou-se melhora na resposta elétrica após exposição ao ambiente de degradação. Esses resultados sugerem que esses componentes adicionais promovem estabilidade e melhoria do desempenho dos OPVs. Em resumo, a pesquisa abordou a necessidade de aumentar o tempo de vida dos OPVs, inserindo um terceiro componente na camada ativa. O estudo das blendas P3HT:PCBM com GO e PM6:Y6 com BCF revelou benefícios na redução da degradação dos materiais e melhoria da resposta elétrica. Esses avanços contribuem para o desenvolvimento de OPVs mais estáveis e eficientes, impulsionando a geração de energia limpa e renovável.

Palavras-chave: Orgânicos fotovoltaicos, Energia solar, Dispositivos fotovoltaicos, Tris(pentafluorofenil)borano, BCF, Tempo de Vida, Estabilidade.

ABSTRACT

The digital age has driven the demand for electrical energy, however, many current sources are polluting, leading to climate change. In this context, the search for clean and renewable energy has intensified, with a focus on solar technology. Organic Photovoltaic Devices (OPVs), belonging to a new generation of solar panels, have garnered attention due to their versatility, emerging as a promising alternative for sustainable energy generation. OPVs possess features such as semi-transparency, low weight, and millimeter-thin thickness, enabling applications in windows, building facades, and vehicles. Moreover, large-scale manufacturing is feasible with roll-to-roll technology, reducing costs. However, OPVs have a shorter lifetime compared to other photovoltaic technologies, such as silicon panels, due to the instability of organic semiconductor polymers. Despite recent advances, such as third-generation devices with non-fullerenes, challenges still need to be overcome. This study aims to extend the lifetime of OPVs by adding a third component to the active layer, not directly involved in the current generation. Two blends were studied: P3HT:PCBM with graphene oxide (GO) and PM6:Y6 with Tris(pentafluorophenyl)borane (BCF). The mechanisms for stabilizing the active layer and reducing degradation were investigated by analyzing optical, morphological, and electrical properties. In addition to encapsulation, which is the most effective means of increasing the stability of these devices, much research focuses on improving the stability of the materials that compose the active layer. In this work, two materials were introduced into two different blends. In addition to the protection provided by encapsulation, the additives aim to provide secondary protection to the active layer. The chosen materials, GO and BCF, have the potential to react with molecules that can cause degradation in the materials involved in the active layer. The results showed that GO and BCF have positive effects on the preservation of the analyzed films. In the P3HT:PCBM blend with GO, the degradation curves were preserved, indicating GO's ability to interact with degrading molecules in the active layer. In the PM6:Y6 blend with BCF, in addition to protection against degradation, an improvement in electrical response was observed after exposure to the degradation environment. These findings suggest that these additional components promote stability and enhance the performance of OPVs. In summary, the research addressed the need to extend the lifetime of OPVs by introducing a third component into the active layer. The study of P3HT:PCBM blends with GO and PM6:Y6 with BCF revealed benefits in reducing material degradation and improving electrical response. These advances contribute to the development of more stable and efficient OPVs, driving clean and renewable energy generation.

Keywords: Organic photovoltaics, Solar energy, Photovoltaic devices, Tris(pentafluorophenyl)borane, BCF, Lifetime, Stability.

Lista de Figuras

1.1	Aumento do consumo energético por tecnologias de comunicação e informação e na emissão de carbono no último século até 2020	14
2.1	Representação diagramática da hibridização sp^3	19
2.2	Representação diagramática da hibridização sp^2	19
2.3	Representação diagramática da hibridização sp	20
2.4	Representação das simetrias das diferentes hibridizações do carbono	20
2.5	Formações de orbitais ligantes e antiligantes	21
2.6	Representação dos orbitais moleculares σ e π de dois carbonos da molécula de etileno	21
2.7	Estrutura de alguns polímeros condutores intrínsecos	22
2.8	a) Comparação entre a energia com o número inverso de anéis de tiofeno, e b) Formação de banda de unidade de repetição molecular para polímero p-conjugado	23
2.9	Exemplos representativos de éxcitons	24
2.10	Ilustração esquemática da sobreposição dos espectros de emissão e absorção . .	25
2.11	"Esquema ilustrando a transferência excitacional tipo Frenkel do estado excitado de um elétron no material doador para o estado excitado de um elétron no material aceitador."	26
2.12	Representação da transferência de energia tipo Dexter.	27
2.13	Representação do dispositivos fotovoltaicos monocamadas inicialmente concebido.	29
2.14	Exemplo de dispositivos fotovoltaicos: (a) heterojunção em volume e (b) heterojunção em bicamadas.	30
2.15	Figura ilustrativa de um dispositivo com camadas auxiliares e efeito cascata modificado pelas camadas	31
2.16	Esquema de operação de uma célula solar em heterojunção em volume. No éxciton é fotogerado no material doador de elétrons.	32
2.17	Esquema ilustrativo dos níveis de energia HOMO e LUMO dos materiais semicondutores orgânicos doadores e aceptores de elétrons	33
2.18	Exemplo de moléculas de Fullerenos.	35
2.19	Exemplos de moléculas aceptoras não-fullerenos (NFAs)	35
2.20	Imagem exemplificando uma célula solar real com indicativo de imagem de área ativa.	36
2.21	Representação dos espectros de irradiância solar envolvidos nas pesquisas com células solares	37
2.22	Representação de um gráfico da curva de JxV , gerada pela resposta de corrente para tensão aplicada e da curva de potência adquirida pelo produto JxV contra a tensão.	38

2.23	a) Representação de um circuito equivalente de um dispositivo fotovoltaico. Representação simbólica de b) fonte de corrente, c) diodo e d) resistência elétrica.	39
2.24	Representação do cálculo experimental da a) resistência de <i>shunt</i> e b) resistência em série (próprio autor).	40
2.25	Representação do filme preparado para medidas de resistência elétrica. Com e sendo a espessura do filme polimérico a ser medido, L o comprimento da fenda entre os eletrodos, e ls sendo a largura do substrato. (Próprio autor).	41
2.26	Esquema representativo da reação de Norrish e Oxidação	43
2.27	Representação das moléculas de a) BCF e b)GO.	45
3.1	Estrutura química de um mero de P3HT.	47
3.2	Representação de um filme produzido para medidas elétricas. Imagem produzida pelo próprio autor.	48
3.3	Estrutura química de um mero do PM6.	49
3.4	Diagrama de níveis de energias do a) dispositivo fotovoltaico regular, b) dispositivos de apenas elétrons e c) dispositivo de apenas buracos	50
3.5	Representação do caminho ótico em um dispositivo de absorção em UV-VIS	52
3.6	Ilustração do caminho óptico no interior do equipamento de fotoluminescência. FONTE: Horiba, inc.	53
3.7	Representação gráfica do caminho ótico percorrido no equipamento de espectroscopia de FTIR	54
3.8	Representação esquemática do funcionamento do EQE	54
4.1	Imagem 3D da câmara climática com (a) camada mais interna;(b) camada intermediária; (c) camada externa.(próprio autor)	57
4.2	Fotos capturadas pelo próprio autor da câmara onde é possível ver a) a parte frontal, b) o sistema construído para controlar a temperatura e umidade e c) a tela usada para gerenciar o sistema.	58
4.3	Suporte de filmes finos para exposição a condições de degradação	58
4.4	Espectro de absorção do P3HT com e sem a presença do GO normalizado, onde se enfatiza os picos de 550 nm, 530 nm e 610 nm.	59
4.5	Espectros de absorbância dos filmes de P3HT ao longo de 6 horas de exposição na câmara climática a) sem a adição de GO e b)com a Adição de GO de acordo com as condições mostradas na tabela 3.4.	60
4.6	Espectros de absorbância da blenda de P3HT:PCBM com e sem adição de GO.	60
4.7	Espectros de absorbância da blenda de P3HT:PCBM durante 4 horas de exposição às condições de degradação a) sem adição de GO e b) com adição de GO.	61
4.8	Espectro de absorbância dos filmes de P3HT das amostras pura e adicionada de GO.	62
4.9	Espectros de absorbância da blenda de P3HT:PCBM durante 4 horas de degradação a) sem adição de go e b) com adição de GO	62
4.10	Espectros de absorbância da blenda de P3HT:PCBM com e sem GO preparada com O-MA.	63
4.11	Espectros de absorção da blenda de P3HT:PCBM sob degradação a) sem GO e b) com GO.	64
4.12	Espectros de Absorção dos filmes produzidos com nanopartículas de P3HT com e sem a adição de GO.	64
4.13	Espectros de absorbância dos filmes de P3HT preparados com nanopartículas sob degradação a) sem GO e b) com GO.	65
4.14	Foto do suporte para medida de absorbância dos filmes no equipamento de UV-VIS.	66

4.15	Espectros de Absorbância dos filmes da blenda de P3HT:PCBM produzidos com nanopartículas, com e sem a adição de GO.	67
4.16	Espectros de absorção dos filmes da blenda de P3HT:PCBM preparados com nanopartículas sob degradação a) sem GO e b) com GO.	67
4.17	Espectros de emissão dos filmes de P3HT com e sem GO sob degradação . . .	69
4.18	Espectros de emissão dos filmes da blenda de P3HT:PCBM com e sem GO sob degradação.	70
4.19	Pico da região de 615 nm do espectro de emissão da blenda de P3HT sob degradação	70
4.20	Variação da eficiência de quenching do polímero solubilizado com DCB sob degradação.	71
4.21	Espectros de emissão do P3HT sob degradação a) sem GO e b) com GO.	72
4.22	Espectros de emissão da blenda de P3HT:PCBM sob degradação a) sem GO e b) com GO.	72
4.23	Variação da eficiência de quenching do polímero solubilizado com OMA sob degradação.	73
4.24	Espectros de emissão do P3HT sob degradação a) sem GO e b) com GO.	74
4.25	Representação das moléculas do a) P3HT (monômero) e b) óxido de grafeno. .	75
4.26	Espectros de emissão da blenda de P3HT:PCBM sob degradação a) sem GO e b) com GO.	75
4.27	Variação da eficiência de quenching das nanopartículas do polímero em água sob degradação.	76
4.28	Gráfico de $I \times V$ dos filmes de P3HT para calculo de resistência elétrica	77
4.29	Mudança da condutividade dos filmes de a) P3HT e b) Blenda de P3HT:PCBM com e sem GO.	78
4.30	Mudança da condutividade dos filmes de a) P3HT e b) Blenda de P3HT:PCBM com e sem GO.	79
4.31	Mudança da condutividade dos filmes da de a) P3HT e b) Blenda de P3HT:PCBM com e sem GO.	80
4.32	Experimento preliminar de degradação nos dispositivos de PM6:Y6 adicionados de BCF em diferentes proporções.	82
4.33	Espectros de absorbância dos filmes de PM6:Y6 fresco com e sem a adição de BCF na proporção de 2%.	83
4.34	Comparação dos três picos característicos da absorbância das blendas PM6:Y6 a) pura e b) dopada com 2% de BCF.	83
4.35	Gráfico do espectro de FTIR do filme de PM6:Y6 com e sem a adição de BCF a) com intervalo completo e b) com intervalo restrito.	84
4.36	Diagrama da estrutura química da molécula do PM6	85
4.37	Gráfico de EQE relacionado com os picos de absorção dos dispositivos de PM6:Y6 a) puro e b) dopado com BCF	85
4.38	Gráficos de EQE antes e depois de 7h de degradação dos dispositivos de PM6:Y6 a) puro e b) dopado com BCF.	86
4.39	Curva de $J \times V$ dos dispositivos de PM6:Y6 puro e dopado com BCF a) fresco e b) degradado por 20h sem a proteção adicional contra a radiação UV.	87
4.40	Gráficos normalizados de a) eficiência de conversão de potência (PCE), b) corrente de curto-circuito (J_{sc}), c) tensão de circuito aberto (V_{oc}) e d) fator de enchimento (FF) em relação ao tempo de degradação dos dispositivos não encapsulados.	88

4.41 Gráfico de JxV das medidas de mobilidade dos dispositivos frescos de a) buracos e b) elétrons.	89
--	----

Lista de Tabelas

3.1	Dados dos grupos dos filmes de P3HT:PCBM.	47
3.2	Dados dos grupos dos filmes de PM6:Y6	49
3.3	Arquitetura dos dispositivos de PM6:Y6.	50
3.4	Caracterização dos testes de luz sob diferentes condições.	51
4.1	Variação da emissão dos filmes P3HT e P3HT:GO ao longo do tempo.	69
4.2	Variação percentual da emissão dos filmes P3HT e P3HT:GO solubilizados em O-MA ao longo do tempo.	72
4.3	Valores de quenching dos materiais.	76
4.4	Eficiência de conversão do dispositivo em diferentes proporções de BCF.	81
4.5	Parâmetros de desempenho dos dispositivos puros e dopados.	87
4.6	Comparação da Mobilidade de Carga	89

Sumário

1	Introdução	14
1.1	Objetivos	16
2	Fundamentação Teórica	18
2.1	Semicondutores Orgânicos	18
2.1.1	Éxciton	24
2.2	Transferência de energia	25
2.2.1	Transferência de energia radiativa	25
2.3	Solventes	28
2.3.1	Solventes halogenados	28
2.3.2	Solventes ecologicamente amigáveis	28
2.4	Dispositivos Orgânicos Fotovoltaicos	29
2.4.1	Princípio de funcionamento da célula solar	31
2.4.2	Aceitadores de elétrons - Fullerenos e Não-fullerenos	34
2.4.3	Caracterização elétrica de um dispositivo fotovoltaico orgânico	36
2.5	Estabilidade e tempo de vida dos orgânicos fotovoltaicos	42
2.5.1	Consequências nos parâmetros do dispositivo fotovoltaico	44
2.6	Aditivos na Camada ativa de OPVs	44
3	Procedimentos Experimentais e Metodologia	46
3.1	Fabricação das amostras	46
3.1.1	Fabricação dos filmes de P3HT:PCBM e a adição do Óxido de grafeno.	46
3.1.2	Fabricação dos filmes e dispositivos fotovoltaicos orgânicos de PM6:Y6 e a adição de Tris(pentafluorophenyl)borane	48
3.2	Experimentos de Medidas ópticas	51
3.3	Medidas elétricas	55
4	Resultados e Discussões	56
4.1	Construção da câmara para realização dos experimentos em ambiente controlado	56
4.2	Análise da Espectroscopia de absorção das blendas de P3HT:PCBM com adição de GO	58
4.2.1	Filmes fabricados com O-DCB	59
4.2.2	Filmes fabricados com O-MA	61
4.2.3	Análise de Nanopartículas de P3HT e P3HT:PCBM dispersas em Água	64
4.2.4	Conclusões Parciais	67
4.3	Análise da Espectroscopia de fotoluminescência das blendas de P3HT:PCBM com adição de GO	68
4.3.1	Filmes fabricados com O-DCB	68
4.3.2	Análise de filmes de P3HT e P3HT:PCBM em OMA	71

4.3.3	Análise de filmes de nanopartículas de P3HT e P3HT:PCBM em Água.	73
4.3.4	Conclusões parciais	76
4.4	Análise de medidas elétricas das blendas de P3HT:PCBM com adição de GO .	76
4.4.1	Análise do P3HT e P3HT:PCBM em O-DCB	77
4.4.2	Análise do P3HT e P3HT:PCBM em OMA	78
4.4.3	Análise de nanopartículas de P3HT e P3HT:PCBM em água	79
4.4.4	Conclusões Parciais	80
4.5	Análise de medidas de Espectroscopias de PM6:Y6 com adição de BCF	81
4.5.1	Conclusões parciais	84
4.5.2	Análise da Espectroscopia eletrônica de FTIR	84
4.6	Análise de Eficiência Quântica externa	85
4.6.1	Conclusões Parciais	86
4.7	Análise das medidas elétricas nos dispositivos de PM6:Y6 com adição de BCF	87
4.7.1	Análise das Medidas de SCLC	88
4.7.2	Conclusões parciais	90
5	Conclusões	91
	Referências Bibliográficas	94
A	Artigos publicados	108

Capítulo 1

Introdução

É bem conhecido como emissão de gases como o caso do CO_2 tem afetado a saúde climática do planeta através de mudanças climáticas [1]. Além das mudanças já detectadas, emissão de CO_2 continua aumentando ao longo do último século, como pode ser observado na Figura 1.1. Esforços estão sendo realizados para combater essa realidade [2], no entanto, é necessária uma ação coletiva abrangente para transformar essa situação e proteger o ecossistema global.

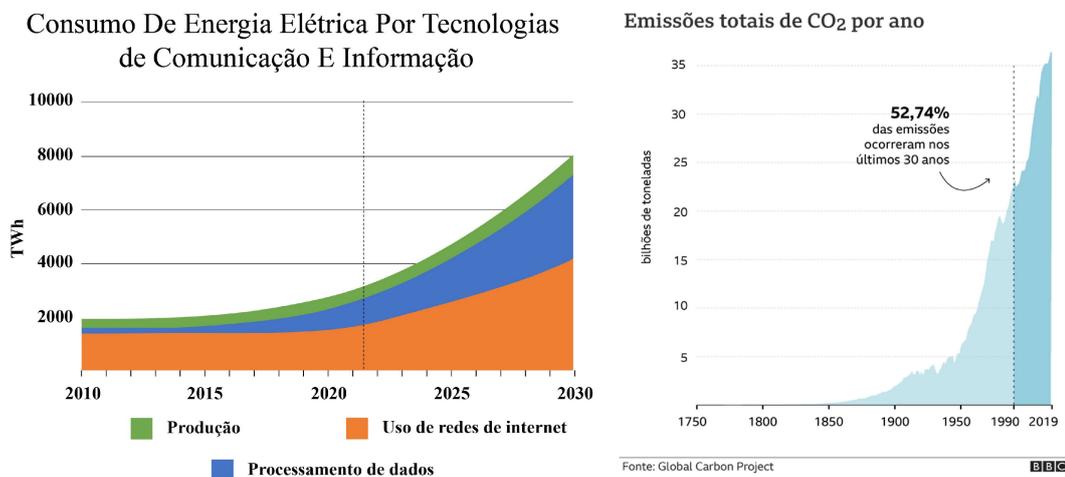


Figura 1.1: Aumento do consumo energético por tecnologias de comunicação e informação e na emissão de carbono no último século até 2020 [3].

A Agenda 2030 da Organização das Nações Unidas (ONU) [4] estabelece metas para substituir gradualmente as fontes de energia convencionais por fontes renováveis. Essa agenda reflete a necessidade urgente de combater as mudanças climáticas e garantir a sustentabilidade ambiental. Nesse contexto, a energia solar se destaca como uma alternativa promissora e viável.

Através da instalação de painéis solares, é possível captar a luz solar e convertê-la em energia elétrica de forma sustentável. Esse método de gerar energia possui diversas vantagens, como a facilidade de instalação que não necessitar de uma área dedicada, podendo ser instalada em telhados e fachadas. Além de ter como combustível para o seu funcionamento a luz do sol, que é uma fonte inesgotável, contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa e a geração de eletricidade descentralizada, que são exemplos que tornam a energia solar mais atrativa [5].

Com os avanços tecnológicos e a diminuição dos custos de instalação de sistemas solares, essa opção se torna cada vez mais acessível do ponto de vista econômico e mais atrativa ecologicamente, em relação a outras fontes de matrizes energéticas não renováveis [6, 7, 8].

Para alcançar as metas da Agenda 2030 e promover a transição para uma matriz energética mais sustentável, é fundamental investir em pesquisa e desenvolvimento de tecnologias solares. Através de estudos e inovações contínuas, é possível aprimorar a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos, reduzir custos, ampliar a capacidade de armazenamento de energia e superar desafios técnicos.

A pesquisa direcionada para energia solar desempenha um papel crucial na busca por soluções energéticas mais limpas e na promoção do desenvolvimento sustentável. Portanto, é necessário fortalecer o investimento nesse campo e incentivar a colaboração entre instituições acadêmicas, governos e indústrias para acelerar a adoção da energia solar como uma alternativa viável e eficiente [9, 10].

Assim, a energia solar surge como uma opção promissora para enfrentar os desafios relacionados às mudanças climáticas e à segurança energética. Através da implementação de políticas e programas de incentivo, bem como do avanço contínuo da pesquisa e inovação, podemos aproveitar plenamente o potencial da energia solar e promover uma transição energética sustentável em direção a um futuro mais limpo e resiliente.

Dispositivos fotovoltaicos orgânicos (Do inglês - *Organic Photovoltaic* - OPV) são uma subclasse dos fotovoltaicos, que por sua vez pertencem a classe de dispositivos de geração de energia elétrica renováveis e não poluentes. Os OPVs são uma tecnologia promissora no campo da conversão de energia solar. Esses dispositivos são compostos por materiais orgânicos semicondutores e oferecem vantagens significativas em relação aos sistemas fotovoltaicos convencionais.

A principal vantagem dos OPVs é a sua versatilidade em termos de aplicação. Esses dispositivos podem ser fabricados em substratos flexíveis, permitindo sua integração em uma ampla gama de produtos, como dispositivos eletrônicos portáteis, janelas de edifícios, roupas inteligentes e muito mais [11, 12, 13]. Essa flexibilidade abre portas para o desenvolvimento de soluções energéticas inovadoras e integradas ao ambiente.

Além da flexibilidade, os OPVs apresentam outras características atraentes. Um dos aspectos notáveis é a sua semitransparência. Isso significa que os OPVs podem ser fabricados de forma a permitir a passagem parcial da luz, tornando-os adequados para aplicações em janelas e fachadas de edifícios, onde a geração de energia solar pode ocorrer simultaneamente com a entrada de luz natural [14, 15, 16, 17].

Outra vantagem dos OPVs é o seu potencial para reduzir os custos de produção em comparação com os dispositivos fotovoltaicos convencionais. Os materiais orgânicos utilizados nos OPVs podem ser produzidos em larga escala por meio de técnicas de processamento de baixo custo comparativo a produção de OPVs convencionais, como impressão em rolo e deposição por evaporação [11, 12, 13]. Isso torna os OPVs uma opção viável para a geração de energia solar em grande escala, contribuindo para a transição para uma matriz energética mais sustentável.

As pesquisas aplicadas aos dispositivos orgânicos têm visado tanto o aumento da eficiência quanto a vida útil desses sistemas [18, 19]. Isso envolve aperfeiçoamento das camadas ativas dos dispositivos, estudo de estabilidade de polímeros utilizados e o desenvolvimento de técnicas de encapsulamento para evitar a degradação dos filmes.

Os OPVs são altamente considerados como uma das tecnologias fotovoltaicas mais promissoras devido às suas propriedades ópticas, elétricas e mecânicas específicas [15, 16, 17]. Algumas dessas características tornam os OPVs particularmente adequados para aplicações em

ambientes internos, como dispositivos eletrônicos portáteis, *wearables* e aplicações de Internet das Coisas (IoT).

As pesquisas relacionadas à degradação de dispositivos fotovoltaicos orgânicos têm como objetivo principal a redução dos efeitos causados por agentes que podem comprometer o desempenho e a vida útil desses dispositivos. Um dos principais focos nessa área de estudo é o aumento da estabilidade dos polímeros utilizados na camada ativa dos dispositivos, visando minimizar sua degradação ao longo do tempo.

No entanto, é importante destacar que a pesquisa sobre degradação de polímeros pode apresentar resultados subjetivos devido às diferentes condições experimentais adotadas em cada estudo, como a exposição dos materiais a diferentes fatores e a adoção de intervalos de tempo variados. Cada um desses fatores desempenha um papel significativo no entendimento desse fenômeno complexo.

Para tornar os resultados relacionados à degradação mais comparáveis e acessíveis, foram propostos protocolos de teste durante as primeiras edições do evento chamado *International Summit on Organic and Hybrid Photovoltaics Stability* (ISOS) [20]. Esses protocolos foram publicados em um artigo intitulado "*Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices*" [20]. Esse trabalho serve como referência para o desenvolvimento de equipamentos e experimentos realizados no estudo da degradação de polímeros para aplicações fotovoltaicas.

O objetivo desses protocolos é estabelecer diretrizes padronizadas para a realização de experimentos de degradação, garantindo a reprodutibilidade e a comparabilidade dos resultados entre diferentes grupos de pesquisa. Eles incluem a definição de condições de envelhecimento acelerado, como temperatura, umidade, iluminação e exposição a gases específicos, bem como a determinação de parâmetros de desempenho dos dispositivos antes e após o envelhecimento.

Ao seguir esses protocolos, os pesquisadores podem obter resultados mais confiáveis e significativos, permitindo uma compreensão mais abrangente dos mecanismos de degradação dos polímeros utilizados em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Isso contribui para o avanço contínuo no desenvolvimento de materiais mais estáveis e duráveis, impulsionando ainda mais o progresso nessa área de pesquisa [21].

Em resumo, a pesquisa sobre a degradação de dispositivos fotovoltaicos orgânicos e os materiais que os compoem é uma área de estudo importante e desafiadora. A busca por aumentar a estabilidade dos polímeros e entender os mecanismos de degradação requer a utilização de protocolos de teste padronizados, como os propostos pelo ISOS, garantindo a comparabilidade dos resultados e impulsionando o avanço nesse campo. Com isso, espera-se obter dispositivos mais eficientes, duráveis e viáveis para aplicações em energia solar [22, 18, 23].

1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é investigar e compreender a degradação de polímeros utilizados em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Com base nesse conhecimento, busca-se esclarecer os mecanismos de degradação de filmes específicos e identificar formas de mitigar esses efeitos. Especificamente, propõe-se a adição de materiais na camada ativa dos dispositivos como medida para reduzir a degradação e aumentar o tempo de vida operacional.

Para alcançar esses objetivos, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- i - Desenvolver um equipamento capaz de criar um ambiente controlado para simular as condições de degradação. Esse equipamento permitirá controlar parâmetros como

temperatura, umidade e iluminação artificial, acelerando o processo de degradação, além de validar esse equipamento para garantir a consistência dos resultados obtidos;

- ii - Preparar e caracterizar os filmes de P3HT:PCBM e filmes e dispositivos de PM6:Y6;
- iii - Submeter os filmes e dispositivos a condições climáticas controladas para forçar o envelhecimento dos filmes;
- iv - Inserir os aditivos nas blendas e caracterizar novamente;
- v - Submeter novamente os filmes e dispositivos a condições climáticas controladas para forçar o envelhecimento dos filmes e reavaliar o processo;
- vi - Analisar a fenomenologia da participação desse elemento nos filmes e sua otimização para aprimorar a fabricação de dispositivos fotovoltaicos orgânicos;
- vii - Contribuir para o conhecimento sobre tempo de vida e estabilidade dos orgânicos fotovoltaicos e propor um método de proteção adicional da camada ativa desses dispositivos. Essas contribuições podem impactar positivamente a fabricação e manutenção desses dispositivos, promovendo a utilização de fontes de energia renováveis de forma mais eficiente e sustentável.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Semicondutores Orgânicos

A eletrônica orgânica é uma área de destaque na ciência de materiais, impulsionando a indústria de nanotecnologia. O átomo de carbono desempenha um papel fundamental nessa tecnologia, sendo o principal componente dos materiais utilizados. As propriedades únicas do carbono permitem a formação de polímeros semicondutores. Esses materiais têm sido aplicados em dispositivos eletrônicos orgânicos, como células solares, transistores e sensores. A eletrônica orgânica oferece vantagens em relação a eletrônica convencional, como baixo custo de produção e flexibilidade, e tem potencial para integração em diversas aplicações. Assim, a ciência de materiais desempenha um papel crucial na investigação e aprimoramento dos materiais orgânicos, impulsionando a eletrônica orgânica e contribuindo para o desenvolvimento da indústria da nanotecnologia.

O átomo de carbono apresenta seis elétrons em sua composição, $2s^2 2p^2$, distribuídos em sua camada de valência nos orbitais $2s$ e $2p$. De acordo com o princípio de Pauling, ele teria capacidade de realizar apenas duas ligações, já que possui dois orbitais incompletos $2p$ (Figura 2.1(a)). No entanto, um fenômeno de hibridização ocorre quando um elétron do orbital $2s$ é promovido para ocupar o orbital vazio do subnível $2p$. Dessa forma, os orbitais $2s$ e $2p$ se combinam para formar quatro orbitais híbridos (sp^3), representados na Figura 2.1(b), que possuem energia intermediária entre os orbitais originais. Esses quatro orbitais híbridos são todos incompletos e permitem ao átomo de carbono realizar até quatro ligações covalentes sigma. A hibridização, portanto, é um processo fundamental na química orgânica, permitindo a formação de moléculas complexas com uma ampla variedade de propriedades físicas e químicas.

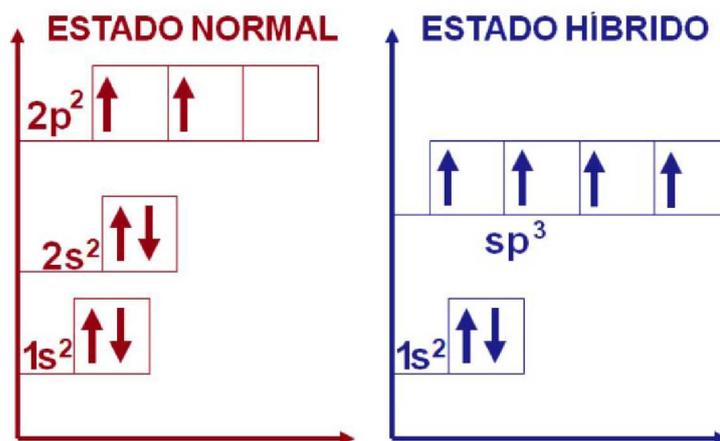


Figura 2.1: Representação diagramática da hibridização sp^3 [24].

Há mais dois casos em que podem ocorrer essa hibridização. No primeiro caso, um orbital $2s$ se combina com dois orbitais $2p$ para formar três orbitais híbridos, conhecidos como sp^2 . Esses orbitais híbridos permitem a formação de até três ligações covalentes sigma. O orbital p restante não sofre hibridização e pode formar uma ligação π , como ilustrado na Figura 2.2. No segundo caso, apenas um orbital p é combinado com o orbital $2s$, resultando em uma ligação sp . Cada orbital sp formado é capaz de realizar uma ligação covalente sigma, enquanto os orbitais p restantes podem formar uma ligação π cada um, conforme ilustrado na Figura 2.3.

Esses diferentes modos de formar ligações híbridas são de grande importância na química orgânica, e elas ajudam a explicar muitas das propriedades físicas e químicas observadas nas moléculas orgânicas. Por exemplo, as moléculas que possuem hibridizações sp^3 geralmente apresentam geometria tetraédrica, enquanto aquelas com ligações sp^2 ou sp são frequentemente planares. Além disso, a presença de ligações π nas moléculas pode ter um impacto significativo em suas propriedades químicas e reatividade [25].

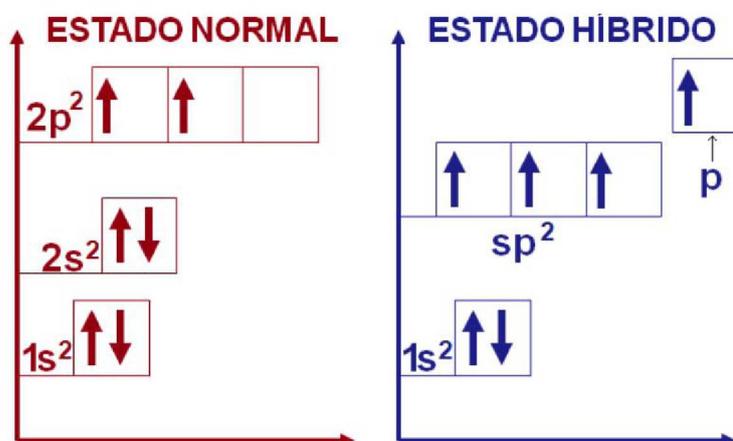


Figura 2.2: Representação diagramática da hibridização sp^2 [24].

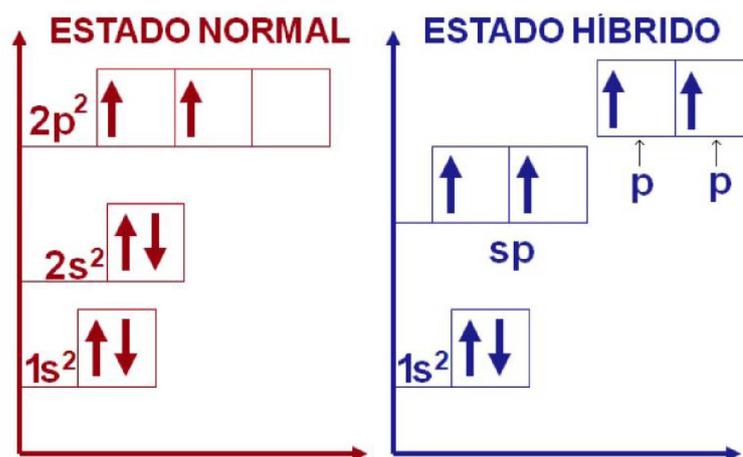


Figura 2.3: Representação diagramática da hibridização sp [24].

Na hibridização sp^3 , os orbitais se tornam equivalentes e adotam uma simetria tetraédrica, com um ângulo de $109,5^\circ$ entre cada orbital. Esse tipo de hibridização é ilustrado na Figura 2.4(a). Já na hibridização sp^2 , os três orbitais híbridos são distribuídos simetricamente em um plano, formando ângulos de 120° entre si. Essa simetria planar é representada na Figura 2.4(b). Por fim, na hibridização sp , os orbitais híbridos estão dispostos simetricamente, formando um ângulo de 180° entre eles. Essa simetria linear é exemplificada na Figura 2.4(c).

Os orbitais moleculares σ são formados a partir das ligações hibridizadas do carbono e possuem eixos de simetria colineares, resultando em ligações σ que são responsáveis por manter a molécula unida. Por outro lado, os orbitais p que não sofreram hibridização formam orbitais moleculares π , nos quais os elétrons têm uma densidade de probabilidade acima e abaixo do eixo da molécula. Esses orbitais moleculares π contribuem mais fracamente para a atração dos átomos.

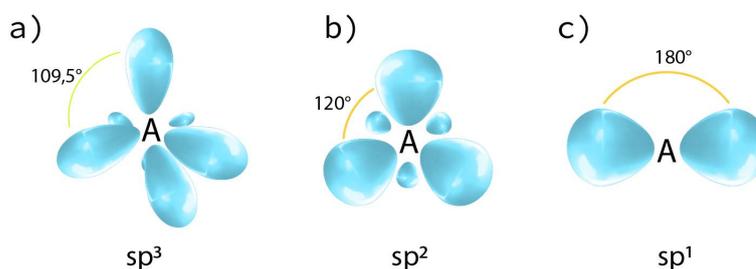


Figura 2.4: Representação das simetrias das diferentes hibridizações do carbono [26].

Os orbitais moleculares podem ser aproximados pela combinação linear dos orbitais atômicos. Cada orbital tem uma função de onda que diz respeito à densidade de probabilidade dos elétrons no orbital. As funções de onda dos orbitais atômicos podem interagir de forma construtiva ou destrutiva (Figura 2.5), formando orbitais moleculares ligantes ou antiligantes, respectivamente. Quando a interação entre os orbitais atômicos é construtiva esses orbitais se somam gerando um orbital molecular ligante, resultando em um orbital molecular uma alta densidade de função de onda na região entre os átomos (Figura 2.5(a)). Isso representa a região onde os elétrons contribuem para a estabilidade da molécula, criando uma ligação química. Do contrário, quando há interferência destrutiva, os orbitais atômicos se subtraem gerando um orbital molecular antiligante de baixa densidade de função de onda (Figura 2.5(b)), que representa uma

região menos provável de se encontrar elétrons, o que faz com o que essa região represente uma área de alta energia.

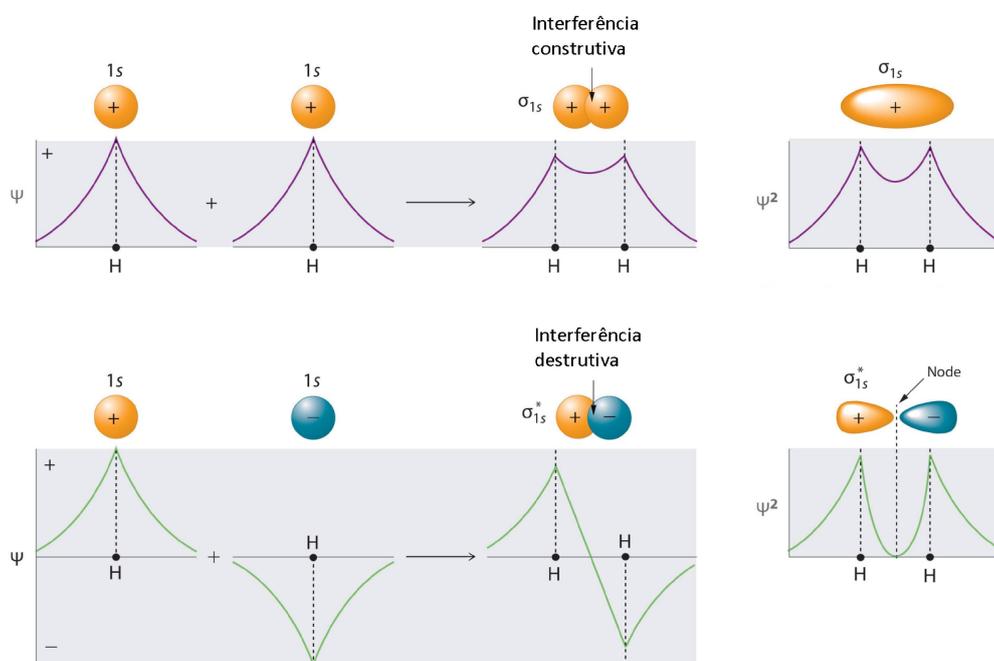


Figura 2.5: Formações de orbitais ligantes e antiligantes [27].

O fenômeno de formação de orbitais ligantes e antiligantes desempenha um papel essencial na estabilidade das ligações covalentes nos átomos de carbono. Na Figura 2.6, é possível observar a representação desse fenômeno para os orbitais π e π^* , bem como para os orbitais σ e σ^* . A sobreposição dos orbitais P_z resulta na formação dos orbitais π e π^* , os quais possuem menor energia e menor densidade eletrônica entre os átomos de carbono quando comparados aos orbitais σ e σ^* . Em semicondutores orgânicos, como os polímeros conjugados, ocorre uma hibridização do carbono do tipo sp^2 .

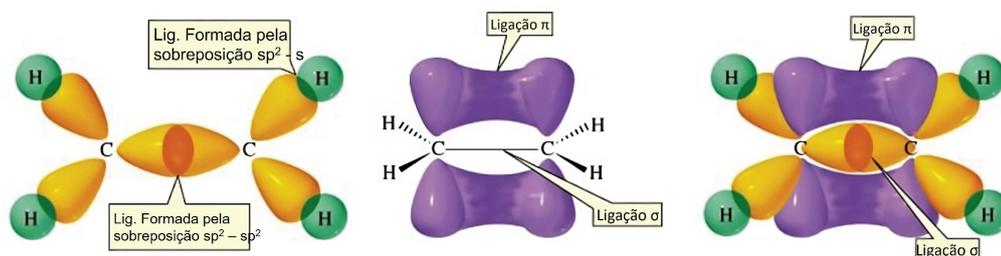


Figura 2.6: Representação dos orbitais moleculares ligante e antiligante em uma molécula de dois carbonos da molécula de etileno [28].

No estado fundamental da molécula, o orbital π é ocupado por dois elétrons, enquanto o orbital π^* está vazio. Quando um elétron recebe energia externa à molécula, pode sofrer uma transição para um estado de maior energia, a transição entre os orbitais moleculares π e π^* necessita de menor energia, tornando-a mais frequente em comparação com a transição entre os orbitais σ e σ^* . Além disso, é possível observar transições de estados fundamentais

n para níveis mais excitados, como π^* ou σ^* [29]. Essas propriedades viabilizam o uso dos polímeros conjugados em aplicações semicondutoras, como dispositivos fotovoltaicos e dispositivos emissores de luz. Esses materiais apresentam características eletrônicas favoráveis devido à sua estrutura molecular, o que permite a geração de corrente elétrica por meio da absorção de luz ou a emissão de luz quando uma corrente elétrica é aplicada, o que pode ser explicado pela teoria dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO).

Em um estado fundamental os elétrons distribuídos ao longo do orbital da molécula são organizados dos orbitais de menor energia até o orbital de maior energia. O orbital mais alto ocupado é chamado HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). Quando um elétron absorve energia suficiente, e pode ser promovido para um orbital desocupado de energia mais alta, o orbital alcançado por esse elétron é chamado de LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Entre os orbitais HOMO e LUMO existe um intervalo de energia denominado de banda proibida ou *band gap* [30].

Na teoria dos sólidos, os elétrons em um material ocupam diferentes níveis de energia, formando bandas de energia. A banda de valência é a faixa de energia ocupada pelos elétrons em seus estados de energia mais altos ocupados, onde se encontra o orbital molecular HOMO. A banda de condução, por outro lado, é a faixa de energia acima da banda de valência, onde os elétrons podem se mover livremente quando são excitados ou quando há uma diferença de potencial aplicada ao material. O LUMO está localizado na banda de condução, representando o nível de energia mais baixo não ocupado pelos elétrons [31].

Os polímeros conjugados são compostos por uma cadeia de átomos de carbono que apresentam uma alternância de ligações simples e duplas ao longo de sua estrutura, como ilustrado na Figura 2.7. Essa alternância ocorre devido à hibridização do carbono, que permite a participação dos orbitais p não-hibridizados nas ligações covalentes π . Essa estrutura conjugada é responsável pela alta condutividade elétrica dos polímeros conjugados dopados e tem possibilitado a descoberta de novos materiais condutores e semicondutores [32, 33].

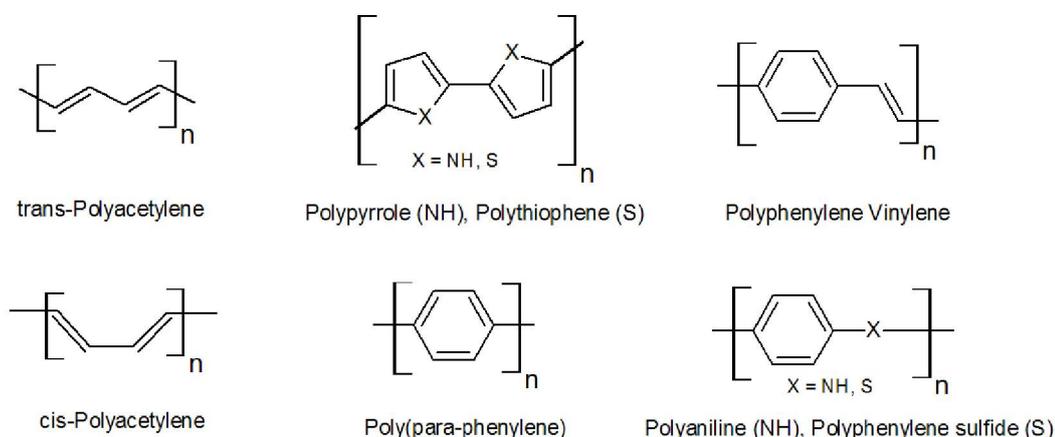


Figura 2.7: Estrutura de polímeros condutores intrínsecos [34].

A delocalização dos elétrons em um sistema conjugado confere aos polímeros propriedades ópticas e eletrônicas interessantes. A absorção de luz pelos polímeros conjugados está diretamente relacionada à largura da banda proibida. A energia da banda proibida pode ser determinada experimentalmente por meio de técnicas espectroscópicas, como espectroscopia

de absorção óptica e espectroscopia de fotoluminescência, além do experimento de voltametria cíclica [35].

Defeitos estruturais ou impurezas no material podem deslocar a energia de *band gap*, afetando a capacidade do polímero de conduzir eletricidade ou emitir luz. O comprimento da cadeia polimérica também pode afetar a energia de *band gap*, como mencionado anteriormente [36]. Geralmente, uma redução no comprimento da cadeia polimérica resulta em um aumento na energia de *band gap*.

A relação entre a energia de *band gap* e o comprimento de conjugação da cadeia polimérica pode ser descrita pela equação 2.1, onde a despolimerização, que se refere à redução do comprimento do polímero, é uma das consequências da degradação. É importante ressaltar que a equação mencionada é uma representação geral e que fatores adicionais podem influenciar a relação entre a energia do *band gap* e o comprimento da cadeia polimérica em sistemas específicos.

$$E_n = C - \frac{C}{n_{rep}} \quad (2.1)$$

A equação 2.1 representa a relação entre a energia (E_n) e o número de repetições (n_{rep}) dos anéis de tiofeno, do polímero politiofeno, que é um material de estudo. Nessa equação, C é uma constante que representa a energia inicial.

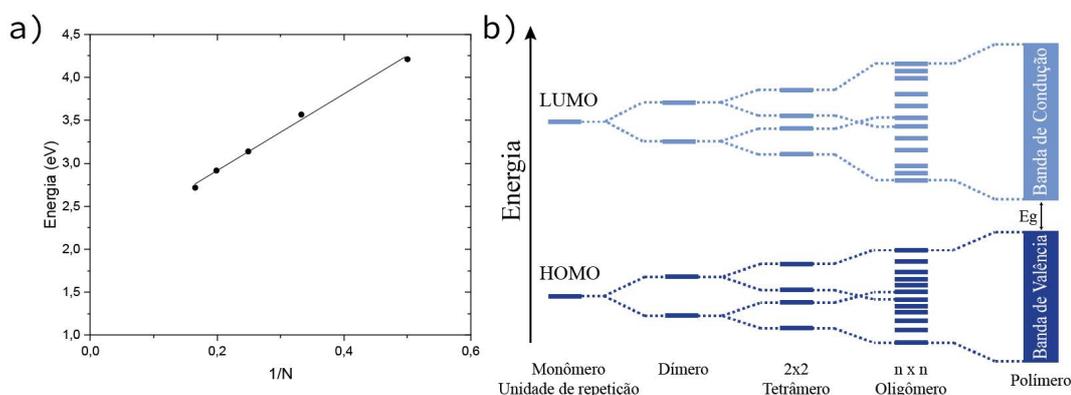


Figura 2.8: a) Comparação entre a energia com o número inverso de anéis de tiofeno do PE, e b) Formação de banda de unidade de repetição molecular para polímero p-conjugado [36, 37, 38].

A equação 2.1 e a Figura 2.8 fornecem informações sobre como a energia varia em relação ao número de repetições dos anéis de tiofeno, sendo úteis para entender o comportamento do material em estudo.

Existe uma variação de energia nos orbitais de fronteira associada a desordens estruturais, que pode ser descrita por uma distribuição Gaussiana de estados. A densidade de estados para essa distribuição é expressa pela equação:

$$N_{Gauss}(E) = \frac{N_0}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (2.2)$$

nessa equação, σ representa o parâmetro de desordem de energia, que normalmente varia de 50 meV a 150 meV para materiais orgânicos. N_0 representa a densidade total de estados e E_0 é o nível de energia de referência, que pode corresponder aos orbitais de fronteira HOMO

e/ou LUMO em moléculas. Essa distribuição de estados descreve a influência das desordens estruturais na energia dos orbitais de fronteira [39].

Quando um elétron em um material absorve energia, ele passa para um estado de energia mais elevado. Em polímeros semicondutores orgânicos, essa transição ocorre do HOMO para o LUMO. A posição anteriormente ocupada por esse elétron agora fica vaga, criando um "buraco" no material. Esse buraco é tratado como uma partícula portadora de carga elementar positiva e está ligado ao elétron que antes ocupava seu lugar. A interação entre o elétron e o buraco se dá por uma coulombiana, expressa na equação 2.3.

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q^2}{r}, \quad (2.3)$$

onde q representa a carga elementar, r é a distância entre as cargas (elétron e buraco), e ϵ é a constante dielétrica do meio. Essa expressão descreve a interação eletrostática entre as partículas carregadas e influencia as propriedades elétricas e ópticas dos semicondutores orgânicos.

2.1.1 Éxciton

Semicondutores orgânicos, em comparação com os inorgânicos, possuem baixas constantes dielétricas, o que resulta em uma interação mais forte entre o elétron e o buraco, levando a uma maior energia de ligação. Isso faz com que os éxcitons formados em semicondutores orgânicos tendam a permanecer dentro da unidade molecular, sendo chamados de éxcitons moleculares ou éxcitons Frenkel. Esses éxcitons possuem uma energia de ligação que pode chegar a cerca de 1,5 eV. Em casos intermediários, que também ocorrem em sistemas orgânicos, os éxcitons podem se estender por algumas unidades moleculares e são chamados de éxcitons de transferência de carga [40, 41, 42].

A Figura 2.9 apresenta exemplos de éxcitons. Como mostrado na Figura, o éxciton molecular (ou Frenkel) é localizado em uma única molécula, enquanto o éxciton de transferência de carga envolve duas moléculas.

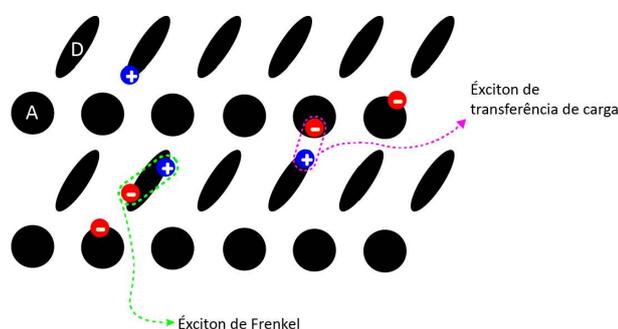


Figura 2.9: Exemplos representativos de éxcitons [43].

Além disso, nos processos de transferência de energia em sistemas moleculares, podemos distinguir transferência de energia entre moléculas da mesma espécie (migração de energia) e transferência de energia entre moléculas de espécies diferentes (transferência de energia). Ambos os mecanismos podem ocorrer através de processos radiativos e não radiativos [44].

2.2 Transferência de energia

Nos processos de transferência de energia em materiais orgânicos, ocorrem tanto transferência de energia entre moléculas de espécies diferentes (transferência de energia) quanto migração de energia entre moléculas da mesma espécie, e são de grande importância para entender a formação da fotocorrente na camada ativa de um OPV. Esses mecanismos podem ocorrer de forma radiativa ou não radiativa, influenciando a eficiência da conversão de energia solar em eletricidade. O entendimento e controle desses processos são essenciais para o desenvolvimento de materiais fotovoltaicos mais eficientes [44].

Para que ocorra transferência de energia, é necessário que haja superposição entre o espectro de absorção do material doador e o espectro de emissão (fluorescência) do material aceitador. Essa superposição é ilustrada na Figura 2.10, que mostra os espectros de absorbância e emissão genéricos dos materiais, evidenciando a sobreposição entre eles. A superposição dos espectros é fundamental para permitir a transferência eficiente de energia entre os materiais envolvidos.

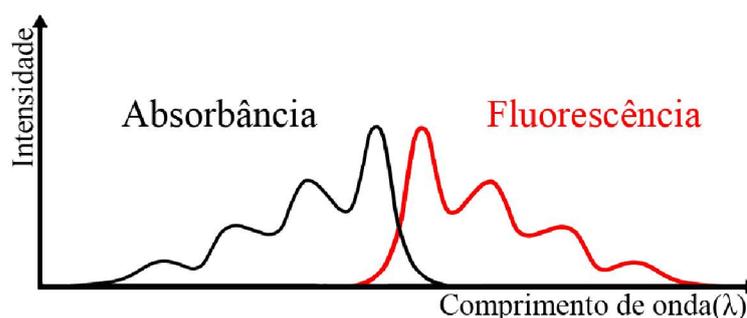
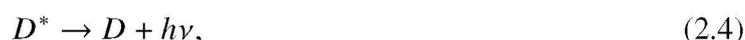


Figura 2.10: Ilustração esquemática da sobreposição dos espectros de emissão e absorção [44].

2.2.1 Transferência de energia radiativa

Os processos radiativos envolvem a transferência de energia entre uma molécula doadora excitada (D^*) e uma molécula aceitadora não excitada (A) por meio da emissão e absorção de fótons. Esse processo ocorre em duas etapas. Primeiro, a molécula doadora excitada (D^*) emite um fóton (Eq. 2.4). Em seguida, o fóton emitido é absorvido pela molécula aceitadora não excitada (A), levando-a a um estado excitado (A^*) (Eq. 2.5).



A eficiência desse processo de transferência de energia depende da capacidade de emissão do doador e da capacidade de absorção do aceitador, uma vez que o tempo de decaimento do doador não é afetado pelo processo ou pela concentração de moléculas aceitadoras. Portanto, a sobreposição dos espectros de absorção e emissão e o alinhamento energético entre as moléculas são fatores determinantes para a eficiência da transferência de energia radiativa [45, 46].

Transferência de energia tipo Förster

A transferência de energia tipo Förster (*Förster resonance energy transfer* FRET) ocorre de forma não radiativa e é mediada pelo acoplamento coulombiano entre os dipolos de transição do doador e do aceitador. Esse mecanismo cria uma interação de ressonância dipolo-dipolo entre as duas espécies, como ilustrado na Figura 2.11.

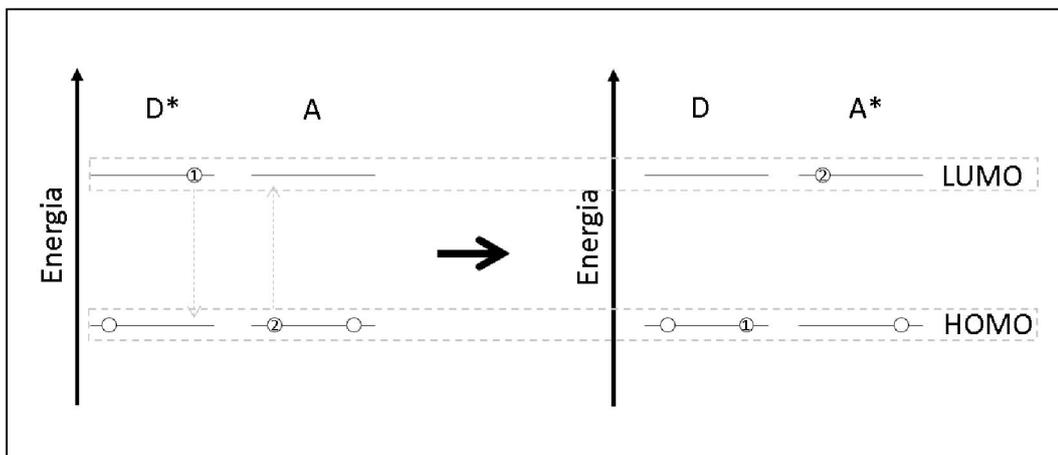


Figura 2.11: "Esquema ilustrando a transferência excitacional tipo Frenkel do estado excitado de um elétron no material doador para o estado excitado de um elétron no material aceitador."

O elétron excitado inicialmente no material doador (D^*) retorna ao seu estado fundamental (D), promovendo, simultaneamente, um elétron no material aceitador (A) para o estado excitado (A^*). A conservação da energia determina que o elétron no aceitador adquira a mesma energia do estado excitado do doador. Isso é um princípio fundamental na transferência excitacional tipo Frenkel.

A representação matemática proposta por Förster para esse tipo de transferência de energia é dada pela Equação 2.6 [47]:

$$K_{FRET} = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6, \quad (2.6)$$

onde τ_0 é o tempo de vida do éxciton do material doador na ausência do material aceitador, r é a distância entre o doador e o aceitador, e R_0 é o raio de Förster. Quando $R_0 = r$, a taxa de transferência de energia é igual à taxa de decaimento da molécula doadora na ausência do aceitador, ou seja:

$$K_{FRET} = \frac{1}{\tau_0}. \quad (2.7)$$

O raio de Förster (R_0) é definido como a distância limite de separação entre as espécies, onde a probabilidade de transferência não radiativa é igual à probabilidade de decaimento radiativo do doador [47].

Por ser um mecanismo não radiativo, a transferência de energia por FRET resulta em uma diminuição na intensidade de emissão e no tempo de vida do estado eletrônico excitado do doador. Esse mecanismo é comumente observado em células solares orgânicas e tem contribuído para o aumento da eficiência de conversão de energia [48, 49, 50].

Transferência de energia tipo Dexter

A transferência de energia tipo Dexter envolve uma troca mútua de elétrons entre o doador e o aceitador. Nesse processo, um elétron do estado excitado do doador migra para um estado excitado do aceitador, enquanto simultaneamente um elétron do estado fundamental do aceitador migra para o estado fundamental do doador. Essa troca de elétrons é representada na Figura 2.12.

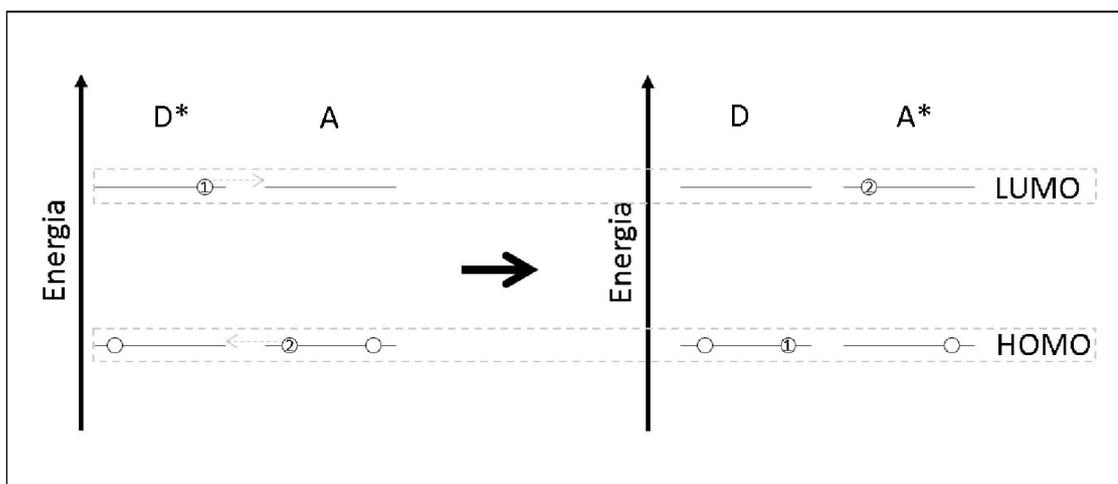


Figura 2.12: Representação da transferência de energia tipo Dexter.

Ao contrário do mecanismo de transferência de energia tipo Förster, a transferência de energia de Dexter ocorre por meio de uma interação multipolo-multipolo. Para que a transferência ocorra, a distância entre as espécies deve ser da ordem molecular [51, 52].

A taxa de transferência de energia de Dexter, representada por K_{Dexter} , depende da sobreposição espectral (J), mas não dos momentos de transição, como na transferência de energia tipo Förster. A taxa de transferência pode ser expressa pela seguinte equação:

$$K_{Dexter} = B e^{-2\frac{r}{L}} J \quad (2.8)$$

Nessa equação, B é uma constante de acoplamento que não está diretamente relacionada às propriedades ópticas, r é a distância entre o doador e o aceitador, e L é a soma do raio de Van-der-Walls [44].

Quenching de fotoluminescência

Os polímeros doadores comumente usados em dispositivos fotovoltaicos absorvem energia e geram éxcitons, os quais podem recombinar de forma radiativa ou não radiativa. Quando o polímero doador está em blenda ou em bicamada com um material aceitador, os éxcitons gerados no polímero podem difundir até a interface doador/aceitador e formar um estado de transferência de carga (CT). Em uma abordagem simplificada, assume-se que todos os éxcitons que passam para o estado CT se dissociam, gerando cargas livres emitem radiação, relacionada à recombinação radiativa do éxciton polimérico, porém, a eficiência quântica de fotoluminescência é menor, pois é dentro de um complexo. No entanto, processos de recombinação não radiativa por meio do estado CT também podem ocorrer, inibindo a recombinação radiativa do éxciton.

Para a produção de células solares mais eficientes, é importante minimizar a recombinação não radiativa no estado CT [53].

A análise da mudança dessas intensidades fornece informações sobre o quenching de fotoluminescência, que é o fenômeno em que o éxciton se dissocia, gerando cargas livres sem emissão de luz, ou recombina de forma não radiativa. A eficiência de quenching (ϕ_{PL}) é dada pela expressão 2.9 [54].

$$\phi_{PL} = 1 - \frac{\int PL_{blenda}(\lambda)d\lambda}{\int PL_{polimero}(\lambda)d\lambda}, \quad (2.9)$$

onde λ é o comprimento de onda onde acontece a emissão.

2.3 Solventes

No processo de solubilização de polímeros, uma abordagem comum é dissolver o pó do polímero em um solvente para criar uma solução homogênea. A escolha do solvente pode influenciar a morfologia do filme resultante, o que, por sua vez, pode afetar a eficiência e a estabilidade do dispositivo [55].

2.3.1 Solventes halogenados

Os solventes halogenados são comumente usados na fabricação de filmes poliméricos devido à sua capacidade de criar soluções e filmes mais homogêneos. No entanto, apesar de sua eficácia na solubilização de polímeros, esses solventes representam desafios ambientais, tanto durante o uso (evaporação) quanto no descarte [56].

Os semicondutores orgânicos geralmente consistem em subunidades aromáticas conjugadas com ligações helicoidais em suas estruturas químicas. Embora os solventes halogenados tenham sido preferidos por sua solubilidade superior de materiais orgânicos e pela mistura eficaz de materiais doadores e aceitadores de elétrons, há uma necessidade crescente de explorar alternativas ecologicamente corretas.

O descarte inadequado desses solventes, especialmente por um período prolongado, pode levar à contaminação das águas subterrâneas, tornando-os uma preocupação significativa para a produção industrial em larga escala de OPV's [57]. Exemplos de solventes clorados comumente usados na solubilização de filmes incluem o ortodichlorobenzene (O-DCB), o clorobenzene (CB) e o clorofórmio (CF), que contêm átomos de halogênio em suas estruturas químicas.

Para lidar com o impacto ambiental associado aos solventes clorados, os esforços de pesquisa se concentraram no desenvolvimento de solventes ecologicamente corretos que oferecem boa solubilidade e são adequados para aplicações industriais [58].

2.3.2 Solventes ecologicamente amigáveis

Os solventes verdes, ou ecologicamente amigáveis (*ecoFriendly*, como são chamados) em contraste com os solventes clorados, são geralmente não aromáticos e polares, logo, seu uso normalmente apresenta desafios na solubilização e na evolução da estrutura da solução para semicondutores orgânicos. Existem alguns tipos de solventes já bastante usados na indústria alimentícia como agentes de sabor e fragrância [59], como é o caso do 2-metilanzol [60], dentre outros solventes que tem enorme potencial para fabricação industrial de OPV's, visto a grande

quantidade necessária para a fabricação em larga escala, já tanto em sua utilização quando no descarte o seu uso oferece muito menos risco para saúde humana e o meio ambiente em geral.

2.4 Dispositivos Orgânicos Fotovoltaicos

Uma das aplicações mais importantes dos polímeros semicondutores é em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, que apresentam vantagens como flexibilidade, leveza e baixo custo de produção. Essas características tornam esses dispositivos atraentes tanto para a indústria, devido à economia de recursos, quanto para os usuários, devido às inúmeras possibilidades de aplicação inovadoras.

Inicialmente, os dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs) foram concebidos com uma estrutura monocamada, caracterizada pela presença de uma única camada ativa composta por material semicondutor doador de elétrons, intercalada entre dois eletrodos com a função de coletar elétrons e buracos, representado na Figura 2.13. Entretanto, devido à forte ligação dos éxcitons gerados nessa configuração, a eficiência desses dispositivos era substancialmente baixa, uma vez que a dissociação eficiente dos éxcitons não podia ser prontamente alcançada.

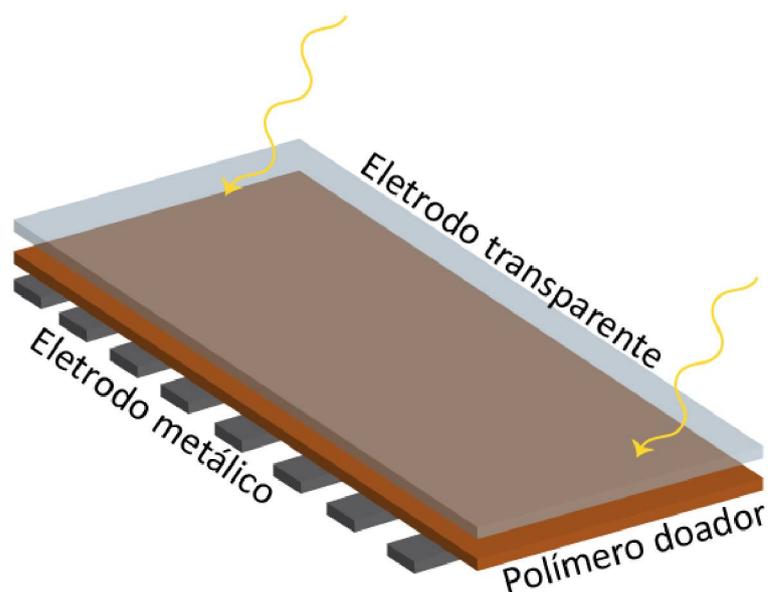


Figura 2.13: Representação do dispositivos fotovoltaicos monocamadas inicialmente concebido.

Um avanço significativo na área de células solares orgânicas surgiu com a descoberta de que certos materiais semicondutores poderiam desempenhar o papel de coletar elétrons, favorecendo a dissociação dos éxcitons e, por conseguinte, a geração de fotocorrente. Esses dispositivos passaram a ser estruturados com duas camadas distintas entre os eletrodos: uma constituída por material doador de elétrons e a outra por material aceitador de elétrons [61]. Essa configuração foi denominada como heterojunção em bicamada, 2.14b. Os éxcitons gerados tanto no material doador quanto no material aceitador podem ser transportados por difusão até a interface doador/aceitador, onde ocorre sua efetiva dissociação. A diferença entre os níveis de energia nessa interface proporciona a energia necessária para uma transferência de elétrons/buracos eficiente [62].

Ainda mais adiante, foram desenvolvidos os primeiros dispositivos baseados na heterojunção em volume 2.14a. Nessa estrutura, os materiais doadores e aceitadores de elétrons são misturados e distribuídos sem uma ordem definida [63]. Essa disposição cria um número

substantial de interfaces doador/aceitador em todo o volume da camada ativa. Agora, em todo o volume há pequenas interfaces doador/aceitador permitindo a dissociação do éxcitons, com isso, os filmes de camada ativa não se restringiam mais a uma espessura tão fina. A possibilidade de se fabricar dispositivos com uma camada ativa mais espessa facilita a absorção da luz, já que o caminho que é atravessado pela luz é maior. Apesar da melhora na absorção, a coleta de cargas pelos eletrodos também torna-se mais difícil em comparação aos dispositivos em bicamada. Na Figura 2.14 é possível observar ilustrações da arquitetura dos dispositivos de heterojunção em bicamada, ou somente dispositivos de bicamada, e dispositivos de heterojunção em volume, que muitas vezes também são chamados simplesmente de dispositivos de monocamada.

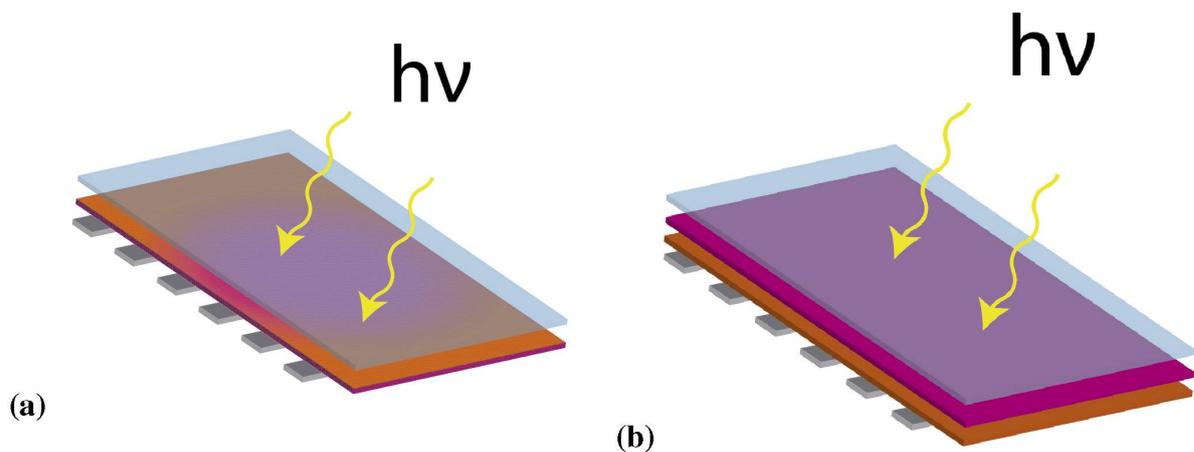


Figura 2.14: Exemplo de dispositivos fotovoltaicos: (a) heterojunção em volume e (b) heterojunção em bicamadas.

Além da coleta eficiente de elétrons e buracos, um aspecto crucial para o funcionamento de uma célula fotovoltaica orgânica é a formação de um efeito cascata [64] de níveis de energia entre os materiais que a compõem. Essa cascata de energia é responsável por facilitar o transporte de cargas e minimizar as perdas de recombinação, em alguns casos um terceiro material é adicionado a camada ativa para suavizar a diferença dos níveis de energia, como acontece nas células de camada ativa ternária [65, 66].

Na estrutura de uma célula fotovoltaica orgânica, o material doador de elétrons é depositado sobre eletrodo transparente, conhecido como ânodo. Este material possui um nível de energia inferior ao vácuo. Com o objetivo de reduzir ainda mais a diferença de energia e, conseqüentemente, aprimorar o transporte de cargas entre as diferentes camadas da célula são adicionadas duas camadas adicionais denominadas camadas auxiliares. A primeira é a camada de transporte de buracos, também conhecida como HTL (do inglês, *Hole Transport Layer*), a qual impede a passagem de elétrons, permitindo apenas o transporte de buracos em direção ao ânodo. O HTL possui um nível de energia intermediário, situado entre os níveis do material doador e o eletrodo. A segunda camada adicional é denominada camada de transporte de elétrons, ou ETL (*Electron Transport Layer*). Essa camada realiza o bloqueio de buracos e possibilita um transporte eficiente de elétrons em direção ao eletrodo metálico, o cátodo. Essas camadas auxiliares desempenham um papel crucial na extração e coleta dos portadores de carga gerados pela luz, reduzindo as recombinações indesejadas, resultando em uma melhoria no desempenho das células fotovoltaicas orgânicas, também conhecidas como OPV. As camadas auxiliares mencionadas são frequentemente referidas como camadas intercalares e desempenham um papel importante no aumento da eficiência e estabilidade desses dispositivos [67, 68, 69].

Dessa forma, a combinação dos diferentes níveis de energia dos materiais que compõem a célula orgânica fotovoltaica cria uma cascata de energia, permitindo um fluxo direcionado de cargas e minimizando as perdas de recombinação. Essa estrutura em camadas e a diferença de energia entre os materiais são essenciais para o desempenho eficiente do dispositivo fotovoltaico orgânico, uma representação da célula com as camadas auxiliares pode ser observada na Figura 2.15.

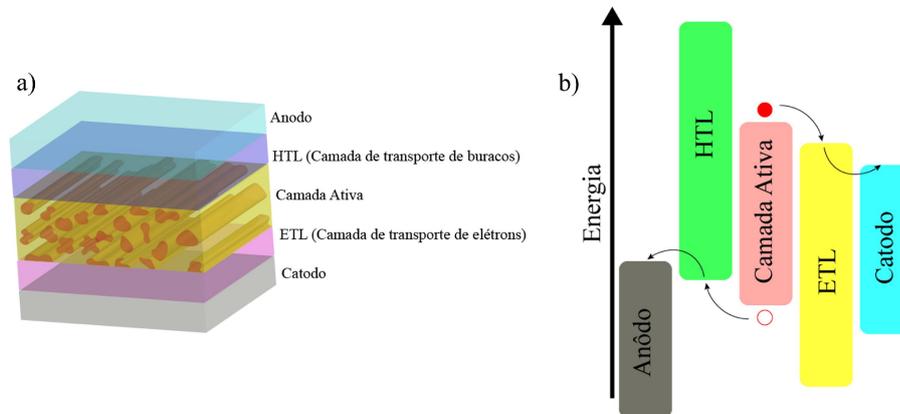


Figura 2.15: Figura ilustrativa de um dispositivo com camadas auxiliares e efeito cascata modificado pelas camadas [70].

2.4.1 Princípio de funcionamento da célula solar

Para que um dispositivo orgânico fotovoltaico (OPV) gere corrente elétrica é necessário que uma série de mecanismos físicos aconteça, como descrito a seguir:

- 1 - Absorção do Fóton e geração do Éxciton;
- 2 - Difusão do Éxciton;
- 3 - Dissociação do éxciton;
- 4 - Transporte de cargas livres;
- 5 - Coleta de carga pelos eletrodos.

Absorção do Fóton e geração do éxciton

A geração da fotocorrente se dá após a camada ativa, composta por no mínimo um semiconductor depositada entre dois eletrodos, representada na Figura 2.14, absorver fótons com energia maior ou igual que a banda proibida (E_g), o que torna o desempenho das células solares orgânicas dependente da capacidade de absorver fótons na camada ativa do dispositivo. A quantidade máxima de fótons absorvidos, dentro do espectro solar, é determinada pela região de E_g dos semicondutores utilizados. Como as camadas normalmente são finas (de 20 nm à 100 nm) para uma alta absorção de luz, é importante que o espectro de absorção dos semicondutores orgânicos seja o mais amplo possível [71]. Quando esses fótons não são eficientemente absorvidos são refletidos ou transmitidos. Como o cátodo é composto por um material metálico, quando reflexivo, ainda há a possibilidade do fóton não absorvido refletir e passar novamente pela camada ativa possibilitando sua absorção. Durante esse processo de absorção, são formados éxcitons, como mostrados na seção 2.1.1. Os éxcitons tem a possibilidade de recombinar, o que acontece

quando o elétron volta ao seu estado inicial, em alguns casos gerando um novo fóton (processo de recombinação radiativo e não-radiativo).

Difusão do Éxciton

O aproveitamento do éxciton gerado em uma célula solar requer que ele percorra uma certa distância, conhecida como comprimento de difusão do éxciton (L_D), antes de recombinar. Esse comprimento é determinado pela distância entre o local onde o éxciton é formado e a interface entre o doador e o aceitador de elétrons. Durante esse percurso, o éxciton se move principalmente por difusão, já que campos elétricos internos ao dispositivo não desempenham um papel significativo em seu transporte, uma vez que o éxciton é uma estrutura neutra.

É importante que uma proporção elevada de éxcitons alcance a interface D/A em relação ao número total de éxcitons gerados, para que a eficiência da célula seja alta.

Em dispositivos de heterojunção em bicamada, um problema enfrentado era a necessidade de se produzir a camada ativa muito fina, a fim de reduzir a distância percorrida pelo éxciton e, assim, aumentar a probabilidade de atingir a heterojunção. No entanto, camadas mais finas também implicavam em menor absorção de luz. Esse dilema foi resolvido com a implementação da heterojunção em volume, onde os materiais doadores e aceitadores são misturados e distribuídos aleatoriamente, permitindo que todo o volume da camada ativa contribua para a dissociação do éxciton [72]. Isso possibilita o uso de camadas ativas mais espessas, o que aumenta a absorção de fótons e melhora a eficiência da célula solar. Um esquema representativo pode ser observado na Figura 2.16.

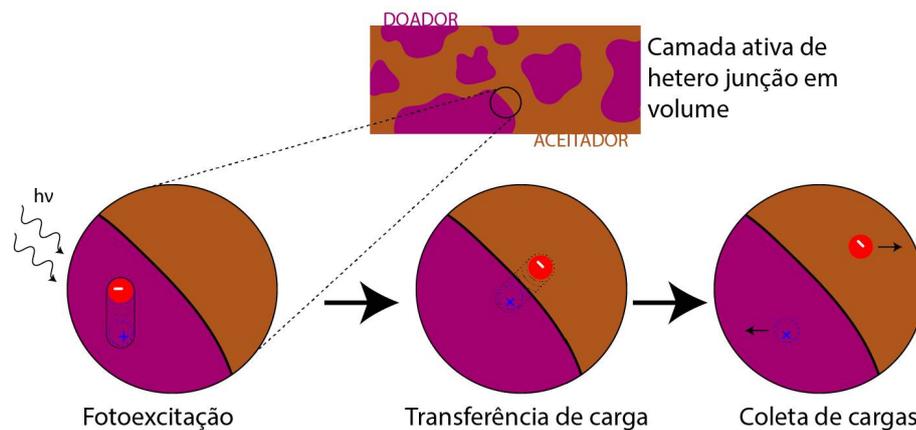


Figura 2.16: Esquema de operação de uma célula solar em heterojunção em volume. No éxciton é fotogerado no material doador de elétrons.

Dissociação do Éxciton

Quando o éxciton encontra a interface, o elétron, em um estado excitado do material doador (D^*), é transferido para o material aceitador (A). Esse estado é chamado de estado de transferência de cargas, pois o éxciton continua fortemente ligado, como discutido anteriormente na seção 2.1.1. Esse éxciton é denominado estado de éxciton de transferência de cargas (CTE - *Charge Transfer Exciton*) [73]. Após a formação do éxciton de transferência de cargas (CTE), o elétron, ainda nesse estado, pode sofrer um processo de decaimento, seja de forma radiativa (emissão de luz) ou não radiativa (sem emissão de luz), retornando ao estado fundamental ou formar estados de carga separada. Essa carga que foi liberada da ligação com o buraco agora se

torna uma carga livre e pode migrar, por influência do campo elétrico, livremente na camada ativa do dispositivo fotovoltaico [74].

É importante destacar que o éxciton de transferência de cargas também pode ser formado diretamente na interface entre os materiais doador e aceitador por meio da absorção de fótons em regiões de baixa energia de E_g .

Para que ocorra uma eficiente dissociação nos dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs), é crucial que os níveis de energia dos orbitais moleculares HOMO e LUMO do doador e do aceitador sejam apropriados. Em geral, é estabelecido que a diferença entre o nível do HOMO do doador e do HOMO do aceitador deve ser de 0,3 eV para permitir a transferência de buracos, e a mesma diferença se aplica aos níveis LUMO para permitir a transferência de elétrons [75]. Essa diferença de energia é conhecida como *driving force*, e o valor de 0,3 eV foi relacionado à energia de ligação dos éxcitons de Frenkel.

Essa diferença nos níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO resulta em uma perda de energia no processo de geração de energia elétrica dos OPVs, o que leva a uma redução de 0,3 eV nos valores de tensão de circuito aberto (V_{OC}) dos dispositivos [76]. A relação entre V_{OC} e os níveis de energia HOMO e LUMO é expressa pela equação 2.10:

$$V_{OC} = \frac{1}{e} \times [|E_{LUMO}(A)| - |E_{HOMO}(D)| - 0,3 \text{ eV}], \quad (2.10)$$

onde e representa a carga elementar.

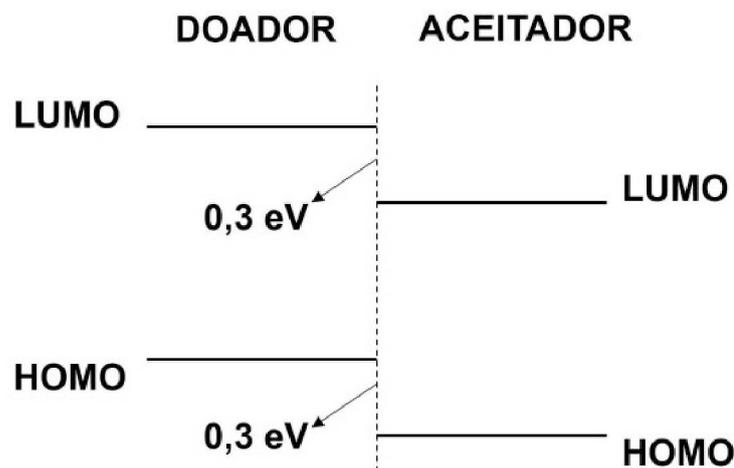


Figura 2.17: Esquema ilustrativo dos níveis de energia HOMO e LUMO dos materiais semicondutores orgânicos doadores e aceitadores de elétrons [43].

Transporte de cargas livres

Para garantir a eficiência dos OPVs, é fundamental um transporte eficaz das cargas fotogeradas, nomeadamente elétrons e buracos, até os eletrodos.

Os elétrons deslocam-se através dos níveis LUMO do material aceitador, enquanto os buracos movem-se pelos níveis HOMO do material doador. A desordem presente nos materiais orgânicos provoca variações nesses níveis, culminando em estados localizados responsáveis pelo transporte de carga, originados por defeitos químicos e físicos.

O transporte de elétrons ou buracos ocorre por "hopping" entre os estados localizados, distribuídos na banda proibida do material [77]. A eficácia do transporte envolve um equilíbrio

entre a taxa de geração, coleta pelo eletrodo, e recombinação. Esta é descrita pelo comprimento de deriva do elétron (l_D), que está relacionado ao tempo de vida dos portadores ($\tau_{e(b)}$) e à sua velocidade (v). A velocidade de deriva, por sua vez, é determinada pelo produto da mobilidade do portador de carga ($\mu_{e(b)}$) e o campo elétrico (E) dentro do dispositivo. Para uma coleta eficaz, (l_D) deve ser maior que a distância entre a região de excitação e os eletrodos. l_D é determinado então pela equação 2.11 [78].

$$l_D = \mu_{e(b)}\tau_{e(b)}E. \quad (2.11)$$

Em potência máxima, o campo elétrico diminui, necessitando de um produto $\mu_{e(b)} \times \tau_{e(b)}$ suficientemente elevado [79, 80].

A qualidade do transporte na camada ativa é crucial para a eficácia e longevidade dos OPVs, assegurando que a maioria das cargas alcance os eletrodos e evitando degradação. Técnicas como a de SCLC (2.4.3) são utilizadas para analisar a mobilidade dos portadores em semicondutores orgânicos e otimizar o desempenho dos OPVs e serão abordados em tópicos seguintes.

Coleta de carga pelos eletrodos

Após a dissociação na interface D/A e o transporte através do polímero, as cargas alcançam os eletrodos (por exemplo: ITO no ânodo e Al no cátodo), com a coleta de carga dependendo das características da interface. A velocidade de recombinação na superfície pode levar ao acúmulo de carga próxima ao eletrodo, criando uma região de carga espacial e afetando a eficiência do dispositivo. A presença de barreiras de energia próximas aos eletrodos causa a única perda na eficiência da coleta de carga, tornando essencial a criação de contatos ôhmicos a fim de obter dispositivos eficientes [81, 82].

2.4.2 Aceitadores de elétrons - Fullerenos e Não-fullerenos

Desde o surgimento dos aceitadores de elétrons na camada ativa, estes receberam grande atenção. Percebeu-se que a resposta elétrica à luz de um polímero semicondutor pode ser aprimorada por meio da mistura com outro polímero ou uma molécula orgânica com estruturas eletrônicas diferentes [83]. Os aceitadores de elétrons desempenham um papel fundamental nos OPVs, ao facilitar o processo de geração de fotocorrente. Esses materiais recebem elétrons excitados do material doador quando este absorve fótons da luz solar, representando um passo crucial na geração de uma corrente elétrica. Possuindo afinidade eletrônica adequada, eles aceitam os elétrons do material doador, além de possuírem uma estrutura de níveis de energia bem definida, o que facilita a transferência eficiente de cargas [84].

Entre as alternativas estudadas, os derivados de fulereno, como C60 e PCBM, representados na Figura 2.18, têm sido amplamente utilizados como aceitadores de elétrons em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, sendo denominados aceitadores fulerenos (FA - Fullerene acceptors) [85]. Os fulerenos são alótropos de carbono que consistem em átomos de carbono conectados por ligações simples e duplas para formar uma estrutura fechada ou parcialmente fechada, com anéis de cinco a sete átomos fundidos [86]. Esses materiais têm a capacidade de aceitar elétrons facilmente e apresentam boa mobilidade eletrônica. Além disso, os derivados de fulereno podem formar morfologias favoráveis em nanoescala, aumentando a eficiência da separação de cargas na interface [87]. No entanto, o fulereno tem limitações nas quais incluem absorção limitada de luz no espectro visível, alto custo dos derivados mais eficientes, e também são susceptíveis a processos de fotodegradação.[88, 89]. Mais recentemente, como alternativa

aos aceitadores de fulereno, novas moléculas conhecidas como aceitadores não-fulerenos (NFA - Non-fullerene acceptors) têm sido desenvolvidas.

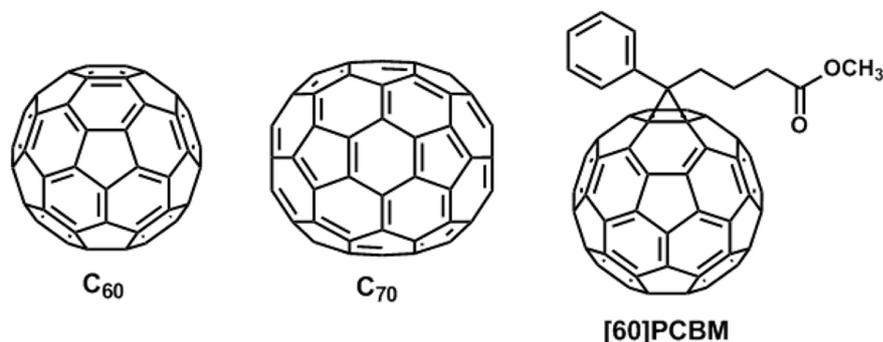


Figura 2.18: Exemplo de moléculas de Fulerenos.

Os NFAs têm despertado grande interesse no campo dos fotovoltaicos orgânicos (OPVs) devido ao seu potencial para alcançar altas eficiências de conversão de energia. Nos últimos anos, vários candidatos promissores de NFAs surgiram, como o ITIC e seus derivados e a série Y de última geração, como Y6, BTP-eC9, L8-BO, representados na Figura 2.19 [90, 91, 92].

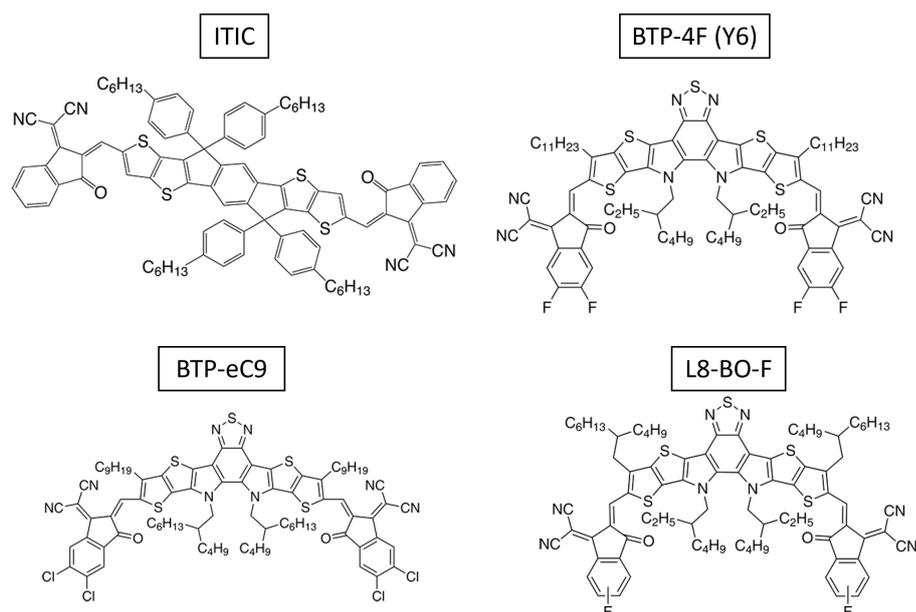


Figura 2.19: Exemplos de moléculas aceitadoras não-fulerenos (NFAs)

Um exemplo proeminente é o BTP-4F (Y6), que ganhou ampla utilização devido às suas características favoráveis: o Y6 apresenta um amplo espectro de absorção, o que significa que é capaz de capturar eficientemente a luz solar em uma ampla faixa de comprimentos de onda. Além disso, é uma característica dos não fulerenos possuir níveis de energia ajustáveis devido a possuírem uma estrutura que pode ser mais facilmente modificada quimicamente em comparação com os fulerenos, o que contribui para uma melhor correspondência de banda com o doador no dispositivo OPV [93, 55]. Além da estabilidade térmica, que é mostrada sobre esses materiais, o que contribui para a durabilidade dos dispositivos fotovoltaicos [94, 95].

Com essas características favoráveis, os aceitadores não-fulerenos, como o Y6, têm impulsionado avanços significativos na eficiência de conversão de energia em OPVs. Esses materiais estão abrindo novas possibilidades para a geração de eletricidade a partir da luz solar de forma mais eficiente e sustentável.

2.4.3 Caracterização elétrica de um dispositivo fotovoltaico orgânico

A eficiência de conversão de potência (*Power conversion efficiency - PCE*) de uma célula solar orgânica é influenciada pela qualidade da camada ativa e pela resistência do circuito associado. Como ilustrado na Figura 2.20, é possível observar na representação tridimensional do dispositivo, o empilhamento de todas as camadas. Quando o eletrodo metálico é depositado, a região onde ele não foi aplicado mostra apenas o empilhamento do eletrodo transparente, seguido pela ETL, a camada ativa e, por último, a HTL. Cada eletrodo do dispositivo abrange uma área denominada "área ativa", que corresponde a $0,066 \text{ cm}^2$. Para avaliar as propriedades do dispositivo, emprega-se um método de medição padrão denominado "curva corrente (I) versus tensão (V)", comumente referido como "curva J-V". Nessa curva, J representa a densidade de corrente, obtida quociente da corrente pela área ativa, e V representa a tensão aplicada ao dispositivo.

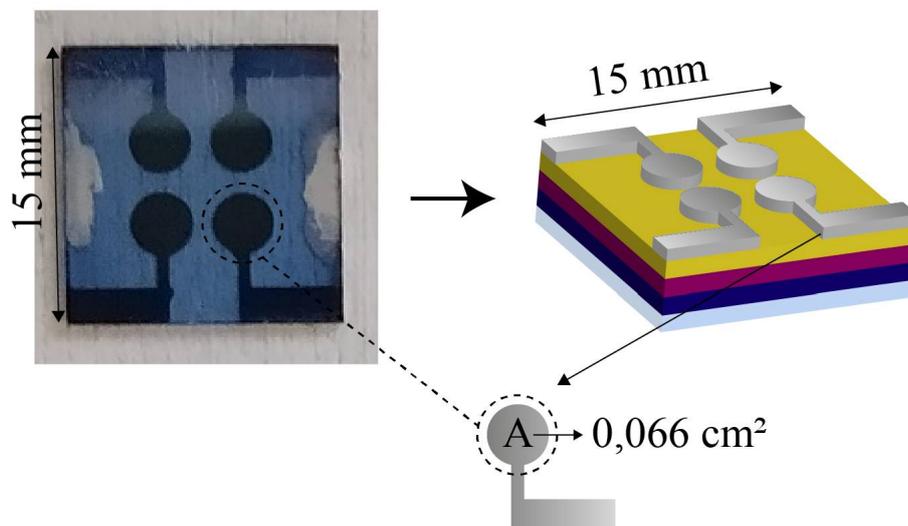


Figura 2.20: Imagem exemplificando uma célula solar real com indicativo de imagem de área ativa.

Esse método envolve a aplicação gradual de tensão à célula solar enquanto ela está exposta a uma fonte de luz constante. A medida da corrente resultante é registrada para cada valor de tensão aplicada. Normalmente, a curva J-V começa a partir de um valor de tensão elétrica negativa $V < 0$, aumentando em intervalos específicos.

Para realizar medidas de $J - V$ em células solares orgânicas, é necessário iluminar as amostras. No entanto, devido às variações do espectro solar ao longo do dia e em diferentes localizações geográficas, foram estabelecidos espectros de referência para fins de comparação de desempenho entre dispositivos fotovoltaicos [96].

Esses espectros de referência representam um espectro solar padrão que é utilizado como base para avaliar o desempenho de células solares em diferentes condições de iluminação.

Atualmente três modelos de espectros são relacionados com pesquisas de células solares. O espectro *AM0* é o padrão para aplicações espaciais, com irradiância de potência integrada de

1366,1 W/m^2 . Para o uso terrestre são definidos dois padrões, o espectro AM1.5 Global, que é utilizado em módulos de placa plana e possui irradiância de potência integrada de $1000 W/m^2$ ($100 mW/cm^2$). Por fim, o espectro AM1.5 Direct (+circumsolar) é destinado ao trabalho com concentradores solares, incluindo o feixe direto do sol e o componente *circumsolar* em um disco de 2,5 graus ao redor do sol. A intensidade de potência integrada do espectro direto+circumsolar é de $900 W/m^2$. O programa SMARTS (*Simple Model of the Atmospheric Radiative Transfer of Sunshine*) é utilizado para gerar os espectros padrão e também pode ser utilizado para gerar outros espectros conforme necessário, ver Figura 2.21. Esses espectros são importantes para estabelecer referências e padronizar a avaliação de células solares em diferentes condições de iluminação, impulsionando a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias fotovoltaicas [97, 98, 99].

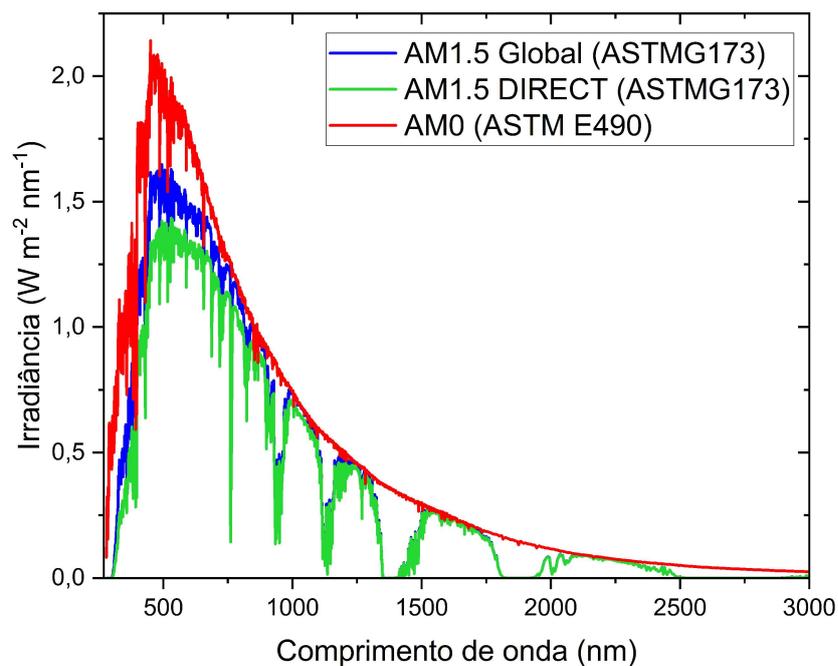


Figura 2.21: Representação dos espectros envolvidos nas pesquisas com células solares. Dados obtidos de [97].

Para caracterização elétrica das células solares, de modo geral, é necessário identificar ou calcular alguns fatores importantes além da eficiência do *PCE* do dispositivo. Apenas com a medida experimental da curva de $J - V$ é possível identificar a tensão elétrica em que a corrente da célula é anulada pela corrente de entrada, $I = 0$. Esse valor é chamado de tensão de circuito aberto (do inglês - *Open Circuit Voltage* - V_{oc}) e a corrente elétrica no momento em que a tensão elétrica passa pelo valor $V = 0$, chamada de corrente de curto circuito (do inglês - *short circuit current* - I_{sc}) que, quando dividida pela área ativa do material, dá origem a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}). Usando os valores das tabelas geradas pelo experimento, é possível calcular a curva de potência, e com isso, medir a potência máxima alcançada pelo dispositivo (P_{Max}). A representação de uma medida experimental expondo as grandezas citadas pode ser observada na Figura 2.22.

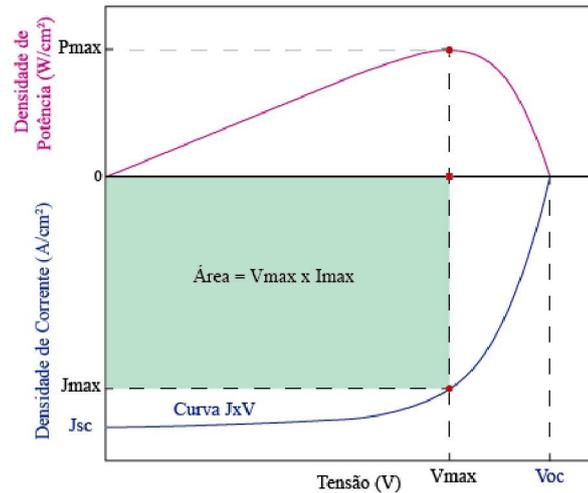


Figura 2.22: Representação de um gráfico da curva de JxV , gerada pela resposta de corrente para tensão aplicada e da curva de potência adquirida pelo produto JxV contra a tensão.

A corrente de curto-circuito (I_{sc}) e a tensão de circuito aberto (V_{oc}) são os valores máximos de seus respectivos intervalos, encontrados na caracterização de uma célula solar. No ponto em que ($I = I_{sc}$), $V = 0$, de forma análoga, quando ($V = V_{oc}$), ($I = 0$), logo, em ambos os pontos, a potência da célula solar é zero. O "fator de preenchimento", mais comumente conhecido pela abreviação "FF" (*Fill Factor*), é um parâmetro que, em conjunto com V_{oc} e I_{sc} , determina a potência máxima de uma célula solar. Associados à potência máxima da célula estão os valores que maximizam o produto IxV , denominados V_{max} e I_{max} , respectivamente. O FF é um parâmetro que determina a eficiência de uma célula solar na conversão de energia. Ele representa a proporção da potência máxima que pode ser obtida a partir da célula solar em relação ao produto $V_{oc} \times I_{sc}$, e pode ser calculado a partir da relação expressa na equação 2.12:

$$FF = \frac{I_{Max} \times V_{Max}}{I_{sc} \times V_{oc}}. \quad (2.12)$$

Em termos gráficos, o FF é representado pela área do maior retângulo que pode ser inscrito na curva $V_{oc} \times I_{sc}$ da célula solar. Quanto mais "quadrada" for a curva, maior será o valor do FF.

Conhecendo os parâmetros acima, podemos determinar o *PCE* do dispositivo, representado por η , pela equação 2.13

$$\eta = FF \frac{V_{oc} J_{sc}}{P_{in}}, \quad (2.13)$$

onde P_{in} é a potência da luz incidente no dispositivo.

Além da tensão, a corrente elétrica em uma célula solar é influenciada por outros fatores, como as resistências em série e em paralelo ou derivação (*shunt*). A resistência em série está associada à perda de corrente devido à resistência do material e aos contatos elétricos. Já a resistência de *shunt* é responsável por desviar parte da corrente para um caminho indesejado, reduzindo a eficiência da célula. Essas resistências são comumente representadas em um diagrama de circuito equivalente (DCE), mostrado na Figura 2.23, para entender como se é gerado o gráfico de JxV de um dispositivo fotovoltaico. Além disso, as resistências afetam diretamente o desempenho da célula solar e são consideradas na análise e no projeto desses dispositivos.

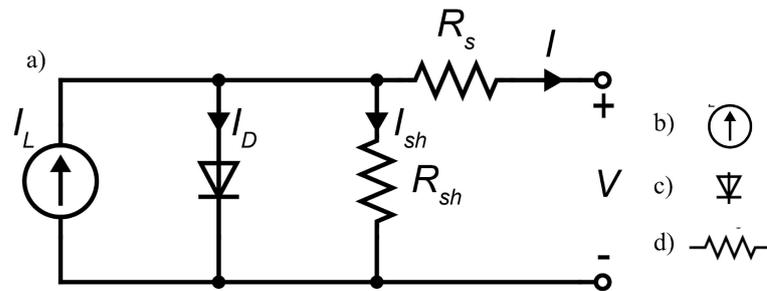


Figura 2.23: a) Representação de um circuito equivalente de um dispositivo fotovoltaico. Representação simbólica de b) fonte de corrente, c) diodo e d) resistência elétrica.

Para analisar os efeitos das resistências na eficiência do dispositivo fotovoltaico, utiliza-se de um diagrama de circuito equivalente (DCE). A corrente de saída de um dispositivo (I), que é mostrada no gráfico experimental de $I \times V$ é dada pela equação 2.14:

$$I = I_L - I_D - I_{SH}, \quad (2.14)$$

onde I_L é a corrente gerada pela absorção da luz, I_D representa a perda de corrente por efeitos de recombinação, e I_{sh} representa a perda de corrente devido às resistências do sistema. Sendo assim, I_{sh} é dada pela equação 2.15:

$$I_{SH} = \frac{V + IR_S}{R_{sh}}. \quad (2.15)$$

Com base nisso, as resistências em série, R_S e de *shunt*, R_{SH} são calculadas nos limites onde a corrente é nula ($I = 0 \rightarrow V = V_{oc}$) e onde a corrente é máxima ($I = I_{sc} \rightarrow V = 0$), respectivamente, pelas equações 2.16a e 2.16b:

$$R_S = \left(\frac{dI}{dV} \right)_{V=V_{oc}}^{-1}, \quad (a) \quad (2.16)$$

$$R_{SH} = \left(\frac{dI}{dV} \right)_{V=0}^{-1}. \quad (b)$$

A determinação experimental das resistências pode ser vista na Figura 2.24

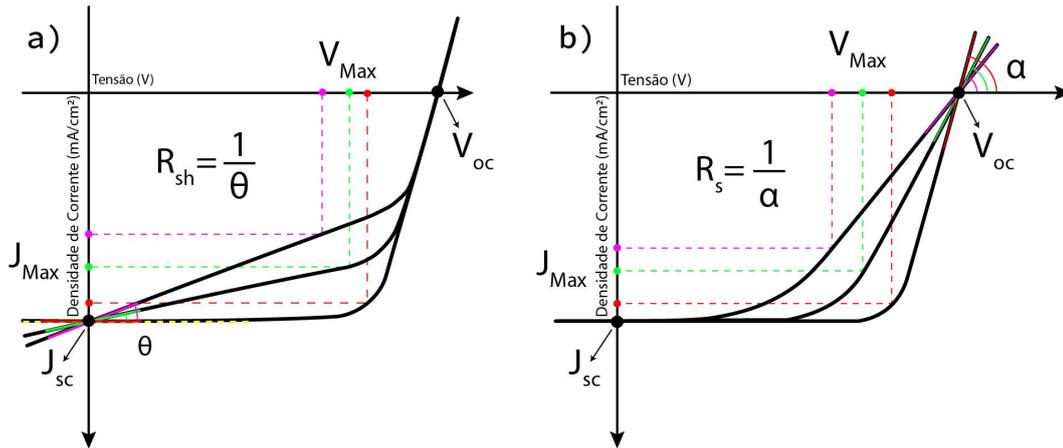


Figura 2.24: Representação do cálculo experimental da a) resistência de *shunt* e b) resistência em série (próprio autor).

Em um caso ideal, a resistência em série (R_S) seria igual a zero, e a resistência em *shunt* (R_{SH}) tenderia ao infinito, evitando perdas de potência por efeito Joule. No entanto, em dispositivos fotovoltaicos, especialmente aqueles que utilizam filmes finos de semicondutores orgânicos, esse efeito ideal não ocorre. Problemas estruturais durante a deposição do filme podem resultar na formação de regiões não preenchidas, conhecidas como *pinholes*, que podem induzir curtos-circuitos entre os eletrodos. Essas imperfeições contribuem para aumentar a resistência em série do dispositivo, reduzindo sua eficiência e comprometendo a coleta eficiente de carga elétrica [100].

Mobilidade de cargas

A mobilidade refere-se à capacidade dos portadores de carga, como elétrons e buracos, de se moverem através do material sob a influência de um campo elétrico. Entender esse fator é essencial no estudo para melhorar o PCE de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, visto que nesse tipo de materiais, a mobilidade de cargas é afetada por diversos efeitos intrínsecos. Um dos principais efeitos é a desordem natural presente nos materiais orgânicos devido a sua natureza amorfa, ou seja, não apresenta uma estrutura cristalina regular. Isso leva a uma distribuição desordenada de caminhos de transporte para as cargas, resultando em obstáculos e armadilhas que podem reduzir a mobilidade efetiva [28].

De acordo com a lei de Ohm, a relação entre a densidade de corrente elétrica e o campo elétrico em um condutor metálico é linear. No entanto, em determinados semicondutores, essa relação não é linear devido à interação das cargas com o campo elétrico presente no sistema. Essa interação causa um movimento direcional nas partículas, resultando em uma velocidade média conhecida como velocidade de deriva ou velocidade de drift (v). Essa velocidade de deriva é determinada pela mobilidade das cargas (μ) e pelo campo elétrico aplicado (E), conforme descrito pela equação 2.17.

$$v = \mu E. \quad (2.17)$$

A densidade de corrente elétrica em um semicondutor é a soma das densidades de corrente de elétrons (J_e) e buracos (J_h). A mobilidade de carga afeta diretamente a densidade de corrente, ou seja, quanto maior a mobilidade, maior será a densidade de corrente. Essa relação é fundamental para entender o comportamento da corrente em semicondutores.

Dentro de um semicondutor, a densidade de corrente limitada pela carga espacial, também conhecida como densidade de corrente SCLC (*Space-charge limited current*), é descrita pela equação de Mott-Gurney, apresentada na equação 2.18. Essa equação relaciona a densidade de corrente com a mobilidade, a espessura da camada ativa e as constantes dielétricas do material. Ela é amplamente utilizada para descrever o comportamento da corrente em dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \frac{\epsilon_{\gamma} \epsilon_0}{L^3} \mu V^2, \quad (2.18)$$

nessa equação, ϵ_0 representa a permissividade do vácuo ($8,8542 \times 10^{-12}$ F/m), enquanto ϵ_{γ} é a constante dielétrica da camada ativa, geralmente variando entre 2 e 4. Neste trabalho o valor assumido será de 3 para ϵ_{γ} . Por fim, L representa a espessura da camada ativa.

Para determinar se a mobilidade calculada é de elétrons ou buracos, são fabricados dispositivos específicos para facilitar o transporte de um único tipo de carga. Os dispositivos de apenas elétrons são projetados com camadas auxiliares de transporte de elétrons (ETL) sob e sobre a camada ativa, enquanto os dispositivos de apenas buracos possuem camadas auxiliares de transporte de buracos (HTL) na mesma configuração. Esses dispositivos específicos, chamados de "dispositivos de apenas elétrons" ou "dispositivos de apenas buracos", são utilizados para determinar e caracterizar a mobilidade das cargas em células solares orgânicas.

Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica de um filme formado por materiais que compõe a camada ativa pode ser medida quando este é depositado entre dois eletrodos, cuja a distância entre os eletrodos e a espessura do filme são conhecida, como pode ser observado na Figura 2.25.

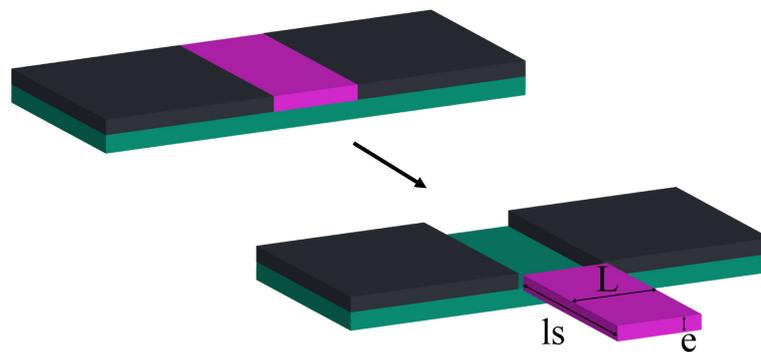


Figura 2.25: Representação do filme preparado para medidas de resistência elétrica. Com e sendo a espessura do filme polimérico a ser medido, L o comprimento da fenda entre os eletrodos, e ls sendo a largura do substrato. (Próprio autor).

A condutividade elétrica pode ser calculada a partir da equação 2.19:

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{L}{A}, \quad (2.19)$$

onde L é a largura da fenda e A é a área pela qual transitam os elétrons, representada na Figura 2.25 por $A = ls \times e$, (largura do substrato (ls) e a espessura do filme(e)). R é a resistência elétrica que pode ser calculada pela curva $I \times V$ pela expressão 2.20

$$V = R \times I + V_{oc}, \quad (2.20)$$

onde V é a tensão elétrica, R a resistência, I corrente e V_{oc} é a tensão de circuito aberto [101].

As medidas de condutividade dos filmes podem, por si só, ser de grande importância para o estudo das propriedades elétricas do filme mas também podem ser usadas como medidas complementares para as medidas de SCLC.

Eficiência Quântica Externa

A eficiência quântica externa (EQE) é uma medida que relaciona a energia dos fótons incidentes na amostra com a energia elétrica gerada pelo dispositivo. Matematicamente, a EQE é definida pela equação 2.21, onde N_F representa o número de fótons incidentes na amostra e N_q é o número de elétrons extraídos.

$$EQE(\lambda) = \frac{N_q}{N_F}. \quad (2.21)$$

Tendo ainda que $N_F = I_\lambda \lambda / hc$ e $N_q = J_{sc} / q$, com I_λ sendo a corrente gerada para cada comprimento de onda, essa relação pode ser expressa de forma mais detalhada na equação 2.22.

$$EQE(\lambda) = \frac{J_{sc}}{q} \times \frac{hc}{I_\lambda \lambda}, \quad (2.22)$$

onde J_{sc} é a densidade de corrente de curto-circuito, q é a carga do elétron, h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz.

É importante notar que a EQE não pode atingir 100% devido a perdas no processo de geração da fotocorrente, desde a absorção da energia do fóton, recombinação de éxcitons e até a não coleta de cargas pelos eletrodos. Além disso, alguns fótons podem ser absorvidos pelos eletrodos antes de alcançar a camada ativa. Esses fatores limitam a eficiência máxima do dispositivo.

2.5 Estabilidade e tempo de vida dos orgânicos fotovoltaicos

Os polímeros orgânicos conjugados têm sido amplamente estudados como materiais promissores para células solares orgânicas devido ao seu baixo custo, peso leve e processabilidade da solução [102, 103]. No entanto, a estabilidade e o tempo de vida desses dispositivos ainda requerem mais estudos [104, 105, 106].

Métodos de encapsulamento têm se mostrado promissores para proteger a camada ativa dos agentes de degradação, como água e oxigênio [107, 108]. No entanto, a infiltração dessas moléculas na camada ativa continua sendo um problema persistente. Pesquisadores exploram medidas adicionais para aumentar a proteção interna contra esses agentes [102]. A identificação dos mecanismos de degradação e dos fatores críticos que afetam a vida útil dos dispositivos orgânicos é fundamental para o desenvolvimento de dispositivos mais estáveis [109, 110, 111, 112]. Por meio de testes de envelhecimento acelerado, estudos da cinética

de degradação e técnicas de caracterização abrangentes, os pesquisadores obtêm informações valiosas sobre as vias de degradação e podem desenvolver estratégias eficazes de mitigação.

A degradação química de compostos orgânicos sob luz, especialmente na presença de água e oxigênio, é um problema comum em células solares orgânicas baseadas em filmes finos [113]. A exposição prolongada à luz solar e às variações de temperatura durante a operação ao ar livre pode levar à evolução da morfologia dos filmes finos por meio de cristalização e/ou segregação de fases.

A foto-oxidação é um dos principais mecanismos de degradação que afetam a vida útil e a estabilidade dos polímeros orgânicos em células solares. Esse processo ocorre quando o polímero absorve luz e reage com o oxigênio, resultando na formação de radicais livres e outras espécies reativas [114, 18, 22]. Essa reação de foto-oxidação pode levar à diminuição da eficiência das células solares. Para abordar esse problema, pesquisadores têm desenvolvido estratégias para melhorar a estabilidade dos polímeros orgânicos, como o uso de estabilizadores e a modificação da estrutura do polímero, além do uso de aditivos [115, 116, 117].

A interação entre a luz e a matéria, especialmente na presença de oxigênio, água e radiação ultravioleta, pode levar a reações que afetam a estrutura e as propriedades dos materiais orgânicos. Por exemplo, a reação de Norrish, ilustrada na Figura 2.26, ocorre quando a radiação UV quebra as ligações pi mais expostas nas moléculas, facilitando a entrada do oxigênio na cadeia e resultando na quebra da conjugação e na redução no comprimento do polímero [118], [119], [56].

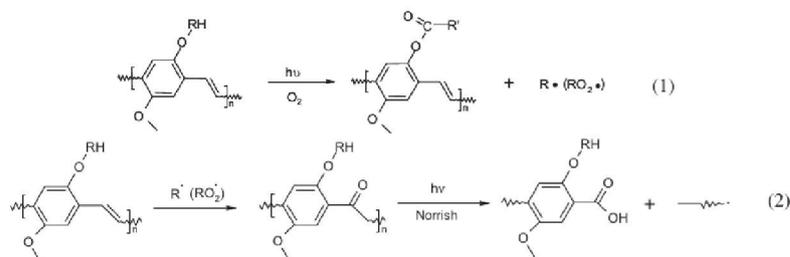


Figura 2.26: Esquema representativo da reação de Norrish e Oxidação [118].

As reações de oxidação envolvem a transferência de elétrons entre moléculas, resultando na formação de espécies reativas, como radicais livres e peróxidos. Essas espécies reativas podem atacar as cadeias poliméricas nos dispositivos orgânicos de filmes finos, causando a quebra das cadeias do polímero e diminuição da absorção de luz, resultando em menor geração de éxciton [120, 121, 122, 123]. A exposição prolongada a agentes oxidantes, como oxigênio, umidade e radiação ultravioleta, pode levar à degradação dos materiais orgânicos, resultando em perda de eficiência e redução na vida útil dos dispositivos. Além disso, a escolha de materiais poliméricos mais estáveis e a otimização das condições de processamento também desempenham um papel importante na melhoria da resistência à oxidação desses dispositivos.

Com o objetivo de permitir a comparação entre laboratórios que trabalham para aumentar a eficiência e a vida útil, foi publicado um artigo por vários pesquisadores na área, propondo condições padronizadas de medição [20]. Essas diretrizes foram estabelecidas durante as primeiras três reuniões do ISOS: ISOS-1 em 2008 (Denver, EUA), ISOS-2 em 2009 (Amsterdã, Holanda) e ISOS-3 em 2010 (Roskilde, Dinamarca).

Para garantir a participação de todos os laboratórios nas comparações dos testes, são recomendados três níveis de procedimentos para cada tipo de regime de teste: Básico (Nível 1), Intermediário (Nível 2) e Avançado (Nível 3), sendo o último o mais sofisticado e preciso. Essa

abordagem padronizada permite que os laboratórios comparem seus resultados de forma genérica, promovendo um ambiente colaborativo e auxiliando no avanço da pesquisa nesse campo.

2.5.1 Consequências nos parâmetros do dispositivo fotovoltaico

As consequências dos efeitos de degradação descritos afetam toda a estrutura do dispositivo fotovoltaico. A eficiência das células solares orgânicas é quantificada pela eficiência de conversão de energia (PCE), conforme mostra a equação 2.13.

O fator de preenchimento (FF) é afetado pela degradação dos materiais da camada ativa ou das camadas interfaciais, resultando em uma diminuição do FF . Isso pode ser causado pela redução da mobilidade dos portadores de carga, aumento das densidades de armadilhas ou alterações na morfologia da camada ativa [100, 124].

A tensão de circuito aberto (V_{oc}) também é afetada pela degradação da camada ativa ou das camadas de transporte de carga, resultando em uma diminuição de V_{oc} . Isso pode ser atribuído a mudanças nos níveis de energia dos materiais ou aumento das perdas de recombinação [125, 126].

A densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) pode ser reduzida devido à degradação dos materiais da camada ativa. Isso pode ocorrer devido à diminuição do coeficiente de absorção, do comprimento de difusão do éxciton ou da mobilidade do transportador ou pelo aumento da resistência em série do material [127].

2.6 Aditivos na Camada ativa de OPVs

Comumente, os orgânicos fotovoltaicos da terceira geração (OPVs) possuem uma camada ativa composta por um material doador de elétrons (aceitador de buracos) e um material aceitador de elétrons. Em alguns casos, um terceiro elemento, geralmente também um aceitador de elétrons, é adicionado à camada ativa para suavizar a diferença do efeito cascata, isto é, diminuir a diferença de energia entre os níveis de energia dos materiais envolvidos no dispositivo. Essa configuração é conhecida como blenda ternária [128, 22].

Como alternativa às tentativas de melhorar os parâmetros dos OPVs, tem-se aplicado o método de adicionar um elemento extra à camada ativa, que não participa diretamente da geração de fotocorrente, mas busca melhorar algum aspecto da célula, como aumentar a absorção, a condutividade ou até mesmo retardar a deterioração da célula, aumentando assim seu tempo de vida e estabilidade [129, 130, 116].

A adição de materiais na camada ativa de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs), que não participam diretamente da geração de fotocorrente, como blendas ternárias, pode desempenhar um papel crucial na melhoria da eficiência e no aumento do tempo de vida desses dispositivos.

Dentre os materiais utilizados na literatura e neste trabalho, incluem-se o Óxido de Grafeno (GO) e o Tris(pentafluorofenil)borano (BCF), representados na Figura 2.27, que podem ser usados em outras camadas dos OPVs, mas foram aplicados separadamente na camada ativa [131, 132].

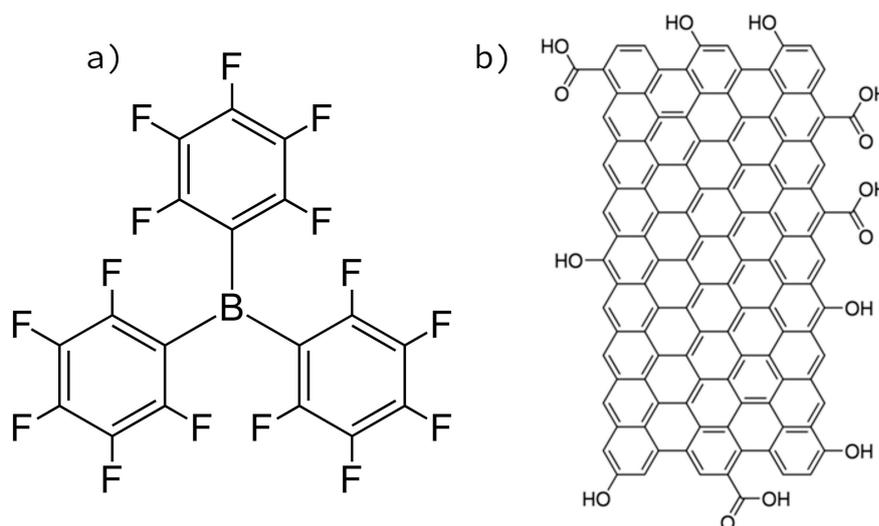


Figura 2.27: Representação das moléculas de a) BCF e b)GO.

O GO tem sido estudado como um aditivo benéfico para OPVs em diferentes camadas. Devido às suas propriedades únicas, alta transparência e excelente estabilidade química, o GO pode funcionar como uma barreira efetiva contra a penetração de moléculas de água e oxigênio, protegendo a camada ativa contra a degradação e aumentando o tempo de vida do dispositivo. Estudos também mostraram que a presença do GO pode melhorar a uniformidade da distribuição de carga, reduzir a recombinação de portadores e melhorar a resposta espectral em uma ampla faixa de comprimentos de onda, resultando em um aumento geral na eficiência do dispositivo [133, 134, 135].

Outro aditivo que tem mostrado benefícios na camada ativa dos OPVs é o BCF, recentemente muito aplicado em fotovoltaicos de perovskita. O BCF é tipicamente um ácido de Lewis, com uma alta estabilidade térmica e à relativa inércia das ligações $B - C$, isto é, de acordo com o modo vibracional da ligação [136]. No entanto, foi mostrado que o BCF pode interagir com moléculas de água se mostrando um ácido de Bronsted [137]. Além disso, atua como um dopante p na camada ativa. Isso pode resultar em uma melhoria significativa na eficiência de conversão de energia do dispositivo. Além disso, o BCF pode ser utilizado tanto na camada ativa quanto na camada auxiliar de coleta de buracos, otimizando ainda mais o desempenho do dispositivo. Estudos têm mostrado que a incorporação de BCF pode melhorar a morfologia e a resposta espectral, reduzir a recombinação de portadores, levando a um aumento geral na eficiência útil dos OPVs [132, 138, 139].

A inserção desses materiais na camada ativa vem ganhando popularidade, principalmente devido ao melhor conhecimento e evolução das técnicas utilizadas na fabricação dos dispositivos, desde a preparação das soluções até o depósito dos filmes. No entanto, é necessário um estudo preliminar para determinar a proporção ideal desses materiais, pois uma quantidade excessiva pode comprometer, em vez de melhorar, as funcionalidades dos dispositivos. Essa otimização da proporção dos materiais nos dispositivos fabricados neste trabalho será discutida posteriormente.

Capítulo 3

Procedimentos Experimentais e Metodologia

Este estudo tem como objetivo analisar e compreender o comportamento da camada ativa em dispositivos fotovoltaicos mediante a introdução de aditivos. O foco é investigar as modificações nas propriedades dos dispositivos antes e depois da adição de um terceiro elemento na camada ativa que não participa ativamente da geração de foto-corrente para determinar como o terceiro elemento atuou na preservação da camada ativa da célula. Assim, foram conduzidos experimentos para comparar as medidas obtidas nas diferentes etapas, abrangendo aspectos como eficiência energética, estabilidade, desempenho elétrico e características ópticas.

Através da análise comparativa pré e pós introdução dos aditivos, busca-se obter um entendimento mais aprofundado do comportamento da camada ativa e suas interações com os aditivos, com o propósito de desenvolver estratégias para aprimorar a estabilidade dos dispositivos fotovoltaicos.

3.1 Fabricação das amostras

De forma geral, os materiais de interesse para este estudo são fornecidos em forma de pó, e a composição experimental desse trabalho é dividida em três etapas principais. A primeira etapa consiste no cálculo das proporções para a mistura dos materiais em um solvente. Em seguida, ocorre a solubilização do material, que envolve o processo de agitação, deposição e fabricação dos filmes de camada ativa ou dos dispositivos orgânicos fotovoltaicos. Por fim, são realizadas medidas de caracterização, incluindo a exposição dos filmes ou dispositivos a um ambiente construído para acelerar o processo de envelhecimento.

Os experimentos foram conduzidos em dois conjuntos de amostras: a camada ativa composta pelo P3HT:PCBM com adição de óxido de grafeno, e a camada ativa composta pelo PM6:Y6 com adição de Tris(pentafluorophenyl)borane.

3.1.1 Fabricação dos filmes de P3HT:PCBM e a adição do Óxido de grafeno.

Para a fabricação dos filmes, foram utilizados os materiais poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), representado na Figura 3.1, comprado com a Reike Metals, [6,6]-fenil C61 ácido butírico éster metílico (PCBM) da Solenne BV e Óxido de Grafeno (GO) da Abalonyx. Os solventes empregados foram 2-diclorobenzeno (O-DCB) e 2-Metilanizol (O-MA) (Merk).

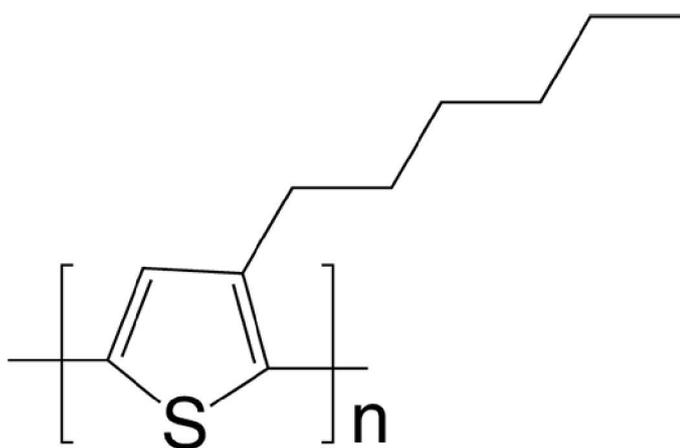


Figura 3.1: Estrutura química de um mero de P3HT.

O GO foi solubilizado nos mesmos solventes com uma concentração de 0,8 mg/ml e passou por um processo de ultrassom de 4 horas. O cálculo da concentração de GO foi baseado apenas na massa de P3HT e não na massa da blenda. A escolha da proporção de GO inserida na blenda foi baseada no trabalho [140]. Os filmes foram fabricados de forma a compor quatro grupos distintos, conforme apresentado na Tabela 3.1:

Tabela 3.1: Dados dos grupos dos filmes de P3HT:PCBM.

Grupo	Solvente	Aditivo de GO
1	O-DCB	-
2	O-DCB	3%
3	O-MA	-
4	O-MA	3%
5	Nanopartículas*	-
6	Nanopartículas	3%

*Nanopartículas suspensas em solução aquosa

As soluções contendo P3HT:PCBM foram preparadas com uma proporção de 1:1 e uma concentração total de 25 mg/ml, conforme mencionado em [43]. Essas soluções foram agitadas sob aquecimento a 45°C por um período de 12 horas antes da fabricação dos filmes. Os filmes foram fabricados sobre lâminas de quartzo.

Todos os substratos utilizados nessa etapa passaram por um rigoroso processo de limpeza utilizando a solução TL1. Além disso, foram submetidos a banhos de ultrassom em água destilada, seguidos de acetona, etanol e isopropanol. Após essa etapa, os substratos foram enxaguados novamente com água destilada. Por fim, todos os filmes foram submetidos a um aquecimento a 100°C por 15 minutos para secagem.

Para a realização de medidas de resistência elétrica em filmes, a deposição foi realizada de maneira ligeiramente diferente. Antes da aplicação por *spin coating*, uma fina camada de alumínio foi depositada sobre o substrato por evaporação, com uma separação bem no centro do substrato com uma medida aproximada de 100 μm , conforme observado na Figura 3.2.

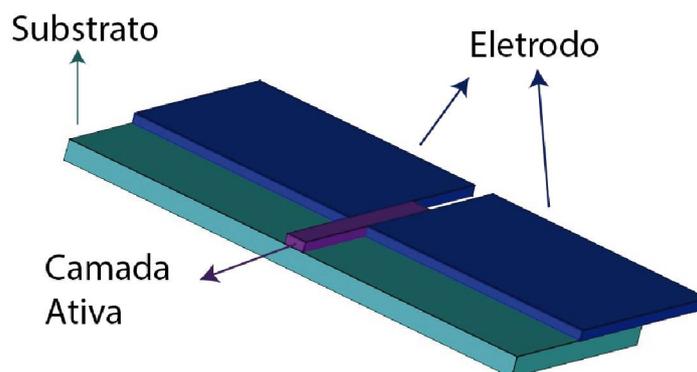


Figura 3.2: Representação de um filme produzido para medidas elétricas. Imagem produzida pelo próprio autor.

Preparação das nanopartículas de P3HT e da blenda de P3HT:PCBM

Como uma alternativa à solubilização em solventes orgânicos, a produção de nanopartículas do polímero P3HT permite o uso de água como meio de dispersão, em vez de solubilização, para obter uma deposição homogênea sobre substratos [141, 142].

Para a síntese das nanopartículas de P3HT, o polímero foi dissolvido em 1 ml de clorofórmio. Em outro recipiente, foi preparada uma mistura de 4 ml de água e uma quantidade de surfactante (Dodecil sulfato de sódio - SDS), na proporção de 3 mg de P3HT para 1,5 mg de SDS. A solução de P3HT no solvente orgânico foi então misturada com a solução aquosa contendo surfactante, e a mistura foi submetida à agitação magnética por 15 minutos.

O surfactante atua como uma membrana envolvendo o polímero, e a agitação magnética gera as primeiras partículas de P3HT, que assumem a forma de esferas. No entanto, essas esferas são maiores do que as desejadas para a produção dos filmes.

Após a agitação magnética, as esferas de P3HT formadas são submetidas a um processo de ultrassom em um aparelho específico (Marca Cole Parmer, Modelo cp 5050, 20KHz e 50W, localizado no laboratório de química do grupo GQM). Esse processo de ultrassonicação quebra as esferas maiores, resultando em partículas menores, que são as nanopartículas utilizadas [43].

Por fim, a solução obtida é aquecida em um prato quente para promover a evaporação do solvente, e um processo de diálise é realizado para remover o excesso de surfactante. Essa técnica permite a obtenção de nanopartículas com diâmetros entre 30 nm e 70 nm.[143].

A deposição dos filmes de nanopartículas ocorreu por meio da técnica de *Drop casting*. A escolha dessa técnica de deposição para as nanopartículas foi devido à dificuldade de produzir filmes regulares ou homogêneos por meio da técnica de *Spin coating*, que foi utilizada para a deposição dos outros filmes.

3.1.2 Fabricação dos filmes e dispositivos fotovoltaicos orgânicos de PM6:Y6 e a adição de Tris(pentafluorophenyl)borane

Nesta etapa foram fabricados não somente os filmes mas também os dispositivos fotovoltaicos (OPV) para o estudo ótico e elétrico, envolvendo os materiais *Poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)-3-fluoro)tiofen-2-il)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofeno)) - alt-(5,5-(1',3'-di-2-tienil-5',7'-bis(2-ethylhexil)benzo[1',2'-c:4',5'-*

c']ditiofeno-4,8-diona)] (PM6), representado na Figura 3.3, adquirido da Brilliant Matters, (2,20-((2Z,20Z)-((12,13-bis(2-ethylhexyl)-3,9-diundecil-12,13-diidro-[1,2,5]tiadiazolo-[3,4-*e*]tieno[2'',3'' : 4',5']tieno[2'',3'' : 4,5]pirrolo[3,2-*g*]-tieno[2'',3'' : 4,5]tieno[3,2-*b*]indol-2,10-diil)bis(metanilideno))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-diidro-1*H*-indeno-2,1-diilideno))dimalononitrilo (Y6) [informações de aquisição], e *Tris*(pentafluorofenil)borano (BCF), também adquirido da Brilliant Matters. Além dos solventes Clorobenzeno (CB) e do cloronaftaleno (CN).

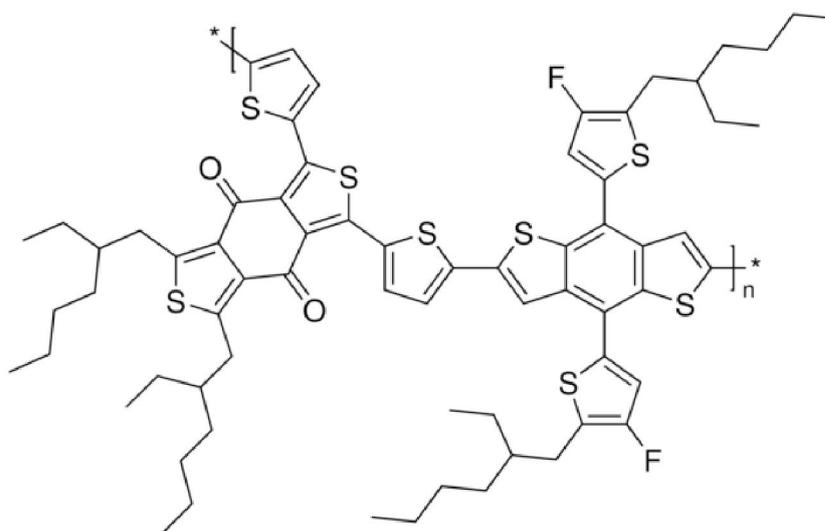


Figura 3.3: Estrutura química de um mero do PM6.

A introdução do BCF tem como objetivo aumentar o tempo de vida dos dispositivos, sem alterar a eficiência inicial dos mesmos, como será discutido no capítulo seguinte. Com isso, era necessário uma proporção que mantivesse a eficiência do dispositivo sem adição de BCF, porém, mudar a resposta do tempo de vida. Para determinar a proporção ótima, foi realizado um estudo com as seguintes proporções de BCF, calculadas com base na massa do PM6: 1%, 2%, 3%, 5% e 10%. Após análise, a proporção ideal foi de 2%. Nesta etapa, foram desenvolvidos filmes finos, dispositivos fotovoltaicos regulares (OPV), dispositivos apenas com elétrons (OED - *Only Electrons Devices*) e dispositivos apenas com buracos (OHD - *Only Hole Devices*). A fabricação foi dividida em oito grupos distintos, conforme apresentado na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Dados dos grupos dos filmes de PM6:Y6

Grupo	Fabricação	Aditivo de BCF	Tipo
1	OPV	-	Regular
2	OPV	2%	Regular
3	OPV	-	OED
4	OPV	2%	OED
5	OPV	-	OHD
6	OPV	2%	OHD
7	Filme Fino	-	-
8	Filme Fino	2%	-

Os substratos de vidro e ITO obtidos da Kintec foram minuciosamente limpos. Cada substrato foi inicialmente ultrasonificado por 15 minutos em detergente Extran utilizando

ultrassom. Após essa etapa, os substratos passaram por um enxágue completo com água deionizada enquanto eram ultrasonificados por mais 15 minutos. O mesmo processo de sonicação foi repetido utilizando acetona e, finalmente, álcool isopropílico (IPA). Após a conclusão dessas etapas de limpeza, os filmes foram cuidadosamente secados por meio de jato de N_2 . Para a preparação dos filmes, soluções de blendas foram preparadas com uma proporção de PM6:Y6 de 1 : 1.2 para os dispositivos puros e PM6:Y6 na proporção de 1:1.2 com a adição de 2% em massa do material BCF. A mesma solução foi utilizada para todos os dispositivos ou filmes envolvidos neste experimento. Na tabela 3.3 é possível observar a arquitetura para cada tipo de dispositivo fabricado.

Tabela 3.3: Arquitetura dos dispositivos de PM6:Y6.

Tipo	Arquitetura
Regular	<i>ITO/ZnO(SigmaAldrich)/CamadaAtiva/MoO₃/Ag</i>
Apenas Elétrons	<i>ITO/ZnO(SigmaAldrich)/CamadaAtiva/ZnO(Avantama)/Ag</i>
Apenas Buracos	<i>ITO/PEDOT : PSS/CamadaAtiva/MoO₃/Ag</i>

Os filmes de *ZnO* tiveram o papel de camada de transporte de elétrons (ETL), e os filmes de *MoO₃* e *PEDOT : PSS* tiveram o papel de camada de transporte de buracos (HTL). Exceto pelo *MoO₃* e prata, que foram depositados por evaporação com uma espessura de camada de 10 nm e 100 nm, respectivamente, todos os outros materiais foram depositados por *Spin Coating*. O *ZnO* foi depositado a uma velocidade de rotação de 3000 rpm por um período de 60 s, e essa configuração se aplica a ambos os filmes de *ZnO*. Para o *ZnO* depositado sobre o ITO, ele foi submetido a um processo de aquecimento a 130°C por 10 minutos. A camada ativa foi depositada a uma velocidade de 3500 rpm por um período de 30 segundos, seguido de cura a 100°C por 10 minutos. O *PEDOT:PSS* foi depositado com uma rotação de 4000 rpm por um período de 40 s, e o filme foi então aquecidos a 130°C por 20 minutos.

Na Figura 3.4 é possível observar os diagramas de níveis de energia dos dispositivos mostrados na tabela 3.3.

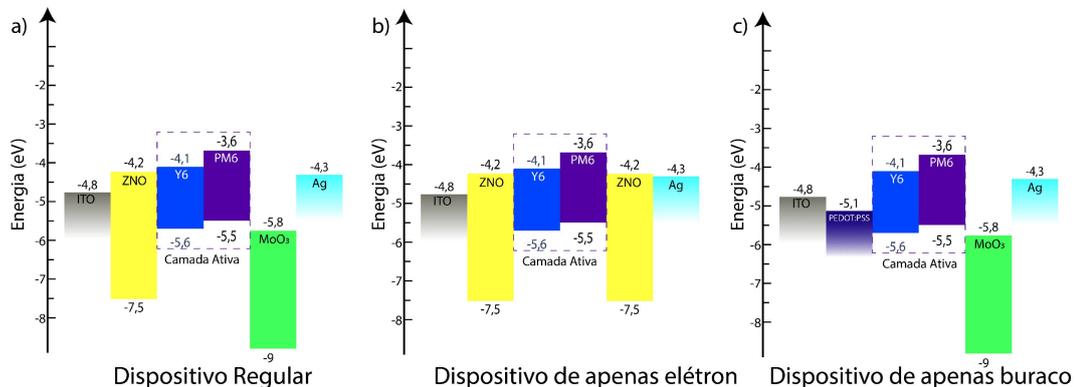


Figura 3.4: Diagrama de níveis de energias do a) dispositivo fotovoltaico regular, b) dispositivos de apenas elétrons e c) dispositivo de apenas buracos [144].

Para o estudo da blenda PM6:Y6, a maioria dos processos de fabricação ocorreu em ambiente inerte, dentro de uma câmara de luvas (glovebox) preenchida com gás nitrogênio (N_2). No entanto, em relação a alguns dispositivos destinados à medição da mobilidade de carga, alguns deles foram fabricados em ambiente não inerte. Essa abordagem foi adotada para investigar como a interação desses dispositivos com os gases atmosféricos presentes no laboratório poderia interferir nos resultados iniciais das medições.

As medidas foram realizadas em dois protocolos diferentes. Para os dispositivos fotovoltaicos fabricados para testes de degradação, inicialmente eles foram submetidos a medidas de $J - V$ utilizando um simulador solar Enlitech, modelo SS-X50, em um ambiente inerte. Isso permitiu avaliar o desempenho inicial desses dispositivos em condições controladas. Após essa etapa inicial, os dispositivos regulares foram transferidos para um simulador solar *PV infinity*, modelo ISOSun. Nesse simulador, os dispositivos foram expostos a iluminação contínua equivalente a 1 sol, com proteção UV, e medidas de $J - V$ foram realizadas a cada 45 minutos. Essa sequência de medidas permitiu monitorar o comportamento e o desempenho dos dispositivos ao longo do tempo, enquanto estavam sujeitos à exposição solar simulada, com temperatura a baixo de 30°C e umidade relativa abaixo de 10%.

Todos os outros filmes finos e dispositivos passaram por um protocolo ligeiramente diferente. Logo após a fabricação, esses filmes e dispositivos foram submetidos a medidas iniciais para caracterização e avaliação do desempenho. Diversas medidas foram realizadas e serão apresentadas em seguida. Posteriormente, esses filmes e dispositivos foram levados para um ambiente de degradação forçada, onde foram expostos a condições específicas que aceleraram o processo de degradação. Após o período de degradação outra medida era realizada para estudar como a resposta do filme ou do dispositivo mudou em relação a medida inicial.

Para alguns experimentos, esse protocolo pós-fabricação foi repetido com o objetivo de estudar os efeitos da exposição prolongada ao ambiente de degradação em diferentes intervalos de tempo. Isso possibilitou uma análise mais detalhada do comportamento dos filmes e dispositivos ao longo do tempo de degradação e sua relação com as condições ambientais.

Condições da câmara de degradação

Todos os filmes foram submetidos a condições específicas para a aceleração do processo de envelhecimento baseado nos padrões estipulados no trabalho [21].

Os filmes compostos pela blenda P3HT:PCBM foram submetidos ao padrão de ID ISOS-L-2. Já os filmes e dispositivos de camada ativa compostos pela blenda PM6:Y6 foram submetidos ao padrão de ID ISOS-L-1, mostrados na tabela 3.4 [20].

Tabela 3.4: Caracterização dos testes de luz sob diferentes condições.

ID do Teste	Fonte de Luz	Temperatura	U.R*	Amb.	Caracterização	Carga
ISOS-L-1	Sim. Solar	Sala (23±4°C)	Amb.	Apenas luz	Sim. Solar	MPP ou OC
ISOS-L-2	Sim. Solar	65, 85°C	Amb.	Luz e temp.	Sim. Solar	MPP ou OC

*Umidade relativa

3.2 Experimentos de Medidas ópticas

Espectroscopia de Absorção em UV-VIS

Nas medidas de espectroscopia de UV-VIS, um feixe de radiação incidente é direcionado para a amostra em estudo. Parte desse feixe é absorvida pela amostra, enquanto outra parte é transmitida ou refletida. O feixe que atravessa a amostra é então direcionado para um detector.

No software do equipamento de espectroscopia, é realizada uma diferença matemática entre a intensidade do feixe emitido inicialmente e a intensidade do feixe recebido após interagir com a amostra, desconsiderando feixes refletidos. Essa diferença é usada para calcular a absorvância ou transmitância da amostra em diferentes comprimentos de onda.

O caminho óptico do equipamento pode ser simplificado em um diagrama, como mostrado na figura 3.5. Esse diagrama ilustra a trajetória do feixe de radiação desde a fonte de luz até o detector, passando pela amostra em estudo. Ele fornece uma representação gráfica do processo de interação entre a radiação e a amostra durante a espectroscopia UV-VIS.

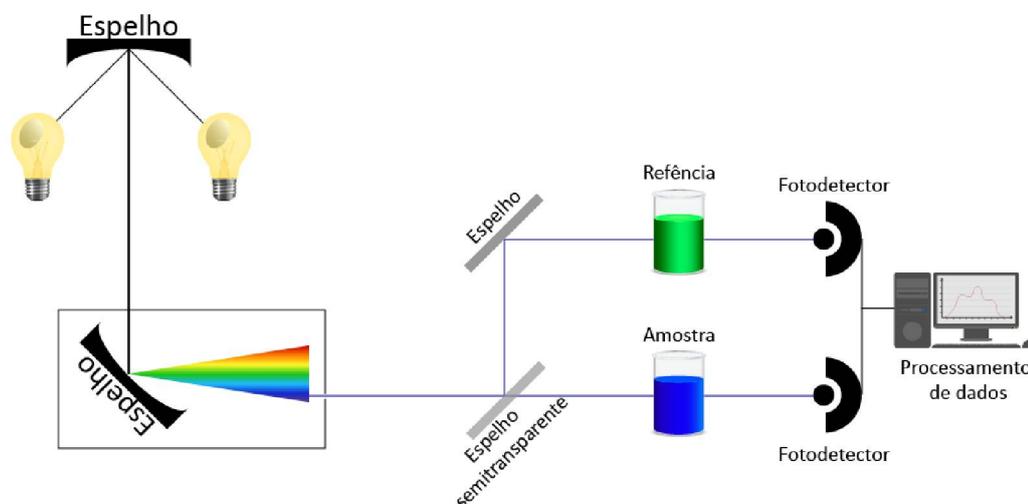


Figura 3.5: Representação do dispositivo de absorção em UV-VIS (Figura adaptada de [145]).

As medidas de absorção foram realizadas em dois espectrômetros diferentes. Para os filmes P3HT:PCBM, as medidas foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-Vis NIR2401, localizado no laboratório de química de materiais (GQM) do departamento de Química da UFPR. Esse espectrômetro tem um intervalo de trabalho de 200 nm a 900 nm e é capaz de medir a absorção da amostra nesse intervalo. Já para os filmes de PM6:Y6, as medidas de absorção foram feitas utilizando um espectrômetro Shimadzu UV-VIS, modelo UV-27000, Localizado no laboratório do CAPE (*Center for Applied Physics and Electronics*), na Universidade do Sul da Dinamarca, em Sønderborg, Dinamarca. Esse equipamento é capaz de medir a absorção da amostra de 300 nm a 850 nm.

Espectroscopia de Fotoluminescência

A espectroscopia funciona com base no princípio de incidência da radiação na amostra, o que causa a excitação em um comprimento de onda específico, geralmente próximo ao pico de absorção da amostra. Espera-se então que a amostra reemitirá a radiação absorvida com uma energia menor, resultando em um comprimento de onda maior. Esse processo é conhecido como emissão ou fluorescência. A diferença de comprimento de onda de absorvância com a de emissão é chamada de desvio de Stokes [146].

Na figura 3.6, é possível observar o caminho percorrido pela luz desde a fonte de radiação até alcançar a amostra. Após interagir com a amostra, o feixe emitido é direcionado ao detector, que registra a intensidade da radiação. Essa diferença de intensidade entre o feixe incidente e o feixe emitido é então analisada matematicamente pelo software do equipamento, permitindo obter informações sobre a absorção e emissão da amostra em diferentes comprimentos de onda.

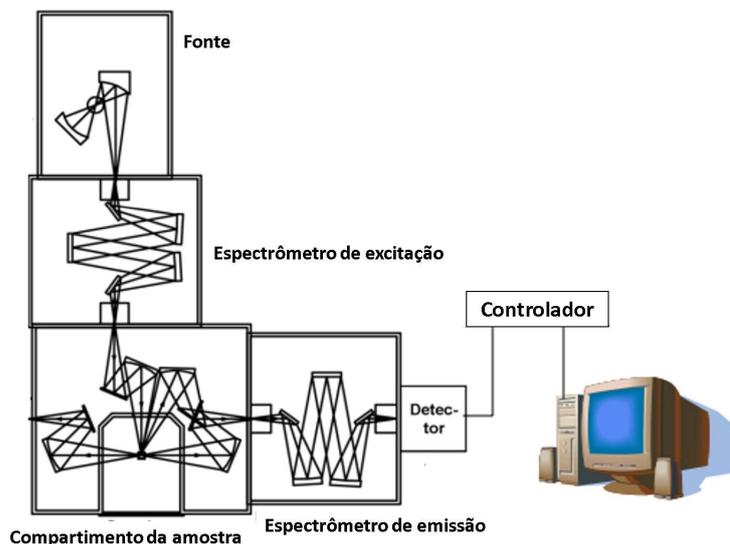


Figura 3.6: Ilustração do caminho óptico no interior do equipamento de fotoluminescência. FONTE: Horiba, inc.

O equipamento utilizado para realizar as medidas de fotoluminescência foi o Fluorog®-3 spectrofluorometer, localizado no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE) do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Espectroscopia eletrônica de Transformada de fourier no (FTIR).

A espectroscopia de IR é o estudo da interação da luz infravermelha com a matéria, sendo que a luz IR é caracterizada pela faixa de número de onda que varia de 12.800 a 10 cm^{-1} . Historicamente, por convenção, o IR é descrito em "número de onda" (k), onde qualquer número de onda é inversamente proporcional ao comprimento de onda. Assim, um comprimento de onda mais curto terá um número de onda maior, indicando que mais ondas podem se ajustar a uma determinada distância. O IR distante é tipicamente definido como radiação entre 500 e 20 cm^{-1} , o IR médio entre 4.000 e 500 cm^{-1} e o NIR entre 10.000 e 4.000 cm^{-1} .

A luz IR emitida pela fonte de radiação é absorvida por moléculas em frequências específicas com base nas ligações moleculares entre átomos e nos tipos de átomos presentes nas extremidades das ligações. Energias dos fótons na região do IR induzem excitação vibracional dos átomos ligados covalentemente. Essas ligações covalentes são frequentemente consideradas como molas rígidas que podem se vibrar de forma a esticar, dobrar, girar e ter um comportamento como de uma tesoura, em moléculas como a água. A radiação de energia mais alta do IR médio excita vibrações fundamentais quando a energia é absorvida pelas moléculas, elevando-as do estado fundamental para o primeiro estado vibracional, quando essas moléculas "relaxam" e retornam ao seu estado fundamental, a energia característica dessas vibrações é reemitida e lida pelo detector. Uma representação gráfica do caminho óptico do dispositivo pode ser observada na figura 3.7 [147, 148].

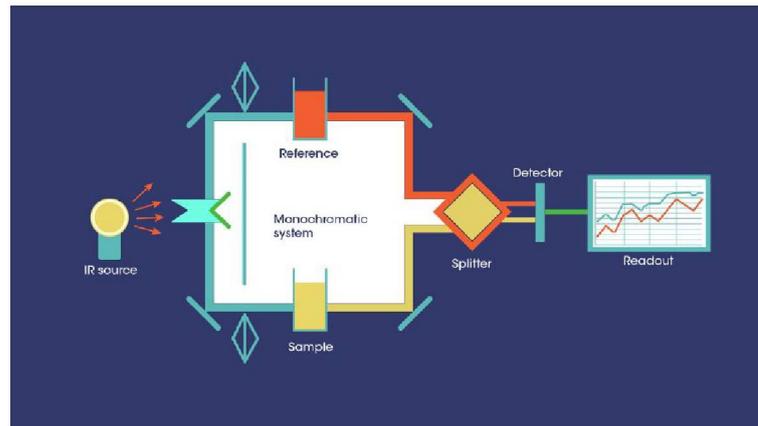


Figura 3.7: Representação gráfica do caminho óptico percorrido no equipamento de espectroscopia de FTIR [148]

As medidas de Espectroscopia de FTIR foram realizadas no equipamento Shimadzu IRAffinity, localizado no laboratório do CAPE (*Center for Applied Physics and Electronics*), na Universidade do Sul da Dinamarca, em Sønderborg, Dinamarca. Para garantir uma análise precisa dos materiais estudados, foi utilizado o substrato CaF_2 na deposição dos filmes. O CaF_2 foi escolhido devido ao seu índice de refração semelhante ao dos materiais em estudo, o que minimiza as interferências no sinal da análise. Essa escolha estratégica do substrato contribuiu para uma medição mais confiável e precisa das propriedades espectroscópicas dos materiais analisados [149].

Eficiência Quântica externa

O experimento de Eficiência Quântica externa (EQE) consiste em emitir um feixe de luz mono cromado por um dispositivo fotovoltaico conectado a um amperímetro. A medida revela resultados do quanto da energia luminosa incidente é convertida em energia elétrica. Um diagrama gráfico é mostrado na figura 3.8

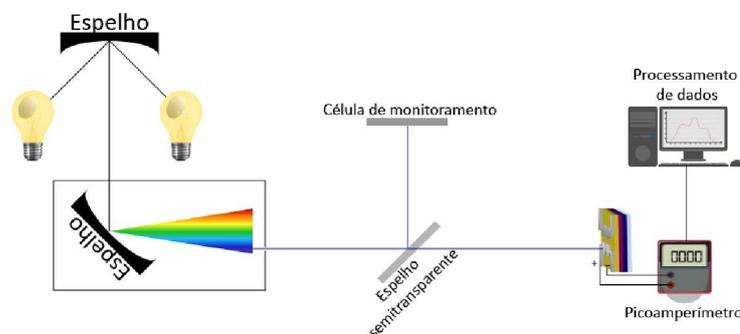


Figura 3.8: Representação esquemática do funcionamento do EQE [150].

As medidas de eficiência quântica externa (EQE) dos OPVs foram realizadas irradiando as amostras com uma lâmpada de xenônio de 150W através de um monocromador (Newport Cornerstone 1/4m) seguido de acoplamento de fibra em um microscópio Mitoyo FS-70 no ar. Um fotodiodo de silício (Hamamatsu S2386-44 K) foi utilizado para medir a potência incidente.

3.3 Medidas elétricas

Todas as medidas elétricas realizadas neste experimento consistem em medidas de corrente (I) versus tensão (V), porém, foram utilizados diferentes equipamentos e objetivos para cada uma delas.

$J \times V$ em Ambiente inerte

Após a fabricação dos dispositivos fotovoltaicos, eles foram submetidos a medidas de $J \times V$ dentro de uma glovebox em um ambiente inerte preenchido com nitrogênio. Tanto os dispositivos regulares quanto os dispositivos fabricados para medir a mobilidade de cargas foram medidos dentro da câmara de luva durante a etapa inicial. No entanto, apenas os dispositivos para medir a mobilidade de carga foram medidos dentro da Glovebox após a degradação, devido à necessidade de medidas em um ambiente escuro. Para isso, utilizou-se um simulador solar Enlitech, modelo SS-X50, localizado no laboratório do CAPE, na Universidade do Sul da Dinamarca, em Sønderborg, Dinamarca.

$J \times V$ em ambiente de degradação forçada

Para o estudo do tempo de vida, as amostras foram submetidas a um equipamento que continha uma fonte de luz de halogeneto metálico de espectro completo, que permanecia ligada durante todo o período de medição. Os filmes dos dispositivos eram então submetidos a medidas de $J \times V$ a cada 45 minutos, e os dados eram armazenados. Os dispositivos utilizados para medir a mobilidade de carga eram colocados nesse modo de degradação, porém, após o período de exposição, eram retornados para dentro da câmara de luva para medidas elétricas. O equipamento utilizado para essas medições foi um simulador solar PV infinity, modelo ISOSun, localizado no laboratório do CAPE (Center for Applied Physics and Electronics) da Universidade do Sul da Dinamarca, em Sønderborg, Dinamarca.

Medidas de Resistência elétrica de filmes.

Essas medidas consistiram em registrar a corrente (I) em função da tensão (V), em que os dispositivos representados na Figura 3.2 foram conectados a dois terminais do equipamento.

Com o dispositivo conectado, a corrente na ausência de tensão (chamada corrente de curto-circuito, I_{sc}) foi medida. Em seguida, foi aplicada uma tensão incremental, variando em intervalos de 0,5 V, até atingir uma determinada tensão.

As medidas elétricas foram realizadas utilizando o Analisador de Parâmetros Keysight B1500A localizado no laboratório do grupo DINE na UFPR.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo, apresentaremos os resultados dos procedimentos experimentais realizados ao longo deste trabalho. Serão discutidos os dados obtidos e as análises realizadas, com o objetivo de fornecer uma visão abrangente e conclusiva sobre as questões abordadas.

O foco deste trabalho é investigar a fenomenologia da degradação da camada ativa de dispositivos orgânicos fotovoltaicos, bem como do próprio dispositivo. Para alcançar esse objetivo, foi necessário submeter os materiais a um ambiente que acelere a degradação, a fim de ampliar a amostragem dos resultados obtidos e obter uma análise mais completa. No entanto, um equipamento específico capaz de criar condições climáticas controladas, como iluminação, temperatura e umidade, não estava disponível no início desta pesquisa. Portanto, foi necessário dedicar tempo ao estudo e desenvolvimento de um equipamento adequado para essa finalidade.

Os resultados apresentados neste capítulo serão divididos em três partes. Na primeira parte, descreveremos a fabricação da câmara de controle climático utilizada para a degradação dos dispositivos fotovoltaicos. Nas partes dois e três, seguindo a estrutura dos procedimentos experimentais, apresentaremos as análises das blendas de P3HT:PCBM com adição de GO e de PM6:Y6 com adição de BCF, respectivamente.

4.1 Construção da câmara para realização dos experimentos em ambiente controlado

Os testes de degradação dos filmes ou dispositivos podem ser realizados expondo-os a condições ambientais locais (*outdoor*), como temperatura e umidade da sala onde o filme está localizado. Outra abordagem é submetê-los a ambientes fechados, nos quais as condições ambientais, como temperatura, umidade e iluminância, podem ser controladas. Essas configurações são apresentadas em diferentes protocolos conforme descrito em [20].

Para a construção da câmara, foi projetado um recipiente com camadas termicamente isolantes, que mantivessem a temperatura desejada no interior da câmara. Isso permitiria a realização de testes com diferentes protocolos, se necessário. Além disso, levou-se em consideração a facilidade de abertura, inserção das amostras e fechamento da câmara, devido à natureza frágil e sensível das amostras a serem medidas.

Para a camada mais interna da caixa, que abrigaria as amostras, optou-se por uma liga plástica de nylon com fibra de carbono, disponível em filamento para impressora 3D. Esse material mostrou-se moldável e resistente termicamente, permitindo a radiação da fonte ser adequadamente recebida. Para a impressão da camada interna, utilizou-se uma impressora 3D da marca GT MAX, modelo H5, disponível no laboratório DINE.

Como camada intermediária, buscou-se um material leve e moldável. Considerou-se inicialmente a lã de vidro, que pode ser facilmente cortada. No entanto, há o risco de liberação de resíduos que não seriam perceptíveis a olho nu e poderiam contaminar as amostras, comprometendo o experimento. Optou-se, então, pelo uso do poliestireno expandido como a principal camada isolante. Esse material pode ser facilmente moldado e selado, evitando contaminação. Embora a camada isolante esteja separada das amostras pela camada mais interna, esse cuidado é essencial, especialmente porque os experimentos podem levar vários dias para serem concluídos. Interrupções no meio do experimento resultariam na perda de vários dias de resultados.

Por fim, a última camada composta por folhas de madeira tipo MDF foi construída ao redor das outras camadas, para dar resistência à câmara e ajudar no isolamento térmico. uma imagem 3D feita por computador para representar as camadas é mostrada na figura 4.1

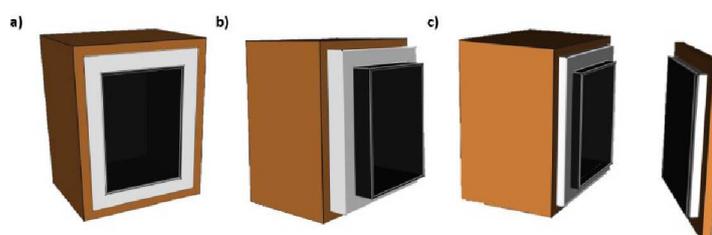


Figura 4.1: Imagem 3D da câmara climática com (a) camada mais interna;(b) camada intermediária; (c) camada externa.(próprio autor)

Foi construído um sistema de controle de temperatura, umidade e iluminação dentro da câmara. Sensores foram utilizados para medir esses parâmetros e enviar os dados para um microcontrolador Arduino. O microcontrolador recebeu os valores desejados de temperatura e umidade para o experimento.

Para o aquecimento e secagem do ar, foi utilizado um filamento de tungstênio em formato helicoidal, conectado a um relé, que era controlado pelo Arduino. Da mesma forma, o sistema de resfriamento era composto por um módulo Peltier, dois coolers (um interno e outro externo) e dois dissipadores de calor, que envolviam a célula Peltier.

A leitura da temperatura e umidade foi feita por meio de um módulo sensor DHT22, e a iluminação foi medida com o uso de um módulo sensor BH1750. Para gerenciar o sistema, a câmara foi equipada com uma tela de LCD de 8x8 Nokia 5110. Essa tela exibe a temperatura e umidade atual, e, por meio de botões *push-buttons*, é possível selecionar a temperatura e umidade desejadas na câmara. A figura 4.2 mostra a câmara e a figura 4.3 mostra como os filmes ficam dispostos para medida.

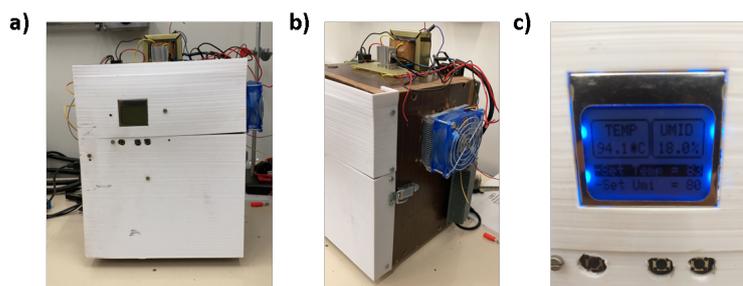


Figura 4.2: Fotos capturadas pelo próprio autor da câmara onde é possível ver a) a parte frontal, b) o sistema construído para controlar a temperatura e umidade e c) a tela usada para gerenciar o sistema.



Figura 4.3: Suporte de filmes finos para exposição a condições de degradação

Foi desenvolvida uma interface de comunicação em linguagem de programação Python que permite a conexão do sistema com um computador através de um cabo USB. Essa interface possibilita o resgate das informações dos sensores da câmara e a exportação de gráficos e conjuntos de dados para validação dos parâmetros definidos pelo usuário. Essa comunicação direta entre o sistema e o computador facilita o monitoramento em tempo real e a análise dos dados coletados durante o experimento, proporcionando uma maior flexibilidade e controle sobre o processo.

4.2 Análise da Espectroscopia de absorção das blendas de P3HT:PCBM com adição de GO

As curvas de absorção do P3HT exibem um amplo espectro de absorção, indicando uma grande proporção de elétrons π delocalizados [151, 152]. Na Figura 4.4, pode-se observar que o espectro apresenta um pico de absorção bem definido em 550 nm, acompanhado por dois ombros em 530 nm e 610 nm. É possível também notar que a curva de P3HT:GO sobre uma leve alteração, mais aparente no pico na região de 610 nm. Estudos sugerem que a intensidade

dos picos dos ombros está relacionada à regioregularidade e ao empacotamento das cadeias de P3HT. Na forma regioregular do polímero, as cadeias apresentam essa característica distintiva [153, 154, 155].

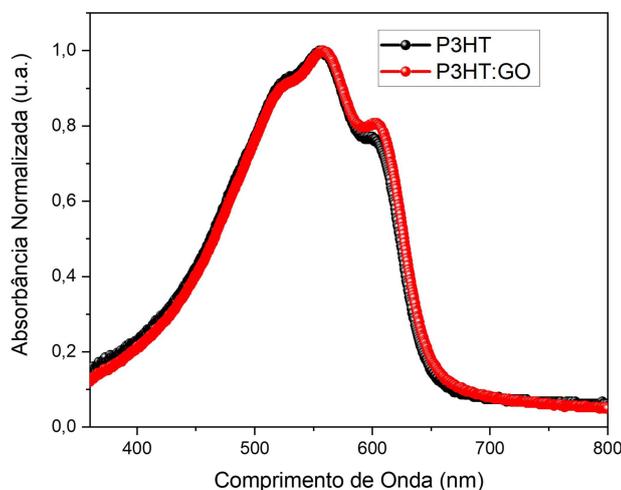


Figura 4.4: Espectro de absorção do P3HT com e sem a presença do GO normalizado, onde se enfatiza os picos de 550 nm, 530 nm e 610 nm.

4.2.1 Filmes fabricados com O-DCB

O gráfico apresentado anteriormente na figura 4.4 mostra uma amostra fabricada com o uso de O-DCB. Essa mesma amostra é analisada ao longo do tempo para estudar seu processo de degradação, conforme ilustrado na figura 4.5. Observa-se que, durante o período estipulado para este estudo de exposição, ocorreu uma variação sutil nas curvas de absorção.

De acordo com Manceau et al. [156], é necessário um longo intervalo de tempo de exposição às condições internas da câmara de degradação para observar queda no espectro de absorção do P3HT próximas de zero. Essa informação sugere que, dentro do tempo considerado neste estudo, a degradação do filme de P3HT fabricado com O-DCB gerou poucas mudanças, como pode ser observado na Figura 4.5. No entanto, conclusões complementares serão mostradas nas análises de fotoluminescência para obter uma compreensão mais abrangente do comportamento do material.

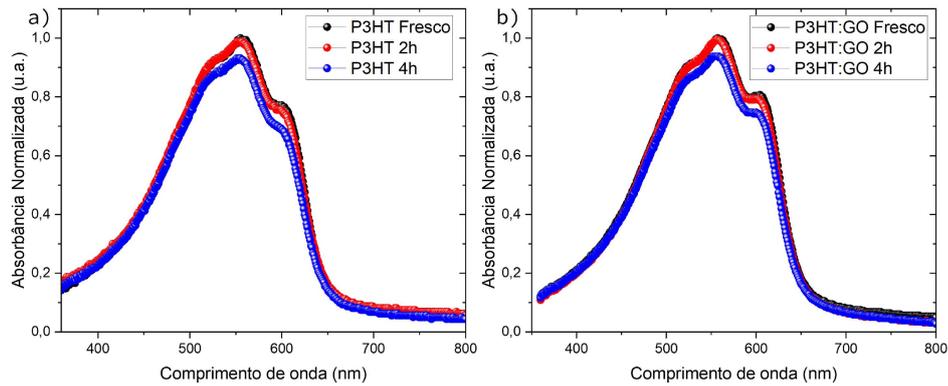


Figura 4.5: Espectros de absorvância dos filmes de P3HT ao longo de 6 horas de exposição na câmara climática a) sem a adição de GO e b) com a Adição de GO de acordo com as condições mostradas na tabela 3.4.

A análise da blenda de P3HT:PCBM revela aumento na absorvância no filme onde o GO estava presente, como mostrado na figura 4.6. Embora a mudança no pico localizado em 600 nm não esteja tão evidente, a redução na absorvância sugere uma interação entre o GO e a blenda P3HT:PCBM.

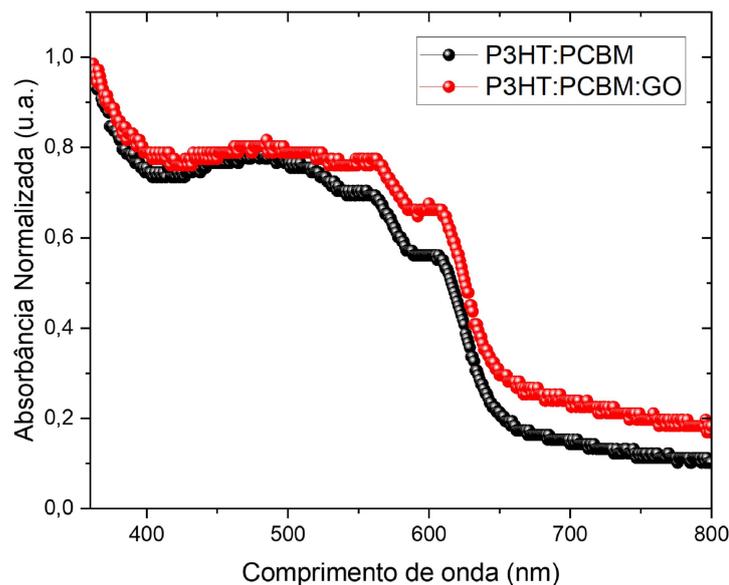


Figura 4.6: Espectros de absorvância da blenda de P3HT:PCBM com e sem adição de GO.

Na Figura 4.6 é possível observar a contribuição do PCBM em comprimentos de onda abaixo de 500 nm [157]. É possível perceber que as mudanças no espectro aconteceram na região referente a absorvância do P3HT, o que sinaliza que a interação do GO na camada ativa acontece com o P3HT.

Em analogia com a análise do P3HT, é possível observar na figura 4.7 que o comportamento das curvas de absorção é semelhante para os espectros da blenda. De fato, todas as

medidas de absorção feitas com os outros métodos (solvente ecológico e nanopartículas suspensas em água) apresentam o mesmo padrão de comportamento, descrito na Figura 4.4.

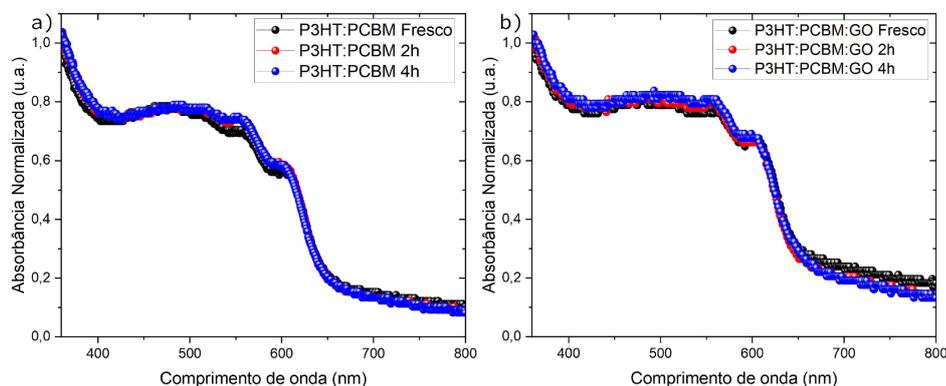


Figura 4.7: Espectros de absorbância da blenda de P3HT:PCBM durante 4 horas de exposição às condições de degradação a) sem adição de GO e b) com adição de GO.

4.2.2 Filmes fabricados com O-MA

O solvente utilizado nesta parte do estudo, o orto-metilanisol, é considerado um solvente ecológico, já que gera pouco impacto ambiental tanto na evaporação quanto no descarte. A escolha desse solvente está relacionada à necessidade de produzir dispositivos que sejam o mais ecologicamente amigáveis.

A figura 4.8 apresenta o espectro de absorção dos filmes de P3HT produzidos com o uso do solvente O-MA. Observa-se uma diferença significativa no formato dos espectros, especialmente pela presença do desvio para o azul na amostra com adição de GO, além de um aumento acentuado no pico antes localizado na região de 610 nm, porém, deslocado para comprimentos de ondas maiores, na região de 650 nm.

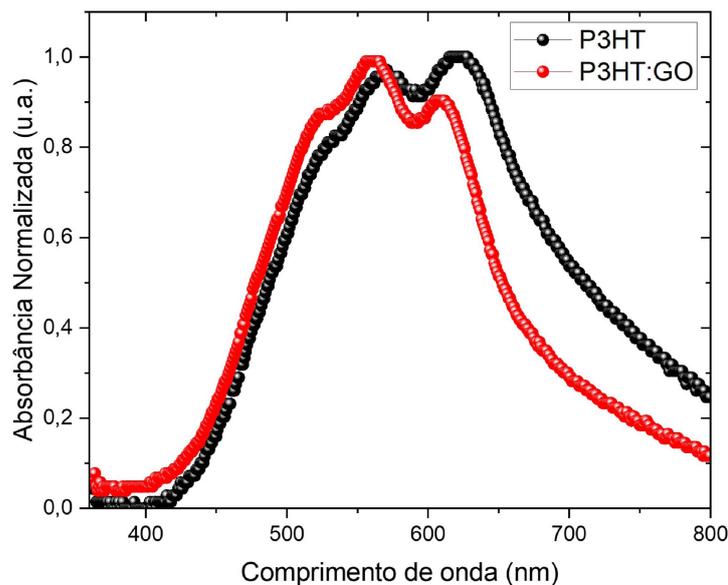


Figura 4.8: Espectro de absorvância dos filmes de P3HT das amostras pura e adicionada de GO.

Na análise referente a degradação desses filmes, na Figura 4.9 é possível perceber que apesar da mudança do formato da curva de absorvância no filme puro, não foi possível perceber queda na intensidade de absorvância dos filmes ao longo das 4 horas. Além disso, é importante perceber uma queda na absorção do filme com o GO para grandes comprimentos de onda. A queda pode ser associada a uma agregação diferente causada pela presença do GO.

O solvente O-MA, apesar de ter sido previamente apontado como eficaz [58], não demonstrou uma boa solubilidade no P3HT sob as condições utilizadas, as quais foram as mesmas empregadas para a solubilização com o O-DCB, resultando em uma alteração na curva de absorvância. No entanto, quanto à estabilidade, embora tenha os filmes depositados com a solução contendo O-MA não apresentaram a mesma alteração após 4 horas, conforme observado na Figura 4.5, o que sugere uma maior estabilidade do filme no uso desse solvente em relação ao O-DCB, pelo menos no que diz respeito à absorvância do filme.

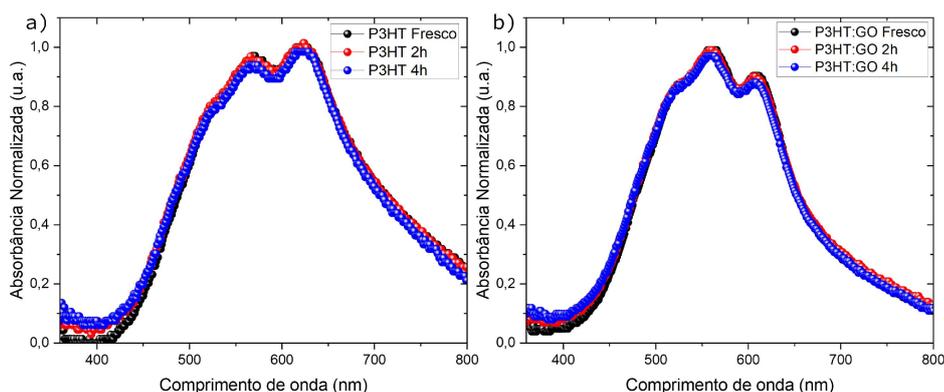


Figura 4.9: Espectros de absorvância da blenda de P3HT:PCBM durante 4 horas de degradação a) sem adição de go e b) com adição de GO

Na blenda preparada com o solvente verde, é possível notar uma mudança de natureza semelhante àquela observada nos filmes contendo P3HT, porém mais evidente, principalmente na região onde se encontram as bandas de absorvância do PCBM, conforme ilustrado na Figura 4.10. Tanto o deslocamento para o vermelho, observado na curva referente ao filme sem GO, quando o aumento do pico que antes era localizado em 610 nm, acontecem devido a má solubilização desse filme no O-MA. Como mencionado no capítulo anterior, na adição do GO foi adicionado uma fração a mais de solvente, como as amostras com GO tiveram o formato mais próximo das demais, indica que a concentração usada para o solvente O-MA não foi a ideal. Essa diferença reforça a afirmação de que, sob as condições em que os filmes foram solubilizados, o O-MA não proporcionou os mesmos resultados que o O-DCB em termos de qualidade de solubilização.

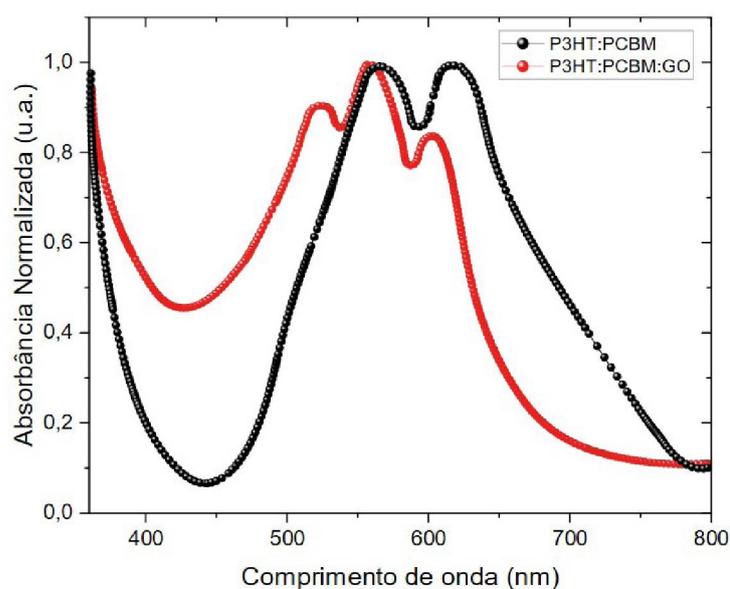


Figura 4.10: Espectros de absorvância da blenda de P3HT:PCBM com e sem GO preparada com O-MA.

Na análise dos gráficos da Figura 4.11 é necessário lembrar que cada solvente pode mudar a agregação e a morfologia dos filmes. Com isso, observa-se, na figura 4.11a um aumento na absorvância em comprimentos de ondas menores no filme degradado, o que pode ser gerado pelo aumento na agregação das moléculas responsáveis pela absorvância nessa região, gerada pelo envelhecimento do polímero.

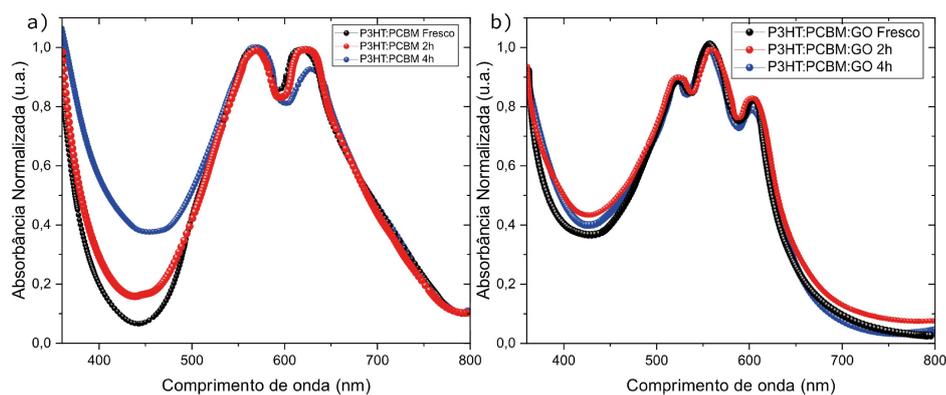


Figura 4.11: Espectros de absorção da blenda de P3HT:PCBM sob degradação a) sem GO e b) com GO.

4.2.3 Análise de Nanopartículas de P3HT e P3HT:PCBM dispersas em Água

Em primeira análise, é possível observar, na figura 4.12, que o pico do P3HT em 560 nm teve uma redução nas amostras de nanopartículas e também um desvio para o vermelho desses picos. O desvio para o vermelho pode ser atribuído a uma maior interação entre cadeias, como cita a referência [142], o que encontra explicação no fato de que cada nanopartícula vai abrigar um grupo de cadeias poliméricas, podendo causar maior aproximação e até mesmo melhor empacotamento.

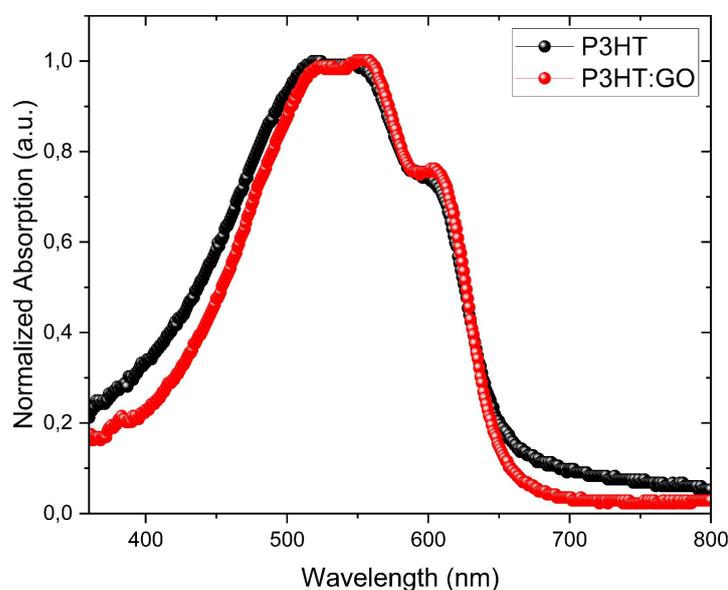


Figura 4.12: Espectros de Absorção dos filmes produzidos com nanopartículas de P3HT com e sem a adição de GO.

Nos espectros de degradação das nanopartículas, como mostrado na Figura 4.13, observa-se uma significativa diferença na estabilidade dos materiais. As nanopartículas sem o GO apresentaram uma notável redução do pico de absorbância. Por outro lado, o filme contendo GO demonstrou maior estabilidade, sugerindo que o GO desempenha um papel benéfico na preservação das nanopartículas, possivelmente melhorando a eficácia do surfactante ou somente atuando como uma barreira contra agentes de degradação.

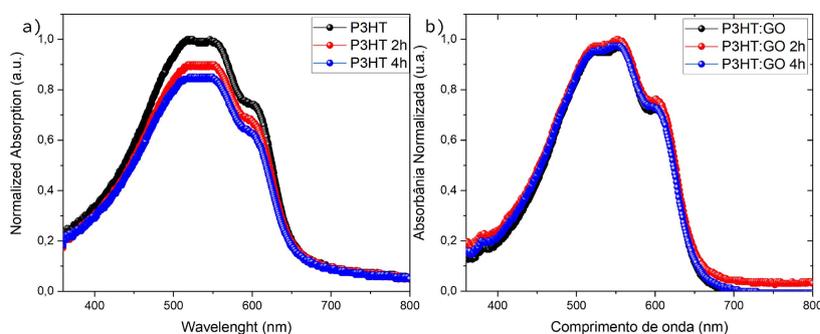


Figura 4.13: Espectros de absorbância dos filmes de P3HT preparados com nanopartículas sob degradação a) sem GO e b) com GO.

A respeito dos filmes depositados para as nanopartículas, é importante ressaltar que a técnica utilizada foi a deposição por *dropcast*. Esse método envolve gotejar a solução do filme sobre o substrato e aguardar a secagem em uma posição horizontal sobre um prato quente. No entanto, é importante mencionar que esse método pode resultar em filmes com menor homogeneidade, o que pode afetar o espectro de absorção. Para mitigar eventuais problemas, foi adotada a estratégia de depositar o filme em um substrato cuja largura fosse próxima à abertura do equipamento em que o substrato é encaixado para a medida. Além disso, a lateral do substrato foi marcada em contato com a base do aparato, assegurando que o filme fosse sempre posicionado na mesma posição (ou em uma posição muito próxima à anterior), conforme ilustrado na figura 4.14.



Figura 4.14: Foto do suporte para medida de absorvância dos filmes no equipamento de UV-VIS.

Na figura 4.15, são apresentados os espectros da blenda com e sem a adição de GO. Apesar de ser possível identificar os picos referentes ao P3HT, os gráficos mostram uma redução significativo da absorvância na região dos picos. O efeito pode ser atribuído ao englobamento da blenda pelo surfactante.

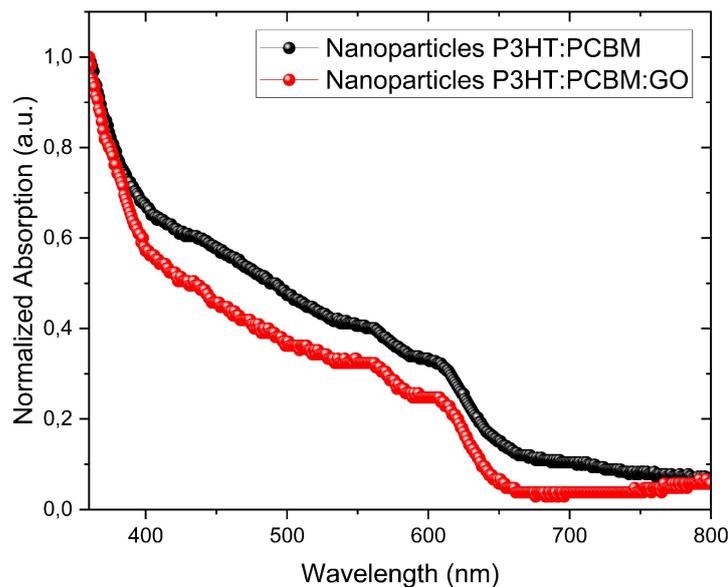


Figura 4.15: Espectros de Absorbância dos filmes da blenda de P3HT:PCBM produzidos com nanopartículas, com e sem a adição de GO.

Com exceção do filme de P3HT sem GO, que apresentou variações, os demais filmes confirmaram os resultados obtidos até o momento, ou seja, a preservação da intensidade dos picos de absorvância. Isso pode ser observado nos filmes da blenda de P3HT:PCBM com e sem a adição de GO, conforme ilustrado na figura 4.16.

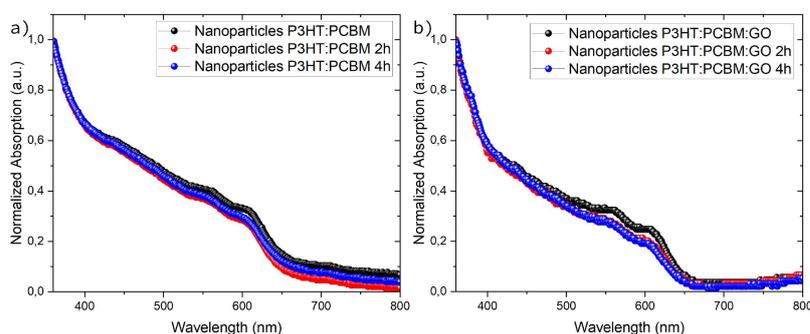


Figura 4.16: Espectros de absorção dos filmes da blenda de P3HT:PCBM preparados com nanopartículas sob degradação a) sem GO e b) com GO.

4.2.4 Conclusões Parciais

Ao longo do estudo, foram obtidas algumas conclusões parciais. Primeiramente, os espectros de absorção das amostras preparadas com o solvente O-DCB analisadas antes e após as degradações apresentaram alterações mínimas, indicando uma boa estabilidade dos materiais, dado o curto intervalo de medida. Os demais solventes apresentaram ocasionalmente mudanças nos filmes, o que revela, dadas as condições nas quais foram produzidas, não tão eficientes para o P3HT, em relação à solubilização.

Em relação à influência do grafeno oxidado (GO), em determinados casos, principalmente na utilização do O-DCB, foi observado um aumento no pico de absorção em 600 nm, o qual pode ser atribuído ao aumento das transições eletrônicas $n - \pi^*$. Essa modificação sugere que a presença do GO afeta as propriedades de absorção dos materiais em estudo.

No caso do uso do solvente O-MA na produção dos filmes da blenda de P3HT:PCBM, foi constatada uma maior evidência dos picos de absorção do P3HT. Isso sugere que o PCBM apresenta menor solubilidade nesse solvente específico, resultando em uma distribuição desigual dos componentes na blenda.

A análise das nanopartículas revelou uma redução no pico de absorção em 600 nm do P3HT, relacionado às transições $n - \pi^*$. A regioregularidade do P3HT, relacionada com a geometria da molécula também dá indícios de melhora, o que pode refletir uma melhora no empilhamento, no entanto, é necessário realizar uma investigação mais aprofundada para compreender completamente esse fenômeno e seus efeitos nas propriedades dos materiais.

Essas conclusões parciais fornecem uma visão inicial dos resultados obtidos até o momento. No entanto, é importante ressaltar que é necessário continuar com as análises e investigações adicionais para obter uma compreensão mais completa do comportamento dos materiais estudados e suas potenciais aplicações.

4.3 Análise da Espectroscopia de fotoluminescência das blends de P3HT:PCBM com adição de GO

No estudo dos processos de transferência de carga na interface doador-aceitador, foi realizada a análise da fotoluminescência dos filmes. Todos os filmes foram excitados com a mesma energia, correspondente a um comprimento de onda de 560 nm, que é a região onde está localizado o pico de absorção mais intenso do P3HT e da blenda. A detecção da fotoluminescência foi realizada no intervalo de 590 nm a 900 nm.

O principal objetivo das análises de fotoluminescência foi investigar a capacidade da camada ativa de dissipar a energia luminosa emitida, ou seja, a eficiência de extinção. O pico principal de emissão de fotoluminescência está localizado na faixa entre 625 nm e 675 nm, e foram observadas mudanças nessa região em função das variações impostas nos filmes produzidos.

Essa análise permite compreender os processos de recombinação de cargas excitadas nos materiais estudados e fornece informações valiosas sobre a eficiência de conversão de energia e a interação entre os componentes da blenda doador-aceitador.

4.3.1 Filmes fabricados com O-DCB

Ao analisar os filmes fabricados com O-DCB, foi observada uma alta intensidade de emissão nos filmes de P3HT, como pode ser observado na figura 4.17. Isso está de acordo com a fotoluminescência esperada para o material doador quando não há presença de um aceitador, o que implica que há um maior número de recombinações radiativas ocorrendo. Nos espectros de fotoluminescência, é possível identificar um pico distintivo em torno de 640 nm e um pico menor adjacente em torno de 730 nm. A emissão do P3HT ocorre principalmente devido à recombinação radiativa do exciton no estado Franck-Condon [140].

Esses resultados indicam que, na ausência de um aceitador, o P3HT apresenta uma forte emissão fotoluminescente, o que é favorável para aplicações em dispositivos fotovoltaicos, onde a eficiência de conversão de energia depende da geração eficiente de pares de carga excitados.

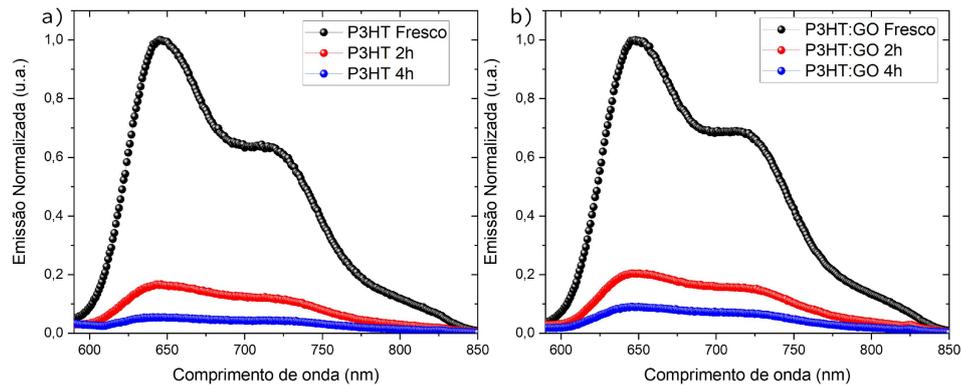


Figura 4.17: Espectros de emissão dos filmes de P3HT com e sem GO sob degradação

É esperado que a camada ativa dopada com óxido de grafeno (GO) presente nas amostras atue como um agente capturador de moléculas de água, que são conhecidas por serem agentes de degradação do polímero. Embora não tenha havido diferença significativa entre os espectros iniciais entre as amostras com e sem GO, observou-se que a alteração nos espectros devido a efeitos de degradação foi ligeiramente menor no material com GO, o que pode ser observado na tabela 4.1. Isso sugere que a função de "protetor" do GO pode estar sendo cumprida até o momento, impedindo parcialmente a interação do polímero com a umidade e retardando sua degradação. Como a mudança nos espectros de absorção foi muito pequena, não foi possível afirmar isso anteriormente.

Tabela 4.1: Variação da emissão dos filmes P3HT e P3HT:GO ao longo do tempo.

Tempo (h)	P3HT(%)	P3HT:GO(%)
0	1	1
2	0.20	0.24
4	0.01	0.11

Nas amostras da blenda de P3HT:PCBM, observa-se uma baixa intensidade de emissão em comparação aos filmes de P3HT. Isso ocorre devido à interação existente entre os materiais, que formam uma estrutura do tipo doador-aceitador. Quando a blenda recebe energia, parte dos éxcitons formados se dissocia, gerando cargas livres, enquanto a outra parte passa por recombinação radiativa, emitindo a energia que forma o espectro na figura 4.18. De forma simplificada, pode-se assumir que todos os éxcitons que passam para o estado de transferência de carga (CT) se dissociam, gerando cargas livres.

Essa baixa intensidade de emissão fotoluminescente na blenda P3HT:PCBM indica uma maior eficiência de transferência de carga entre o doador (P3HT) e o aceitador (PCBM). Em dispositivos fotovoltaicos, essa eficiência é desejável, pois contribui para a geração eficiente de corrente elétrica a partir da absorção de luz.

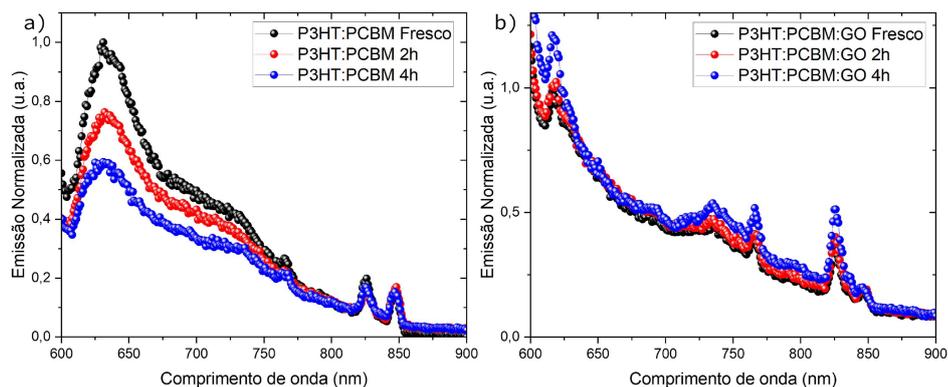


Figura 4.18: Espectros de emissão dos filmes da blenda de P3HT:PCBM com e sem GO sob degradação.

OS picos que se tornam aparentes neste gráfico, localizados entre 750 nm e 900 nm são respostas do equipamento aos harmônicos da lâmpada usada para realizar a medida, portanto, não são picos referentes ao filme.

Ao observar os espectros na presença do GO, nota-se um aumento no pico de emissão após a degradação dos filmes. Isso pode ser devido à interação $\pi - \pi^*$ aprimorada entre as cadeias de P3HT e o GO, afetando a planaridade do P3HT por meio da atração eletrostática [158]. Além disso, o PCBM pode passar por uma degradação que reduz sua capacidade de aceitar elétrons, justificando o aumento na intensidade de emissão. A figura 4.19 mostra claramente o pico de emissão da blenda na presença do GO. No entanto, são necessárias mais investigações para compreender completamente os efeitos observados.

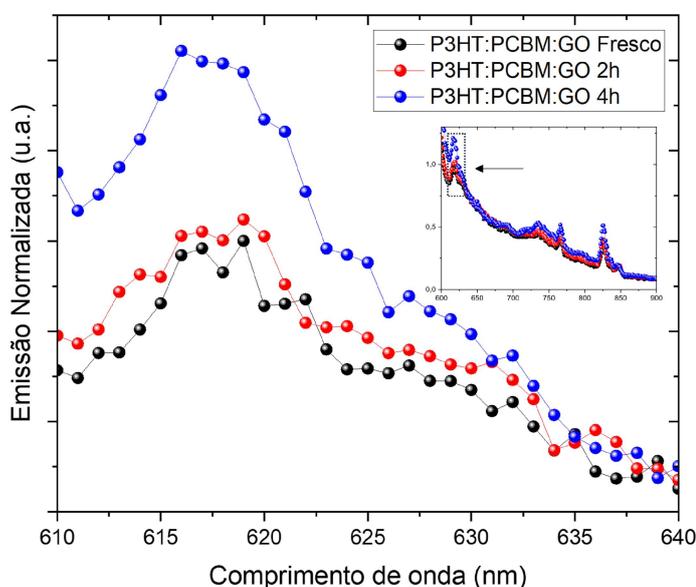


Figura 4.19: Pico da região de 615 nm do espectro de emissão da blenda de P3HT sob degradação

Os resultados obtidos na figura 4.20 demonstram que a blenda contendo GO apresentou uma eficiência de quenching maior e mais estável. Essas observações sugerem que o GO desempenha um papel significativo na modificação das propriedades de quenching da blenda. A diferença no quenching observada pode estar relacionada à presença do GO, que age como um material aceitador de elétrons. Isso pode resultar na supressão da fotoemissão, devido à transferência de cargas do P3HT para o GO, indicando uma maior dissociação de éxcitons [159].

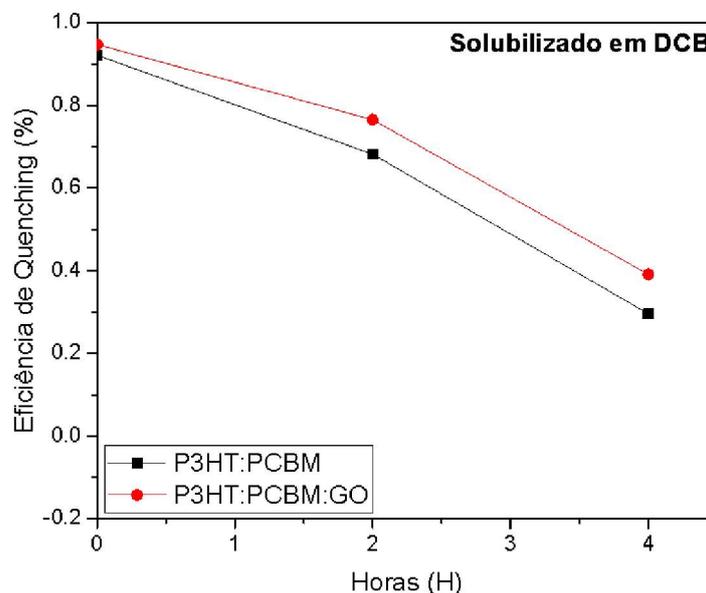


Figura 4.20: Variação da eficiência de quenching do polímero solubilizado com DCB sob degradação.

4.3.2 Análise de filmes de P3HT e P3HT:PCBM em OMA

Ao analisar os filmes fabricados com o solvente OMA, observa-se uma diferença na solubilização em comparação com os filmes fabricados com o solvente DCB, resultando em alterações nos espectros de absorção. Uma redução relativa na intensidade do pico na região de 740 nm é observada devido ao uso do solvente OMA, como pode ser observado na Figura 4.21. No entanto, uma análise mais detalhada é necessária para uma compreensão completa das alterações nos espectros de absorção.

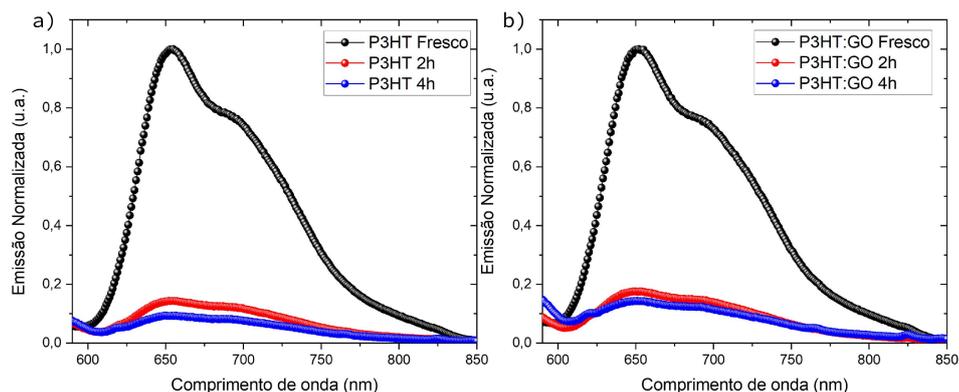


Figura 4.21: Espectros de emissão do P3HT sob degradação a) sem GO e b) com GO.

A variação da emissão pode também ser observada na tabela 4.2 onde são mostradas as integrais das curvas em relação aos diferentes tempos de exposição às condições da câmara climática.

Tabela 4.2: Variação percentual da emissão dos filmes P3HT e P3HT:GO solubilizados em O-MA ao longo do tempo.

Tempo (h)	P3HT (%)	P3HT:GO (%)
0	1	1
2	0,17	0,21
4	0,12	0,20

Após as primeiras 2 horas de degradação, observou-se uma grande mudança nos espectros da blenda de P3HT:PCBM. O pico na região de 630 nm reduziu significativamente, enquanto um novo pico na região de 620 nm apareceu.

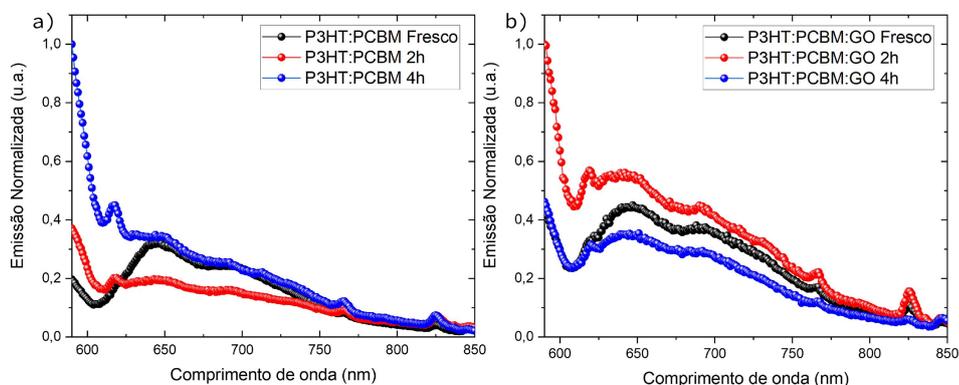


Figura 4.22: Espectros de emissão da blenda de P3HT:PCBM sob degradação a) sem GO e b) com GO.

A análise do quenching do material revelou um comportamento surpreendente, que diferiu significativamente das expectativas iniciais. Após as primeiras 2 horas de degradação, a queda na eficiência de *quenching* foi consistente com as medidas realizadas com o solvente DCB.

No entanto, após 4 horas de degradação, foi observado um resultado inesperado: a eficiência de *quenching* do material sem GO diminuiu para abaixo de 0%, Figura 4.23 (como o *quenching* é calculado pela razão da área da blenda pela área do polímero, como observado na equação 2.9, isso pode acontecer quando o polímero degrada, proporcionalmente, mais que a blenda), enquanto o material com GO apresentou um aumento na eficiência. Esses resultados corroboram com a hipótese levantada inicialmente, que a presença do GO pode ter um efeito protetor ou facilitador nas propriedades de *quenching* da blenda de P3HT:PCBM durante a degradação.

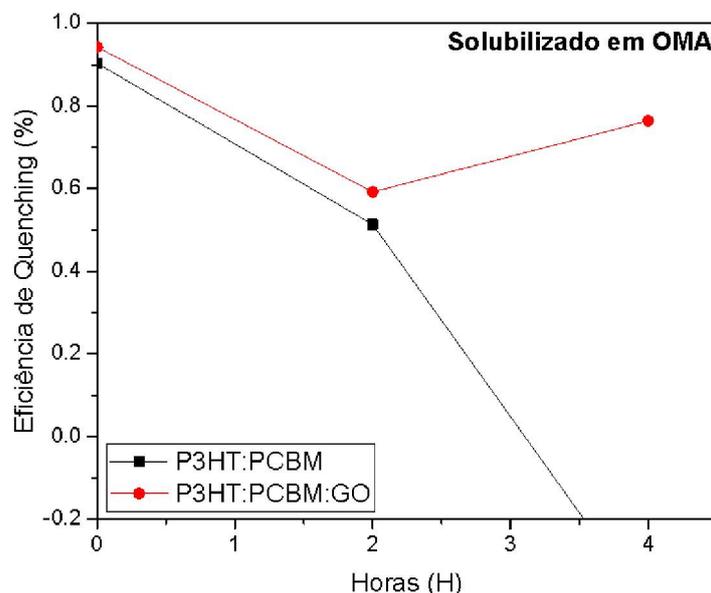


Figura 4.23: Variação da eficiência de *quenching* do polímero solubilizado com OMA sob degradação.

Conforme observado na análise dos espectros de fotoluminescência do P3HT, o polímero isolado sofreu uma degradação significativa, afetando a intensidade da fotoluminescência a ponto de tornar quase indistinguível o pico de emissão. No caso da blenda com o material aceitador (PCBM), a presença deste contribuiu para um tempo de vida mais longo do polímero, resultando na preservação do espectro de fotoluminescência em comparação com o estado inicial. No entanto, é importante destacar que a presença do material aceitador também levou a uma redução na intensidade do pico de emissão ou até mesmo inibição da fotoluminescência.

Ao calcular a eficiência de *quenching* com base nas curvas do polímero isolado e da blenda, foi observado que a intensa degradação da fotoluminescência do polímero isolado resultou em valores de *quenching* negativos. Essa diferença no comportamento entre a absorção do filme e a fotoluminescência é comum em polímeros dessa natureza, onde a fotoluminescência tende a ser mais sensível e sofrer mais com o processo de degradação em comparação com a absorção.

4.3.3 Análise de filmes de nanopartículas de P3HT e P3HT:PCBM em Água.

A análise dos filmes de nanopartículas de P3HT e P3HT:PCBM em água revela algumas características interessantes. A utilização de nanopartículas permite a suspensão dos polímeros

na água, em vez de sua solubilização como ocorre com solventes. Isso é importante para a preparação dos polímeros e sua deposição nos substratos.

É importante ressaltar que a deposição dos filmes de nanopartículas apresentou algumas diferenças devido à dificuldade de aderência ao substrato. No entanto, essas alterações não devem interferir nas medidas obtidas, como a absorvância e a fotoluminescência.

Ao analisar as nanopartículas de P3HT, observa-se, antes da exposição às condições de degradação, um pico de fotoluminescência com baixa intensidade. Após o primeiro período de degradação, esse pico é extinto, evidenciando um novo pico na região de 525 nm. A compreensão desse fenômeno requer estudos adicionais com outros métodos para determinar sua origem. No entanto, considerando que as moléculas estão envolvidas pelo surfactante das nanopartículas, é possível que a presença desse surfactante impeça a penetração de energia no material, resultando em uma recombinação radiativa mais tardia dos excitons e, conseqüentemente, a formação desse novo pico. Após as primeiras medidas, é razoável sugerir que a degradação do material reduza a criação desses excitons, levando ao desaparecimento desse pico.

Por outro lado, ao analisar as amostras de P3HT na presença de GO, é possível observar o pico mais claramente, na figura 4.24, e leva mais tempo para que ele desapareça. Após duas horas de degradação, surge um novo pico localizado em 625 nm, o que reforça a degradação do pico anteriormente observado em 650 nm, o qual não ocorre com a mesma intensidade neste caso.

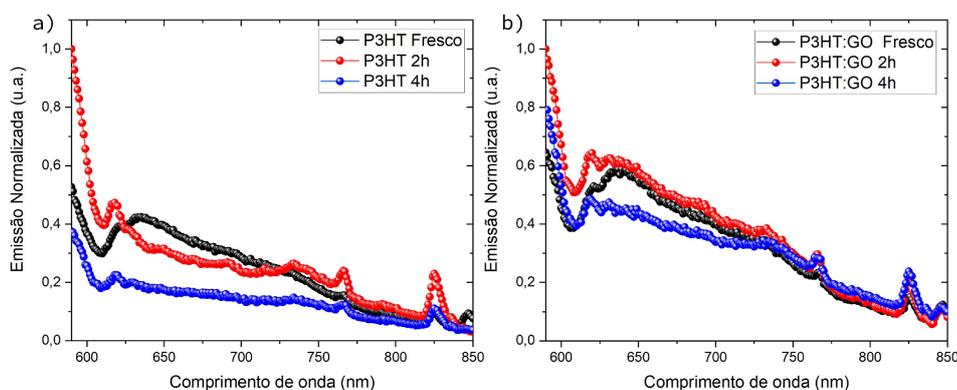


Figura 4.24: Espectros de emissão do P3HT sob degradação a) sem GO e b) com GO.

Um dos efeitos que causa a degradação dos polímeros é conhecido como reação de Norrish, como mencionado anteriormente neste trabalho. Nesse processo, a luz ultravioleta quebra as ligações duplas do material, no caso do P3HT, essa reação ocorre no anel de tiofeno (conforme ilustrado na Figura 4.25(a)). Isso permite que o oxigênio entre mais facilmente, resultando na liberação de sulfinatos e outros produtos. Por outro lado, na Figura 4.25(b) é mostrada a molécula de óxido de grafeno. Embora seja um material estável, estudos na literatura demonstram que os anéis aromáticos próximos aos átomos de oxigênio podem ser afetados pela reação de Norrish, podendo servir como "materiais de sacrifício" para proteger o P3HT [160].

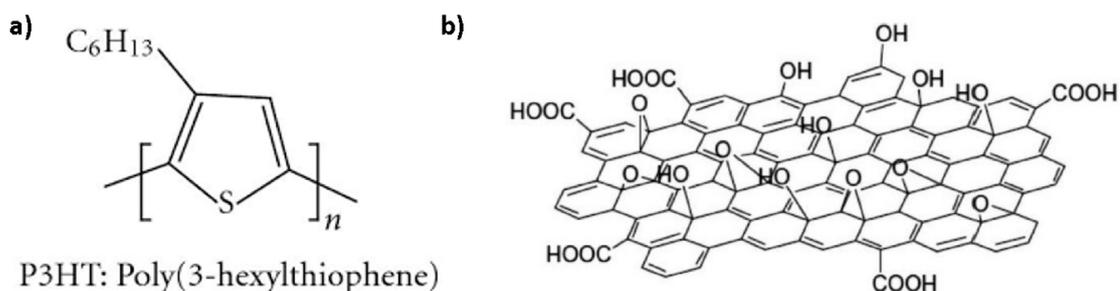


Figura 4.25: Representação das moléculas do a) P3HT (monômero) e b) óxido de grafeno.

Mais uma vez, ao analisar os espectros da blenda, é possível observar que as moléculas contendo GO apresentam uma maior estabilidade diante das condições de degradação. Isso é evidenciado não apenas pela intensidade dos picos, mas também pelo formato do espectro, conforme mostrado na Figura 4.26. Notavelmente, o pico localizado em 640 nm não é mais observado desde o primeiro espectro, o que sugere a geração do éxciton e a transferência de cargas para o aceitador. Esses resultados indicam que a presença de GO na blenda contribui para uma maior estabilidade do sistema, protegendo-o dos efeitos da degradação.

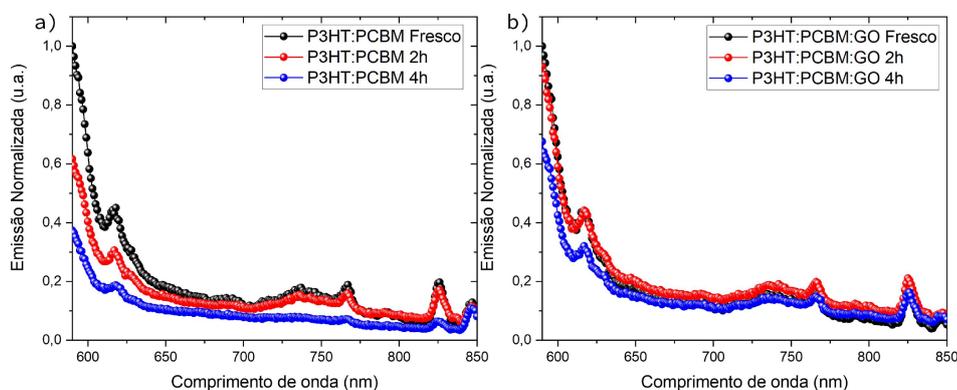


Figura 4.26: Espectros de emissão da blenda de P3HT:PCBM sob degradação a) sem GO e b) com GO.

Na análise do quenching, observa-se que, apesar do quenching ser mais intenso no material sem grafeno na condição inicial, esse quadro se inverte após a degradação. Esses resultados são consistentes com a análise realizada até o momento, que indica que o grafeno atua como uma proteção para o material, figura 4.27, são evidenciados os valores de quenching dos materiais.

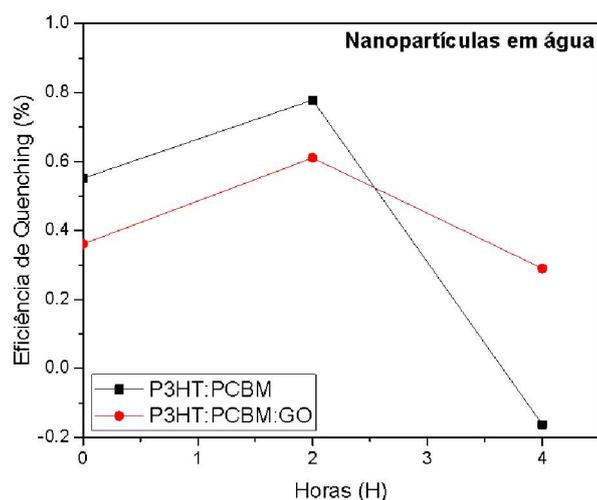


Figura 4.27: Variação da eficiência de quenching das nanopartículas do polímero em água sob degradação.

Tabela 4.3: Valores de quenching dos materiais.

Tempo (h)	DCB		OMA		Água	
	Puro	Dopado	Puro	Dopado	Puro	Dopado
0	92	94	90	94	55	36
2	68	76	51	59	77	61
4	28	39	-41	76	-16	29

4.3.4 Conclusões parciais

A análise dos espectros de fotoluminescência revelou claramente os efeitos da degradação nos materiais. Nos primeiros espectros, foi observada a presença de picos de emissão com determinada intensidade. Ao longo da degradação, foi evidente a redução na intensidade dos picos e a modificação em suas formas, além da alteração na análise do quenching.

A presença do grafeno desempenhou um papel importante na preservação do formato e da intensidade dos picos de emissão, mesmo após a degradação dos materiais. Além disso, o quenching nos materiais contendo grafeno permaneceu maior em comparação com os materiais sem grafeno após a degradação.

Também é possível que as recombinações radiativas se tornem predominantemente não radiativas, mas são necessárias análises adicionais para confirmar essa afirmação.

4.4 Análise de medidas elétricas das blendas de P3HT:PCBM com adição de GO

A análise elétrica do material envolve medidas de corrente versus tensão ($I \times V$), aplicando tensão em dois eletrodos e medindo a corrente que passa pelo filme de camada ativa, como mostrado na figura 2.25. Essa análise permite caracterizar as propriedades elétricas dos filmes, como resistência e condutividade.

No entanto, neste trabalho, os gráficos de $I \times V$ não serão o foco principal de análise. Em vez disso, o objetivo principal será estudar a condutividade dos filmes com e sem a presença do grafeno (GO) e investigar como esses materiais respondem à degradação. A análise da condutividade dos filmes é de extrema importância para compreender seu desempenho elétrico e avaliar seu potencial de aplicação em dispositivos eletrônicos. Com isso, o único gráfico da medida mostrado será o da figura 4.28.

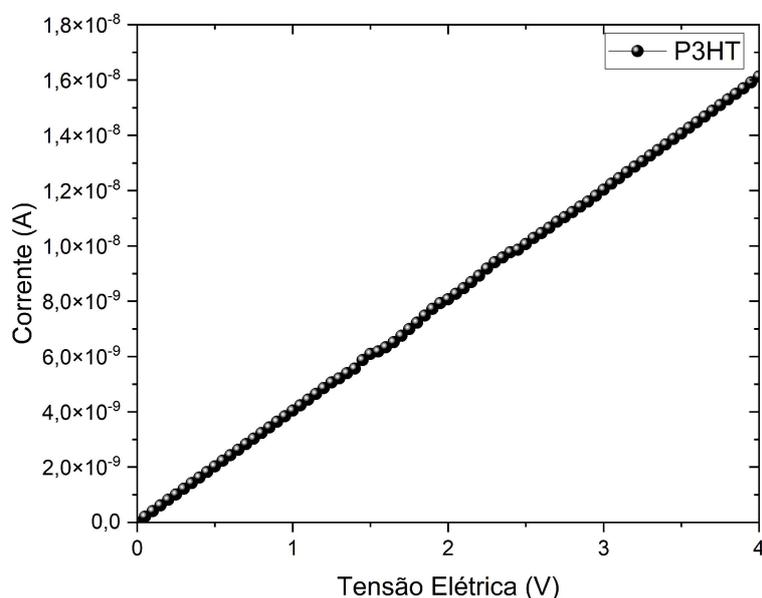


Figura 4.28: Gráfico de $I \times V$ dos filmes de P3HT para cálculo de resistência elétrica

Sabemos que a curva do gráfico pode ser escrita por uma relação de $I(V) = a \times V$, onde a é o coeficiente angular da curva, e a Resistência elétrica pode ser calculada por $R = a^{-1}$ [101].

4.4.1 Análise do P3HT e P3HT:PCBM em O-DCB

Na análise do P3HT e da blenda de P3HT:PCBM em O-DCB, que pode ser observada na Figura 4.29, ambos os filmes contendo GO apresentaram maior condutividade antes da degradação, indicando a influência positiva do GO nas propriedades elétricas. A presença do GO pode ser responsável por essa melhoria devido à maior concentração de elétrons livres proporcionada pela sua presença na mistura. A interação entre o P3HT e o GO pode promover a formação de caminhos condutores contínuos, facilitando o transporte de cargas e aumentando a condutividade dos filmes. Esses resultados sugerem que o uso do GO pode ser uma estratégia eficaz para melhorar as propriedades elétricas de filmes poliméricos, como o P3HT e a blenda de P3HT:PCBM.

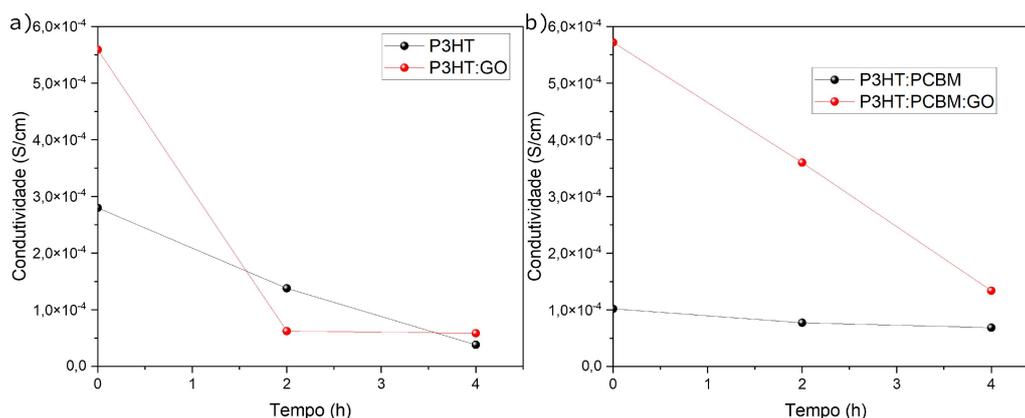


Figura 4.29: Mudança da condutividade dos filmes de a) P3HT e b) Blenda de P3HT:PCBM com e sem GO.

A condutividade do P3HT pode ser atribuída a dois fatores principais, como indicado em alguns estudos. Primeiramente, o empilhamento das ligações π^* é facilitado pela regioregularidade do P3HT, o que contribui para a condutividade do material [161], [162]. Além disso, a presença de transições π - π^* resulta em uma maior concentração de elétrons no estado π^* , o que também influencia na condutividade.

Em trabalhos futuros, serão realizadas medidas de resistência com as amostras submetidas à iluminação. De acordo com as referências citadas, espera-se que a condutividade dos filmes aumente devido à maior concentração de elétrons no estado π^* . Isso evidencia a importância de investigar os efeitos da iluminação na condutividade dos materiais.

Os filmes eram produzidos para ter uma espessura de aproximadamente 120 nm, no entanto, havia certa imprecisão devido a fatores como a heterogeneidade da superfície. Essa heterogeneidade pode afetar a precisão das medidas de condutividade. Em trabalhos futuros, métodos de caracterização da morfologia dos filmes serão utilizados para investigar essa questão.

Apesar de algumas medidas apresentarem comportamento fora do esperado, é possível sugerir, com base nos resultados obtidos, que a condutividade dos materiais permaneceu maior ao longo das medidas, indicando uma maior estabilidade frente às condições de degradação devido o alto valor inicial. Essa observação reforça a importância do grafeno oxidado como um agente que contribui para a preservação da condutividade dos filmes durante a degradação.

4.4.2 Análise do P3HT e P3HT:PCBM em OMA

Durante as análises ópticas, foi observado que os filmes solubilizados em solvente OMA apresentaram uma solubilização inferior em comparação aos filmes solubilizados em O-DCB. Essa questão será abordada em estudos futuros, visando encontrar uma melhor compatibilidade entre o polímero e o solvente. Além disso, as imprecisões nas medidas de espessura podem ser atribuídas à má solubilização, o que resulta em uma menor homogeneidade dos filmes.

Contudo, a análise dos gráficos da 4.30, não revela melhorias nos filmes contendo GO. Na figura 4.30b é possível ver que as mudanças em relação a medida inicial foi menos no filme com GO, no entanto, o filme puro parece melhorar a condutividade após o primeiro intervalo de exposição às condições da câmara climática.

Uma observação importante nos gráficos é a mudança nas ordens de grandeza da condutividade desses filmes, que apresentaram valores menores em uma ordem de grandeza. Essa redução na condutividade será objeto de análise em estudos futuros.

Em resumo, embora algumas questões relacionadas à solubilização e imprecisões nas medidas tenham sido identificadas, observa-se na Figura 4.30 os filmes contendo GO demonstraram alguma estabilidade perante os mecanismos de degradação. As mudanças na condutividade, em termos de ordem de grandeza, também são dignas de atenção e serão investigadas em estudos futuros.

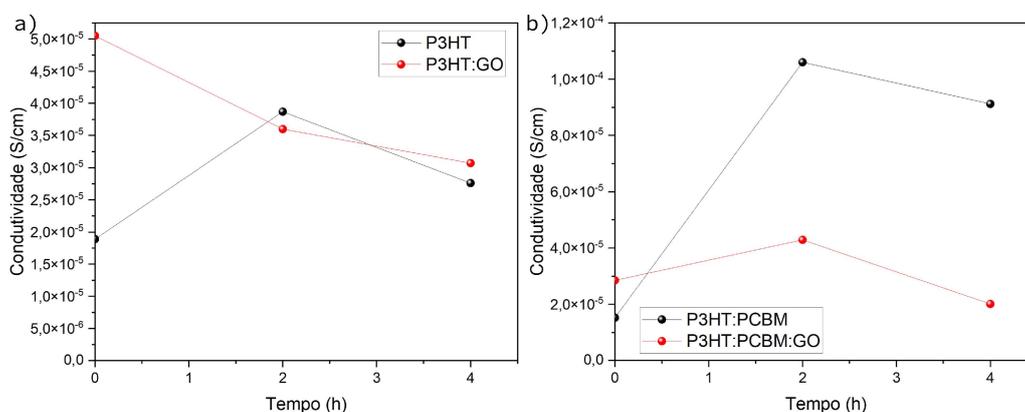


Figura 4.30: Mudança da condutividade dos filmes de a) P3HT e b) Blenda de P3HT:PCBM com e sem GO.

4.4.3 Análise de nanopartículas de P3HT e P3HT:PCBM em água

É importante ressaltar que o método de deposição utilizado para esses filmes foi diferente dos demais, o que pode resultar em maior inhomogeneidade nos filmes e, conseqüentemente, em flutuações nos dados. Levando isso em consideração, ao analisar as curvas de resistência dos filmes contendo nanopartículas, é observado que as primeiras medidas apresentam uma condutividade maior do que as demais, o que pode ser atribuído à presença do grafeno, como sugerido pelas análises anteriores.

Como observado na Figura 4.31, a maior condutividade inicial dos filmes contendo GO resultou em uma perda proporcionalmente maior de condutividade em comparação com os materiais sem GO. O estudo da estabilidade das características elétricas foi desafiador devido à deposição por *dropcast*. No entanto, fica claro nos espectros que após o primeiro intervalo de exposição, a degradação foi significativamente maior nos filmes com GO, e em seguida, o comportamento dos filmes foi bastante similar.

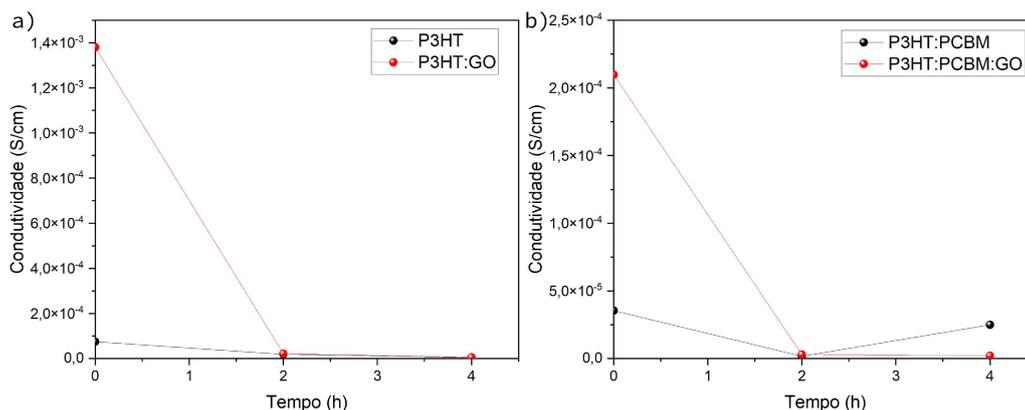


Figura 4.31: Mudança da condutividade dos filmes da de a) P3HT e b) Blenda de P3HT:PCBM com e sem GO.

É importante ressaltar a influência das espessuras dos filmes e como as imprecisões decorrentes de fatores experimentais podem gerar dúvidas nas primeiras análises. No entanto, é válido destacar que projetos futuros já estão planejados para abordar essas questões e investigar mais a fundo os fenômenos observados.

4.4.4 Conclusões Parciais

A análise elétrica dos filmes revelou que a presença do GO pode aumentar a condutividade. Apesar da maior condutividade inicial proporcionada pelo GO nos filmes, a estabilidade não apresentou melhorias em relação à medida inicial. Durante a interação com as moléculas responsáveis por promover a degradação, é possível que o GO perca as características que levou à melhora na condutividade dos filmes na medida inicial. É importante ressaltar que as discrepâncias nos dados podem ser atribuídas às dificuldades em obter filmes homogêneos ou até mesmo à falta de confirmação da morfologia desses filmes.

Como demonstrado, a principal causa de degradação dos polímeros é a entrada de oxigênio. No entanto, a presença de luz UV, resultante da reação de Norrish, pode potencializar esse mecanismo de degradação. Em análises preliminares, a presença do GO parece atenuar esse efeito de degradação. No entanto, mais estudos são necessários para entender completamente os mecanismos subjacentes e confirmar essas observações.

Análise dos filmes de PM6:Y6

Nesta seção, os resultados das análises nos filmes e dispositivos de camada ativa compostos por PM6:Y6 serão apresentados. Será destacada a importância do aditivo BCF para a estabilidade dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos, bem como sua influência nas propriedades elétricas durante a degradação.

4.5 Análise de medidas de Espectroscopias de PM6:Y6 com adição de BCF

Inicialmente, foram realizados estudos no dispositivo para determinar a proporção ótima de BCF. Diferentes proporções, incluindo 10%, 5%, 3%, 2% e 1% (calculadas com base na massa do PM6), foram investigadas para avaliar seus efeitos na eficiência de conversão. Os resultados mostraram que a proporção de 10% até 3% resultaram em uma queda drástica na eficiência de conversão, em alguns casos para menos de 3%, em comparação ao dispositivo de referência sem adições. Por outro lado, as proporções de 1% e 2% apresentaram valores mais próximos da referência, conforme mostrado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Eficiência de conversão do dispositivo em diferentes proporções de BCF.

Proporção de BCF (%)	Eficiência de Conversão (%)
0	14,3 ± 0,2
10	2,5 ± 0,1
5	4,9 ± 0,1
3	5,6 ± 0,3
2	14,6 ± 0,1
1	14 ± 0,2

Assim, foi possível concluir que as proporções de 1% e 2% de BCF apresentaram valores de eficiência de conversão mais próximos ao dispositivo de referência.

Para realizar um estudo preliminar das proporções de BCF em relação ao tempo de vida, foi conduzido um experimento onde um filme sem proteção UV foi exposto à câmara de degradação para realizar um envelhecimento acelerado. O experimento teve duração de 24 horas e foi realizado para determinar a escolha de uma proporção de BCF para o desenvolvimento do estudo. O gráfico na Figura 4.32 mostra a degradação dos dispositivos de PM6:Y6 com adição BCF (também chamados de dopados) em diferentes proporções.

Observa-se no gráfico da Figura 4.32 que a proporção de 1% de BCF não apresentou mudanças significativas ao longo do tempo de degradação, enquanto o dispositivo com 2% de BCF um melhor resultado nas primeiras horas de degradação, com isso, todos os experimentos que procederem foram realizados com proporção de 2% de BCF, baseado na massa do PM6 usada nas soluções. Nessas medidas, todos os dispositivos degradaram depois de 20 horas de exposição.

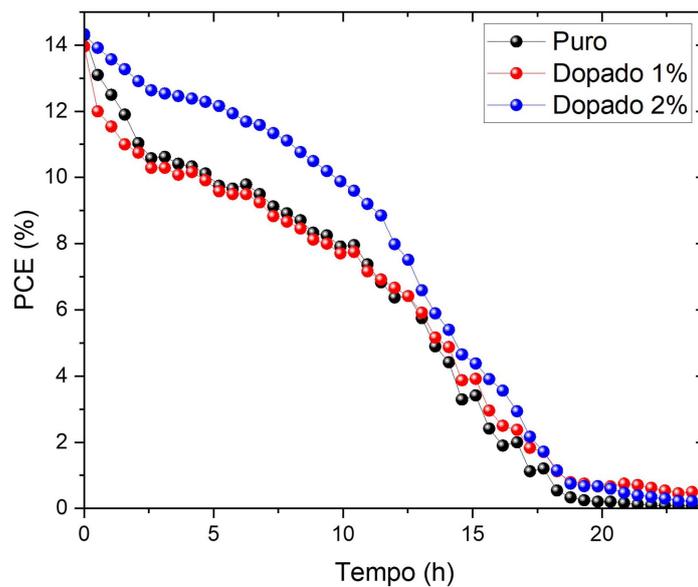


Figura 4.32: Experimento preliminar de degradação nos dispositivos de PM6:Y6 adicionados de BCF em diferentes proporções.

Na análise do espectro de absorção três picos característicos podem ser claramente identificados na Figura 4.33: I (≈ 360 nm), II (≈ 620 nm) e III (≈ 810 nm). Os picos I e II correspondem ao espectro de absorção do PM6, enquanto o pico III corresponde ao espectro de absorção do Y6 [163, 126]. Tem sido relatado que o BCF, em seu estado de ácido de Lewis, interage com o Y6 [132]. No entanto, com base na análise dos picos nos dispositivos puros, não é fácil concluir que tal interação ocorre nessa proporção.

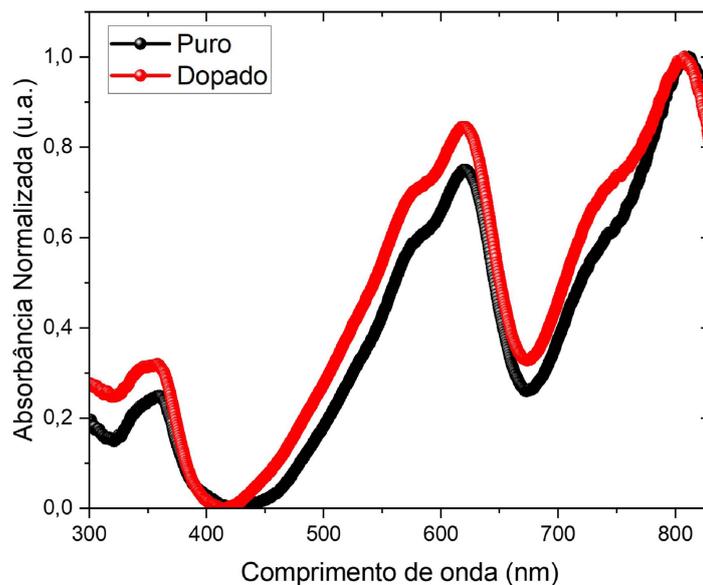


Figura 4.33: Espectros de absorvância dos filmes de PM6:Y6 fresco com e sem a adição de BCF na proporção de 2%.

Estudos anteriores demonstraram que a interação entre polímeros e ácidos de Lewis tem um efeito negativo nas propriedades elétricas do material [164]. No entanto, quando o BCF passa por uma mudança de fase e se torna um ácido de Bronsted ao interagir com a água, esse efeito negativo é mitigado e até mesmo contribui de forma positiva [165].

A água é um fator significativo na degradação de polímeros, e foi observado que seus efeitos no Y6 são tão prejudiciais quanto no PM6 [166, 122]. No entanto, no gráfico da Figura 4.34, pode-se observar que todos os picos da análise da blenda apresentam um comportamento semelhante, diferenciando-se apenas entre as amostras sem BCF (puras) Figura 4.34a e com BCF (dopadas) Figura 4.34b.

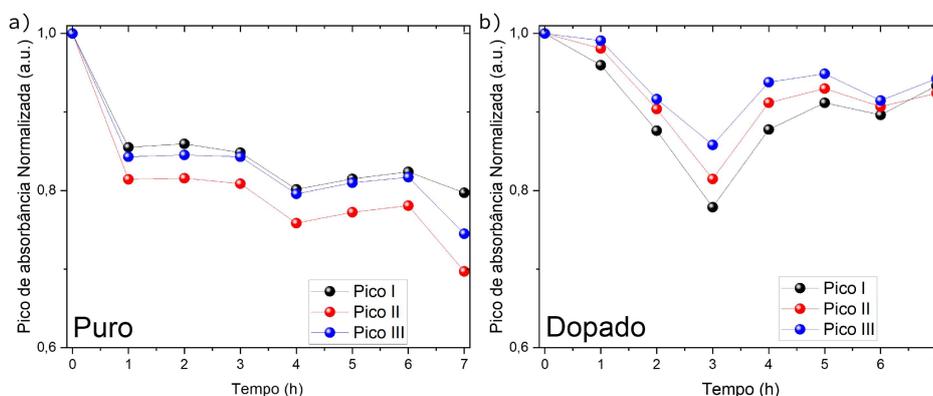


Figura 4.34: Comparação dos três picos característicos da absorvância das blends PM6:Y6 a) pura e b) dopada com 2% de BCF.

É possível observar, ainda na Figura 4.34 que os picos começam a se degradar antes de apresentar melhora. Isso se deve ao tempo que as moléculas de água presentes no ambiente

de degradação levam para infiltrar no filme e reagir com as moléculas de BCF presentes, ou ao tempo necessário para um número suficiente de reações ocorrerem e interferirem na estrutura das moléculas que compõem a camada ativa.

4.5.1 Conclusões parciais

A proporção de BCF utilizada na camada ativa pode ter efeitos tanto positivos quanto negativos no dispositivo ou no filme de PM6:Y6, dependendo da quantidade de BCF em relação ao PM6. Foi determinado que a proporção ótima de BCF para causar diferenças na degradação sem prejudicar a eficiência de conversão é de 2%.

A análise de absorbância revela que o BCF presente nos filmes interage com os materiais da camada ativa. Essa interação pode ter dois comportamentos distintos em relação à degradação, um antes de um determinado período e outro após esse período. É importante ressaltar que as amostras foram protegidas da exposição à luz UV durante a degradação, o que minimiza os efeitos de degradação causados por esse agente.

Após algumas horas de degradação, observou-se que os filmes contendo BCF na composição reduziram os efeitos da degradação nas horas subsequentes, preservando o material.

4.5.2 Análise da Espectroscopia eletrônica de FTIR

Neste estudo, as imagens onde são encontrados os espectros de FTIR foram realizadas com o objetivo de investigar as hipóteses levantadas pelos experimentos anteriores. Os experimentos de espectroscopia FTIR foram conduzidos em duas condições: nos filmes frescos e nos filmes degradados após um período de 7 horas. A análise foi focada em identificar quais mudanças eram mais evidentes nos espectros e como essas alterações poderiam indicar uma mudança estrutural no material que complementasse as variações observadas tanto nas medidas ópticas quanto nas medidas elétricas.

Nas figuras 4.35, são apresentados os espectros FTIR do filme de PM6:Y6 sem adição de nenhum componente adicional e na presença de BCF. A primeira alteração visualmente perceptível é a mudança na intensidade do espectro, no entanto, a mudança mais significativa para esta análise está relacionada especificamente aos picos correspondentes às ligações C=O, localizados na região de 1710 cm^{-1} a 1725 cm^{-1} .

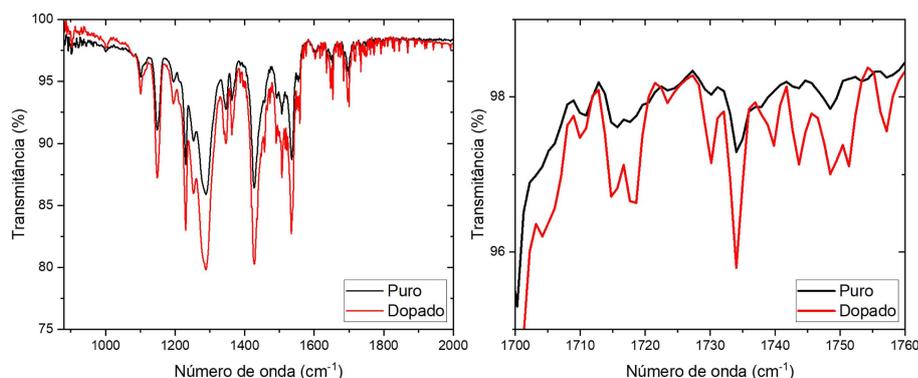


Figura 4.35: Gráfico do espectro de FTIR do filme de PM6:Y6 com e sem a adição de BCF a) com intervalo completo e b) com intervalo restrito.

Durante a investigação da interação entre $BCF + H_2O$ e PM6, observaram-se mudanças no espectro de FTIR, essas alterações são atribuídas à interação entre o $BCF + H_2O$, resultando

na liberação de prótons (H^+), que subsequentemente interagem com o enxofre (S) presente no PM6 [165]. Na Figura 4.36, é possível observar um diagrama da estrutura molecular do PM6, onde é identificável a proximidade do enxofre com a ligação C=O, e com isso, confirmar que uma mudança no átomo S pode provocar essa mudança. Essa presença de prótons provoca mudanças na estrutura química da molécula, resultando em um aumento do empilhamento molecular [165].

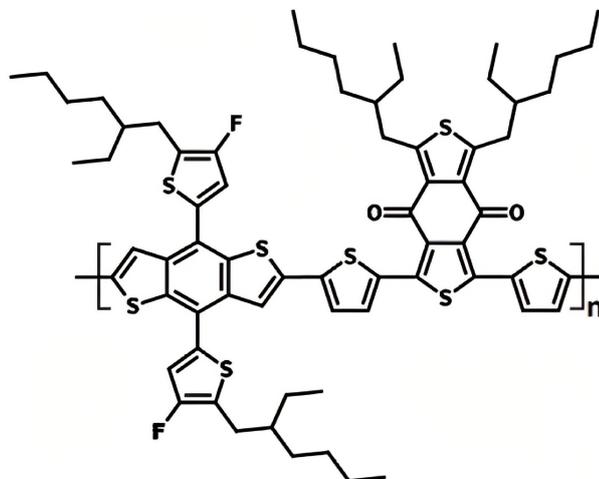


Figura 4.36: Diagrama da estrutura química da molécula do PM6 [167].

4.6 Análise de Eficiência Quântica externa

Uma análise importante é a resposta espectral de um dispositivos fotovoltaicos. Para obtê-la, medimos a eficiência quântica externa (EQE), que representa a relação entre o número de fótons incidentes no dispositivo e o número de elétrons coletados, também conhecida como IPCE ("Incident Photon Converted in Electron efficiency"). Essa medida é realizada para diferentes comprimentos de onda da luz incidente, o que nos proporciona a resposta espectral completa do dispositivo. A EQE é diretamente influenciada pela capacidade de absorção dos materiais na camada ativa, permitindo correlacionar os picos de absorbância com os picos de EQE. A Figura 4.37 mostra que o dispositivo apresenta altas porcentagens de EQE em toda a região do espectro, evidenciando os picos de absorbância no EQE.

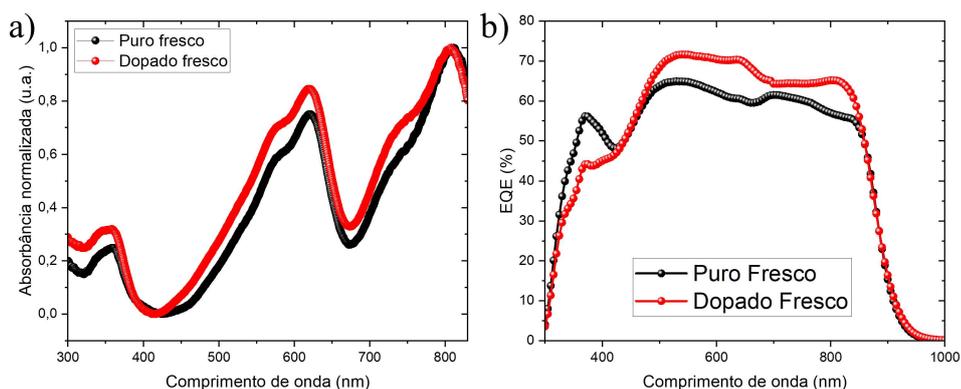


Figura 4.37: Gráfico de EQE relacionado com os picos de absorção dos dispositivos de PM6:Y6 a) puro e b) dopado com BCF

Ao analisar o gráfico da Figura 4.37, identificamos e confirmamos a análise anterior de que o BCF reage com o PM6, resultando em uma clara mudança no formato da curva de EQE na região correspondente ao pico I, localizado em 360 nm no espectro de absorção. Além disso, observa-se uma alteração na região do pico II, em 620 nm, com um aumento significativo no EQE. No entanto, não são evidenciadas mudanças significativas na região correspondente ao pico III, relacionado ao Y6. Esses resultados indicam que a adição de BCF tem um impacto nas propriedades de absorção e eficiência de conversão do dispositivo.

Durante o processo de degradação, também foi realizado um teste de Eficiência Quântica Externa (EQE). No entanto, diferentemente da análise de absorção, o EQE foi medido apenas uma vez após 7 horas de degradação. Na Figura 4.38, é possível observar as mudanças no espectro de EQE após a degradação.

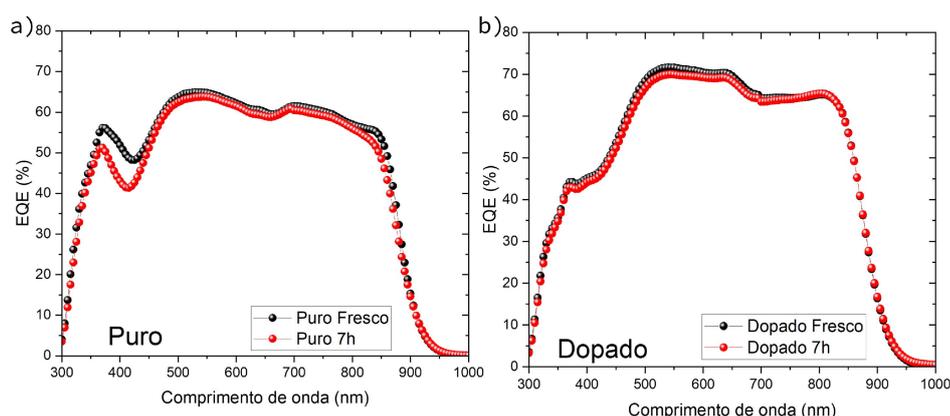


Figura 4.38: Gráficos de EQE antes e depois de 7h de degradação dos dispositivos de PM6:Y6 a) puro e b) dopado com BCF.

É evidente que a degradação causou algumas alterações nos espectros de EQE, no entanto, foram mudanças pequenas, que não mudam drasticamente o formato característico da curva dos materiais da camada ativa sem o BCF. As principais mudanças podem ser observadas no pico I, que sofreu uma degradação mais acentuada no dispositivo sem adição de BCF, e no pico III, associado ao Y6 [164]. Esses resultados reforçam as afirmações anteriores de que a presença do BCF, capturando moléculas de água, pode contribuir para a proteção global da blenda. Isso indica que o BCF desempenha um papel crucial na preservação das propriedades de conversão de energia durante o processo de degradação.

4.6.1 Conclusões Parciais

O gráfico do EQE confirma as observações feitas no espectro de absorção do material, mostrando que algumas mudanças ocorreram de maneira semelhante tanto na absorção quanto na eficiência quântica externa. No entanto, a mudança de formato no pico I do espectro de EQE não foi simplesmente um reflexo da absorção, uma vez que nos espectros de absorção apenas a intensidade do espectro é afetada, sem alteração no formato da curva.

Essa mudança no formato da curva de EQE revela informações sobre as características elétricas do material, que serão discutidas posteriormente. Até o momento, a principal característica observada é o papel do BCF como agente estabilizador das propriedades ópticas dos dispositivos. Com base na análise do EQE, espera-se que essa estabilidade também afete as características elétricas dos dispositivos.

4.7 Análise das medidas elétricas nos dispositivos de PM6:Y6 com adição de BCF

Para melhorar a vida útil das células solares, foi realizado um estudo abrangente para avaliar a degradação de seus parâmetros ao longo de um período de 60 horas. Embora as células não estivessem encapsuladas, foram adotadas medidas de proteção contra raios UV, simulação de opções de encapsulamento e proteção contra vapor de água e oxigênio [168, 169]. Essas medidas foram implementadas para reduzir a influência de fatores externos no processo de degradação.

Na figura 4.39 são mostrados os gráficos de JxV referente aos dispositivos fabricados para análise de tempo de vida com a proporção ideal de 2% de BCF.

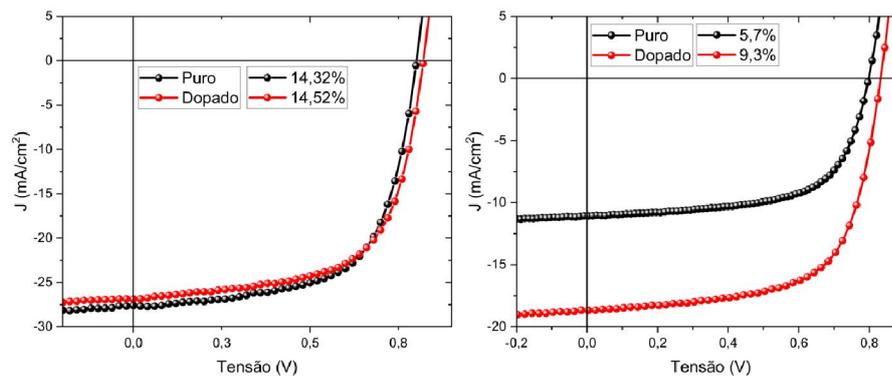


Figura 4.39: Curva de JxV dos dispositivos de PM6:Y6 puro e dopado com BCF a) fresco e b) degradado por 20h sem a proteção adicional contra a radiação UV.

Na tabela 4.5 são mostrados os parâmetros iniciais dos dispositivos referentes a figura anterior. Assim como já dito anteriormente, a proporção de BCF foi escolhida para que influenciasse minimamente nos parâmetros iniciais dos dispositivos, já que o intuito do trabalho é estudar como a estabilidade é alterada pela presença do aditivo.

Tabela 4.5: Parâmetros de desempenho dos dispositivos puros e dopados.

Camada Ativa	Proporção (%)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
PM6:Y6	-	0,81±0,01	25,33±0,30	0,63±0,01	14,32±0,16
PM6:Y6:BCF	2	0,81±0,01	26,10±0,36	0,63±0,01	14,52±0,03

Na figura 4.40 é possível observar a degradação ao longo de 60 horas tanto da eficiência da célula quanto dos demais parâmetros de desempenho do dispositivo. É fácil observar como os dispositivos dopados com BCF tiveram melhor desempenho em todas as análises, porém é importante notar como o V_{oc} , na figura 4.40c se destacou.

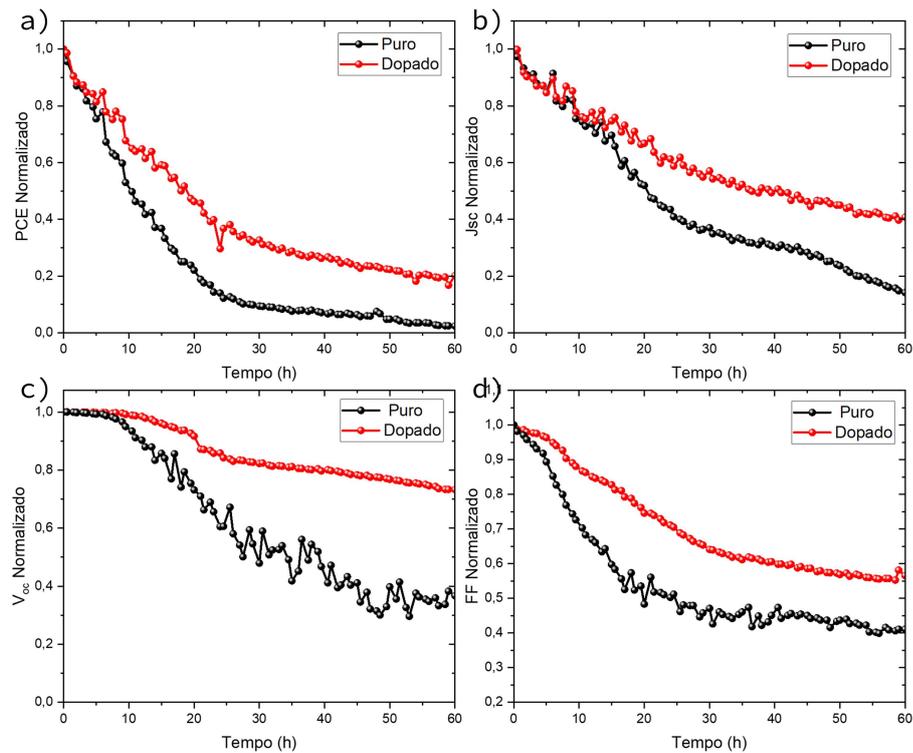


Figura 4.40: Gráficos normalizados de a) eficiência de conversão de potência (PCE), b) corrente de curto-circuito (J_{sc}), c) tensão de circuito aberto (V_{oc}) e d) fator de enchimento (FF) em relação ao tempo de degradação dos dispositivos não encapsulados.

A degradação das OPVs resulta em uma mudança no gap de banda, dificultando a formação de éxcitons e a mobilidade de cargas dentro do material [170]. Estudos estabeleceram uma relação entre a energia do gap de banda da camada ativa [171, 172] e V_{oc} , que é diretamente influenciado pela diferença nos níveis de energia do HOMO entre o acceptor e o LUMO do doador [125, 173]. Com isto, e observando o comportamento da curva do V_{oc} , pode-se inferir que uma das contribuições do BCF é a preservação desses níveis de energia em comparação ao dispositivo puro [174]. Ao manter os níveis de energia, o BCF auxilia na manutenção do V_{oc} do dispositivo, o que é crucial para uma separação eficiente de cargas e desempenho geral do dispositivo.

Ao estabelecer um paralelo entre o comportamento de V_{oc} (Figura 4.40 c) com a absorvância (Figura 4.34 b) e comparar os resultados, surge uma conexão que apoia o papel do BCF como agente protetor para a camada ativa durante a degradação. Apesar das diferentes interações com PM6 e Y6, a capacidade do BCF de absorver água antes de chegar à camada ativa mostra-se um recurso valioso para aumentar a vida útil do dispositivo, uma vez que as propriedades ópticas também são afetadas por sua presença. Além disso, a figura 4.34 sugere fortemente, o que neste trabalho é chamado de tempo de ativação, representado pelas primeiras horas de degradação onde ambos os dispositivos têm comportamento muito similar, o que é o tempo no qual o BCF interage com as moléculas de água.

4.7.1 Análise das Medidas de SCLC

Para investigar o impacto do BCF na mobilidade de elétrons e buracos, foram fabricados dispositivos exclusivamente para a análise de cada uma das duas propriedades. Utilizando medições de corrente versus tensão ($J \times V$), foi realizado o cálculo da corrente limitada pelo espaço de carga (SCLC) com base na equação 2.18, permitindo a determinação da mobilidade de

carga. Para calcular a mobilidade de cargas é necessário informações a cerca da espessura do filme da camada ativa, para isso, análises de morfologia foram adquiridas por meio da técnica de microscopia de força atômica. A média dos filmes medidos foi de 100 nm, essa informação será utilizada na equação 2.18 para obter os valores de mobilidade de carga.

Na figura 4.41 é mostrado o gráfico de $J \times V$ dos dispositivos medidos para análise de transporte de elétrons e transporte de buracos.

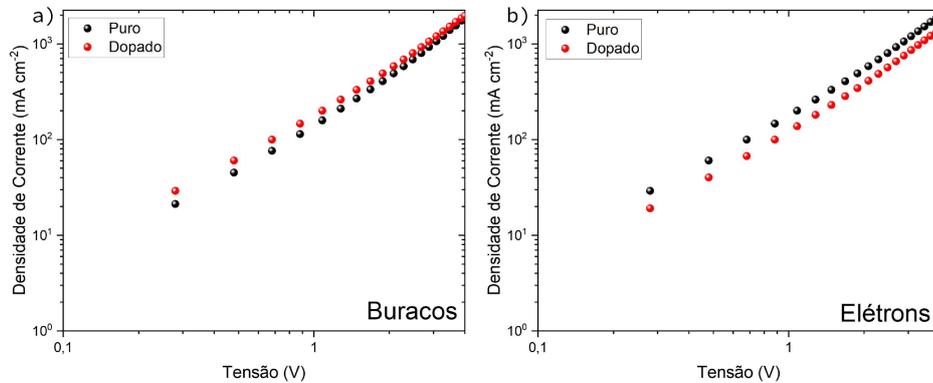


Figura 4.41: Gráfico de $J \times V$ das medidas de mobilidade dos dispositivos frescos de a) buracos e b) elétrons.

A análise da mobilidade de carga foi realizada utilizando duas abordagens. Primeiramente, os dispositivos frescos foram medidos imediatamente após a fabricação em um ambiente inerte. Em seguida, os mesmos dispositivos foram submetidos ao sistema de degradação interno por um período de 7 horas, e as medições foram realizadas para avaliar as mudanças na mobilidade de carga após a degradação. Os resultados obtidos para a mobilidade de carga antes e após a degradação, apresentados na Tabela 4.6, mostram que as medidas de mobilidade de buracos apresentam um valor maior para as amostras dopadas após o tempo de degradação, em comparação as amostras puras, o que representa maior estabilidade. No entanto, para as medidas de mobilidade de elétrons, isso não foi observado. A mobilidade de elétrons é atribuída ao transporte no Y6, logo, esses resultados reforçam que a entrada do BCF pouco influência no Y6.

Mobilidade de buracos - μ_h			Mobilidade de elétrons - μ_e		
Camada Ativa	Fresco	Degradado	Camada Ativa	Fresco	Degradado
Puro	3,48	2,68	Puro	3,49	2,65
Dopado	3,30	3,06	Dopado	3,08	2,25

Tabela 4.6: Comparação da Mobilidade de Carga

Além disso, Outro experimento foi realizado fabricando dispositivos em ambientes não inertes para que pudessem ser comparados com dispositivos fabricados em ambientes inertes, com o objetivo de induzir a interação do BCF com moléculas de água durante a fabricação e investigar o efeito do BCF ativado na mobilidade de carga dos dispositivos frescos. Os valores medidos para a mobilidade de buracos foram $\mu_h = 3.48 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ para o dispositivo puro e $\mu_h = 3.96 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ para o dispositivo dopado. Esses experimentos demonstram uma melhoria na mobilidade de buracos quando o BCF atua como um ácido de Brönsted.

Por outro lado, a mobilidade de elétrons apresentou um comportamento diferente. O dispositivo puro teve uma mobilidade de elétrons de $\mu_e = 3.49 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$, enquanto o dispositivo dopado mostrou um valor ligeiramente menor de $\mu_e = 2.98 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$.

A análise abrangente da mobilidade de carga apresentada na Tabela 4.6, combinada com a análise óptica representada na Figura 4.34, fornece informações valiosas sobre os fatores subjacentes que influenciam o comportamento observado da curva de eficiência (PCE) ilustrada na Figura 4.40a. A comparação entre a mobilidade de carga, as propriedades ópticas e o desempenho do dispositivo é crucial para compreender e interpretar as variações observadas nos outros parâmetros elétricos da célula solar. Ao estabelecer essas conexões, as descobertas contribuem para uma compreensão mais abrangente dos fatores que influenciam o tempo de vida dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos, e como o BCF é importante para produção de dispositivos de maior estabilidade.

4.7.2 Conclusões parciais

As medidas elétricas destacam a importância do BCF como aditivo para melhorar a estabilidade dos filmes de PM6:Y6, utilizados como componentes da camada ativa de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Observou-se que, após o tempo de ativação, ocorreu uma melhora substancial na estabilidade dos dispositivos, sendo o parâmetro V_{oc} o mais evidente nessa melhora. Isso sugere que o BCF auxilia na preservação dos níveis de energia de HOMO (orbitais moleculares de mais alta energia ocupados) e LUMO (orbitais moleculares de mais baixa energia desocupados) iniciais da blenda. Além disso, a interação do BCF com moléculas de água que invadem a camada ativa resulta na liberação de prótons, os quais contribuem para a melhoria das características elétricas do dispositivo.

Baseado nas análises de FTIR, é sugerido que os prótons liberados interagem com o enxofre presente no PM6, o que pode afetar a geometria da molécula e, conseqüentemente, melhorar o empacotamento molecular. Isso, por sua vez, aumenta a mobilidade de cargas dentro do material. Com base nos estudos realizados até o momento, é possível sugerir que o BCF desempenha um papel importante na estabilidade dos dispositivos, sendo capaz de modificar e melhorar algumas propriedades durante a degradação. Essas descobertas apontam para a relevância do BCF como um agente promissor para o aprimoramento das características elétricas e da estabilidade de dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

Capítulo 5

Conclusões

O estudo da estabilidade de dispositivos fotovoltaicos orgânicos é fundamental para o contínuo desenvolvimento da eletrônica orgânica em geral. Com o objetivo de contribuir para essa área de pesquisa, este trabalho foi realizado visando melhorar a estabilidade dos filmes da camada ativa e dos dispositivos como um todo, por meio da adição de um terceiro componente na camada ativa. Diferentemente dos dispositivos de blenda ternária, onde o terceiro componente contribui para a geração de fotocorrente, neste estudo, o foco foi adicionar um componente que pudesse controlar os agentes de degradação que afetam os materiais da camada ativa.

Neste trabalho, foi dada especial atenção às moléculas de água como agente de degradação, uma vez que elas podem causar danos mesmo em dispositivos encapsulados. Portanto, a camada ativa foi o foco principal do estudo, uma vez que os métodos abordados aqui podem ser aplicados mesmo em dispositivos encapsulados, fornecendo uma proteção adicional contra esse agente de degradação. O objetivo foi encontrar estratégias para controlar e mitigar os efeitos prejudiciais das moléculas de água, aumentando assim a estabilidade dos dispositivos orgânicos fotovoltaicos. Essa abordagem pôde contribuir para avanços significativos na área, abrindo caminho para o desenvolvimento de dispositivos mais duráveis e eficientes.

Filmes de P3HT:PCBM com adição de GO

A partir das medidas de espectroscopia de absorção realizadas, constatou-se que a degradação não causa um impacto significativo na absorção dos filmes, pelo menos dentro dos intervalos de tempo estudados neste trabalho. Essa conclusão é apoiada pelas imagens dos filmes, as quais revelaram uma leve redução na intensidade da cor, indicando um mínimo clareamento durante o processo de degradação.

Por outro lado, os experimentos de espectroscopia de fotoluminescência revelaram os efeitos da degradação, como a redução da intensidade dos picos e até mesmo a completa perda de alguns picos de emissão. Essas alterações, tanto nos filmes de P3HT quanto nas blendas, permitiram o cálculo da eficiência de extinção da luminescência desses materiais e a análise de como essa eficiência varia conforme o tempo de exposição dos filmes à degradação.

A partir dessas análises, é observado que a degradação pode resultar em um aumento das recombinações não radiativas ou até mesmo na diminuição da formação de éxciton ao longo do processo. No entanto, a presença do GO nos filmes parece preservar a eficiência de extinção da luminescência. A reação de Norrish, que ataca as ligações duplas, juntamente com a entrada de moléculas de água, seja na ligação da conjugação entre os monômeros, seja no anel de tiofeno, são processos envolvidos nessa degradação.

Com a presença do óxido de grafeno, é possível que a reação de Norrish ataque as ligações duplas do GO e facilite a entrada do oxigênio, resultando no óxido de grafeno reduzido (rGO). Essa reação pode justificar a preservação da eficiência de extinção da luminescência nos materiais que contêm GO.

Essa mesma análise pode ser aplicada às medidas elétricas, as quais mostraram que os materiais contendo GO apresentaram maior estabilidade na condutância dos filmes, a qual variou de acordo com as exposições à degradação.

Em resumo, baseado no que se espera por preservação dos materiais observado nos dados óticos e elétricos, o GO demonstrou eficiência em capturar moléculas invasoras, tanto a água, como já demonstrado em estudos sobre controle de umidade, quanto o oxigênio. Essas características contribuem para a preservação da eficiência de extinção da luminescência e para a estabilidade da condutância dos filmes orgânicos degradados.

Filmes e dispositivos de PM6:Y6 com adição de BCF

A proporção de BCF utilizada na camada ativa pode ter efeitos tanto positivos quanto negativos no dispositivo ou no filme de PM6:Y6, dependendo da quantidade de BCF em relação ao PM6. Foi determinado que a proporção ótima de BCF para causar diferenças na degradação, sem prejudicar a eficiência de conversão, é de 2%.

A análise de absorvância revela que o BCF presente nos filmes interage com os materiais da camada ativa. Essa interação pode apresentar comportamentos distintos em relação à degradação, dependendo do tempo de exposição. É importante destacar que as amostras foram protegidas da luz UV durante a degradação, minimizando assim os efeitos de degradação causados por esse agente. Após algumas horas de degradação, observou-se que os filmes contendo BCF na composição reduziram os efeitos da degradação nas horas subsequentes, preservando assim o material.

A análise do espectro de Eficiência Quântica Externa (EQE) confirma as observações feitas no espectro de absorção, mostrando que ocorreram mudanças semelhantes tanto na absorção quanto na eficiência quântica externa. No entanto, a mudança no formato do pico I do espectro de EQE não pode ser simplesmente atribuída à absorção, uma vez que nos espectros de absorção apenas a intensidade é afetada, sem alteração no formato da curva.

Essa mudança no formato da curva de EQE fornece informações sobre as características elétricas do material, já que as mudanças óticas foram bem estabelecidas nas análises de absorção. A principal observação é o papel do BCF como agente estabilizador das propriedades óticas dos dispositivos. Com base na análise do EQE, espera-se que essa estabilidade também afete as características elétricas dos dispositivos. Isso se deve inicialmente a prioridade de ligação de BCF com a água que evita que as moléculas alcancem os materiais que compõem a camada ativa.

As medidas elétricas destacam a importância do BCF como aditivo para melhorar a estabilidade dos filmes de PM6:Y6, que são utilizados como componentes da camada ativa de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Observou-se que, após o tempo de ativação, houve uma melhora significativa na estabilidade dos filmes, sendo o parâmetro V_{oc} o mais afetado por essa melhora. Isso sugere que o BCF auxilia na preservação dos níveis de energia de HOMO (orbitais moleculares de maior energia ocupados) e LUMO (orbitais moleculares de menor energia desocupados) iniciais da blenda. Além disso, a interação do BCF com as moléculas de água que invadem a camada ativa resulta na liberação de prótons, os quais contribuem para a melhoria das características elétricas do dispositivo.

Conforme observado, os prótons liberados interagem com o enxofre presente no PM6, o que pode afetar a geometria da molécula e, conseqüentemente, melhorar o empacotamento

molecular. Isso, por sua vez, aumenta a mobilidade de cargas dentro do material. Com base nos estudos realizados até o momento, sugere-se que o BCF desempenha um papel importante na estabilidade dos dispositivos, sendo capaz de modificar e melhorar algumas propriedades durante a degradação. Essas descobertas ressaltam a relevância do BCF como um agente promissor para o aprimoramento das características elétricas e da estabilidade de dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

Por fim, a presença do BCF mostra-se de grande importância para a terceira geração de células solares por ser uma opção de proteção além da proteção do encapsulamento, podendo inclusive melhorar as características elétricas do dispositivo servindo como um sistema de compensação aos mecanismos de degradação.

Considerações Gerais

O uso de materiais como aditivos ou dopantes na camada ativa mostra-se cada vez mais relevante para o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, tanto para a melhora da eficiência de conversão quanto para o aumento do tempo de vida. A necessidade de se melhorar esses parâmetros nunca foi tão grande principalmente pela situação energética atual, e pelas tecnologias disponíveis que são oferecidas para esses estudos.

Referências Bibliográficas

- [1] Susan Solomon, Gian-Kasper Plattner, Reto Knutti, and Pierre Friedlingstein. Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions. *Proceedings of the national academy of sciences*, 106(6):1704–1709, 2009.
- [2] U.S. Energy Information Administration. U.s. energy-related carbon dioxide emissions, 2019, 2020.
- [3] IEA. Global energy-related co2 emissions, 1900-2020, 2020.
- [4] Bandy X Lee, Finn Kjaerulf, Shannon Turner, Larry Cohen, Peter D Donnelly, Robert Muggah, Rachel Davis, Anna Realini, Berit Kieselbach, Lori Snyder MacGregor, et al. Transforming our world: implementing the 2030 agenda through sustainable development goal indicators. *Journal of public health policy*, 37:13–31, 2016.
- [5] Shoaib Qamar, Munir Ahmad, Bahareh Oryani, and Qingyu Zhang. Solar energy technology adoption and diffusion by micro, small, and medium enterprises: sustainable energy for climate change mitigation. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(32):49385–49403, 2022.
- [6] Friedemann Polzin, Florian Egli, Bjarne Steffen, and Tobias S. Schmidt. How do policies mobilize private finance for renewable energy?—a systematic review with an investor perspective. *Applied Energy*, 236:1249–1268, 2019.
- [7] TopSun Energia Solar. Saiba como calcular o payback de investimento em energia solar, apr 2021.
- [8] Vinod Kumar Sharma, Rajesh Singh, Anita Gehlot, Dharam Buddhi, Simone Braccio, Neeraj Priyadarshi, and Baseem Khan. Imperative role of photovoltaic and concentrating solar power technologies towards renewable energy generation. *International Journal of Photoenergy*, 2022, 2022.
- [9] Eric Palmer. Introduction: the 2030 agenda. *Journal of Global Ethics*, 11(3):262–269, 2015.
- [10] Jianjian He, Yi Yang, Zhongju Liao, Anqi Xu, and Kai Fang. Linking sdg 7 to assess the renewable energy footprint of nations by 2030. *Applied Energy*, 317:119167, 2022.
- [11] Hang Yin, Johnny Ka Wai Ho, Sin Hang Cheung, Roger Jie Yan, Ka Lok Chiu, Xiaotao Hao, and Shu Kong So. Designing a ternary photovoltaic cell for indoor light harvesting with a power conversion efficiency exceeding 20%. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(18):8579–8585, 2018.

- [12] Sang-Chul Shin, Premkumar Vincent, Jin-Hyuk Bae, Jae Joon Lee, Minwoo Nam, Doo-Hyun Ko, Hyeok Kim, and Jae Won Shim. Quaternary indoor organic photovoltaic device demonstrating panchromatic absorption and power conversion efficiency of 10%. *Dyes and Pigments*, 163:48–54, 2019.
- [13] Minwoo Nam, Hye Yeon Noh, Joo-Han Kang, Junhee Cho, Byoung Koun Min, Jae Won Shim, and Doo-Hyun Ko. Semi-transparent quaternary organic blends for advanced photovoltaic applications. *Nano Energy*, 58:652–659, 2019.
- [14] Anna Gabriella Tempesta, Luiz Carlos Mariano, Kaike Rosivan Maia Pacheco, Talitha Ramos Canabarra dos Santos, Maria Luiza Miranda Rocco, and Lucimara Stolz Roman. Organic photovoltaic solar panels (opv) applied to a tubelike bus station. *Brazilian Journal of Physics*, 52(1):16, 2022.
- [15] Yinhua Zhou, Canek Fuentes-Hernandez, Jaewon Shim, Jens Meyer, Anthony J Giordano, Hong Li, Paul Winget, Theodoros Papadopoulos, Hyeunseok Cheun, Jungbae Kim, et al. A universal method to produce low-work function electrodes for organic electronics. *Science*, 336(6079):327–332, 2012.
- [16] Jae Won Shim, Canek Fuentes-Hernandez, Yinhua Zhou, Amir Dindar, Talha M Khan, Anthony J Giordano, Hyeunseok Cheun, Minseong Yun, Seth R Marder, and Bernard Kippelen. Inverted tandem polymer solar cells with polyethylenimine-modified $\text{moox}/\text{al}_2\text{o}_3$:Zno nanolaminate as the charge recombination layers. *Advanced Energy Materials*, 4(10):1400048, 2014.
- [17] Bernard Kippelen and Jean-Luc Brédas. Organic photovoltaics. *Energy & Environmental Science*, 2(3):251–261, 2009.
- [18] Yongxi Li, Xinjing Huang, Hafiz KM Sheriff Jr, and Stephen R Forrest. Semitransparent organic photovoltaics for building-integrated photovoltaic applications. *Nature Reviews Materials*, 8(3):186–201, 2023.
- [19] Jingwen Wang, Yong Cui, Ye Xu, Kaihu Xian, Pengqing Bi, Zhihao Chen, Kangkang Zhou, Lijiao Ma, Tao Zhang, Yi Yang, et al. A new polymer donor enables binary all-polymer organic photovoltaic cells with 18% efficiency and excellent mechanical robustness. *Advanced Materials*, 34(35):2205009, 2022.
- [20] Matthew O Reese, Suren A Gevorgyan, Mikkel Jørgensen, Eva Bundgaard, Sarah R Kurtz, David S Ginley, Dana C Olson, Matthew T Lloyd, Pasquale Morvillo, Eugene A Katz, et al. Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5):1253–1267, 2011.
- [21] Mark V Khenkin, Eugene A Katz, Antonio Abate, Giorgio Bardizza, Joseph J Berry, Christoph Brabec, Francesca Brunetti, Vladimir Bulović, Quinn Burlingame, Aldo Di Carlo, et al. Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on isos procedures. *Nature Energy*, 5(1):35–49, 2020.
- [22] Priscila Gonçalves Vasconcelos Sampaio and Mario Orestes Aguirre González. A review on organic photovoltaic cell. *International Journal of Energy Research*, 46(13):17813–17828, 2022.

- [23] Yakun He, Ning Li, Thomas Heumueller, Jonas Wortmann, Benedict Hanisch, Anna Aubele, Sebastian Lucas, Guitao Feng, Xudong Jiang, Weiwei Li, et al. Industrial viability of single-component organic solar cells. *Joule*, 6(6):1160–1171, 2022.
- [24] Scott Smidt. Book review of introduction to bonding and hybridization theory, 2011.
- [25] Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren. *Organic chemistry*. Oxford university press, 2012.
- [26] Francis A Carey and Richard J Sundberg. *Advanced organic chemistry: part A: structure and mechanisms*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [27] John Spence. General chemistry: Principles, patterns, and applications, 2021.
- [28] Syed A Moiz, Iqbal A Khan, Waheed A Younis, and Khasan S Karimov. Space charge–limited current model for polymers. *Conducting Polymers*, 5:91, 2016.
- [29] Wei Chen, Jia-Yu Wang, Cheng Chen, Qi Yue, Hong-Ming Yuan, Jie-Sheng Chen, and Su-Ning Wang. Photoluminescent metal-organic polymer constructed from trimetallic clusters and mixed carboxylates. *Inorganic chemistry*, 42(4):944–946, 2003.
- [30] Ian Fleming. *Molecular orbitals and organic chemical reactions*. John Wiley & Sons, 2011.
- [31] Ivan Frederico Lupiano Dias and MAT Silva. Polímeros semicondutores. *São Paulo: Editora Livraria da Física*, 2012.
- [32] Chwan K Chiang, CR Fincher Jr, Yung W Park, Alan J Heeger, Hideki Shirakawa, Edwin J Louis, Shek C Gau, and Alan G MacDiarmid. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical review letters*, 39(17):1098, 1977.
- [33] CK Chiang, MA Druy, SC Gau, AJ Heeger, EJ Louis, Alan G MacDiarmid, YW Park, and H Shirakawa. Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene,(ch) x. *Journal of the American Chemical Society*, 100(3):1013–1015, 1978.
- [34] K Namsheer and Chandra Sekhar Rout. Conducting polymers: A comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC advances*, 11(10):5659–5697, 2021.
- [35] Lucia Leonat, Gabriela Sbarcea, and Ioan Viorel Branzoi. Cyclic voltammetry for energy levels estimation of organic materials. *UPB Sci Bull Ser B*, 75(3):111–118, 2013.
- [36] Raoul Schroeder. *Characterization of organic and inorganic optoelectronic semiconductor devices using advanced spectroscopic methods*. Virginia Polytechnic Institute and State University, 2001.
- [37] D Beljonne, J Cornil, RH Friend, RAJ Janssen, and JL Brédas. Influence of chain length and derivatization on the lowest singlet and triplet states and intersystem crossing in oligothiophenes. *Journal of the American Chemical Society*, 118(27):6453–6461, 1996.
- [38] Rico Gutzler. Band-structure engineering in conjugated 2d polymers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(42):29092–29100, 2016.

- [39] AJ Campbell, DDC Bradley, and DG Lidzey. Space-charge limited conduction with traps in poly (phenylene vinylene) light emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 82(12):6326–6342, 1997.
- [40] Leandro Benatto, Cleber FN Marchiori, C Moyses Araujo, and Marlus Koehler. Molecular origin of efficient hole transfer from non-fullerene acceptors: insights from first-principles calculations. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(39):12180–12193, 2019.
- [41] Martin Knupfer. Exciton binding energies in organic semiconductors. *Applied Physics A*, 77:623–626, 2003.
- [42] Heinz Bässler and Anna Köhler. “hot or cold”: how do charge transfer states at the donor–acceptor interface of an organic solar cell dissociate? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(43):28451–28462, 2015.
- [43] Luana Cristina Wouk de Menezes. Semicondutores orgânicos processados por meio de solventes ecológicos e halogenados com aplicação fotovoltaica. *Acervo UFPR*, 2018.
- [44] Anna Köhler and Heinz Bässler. *Electronic processes in organic semiconductors: An introduction*. John Wiley & Sons, 2015.
- [45] IB Berlman. Intermolecular electronic energy transfer. *Energy transfer parameters of aromatic compounds*. Anonymous Academic Press, New York and London, pages 27–47, 1973.
- [46] Quinn C Burlingame, Xiao Liu, Melissa L Ball, Barry P Rand, and Yueh-Lin Loo. Voltage-dependent excitation dynamics in uv-absorbing organic photovoltaics with efficient charge transfer exciton emission. *Energy & Environmental Science*, 16(4):1742–1751, 2023.
- [47] Leandro Benatto, Omar Mesquita, João LB Rosa, Lucimara S Roman, Marlus Koehler, Rodrigo B Capaz, and Graziâni Candioto. Fret–calc: A free software and web server for förster resonance energy transfer calculation. *Computer Physics Communications*, 287:108715, 2023.
- [48] L Benatto, CAM Moraes, G Candioto, KRA Sousa, JPA Souza, LS Roman, and M Koehler. Conditions for efficient charge generation preceded by energy transfer process in non-fullerene organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(48):27568–27585, 2021.
- [49] Jing-Shun Huang, Tenghooi Goh, Xiaokai Li, Matthew Y Sfeir, Elizabeth A Bielinski, Stephanie Tomasulo, Minjoo L Lee, Nilay Hazari, and André D Taylor. Polymer bulk heterojunction solar cells employing förster resonance energy transfer. *Nature Photonics*, 7(6):479–485, 2013.
- [50] Krishna Feron, Warwick J Belcher, Christopher J Fell, and Paul C Dastoor. Organic solar cells: understanding the role of förster resonance energy transfer. *International journal of molecular sciences*, 13(12):17019–17047, 2012.
- [51] A Monguzzi, J Mezyk, F Scotognella, R Tubino, and F Meinardi. Publisher’s note: Upconversion-induced fluorescence in multicomponent systems: Steady-state excitation power threshold [phys. rev. b 78, 195112 (2008)]. *Physical Review B*, 80(3):039904, 2009.

- [52] Nicholas J Turro. Triplet-triplet excitation transfer in fluid solution: Applications to organic photochemistry. *Journal of Chemical Education*, 43(1):13, 1966.
- [53] L Benatto, M de Jesus Bassi, LC Wouk de Menezes, LS Roman, and M Koehler. Kinetic model for photoluminescence quenching by selective excitation of d/a blends: implications for charge separation in fullerene and non-fullerene organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(26):8755–8769, 2020.
- [54] M Theander, Arkady Yartsev, Donatas Zigmantas, Villy Sundström, Wendimagegn Mammo, Mats R Andersson, and Olle Inganäs. Photoluminescence quenching at a polythiophene/c60 heterojunction. *Physical Review B*, 61(19):12957, 2000.
- [55] Yuang Fu, Tack Ho Lee, Yi-Chun Chin, Richard A Pacalaj, Chiara Labanti, Song Yi Park, Yifan Dong, Hye Won Cho, Jin Young Kim, Daiki Minami, et al. Molecular orientation-dependent energetic shifts in solution-processed non-fullerene acceptors and their impact on organic photovoltaic performance. *Nature Communications*, 14(1):1870, 2023.
- [56] Marcos Ramoni, Maiara de Jesus Bassi, Luana Wouk, Kaike Rosivan Maia Pacheco, Ana Buzzi Fernández, Wesley Renzi, José Leonil Duarte, Maria Luiza Miranda Rocco, and Lucimara Stolz Roman. Morphology, photoexcitation dynamics and stability of water-dispersed nanoparticle films based on semiconducting copolymer. *Thin Solid Films*, 721:138536, 2021.
- [57] Federica Matteucci, Claudia Ercole, and Maddalena Del Gallo. A study of chlorinated solvent contamination of the aquifers of an industrial area in central italy: a possibility of bioremediation. *Frontiers in microbiology*, 6:924, 2015.
- [58] Luana Cristina Wouk de Menezes, Yingzhi Jin, Leandro Benatto, Chuanfei Wang, Marlus Koehler, Fengling Zhang, and Lucimara Stolz Roman. Charge transfer dynamics and device performance of environmentally friendly processed nonfullerene organic solar cells. *ACS Applied Energy Materials*, 1(9):4776–4785, 2018.
- [59] Sunghwan Kim, Paul A Thiessen, Evan E Bolton, Jie Chen, Gang Fu, Asta Gindulyte, Lianyi Han, Jane He, Siqian He, Benjamin A Shoemaker, et al. Pubchem substance and compound databases. *Nucleic acids research*, 44(D1):D1202–D1213, 2016.
- [60] Hugo Gaspar, Gabriel Bernardo, and Adélio Mendes. Recent advances in green-solvent-processable organic photovoltaics. *Nanoenergy Advances*, 2(1):1–28, 2022.
- [61] Ching W Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied physics letters*, 48(2):183–185, 1986.
- [62] JC Bernede. Organic photovoltaic cells: History, principle and techniques. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 53(3):1549–1564, 2008.
- [63] JJM Halls, CA Walsh, Neil C Greenham, EA Marseglia, Richard H Friend, SC Moratti, and AB Holmes. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature*, 376(6540):498–500, 1995.
- [64] Beibei Qiu, Zeng Chen, Shucheng Qin, Jia Yao, Wenchao Huang, Lei Meng, Haiming Zhu, Yang Yang, Zhi-Guo Zhang, and Yongfang Li. Highly efficient all-small-molecule

- organic solar cells with appropriate active layer morphology by side chain engineering of donor molecules and thermal annealing. *Advanced Materials*, 32(21):1908373, 2020.
- [65] Chuanfei Wang, Xiaofeng Xu, Wei Zhang, Sadok Ben Dkhil, Xiangyi Meng, Xianjie Liu, Olivier Margeat, Arkady Yartsev, Wei Ma, Jörg Ackermann, et al. Ternary organic solar cells with enhanced open circuit voltage. *Nano Energy*, 37:24–31, 2017.
- [66] Pengqing Bi and Xiaotao Hao. Versatile ternary approach for novel organic solar cells: a review. *Solar RRL*, 3(1):1800263, 2019.
- [67] William Greenbank, Naas Djeddaoui, Elodie Destouesse, Jani Lamminaho, Michela Prete, Larbi Boukezzi, Thomas Ebel, Lakhdar Bessissa, Horst-Günter Rubahn, Vida Turkovic, et al. Degradation behavior of scalable nonfullerene organic solar cells assessed by outdoor and indoor isos stability protocols. *Energy Technology*, 8(12):2000295, 2020.
- [68] Mehrad Ahmadpour, André L Fernandes Cauduro, Christophe Méthivier, Birgit Kunert, Chiara Labanti, Roland Resel, Vida Turkovic, Horst-Gunter Rubahn, Nadine Witkowski, Andreas K Schmid, et al. Crystalline molybdenum oxide layers as efficient and stable hole contacts in organic photovoltaic devices. *ACS Applied Energy Materials*, 2(1):420–427, 2018.
- [69] Alaa Al-Ahmad, Benjamin Vaughan, John Holdsworth, Warwick Belcher, Xiaojing Zhou, and Paul Dastoor. The role of the electron transport layer in the degradation of organic photovoltaic cells. *Coatings*, 12(8):1071, 2022.
- [70] Sandro Lattante. Electron and hole transport layers: their use in inverted bulk heterojunction polymer solar cells. *Electronics*, 3(1):132–164, 2014.
- [71] Yaokai Li, Chengliang He, Lijian Zuo, Feng Zhao, Lingling Zhan, Xin Li, Ruoxi Xia, Hin-Lap Yip, Chang-Zhi Li, Xu Liu, et al. High-performance semi-transparent organic photovoltaic devices via improving absorbing selectivity. *Advanced Energy Materials*, 11(11):2003408, 2021.
- [72] Yuliar Firdaus, Vincent M Le Corre, Jafar I Khan, Zhipeng Kan, Frédéric Laquai, Pierre M Beaujuge, and Thomas D Anthopoulos. Key parameters requirements for non-fullerene-based organic solar cells with power conversion efficiency > 20%. *Advanced Science*, 6(9):1802028, 2019.
- [73] SD Baranovskii, M Wiemer, AV Nenashev, F Jansson, and F Gebhard. Calculating the efficiency of exciton dissociation at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(9):1214–1221, 2012.
- [74] Shota Ono and Kaoru Ohno. Origin of charge transfer exciton dissociation in organic solar cells. *Excitons*, page 55, 2018.
- [75] Markus Clark Scharber and Niyazi Serdar Sariciftei. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Progress in polymer science*, 38(12):1929–1940, 2013.
- [76] Mohammed Azzouzi, Thomas Kirchartz, and Jenny Nelson. Factors controlling open-circuit voltage losses in organic solar cells. *Trends in Chemistry*, 1(1):49–62, 2019.
- [77] Marlus Koehler et al. Modelação das propriedades elétricas de dispositivos de polímeros conjugados. *Acervo UFSC*, 2000.

- [78] Jonas Bergqvist. *Optoelectrical Imaging Methods for Organic Photovoltaic Materials and Moduls*. PhD thesis, Linköping University Electronic Press, 2015.
- [79] Martin Stolterfoht, Ardan Armin, Bronson Philippa, Ronald D White, Paul L Burn, Paul Meredith, Gytis Juška, and Almantas Pivrikas. Photocarrier drift distance in organic solar cells and photodetectors. *Scientific reports*, 5(1):9949, 2015.
- [80] Tzung-Han Lai, Sai-Wing Tsang, Jesse R Manders, Song Chen, and Franky So. Properties of interlayer for organic photovoltaics. *Materials Today*, 16(11):424–432, 2013.
- [81] Natasha AD Yamamoto, Deize C Grodniski, Lucimara S Roman, Marlus Koehler, and Marcos GE da Luz. Space-charge-limited bipolar currents at high fields in polymer/c60 diodes: A simple model description. *Advanced Materials Research*, 747:591–594, 2013.
- [82] Wolfgang Tress and Olle Inganäs. Simple experimental test to distinguish extraction and injection barriers at the electrodes of (organic) solar cells with s-shaped current-voltage characteristics. *Solar energy materials and solar cells*, 117:599–603, 2013.
- [83] Niyazi Serdar Sariciftci, L Smilowitz, Alan J Heeger, and Fred Wudl. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*, 258(5087):1474–1476, 1992.
- [84] Guihua Yu, Jing Gao, Jan C Hummelen, Fred Wudl, and Alan J Heeger. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 270(5243):1789–1791, 1995.
- [85] Alexander V Mumyatov and Pavel A Troshin. A review on fullerene derivatives with reduced electron affinity as acceptor materials for organic solar cells. *Energies*, 16(4):1924, 2023.
- [86] Rathna Ananthaiah. Discovery of fullerenes. *Resonance*, 2(1):68–73, 1997.
- [87] Hao Xin, Xugang Guo, Guoqiang Ren, Mark D Watson, and Samson A Jenekhe. Efficient phthalimide copolymer-based bulk heterojunction solar cells: How the processing additive influences nanoscale morphology and photovoltaic properties. *Advanced Energy Materials*, 2(5):575–582, 2012.
- [88] Liping Zheng, Qingmei Zhou, Xianyu Deng, Min Yuan, Gang Yu, and Yong Cao. Methanofullerenes used as electron acceptors in polymer photovoltaic devices. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(32):11921–11926, 2004.
- [89] Tao Liu and Alessandro Troisi. What makes fullerene acceptors special as electron acceptors in organic solar cells and how to replace them. *Advanced materials*, 25(7):1038–1041, 2013.
- [90] Yang Yang. The original design principles of the y-series nonfullerene acceptors, from y1 to y6. *ACS nano*, 15(12):18679–18682, 2021.
- [91] Xin Song, Kai Zhang, Renjun Guo, Kun Sun, Zhongxin Zhou, Shenglei Huang, Linus Huber, Manuel Reus, Jungui Zhou, Matthias Schwartzkopf, et al. Process-aid solid engineering triggers delicately modulation of y-series non-fullerene acceptor for efficient organic solar cells. *Advanced Materials*, 34(20):2200907, 2022.

- [92] J Yuan, Y Zhang, L Zhou, G Zhang, HL Yip, TK Lau, X Lu, C Zhu, H Peng, PA Johnson, et al. Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core. *Joule* 3 (4): 1140–1151, 2019.
- [93] Yueling Su, Lu Zhang, Zicheng Ding, Yi Zhang, Yin Wu, Yuwei Duan, Qiang Zhang, Jidong Zhang, Yanchun Han, Zijian Xu, et al. Carrier generation engineering toward 18% efficiency organic solar cells by controlling film microstructure. *Advanced Energy Materials*, 12(19):2103940, 2022.
- [94] Yina Zheng, Rui Sun, Meng Zhang, Zhihao Chen, Zhengxing Peng, Qiang Wu, Xinxin Yuan, Yue Yu, Tao Wang, Yao Wu, et al. Baseplate temperature-dependent vertical composition gradient in pseudo-bilayer films for printing non-fullerene organic solar cells. *Advanced Energy Materials*, 11(45):2102135, 2021.
- [95] Youzhan Li, He Liu, Jiang Wu, Hao Tang, Hailong Wang, Qingqing Yang, Yingying Fu, and Zhiyuan Xie. Additive and high-temperature processing boost the photovoltaic performance of nonfullerene organic solar cells fabricated with blade coating and nonhalogenated solvents. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(8):10239–10248, 2021.
- [96] NREL, 2015.
- [97] NREL. Solar resource data and tools.
- [98] Daryl R Myers and Christian A Gueymard. Description and availability of the smarts spectral model for photovoltaic applications. In *Organic Photovoltaics V*, volume 5520, pages 56–67. SPIE, 2004.
- [99] Christian A Gueymard. Interdisciplinary applications of a versatile spectral solar irradiance model: A review. *Energy*, 30(9):1551–1576, 2005.
- [100] Myung-Su Kim, Bong-Gi Kim, and Jinsang Kim. Effective variables to control the fill factor of organic photovoltaic cells. *ACS applied materials & interfaces*, 1(6):1264–1269, 2009.
- [101] David J Griffiths. Introduction to electrodynamics, 2005.
- [102] Yongxi Li, Xiaheng Huang, Kan Ding, Hafiz KM Sheriff Jr, Long Ye, Haoran Liu, Chang-Zhi Li, Harald Ade, and Stephen R Forrest. Non-fullerene acceptor organic photovoltaics with intrinsic operational lifetimes over 30 years. *Nature communications*, 12(1):5419, 2021.
- [103] Leonard WT Ng, Seok Woo Lee, Dong Wook Chang, Justin M Hodgkiss, and Doojin Vak. Organic photovoltaics’ new renaissance: Advances toward roll-to-roll manufacturing of non-fullerene acceptor organic photovoltaics. *Advanced Materials Technologies*, 7(10):2101556, 2022.
- [104] Quinn Burlingame, Byeongseop Song, Laura Ciammaruchi, Gloria Zanotti, Jeanne Hankett, Zhan Chen, Eugene A Katz, and Stephen R Forrest. Reliability of small molecule organic photovoltaics with electron-filtering compound buffer layers. *Advanced Energy Materials*, 6(21):1601094, 2016.

- [105] Craig H Peters, IT Sachs-Quintana, John P Kastrop, Serge Beaupre, Mario Leclerc, and Michael D McGehee. High efficiency polymer solar cells with long operating lifetimes. *Advanced Energy Materials*, 1(4):491–494, 2011.
- [106] Xiaoyan Du, Thomas Heumueller, Wolfgang Gruber, Andrej Classen, Tobias Unruh, Ning Li, and Christoph J Brabec. Efficient polymer solar cells based on non-fullerene acceptors with potential device lifetime approaching 10 years. *Joule*, 3(1):215–226, 2019.
- [107] Elodie Destouesse, Michiel Top, Jani Lamminaho, Horst-Günter Rubahn, John Fahlteich, and Morten Madsen. Slot-die processing and encapsulation of non-fullerene based ito-free organic solar cells and modules. *Flexible and Printed Electronics*, 4(4):045004, 2019.
- [108] Bing-Huang Jiang, Yi-Peng Wang, Yu-Wei Su, Jia-Fu Chang, Chu-Chen Chueh, Ming-Huei Shen, Tien-Shou Shieh, Ru-Jong Jeng, and Chih-Ping Chen. Realizing stable high-performance and low-energy-loss ternary photovoltaics through judicious selection of the third component. *Solar Rrl*, 5(9):2100450, 2021.
- [109] Baobing Fan, Wei Gao, Rui Zhang, Werner Kaminsky, Francis R Lin, Xinxin Xia, Qunping Fan, Yanxun Li, Yidan An, Yue Wu, et al. Correlation of local isomerization induced lateral and terminal torsions with performance and stability of organic photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, 145(10):5909–5919, 2023.
- [110] Yiwei Zhang, Ifor DW Samuel, Tao Wang, and David G Lidzey. Current status of outdoor lifetime testing of organic photovoltaics. *Advanced Science*, 5(8):1800434, 2018.
- [111] R López-Vicente, M Fernández-Castro, J Abad, E Mazzolini, JW Andreasen, M Espindola-Rodriguez, and A Urbina. Lifetime study of organic solar cells with o-idtbr as non-fullerene acceptor. *Frontiers in Energy Research*, 9:741288, 2021.
- [112] Alfonsina Abat Amelenan Torimtubun, Maria Méndez, José G Sánchez, Josep Pallarès, Emilio Palomares, and Lluís F Marsal. Shelf lifetime analysis of organic solar cells combining frequency and time resolved techniques. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(24):6498–6508, 2021.
- [113] Long Ye, Huawei Hu, Masoud Ghasemi, Tonghui Wang, Brian A Collins, Joo-Hyun Kim, Kui Jiang, Joshua H Carpenter, Hong Li, Zhengke Li, et al. Quantitative relations between interaction parameter, miscibility and function in organic solar cells. *Nature materials*, 17(3):253–260, 2018.
- [114] Gabriel Bernardo, Tânia Lopes, David G Lidzey, and Adélio Mendes. Progress in upscaling organic photovoltaic devices. *Advanced Energy Materials*, 11(23):2100342, 2021.
- [115] Qingxin Guo, Yahui Liu, Ming Liu, Hao Zhang, Xiquan Qian, Jinjin Yang, Jing Wang, Wenyue Xue, Qian Zhao, Xinjun Xu, et al. Enhancing the performance of organic solar cells by prolonging the lifetime of photogenerated excitons. *Advanced Materials*, 32(50):2003164, 2020.
- [116] Vida Turkovic, Michela Prete, Mikkel Bregnhøj, Liana Inasaridze, Dmytro Volyniuk, Filipp A Obrezkov, Juozas Vidas Grazulevicius, Sebastian Engmann, Horst-Gunter Rubahn, Pavel A Troshin, et al. Biomimetic approach to inhibition of photooxidation in organic solar cells using beta-carotene as an additive. *ACS applied materials & interfaces*, 11(44):41570–41579, 2019.

- [117] Dingqin Hu, Qianguang Yang, Haiyan Chen, Friso Wobben, Vincent M Le Corre, Ranbir Singh, Tao Liu, Ruijie Ma, Hua Tang, L Jan Anton Koster, et al. 15.34% efficiency all-small-molecule organic solar cells with an improved fill factor enabled by a fullerene additive. *Energy & Environmental Science*, 13(7):2134–2141, 2020.
- [118] Agnes Rivaton, Sylvain Chambon, Matthieu Manceau, Jean-Luc Gardette, Noëlla Lemaître, and Stéphane Guillerez. Light-induced degradation of the active layer of polymer-based solar cells. *Polymer Degradation and Stability*, 95(3):278–284, 2010.
- [119] Kaike Rosivan Maia Pacheco. Estabilidade, degradação e tempo de vida de filmes finos de psif-dbt em diferentes solventes. *Acervo UFPR*, 2019.
- [120] BS Biggs. Deterioration of organic polymers. *Bell System Technical Journal*, 30(4):1078–1102, 1951.
- [121] LN Inasaridze, AI Shames, IV Martynov, B Li, AV Mumyatov, DK Susarova, EA Katz, and PA Troshin. Light-induced generation of free radicals by fullerene derivatives: An important degradation pathway in organic photovoltaics? *Journal of Materials Chemistry A*, 5(17):8044–8050, 2017.
- [122] Luana Wouk, Soheila Holakoei, Leandro Benatto, Kaike Rosivan Maia Pacheco, Maiara de Jesus Bassi, Camilla KBQM de Oliveira, Diego Bagnis, Maria Luiza Miranda Rocco, and Lucimara Stolz Roman. Morphology and energy transfer study between conjugated polymers thin films: experimental and theoretical approaches. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 34(21):214010, 2022.
- [123] Feng Gao, Yang Zhao, Xingwang Zhang, and Jingbi You. Recent progresses on defect passivation toward efficient perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 10(13):1902650, 2020.
- [124] Boyuan Qi and Jizheng Wang. Fill factor in organic solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(23):8972–8982, 2013.
- [125] Naveen Kumar Elumalai and Ashraf Uddin. Open circuit voltage of organic solar cells: an in-depth review. *Energy & Environmental Science*, 9(2):391–410, 2016.
- [126] Ruijie Ma, Tao Liu, Zhenghui Luo, Qing Guo, Yiqun Xiao, Yuzhong Chen, Xiaojun Li, Siwei Luo, Xinhui Lu, Maojie Zhang, et al. Improving open-circuit voltage by a chlorinated polymer donor endows binary organic solar cells efficiencies over 17%. *Science China Chemistry*, 63:325–330, 2020.
- [127] Tae Ho Lee, Min Hee Choi, Sung Jae Jeon, Seung Jun Nam, Yong Won Han, Jung Rim Haw, and Doo-Kyung Moon. Improvement of short circuit current density by intermolecular interaction between polymer backbones for polymer solar cells. *Polymer Journal*, 49(1):177–187, 2017.
- [128] Vasilis Fthenakis. *Third generation photovoltaics*. BoD–Books on Demand, 2012.
- [129] Michela Prete, Elisa Ogliani, Mikkel Bregnhøj, Jonas Sandby Lissau, Subham Dastidar, Horst-Günter Rubahn, Sebastian Engmann, Anne Ladegaard Skov, Michael A Brook, Peter R Ogilby, et al. Synergistic effect of carotenoid and silicone-based additives for photooxidatively stable organic solar cells with enhanced elasticity. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(35):11838–11850, 2021.

- [130] Md Azimul Haque, Diego Rosas Villalva, Luis Huerta Hernandez, Roba Tounesi, Soyeong Jang, and Derya Baran. Role of dopants in organic and halide perovskite energy conversion devices. *Chemistry of Materials*, 33(21):8147–8172, 2021.
- [131] Anil Kanwat, Jin Jang, et al. Enhanced organic photovoltaic properties via structural modifications in pedot: Pss due to graphene oxide doping. *Materials Research Bulletin*, 74:346–352, 2016.
- [132] Dongyang Zhang, Qian Li, Jianqi Zhang, Jianqiu Wang, Xuning Zhang, Rong Wang, Jiyu Zhou, Zhixiang Wei, Chunfeng Zhang, Huiqiong Zhou, et al. Control of nanomorphology in fullerene-free organic solar cells by lewis acid doping with enhanced photovoltaic efficiency. *ACS applied materials & interfaces*, 12(1):667–677, 2019.
- [133] Emmanuel Stratakis, Kyriaki Savva, Dimitrios Konios, Constantinos Petridis, and Emmanuel Kymakis. Improving the efficiency of organic photovoltaics by tuning the work function of graphene oxide hole transporting layers. *Nanoscale*, 6(12):6925–6931, 2014.
- [134] Joo-Hyun Kim, Dong Hun Sin, Haena Kim, Sae Byeok Jo, Hansol Lee, Joong Tark Han, and Kilwon Cho. Improved charge transport and reduced non-geminate recombination in organic solar cells by adding size-selected graphene oxide nanosheets. *ACS applied materials & interfaces*, 11(22):20183–20191, 2019.
- [135] Ghazi Aman Nowsherwan, Abdul Samad, Muhammad Aamir Iqbal, Tauqeer Mushtaq, Ameer Hussain, Maria Malik, Sabah Haider, Phuong V Pham, and Jeong Ryeol Choi. Performance analysis and optimization of a pbdb-t: Itic based organic solar cell using graphene oxide as the hole transport layer. *Nanomaterials*, 12(10):1767, 2022.
- [136] Leif A Körte, Jan Schwabedissen, Marcel Soffner, Sebastian Blomeyer, Christian G Reuter, Yury V Vishnevskiy, Beate Neumann, Hans-Georg Stammer, and Norbert W Mitzel. Tris (perfluorotolyl) borane—a boron lewis superacid. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(29):8578–8582, 2017.
- [137] Catherine Bergquist, Brian M Bridgewater, C Jeff Harlan, Jack R Norton, Richard A Friesner, and Gerard Parkin. Aqua, alcohol, and acetonitrile adducts of tris (perfluorophenyl) borane: evaluation of brønsted acidity and ligand lability with experimental and computational methods. *Journal of the American Chemical Society*, 122(43):10581–10590, 2000.
- [138] Han Yan, Yabing Tang, Xinyu Sui, Yucheng Liu, Bowei Gao, Xinfeng Liu, Shengzhong Frank Liu, Jianhui Hou, and Wei Ma. Increasing quantum efficiency of polymer solar cells with efficient exciton splitting and long carrier lifetime by molecular doping at heterojunctions. *ACS Energy Letters*, 4(6):1356–1363, 2019.
- [139] Han Yan, Jianya Chen, Ke Zhou, Yabing Tang, Xiangyi Meng, Xianbin Xu, and Wei Ma. Lewis acid doping induced synergistic effects on electronic and morphological structure for donor and acceptor in polymer solar cells. *Advanced Energy Materials*, 8(19):1703672, 2018.
- [140] Viney Saini, Omar Abdulrazzaq, Shawn Bourdo, Enkeleda Dervishi, Anca Petre, Venu Gopal Bairi, Thikra Mustafa, Laura Schnackenberg, Tito Viswanathan, and Alexandru S Biris. Structural and optoelectronic properties of p3ht-graphene composites prepared by in situ oxidative polymerization. *Journal of Applied Physics*, 112(5):054327, 2012.

- [141] Syahrul Ulum, Natalie Holmes, Darmawati Darwis, Kerry Burke, AL David Kilcoyne, Xiaojing Zhou, Warwick Belcher, and Paul Dastoor. Determining the structural motif of p3ht: Pcbm nanoparticulate organic photovoltaic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 110:43–48, 2013.
- [142] Soumitra Satapathi, Hardeep Singh Gill, Lian Li, Lynne Samuelson, Jayant Kumar, and Ravi Mosurkal. Synthesis of nanoparticles of p3ht and pcbm for optimizing morphology in polymeric solar cells. *Applied Surface Science*, 323:13–18, 2014.
- [143] Marcos Cesar Ramoni. Produção, caracterização e aplicações de tinta condutiva em solução aquosa a partir de nanopartículas do fluoropolímero psif-dbt. *Acervo UFPR*, 2018.
- [144] Mariam Ahmad, Dylan Amelot, Hervé Cruguel, Bhushan R Patil, Mehrad Ahmadpour, Erika Giangrisostomi, Ruslan Ovsyannikov, Mathieu G Silly, Lenart Dudy, Morten Madsen, et al. Unveiling the energy alignment across ultrathin 4p-npd hole extraction interlayers in organic solar cells. *ACS Applied Energy Materials*, 5(4):5018–5025, 2022.
- [145] Fellipy S Rocha, Anderson J Gomes, Claire N Lunardi, Serge Kaliaguine, and Gregory S Patience. Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—uv-vis. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96(12):2512–2517, 2018.
- [146] Alka Lohani, Sumit Durgapal, and Pierfrancesco Morganti. 9 - quantum dots: an emerging implication of nanotechnology in cancer diagnosis and therapy. In Mohamed Henini and Marcelo Oliveira Rodrigues, editors, *Quantum Materials, Devices, and Applications*, pages 243–262. Elsevier, 2023.
- [147] Sabu Thomas, Raju Thomas, Ajesh K Zachariah, and Raghvendra Kumar. *Spectroscopic methods for nanomaterials characterization*, volume 2. Elsevier, 2017.
- [148] Simon C. Thain. Ir spectroscopy and ftir spectroscopy: How an ftir spectrometer works and ftir analysis, Aug 2022.
- [149] Thomas G Mayerhofer, Susanne Pahlow, Uwe Hubner, and Jurgen Popp. Caf2: An ideal substrate material for infrared spectroscopy? *Analytical Chemistry*, 92(13):9024–9031, 2020.
- [150] Wisnu Ananda. External quantum efficiency measurement of solar cell. In *2017 15th International Conference on Quality in Research (QiR): International Symposium on Electrical and Computer Engineering*, pages 450–456. IEEE, 2017.
- [151] Marcus Böckmann, Thomas Schemme, Djurre H de Jong, Cornelia Denz, Andreas Heuer, and Nikos L Doltsinis. Structure of p3ht crystals, thin films, and solutions by uv/vis spectral analysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(43):28616–28625, 2015.
- [152] Senku Tanaka, Siti Khadijah Binti Rosli, Ken Takada, Norito Taniai, Takuya Yoshitomi, Hideo Ando, and Kouichi Matsumoto. Effects of bromination of poly (3-hexylthiophene) on the performance of bulk heterojunction solar cells. *RSC advances*, 7(74):46874–46880, 2017.
- [153] Peter J Brown, D Steve Thomas, Anna Köhler, Joanne S Wilson, Ji-Seon Kim, Catherine M Ramsdale, Henning Sirringhaus, and Richard H Friend. Effect of interchain interactions on

- the absorption and emission of poly (3-hexylthiophene). *Physical Review B*, 67(6):064203, 2003.
- [154] Shuichi Nagamatsu and Shyam S Pandey. Ordered arrangement of f4tcnq anions in three-dimensionally oriented p3ht thin films. *Scientific Reports*, 10(1):20020, 2020.
- [155] Philipp Ehrenreich, Susanne T Birkhold, Eugen Zimmermann, Hao Hu, Kwang-Dae Kim, Jonas Weickert, Thomas Pfadler, and Lukas Schmidt-Mende. H-aggregate analysis of p3ht thin films-capability and limitation of photoluminescence and uv/vis spectroscopy. *Scientific reports*, 6(1):32434, 2016.
- [156] Matthieu Manceau, Agnès Rivaton, Jean-Luc Gardette, Stéphane Guillerez, and Noëlla Lemaître. Light-induced degradation of the p3ht-based solar cells active layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5):1315–1325, 2011.
- [157] Li Chen, Wei Zhao, Huan Cao, Zhihua Shi, Jidong Zhang, and Dashan Qin. The efficient n-doping of [6, 6]-phenyl c 61-butyric acid methyl ester by leuco-crystal violet to enhance the performance of inverted organic solar cells. *Applied Physics A*, 124:1–7, 2018.
- [158] Talia Tene, Marco Guevara, Freddy Benalcázar Palacios, Tania Paulina Morocho Barriovenuevo, Cristian Vacacela Gomez, and Stefano Bellucci. Optical properties of graphene oxide. *Frontiers in Chemistry*, 11, 2023.
- [159] Fokotsa V Molefe, Mohammed Khenfouch, Mokhotjwa S Dhlamini, and Bakang M Mothudi. Spectroscopic investigation of charge and energy transfer in p3ht/go nanocomposite for solar cell applications. *Adv. Mater. Lett*, 8(3):246–250, 2017.
- [160] Juliana Sofia Fonseca Camargos, Adriana de Oliveira Semmer, and Sidney Nicodemos da Silva. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, 3(8):1118–1130, 2017.
- [161] Chuanjun Liu, Kenji Oshima, Masato Shimomura, and Shinnosuke Miyauchi. Anisotropic conductivity–temperature characteristic of solution-cast poly (3-hexylthiophene) films. *Synthetic metals*, 156(21-24):1362–1367, 2006.
- [162] Mihaela Girtan. On the stability of the electrical and photoelectrical properties of p3ht and p3ht: Pcbm blends thin films. *Organic Electronics*, 14(1):200–205, 2013.
- [163] Ming Zhang, Lei Zhu, Guanqing Zhou, Tianyu Hao, Chaoqun Qiu, Zhe Zhao, Qin Hu, Bryon W Larson, Haiming Zhu, Zaifei Ma, et al. Single-layered organic photovoltaics with double cascading charge transport pathways: 18% efficiencies. *Nature communications*, 12(1):309, 2021.
- [164] Hong Zhang, Xuning Zhang, Yanxun Li, Gaosheng Huang, Wenna Du, Jianwei Shi, Boxin Wang, Shilin Li, Tianze Jiang, Jianqi Zhang, et al. Interfacial molecular doping at donor and acceptor interface in bilayer organic solar cells. *Solar RRL*, 6(6):2101096, 2022.
- [165] Eui Hyun Suh, Jong Gyu Oh, Jaemin Jung, Sung Hoon Noh, Taek Seong Lee, and Jaeyoung Jang. Brønsted acid doping of p3ht with largely soluble tris (pentafluorophenyl) borane for highly conductive and stable organic thermoelectrics via one-step solution mixing. *Advanced Energy Materials*, 10(47):2002521, 2020.

- [166] Qilun Zhang, Yongzhen Chen, Xianjie Liu, and Mats Fahlman. In situ near-ambient pressure x-ray photoelectron spectroscopy reveals the effects of water, oxygen and light on the stability of pm6: Y6 photoactive layers. *Journal of Materials Chemistry C*, 11(8):3112–3118, 2023.
- [167] Zicha Li, Dandan Song, Zheng Xu, Bo Qiao, Suling Zhao, S Wageh, Ahmed A Al-Ghamdi, and Xiaomin Huo. Synergetic effect of different carrier dynamics in pm6: Y6: Itic-m ternary cascade energy level system. *Polymers*, 13(15):2398, 2021.
- [168] Jakaria Ahmad, Kateryna Bazaka, Liam J Anderson, Ronald D White, and Mohan V Jacob. Materials and methods for encapsulation of opv: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27:104–117, 2013.
- [169] Kateryna Bazaka, Jakaria Ahmad, Michael Oelgemöller, Ashraf Uddin, and Mohan V Jacob. Photostability of plasma polymerized γ -terpinene thin films for encapsulation of opv. *Scientific Reports*, 7(1):45599, 2017.
- [170] Makoto Karakawa, Kenji Suzuki, Takayuki Kuwabara, Tetsuya Taima, Keiji Nagai, Masahiro Nakano, Takahiro Yamaguchi, and Kohshin Takahashi. Factors contributing to degradation of organic photovoltaic cells. *Organic Electronics*, 76:105448, 2020.
- [171] Grażyna Jarosz, Rafał Marczyński, and Ryszard Signerski. Effect of band gap on power conversion efficiency of single-junction semiconductor photovoltaic cells under white light phosphor-based led illumination. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 107:104812, 2020.
- [172] Dae-Hee Lim, Jong-Woon Ha, Hyosung Choi, Sung Cheol Yoon, Bo Ram Lee, and Seo-Jin Ko. Recent progress of ultra-narrow-bandgap polymer donors for nir-absorbing organic solar cells. *Nanoscale Advances*, 3(15):4306–4320, 2021.
- [173] Shunsuke Yamamoto, Akiko Orimo, Hideo Ohkita, Hiroaki Benten, and Shinzaburo Ito. Molecular understanding of the open-circuit voltage of polymer: Fullerene solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2(2):229–237, 2012.
- [174] Tao Jia, Weilong Zhou, Youchun Chen, Jianxiong Han, Lu Wang, Fenghong Li, and Yue Wang. Highly efficient polymer solar cells based on a universal cathode interlayer composed of metallophthalocyanine derivative with good film-forming property. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(8):4547–4554, 2015.

Apêndice A

Artigos publicados

- Tempesta, A. G., Mariano, L. C., Pacheco, K. R. M., dos Santos, T. R. C., Rocco, M. L. M., Roman, L. S. (2022). Organic photovoltaic solar panels (OPV) applied to a tubelike bus station. *Brazilian Journal of Physics*, 52(1), 16.
- Wouk, L., Holakoei, S., Benatto, L., Pacheco, K. R. M., de Jesus Bassi, M., de Oliveira, C. K., ... & Roman, L. S. (2022). Morphology and energy transfer study between conjugated polymers thin films: experimental and theoretical approaches. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 34(21), 214010.
- Grodniski, D. C., Benatto, L., Gonçalves, J. P., de Oliveira, C. C., Pacheco, K. R. M., Adad, L. B., ... & Koehler, M. (2023). High photothermal conversion efficiency for semiconducting polymer/fullerene nanoparticles and its correlation with photoluminescence quenching. *Materials Advances*, 4(2), 486-503.
- Ramoni, M., de Jesus Bassi, M., Wouk, L., Pacheco, K. R. M., Fernández, A. B., Renzi, W., ... & Roman, L. S. (2021). Morphology, photoexcitation dynamics and stability of water-dispersed nanoparticle films based on semiconducting copolymer. *Thin Solid Films*, 721, 138536.